



Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Masterarbeit

Methodenentwicklung zur Herstellung von
stickstofflegierten Stählen mittels
Laborschmelzen und deren
thermodynamischen Charakterisierung im
Hochtemperaturbereich

Patrick Donauer, BSc

Januar 2024



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN
www.unileoben.ac.at

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, den Einsatz von generativen Methoden und Modellen der künstlichen Intelligenz vollständig und wahrheitsgetreu ausgewiesen habe, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich den Satzungsteil „Gute wissenschaftliche Praxis“ der Montanuniversität Leoben gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 31.01.2024

Unterschrift Verfasser/in
Patrick Donauer

Danksagung

Der Autor bedankt sich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des COMET-Programms im K2 Zentrum „Integrated Computational Material, Process and Product Engineering (IC-MPPE)“ (Projektnummer 859480). Dieses Programm wird von den österreichischen Bundesministerien für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie (BMK) und für Digitalisierung und Wirtschaftsstandort (BMDW), vertreten durch die österreichische Forschungsförderungsgesellschaft (FFG), und den Bundesländern Steiermark, Oberösterreich und Tirol gefördert.

Mein besonderer Dank gilt den Betreuern dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Peter Presoly und Herrn Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Christian Bernhard, für ihre Unterstützung im Zuge dieser Arbeit. Weiterhin möchte ich den Herren Michael Lammer, Gerhard Winkler und Ing. Bernd Lederhass herzlich für ihre Unterstützung während der praktischen Arbeit danken. Ebenso bedanke ich mich bei allen, die nicht namentlich genannt wurden, aber zur Arbeit beigetragen haben.

Abschließend möchte ich meiner Freundin Lena und meinen Eltern von ganzem Herzen für die Ermöglichung und Unterstützung während des Studiums danken.

Kurzfassung

Die Kontrolle von Stickstoff in der Stahlherstellung ist von hoher Bedeutung und gewinnt zusehends an Relevanz. Stickstoff als unauffälliger, jedoch essentieller Bestandteil des Stahls beeinflusst maßgeblich die Materialeigenschaften. Die vorliegende Arbeit behandelt eine Methodenentwicklung zur Herstellung von stickstoffhaltigen Stahlproben im Labor und die thermische Analyse dieser Stähle. Für die Laborprobenherstellung wurde ein Setup zur Einstellung des N_2 -Partialdrucks in Abhängigkeit der chemischen Analyse der Schmelze für einen kleinen Labor-Induktionsofen (Hochfrequenzumschmelzanlage) entwickelt. Mittels gezielter $Ar-N_2$ Partialdruckmischungen wurden im Rahmen dieser Arbeit Proben der Systeme Fe-Cr-N, Fe-Mn-N, Fe-Nb-C-N mit dem gewünschten Ziel-Stickstoffgehalt hergestellt. Besonders niedriglegierte Stähle und Fe-10%Cr Legierungen konnten bis hin zu höchsten N-Gehalten sehr zuverlässig hergestellt werden.

Der zweite Teil der Arbeit fokussierte sich auf die thermische Analyse von Fe-Cr-N Stählen mittels Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamischer-Differenzkalorimetrie (DSC) zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen im Hochtemperaturbereich. Vorversuche an einer Simultanen-Thermischen-Analyse (DTA-TG) mit einer gekoppelten Abgasanalyse mittels eines Massenspektrometers (QMS) konnten aufzeigen, dass bereits beim Aufheizen unter Ar -Atmosphäre einer Fe-10Cr-0,1N Legierung der Stickstoff ab $1200^\circ C$ aus der Probe herausdiffundiert und sich somit die chemische Analyse der Probe ändert. Für die DSC-Anlage wurde ein Versuchskonzept mit einer softwaregesteuerten $Ar-N_2$ Gasmischung zur Stabilisierung des N_2 -Partialdruckes während der Messung entwickelt. Jedoch dominierten unerwünschte oberflächliche Oxidationsvorgänge durch den Restsauerstoffgehalt im Stickstoffgas, sodass mit den derzeit verfügbaren technischen Möglichkeiten keine sichere Messung von stickstofflegierten Stählen möglich ist.

Abstract

The control of nitrogen in steel production is of great importance and is becoming increasingly relevant. As an inconspicuous but essential component of steel, nitrogen has a significant influence on material properties. This thesis deals with the development of a method for the production of nitrogen-containing steel samples in the laboratory and the thermal analysis of these steels. For laboratory sample production, a setup for adjusting the N_2 partial pressure as a function of the chemical analysis of the melt was developed for a small laboratory induction furnace (high-frequency remelting plant). By means of specific Ar- N_2 partial pressure mixtures, samples of the systems Fe-Cr-N, Fe-Mn-N, Fe-Nb-C-N with the desired target nitrogen content were produced as part of this work. Low-alloy steels and Fe-10%Cr alloys in particular could be produced very reliably up to the highest N contents.

The second part of the work focussed on the thermal analysis of Fe-Cr-N steels using differential thermal analysis (DTA) and dynamic differential calorimetry (DSC) to determine the phase transformation temperatures in the high temperature range. Preliminary tests on a simultaneous thermal analysis (DTA-TG) with a coupled exhaust gas analysis using a mass spectrometer (QMS) were able to show that the nitrogen diffuses out of the sample from 1200°C onwards when a Fe-10Cr-0.1N alloy is heated under Ar atmospheres, thus changing the chemical analysis of the sample. An experimental concept was developed for the DSC system with a software-controlled Ar- N_2 gas mixture to stabilise the N_2 -partial pressure during the measurement. Unfortunately, undesirable surface oxidation processes dominated due to the residual oxygen content in the nitrogen gas, meaning that reliable DSC-measurement of nitrogen-alloyed steels is not possible with the technical options currently available.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagung.....	II
Kurzfassung	III
Abstract.....	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	X
Akronyme.....	XII
1 Einleitung	1
2 Literatur	3
2.1 Das Verhalten von Stickstoff im Stahl	3
2.1.1 Einfluss der Temperatur	4
2.1.2 Einfluss des Drucks	5
2.1.3 Einfluss durch Legierungselemente	9
2.2 Legierungskonzepte und metallurgische Prozesstechnik.....	16
2.2.1 Stickstoffhaltige Stahlsorten	16
2.2.2 Möglichkeiten zur industriellen Herstellung	17
2.3 Kinetik und Einfluss von grenzflächenaktiven Elementen (O,S)	19
2.4 Literaturüberblick zur Probenherstellung im Labormaßstab	23
2.5 Thermodynamische Beschreibung des Systems Fe-N.....	25

3	Methodenentwicklung und praktische Durchführung	29
3.1	Methodenentwicklung zur Probenherstellung.....	30
3.1.1	Thermodynamische Berechnung des einzustellenden Stickstoffgehalts	30
3.1.2	Mischen der N ₂ /Ar- Atmosphäre.....	32
3.1.3	Einstellen der N ₂ /Ar- Atmosphäre.....	33
3.1.4	Etappen der Methodenentwicklung zur Herstellung stickstofflegierter Proben an der HFU	34
3.2	Chemische Analyse der Proben.....	42
3.3	Thermische Analyse von stickstofflegierten Stählen	43
3.3.1	Versuche mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie	43
3.3.2	Versuche mittels Simultane Thermische Analyse mit DTA-TG-Sensor und Quadrupol-Massenspektrometer	46
3.4	DSC-Versuchsaufbau zur Messung stickstoffhaltiger Proben	48
4	Ergebnisse und Diskussion.....	51
4.1	HFU-Methodenentwicklung.....	51
4.1.1	Partialdruck- und Legierungsberechnung	51
4.1.2	Ergebnisse der Fe-Cr-N Legierungen	53
4.1.3	Ergebnisse der Fe-Mn-N Legierungen	56
4.1.4	Ergebnisse der Fe-C-Nb-N Legierungen.....	61
4.1.5	Ergebnis der Legierung X50CrMnNiNbN21-9	62
4.1.6	Upscale von kleiner (65g) auf große HFU (450g)	63
4.2	Thermische Analyse und metallographische Auswertung	64
4.2.1	Erkenntnisse aus den Vorversuchen mittels DSC.....	64
4.2.2	Ergebnisse aus den Versuchen mittels DTA-QMS	65
4.2.3	Metallographische Untersuchungen -Auftreten von Oxidationsproblemen	72
4.2.4	Ergebnisse der finalen DSC-Versuche.....	76
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	81
	Literaturverzeichnis	84
	A1 Anleitung zur Herstellung von stickstoffhaltigen Proben an der HFU.....	90
	A2 Excel-Berechnungstool.....	99
	A3 Verwendung der Makros für Stickstoff-FactSage Berechnungen.....	100

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Löslichkeit von Stickstoff in Reineisen bei 1 bar in Abhängigkeit von der Temperatur [9].....	5
Abbildung 2-2: Löslichkeit von Stickstoff in Reineisen bei 1000 °C in Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck p_{N_2} [9].....	6
Abbildung 2-3: [%-N] in Abhängigkeit des p_{N_2} - S laut Sievert'schen Gesetz, M laut untersuchten Daten von Rashev et al. [12].....	7
Abbildung 2-4: Vereinfachtes Gitternetz einer binären Fe-N Lösung. Stickstoff wird nur von seinen nächsten Nachbarn beeinflusst, d. h. den Eisenatomen, was den Zustand der unendlichen Verdünnung darstellt [13].	9
Abbildung 2-5: Vereinfachtes Gitternetz einer binären Fe-N Lösung bei höheren N-Konzentrationen. Hier beeinflussen sich zusätzlich zu den Fe-Nachbarn auch die N-Atome gegenseitig. Dies wird durch den Wechselwirkungsparameter e_{NN} beschrieben. [13].	9
Abbildung 2-6: Vereinfachtes Gitternetz einer ternären Fe-X-N Lösung mit höheren N-Konzentrationen. Cr als X, erhöht dabei die N-Löslichkeit. Um die Interaktion zwischen Cr und N zu berücksichtigen wird zusätzlich ein Wechselwirkungsparameter e_{NCr} eingeführt [13]. .	9
Abbildung 2-7: Einfluss der Legierungselement auf die Stickstofflöslichkeit bei 1 atm und 1600 °C[14].	10
Abbildung 2-8: Schematischer Schnitt des Hochdruck-Induktionsofen aus der Arbeit von Satir-Kolorz und H. Feichtinger [8].....	13
Abbildung 2-9: Stickstofflöslichkeit in Fe-Cr-Legierungen für verschiedene Stickstoffpartialdrücke bei 1600 °C[9].	14

Abbildung 2-10: Abhängigkeit der N-Löslichkeit Fe-Mn Legierungen bei 1 bar [9].	15
Abbildung 2-11: Methoden Stickstoff im Stahl zu lösen [29].	19
Abbildung 2-12: Einfluss des O-Gehalts bei der Entstickung(0,15 mbar und 1600°C) [31].	21
Abbildung 2-13: Einfluss des N-Partialdruckes bei unterschiedlichen O-Gehalten[33].	22
Abbildung 2-14: Einfluss des S-Gehalts auf die Stickstoffkinetik bei variierenden N-Partialdrücken[33].	22
Abbildung 2-15: CALPHAD-Pyramide[44].	25
Abbildung 2-16: Fe-N Phasendiagramm aus der Publikation [47].	27
Abbildung 2-17: Fe-Cr Phasendiagramm aus der Publikation [50].	27
Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau zum Herstellen von stickstofflegierten Proben.	32
Abbildung 3-2: Realer Aufbau zum Herstellen von stickstofflegierten Proben.	33
Abbildung 3-3: Probenquerschnitt mit klar sichtbaren Pinholes (Fe-10Cr-N-2m_hold (C).)	38
Abbildung 3-4: Wiederaufschmelzen einer aufgestickten Probe unter Ar-Atmosphäre.	39
Abbildung 3-5: Signalerzeugung einer Wärmestrom-DSC [64].	44
Abbildung 3-6: DSC-Messkopf.	45
Abbildung 3-7: STA449 F3 Jupiter gekoppelt mit dem QMS 403 C Aeolos.	47
Abbildung 3-8: DTA-Probe ohne Deckel und Zr-Getter (li.) DTA-Probe mit Deckel und Zr-Gewicht ohne Getter (re.).	48
Abbildung 3-9: Versuchsaufbau zur Messung stickstoffhaltiger Proben an der DSC.	50
Abbildung 3-10: Ti-Würfel mit denen der Getterofen befüllt ist.	50
Abbildung 4-1: Berechnungstool zur Bestimmung der benötigten Volumenströme für die HFU.	52
Abbildung 4-2: FactSage Makro zur Berechnung einer stickstoffhaltigen Legierung.	52
Abbildung 4-3: Fe-10%Cr-Nvar - Vergleich der Analyse vs. Soll-Gehalt.	53
Abbildung 4-4: Vergleich der Berechnung des Fe-20 Gew.-% Cr - N Systems zwischen FactSage(schwarz) und Sievert-Berechnung (rot).	55
Abbildung 4-5: Analyseergebnisse Funkenspektrometer des Fe-Mn-N Systems.	57
Abbildung 4-6: Stickstoffgehalt abhängig vom Partialdruck bei unterschiedlichen WW-Koeffizienten einer Fe-10%Mn Legierung.	59

Abbildung 4-7: Vergleich des einzustellenden N/Ar-Verhältnis zwischen FactSage und der Sievert-Berechnung mit $eNMn = -0,024$	60
Abbildung 4-8: Stickstofflöslichkeit bei temperaturabhängigen Parametern (K, f_n).	61
Abbildung 4-9: Vergleich der Berechnung der Fe-0,15C-0,08Nb-N Proben FactSage(lila) und Sievert-Berechnung (schwarz).	62
Abbildung 4-10: DSC-Vorversuche - Verhalten von Stickstoff während des Aufschmelzens.	65
Abbildung 4-11: Verlauf des N-Gehalts über den Heizzyklus 1. Aufheizen(grün) / 2. Aufheizen(blau).	67
Abbildung 4-12: Fe-10Cr-N _{var} Phasendiagramm	68
Abbildung 4-13: Verlauf des O-Gehalts über den Heizzyklus 1. Aufheizen(grün) / 2. Aufheizen(blau).	69
Abbildung 4-14: DTA-Ergebnisse der Versuche Nr. 1, 3 und 4. '	70
Abbildung 4-15: Fe-10Cr-N _{var} Phasendiagramm - Detailansicht.....	71
Abbildung 4-16: Vergleich der DTA-Messung der Proben Fe-10Cr-0,3N (A) Probe und der Fe-10Cr-0,1N (A) Probe.	72
Abbildung 4-17: links: 2x Fe-10Cr-0,03N Proben aus DSC-Messungen mit finalem Aufbau rechts: 2x Fe-10Cr-0,1N aus den DTA-QMS Messungen.	73
Abbildung 4-18: Elektronenbild der Probe Fe-10Cr-0,03N (A) – II.	74
Abbildung 4-19: REM-Spektren der Probe Fe-10Cr-0,03N – II.	74
Abbildung 4-20: Elektronenbild der Probe Fe-10Cr-0,01N (A) – IV.....	75
Abbildung 4-21: REM-Spektren der Probe Fe-10Cr-0,1N (A) – IV.	75
Abbildung 4-22: LECO-Messungen der DSC-Proben aus den finalen Versuchen.	78
Abbildung 4-23: Fe-20Cr-0,06N - zyklisches Aufheizen aus 300ppm-500ppm-2x 100% N ₂	80

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-I: Vergleich von experimenteller Stickstofflöslichkeiten und berechneten Werten in Fe-Cr-Mn-N Legierungen [20].....	11
Tabelle 2-II: Wechselwirkungsparameter von Satir-Kolorz und H. Feichtinger [8].	12
Tabelle 2-III: Feste Legierungsstoffe zum Nitrieren [25].....	18
Tabelle 2-IV: Literaturüberblick über die Probenherstellung.....	24
Tabelle 2-V: Vergleich der verwendeten Referenzen von FactSage und ThermoCalc.	28
Tabelle 3-I: Berechnungsbeispiel Fe-10Cr-200 ppm N.....	34
Tabelle 3-II: Etappen der Methodenentwicklung zur Herstellung stickstofflegierter Proben an der HFU.	35
Tabelle 3-III: Versuche nach erfolgreicher Methodenentwicklung.	35
Tabelle 3-IV: Hergestellte Proben zur maximalen Aufstickung – Etappe 1	37
Tabelle 3-V: Hergestellte Proben - Etappe 2.....	39
Tabelle 3-VI: Hergestellte Proben - Etappe 4.....	40
Tabelle 3-VII: Hergestellte Proben - Etappe 5.....	41
Tabelle 3-VIII: Referenzprobe für die Fe-Cr-N Proben.	42
Tabelle 3-IX: Referenzprobe der Fe-C-Nb-N Proben.	42
Tabelle 4-I: Ergebnisse Fe-20%Cr-N – Funkenspektrometer.	54

Tabelle 4-II: Vergleich der Analyseergebnisse des Spectro MUL, O/N-LECO Leoben und O/N-LECO Linz.....56

Tabelle 4-III: Analyseergebnisse Fe-Mn-N.....58

Tabelle 4-IV: Spektrometer-Analyse der Probe X50CrMnNiNbN21-9.63

Tabelle 4-V: Spektrometer-Analyse Fe-C-Si-Nb-80ppm N (A).64

Tabelle 4-VI: Durchgeführte Messung an der STA-QMS inkl. Fragestellung.....66

Tabelle 4-VII: Messdaten der REM-EDX analysierten Proben73

Tabelle 4-VIII: Finale Versuchsreihe.....76

Tabelle 4-IX: Auswertung von Solidus- und Liquidustemperatur der finalen DSC-Versuche.
.....79

Akronyme

DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry)
DTA-TG	Differenz Thermoanalyse mit Thermogravimetrie
E_{G_M}	Excess Term
ESM	Eisen- und Stahlmetallurgie
G_m^{mg}	magnetische Ordnung
HFU	Hochfrequenz-Umschmelzanlage
K_1	Stoffübergangskoeffizient 1. Ordnung
K_2	Kinetischer Koeffizient 2. Ordnung
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer

1 Einleitung

Der Stickstoffgehalt in Stahl ist bekannt für eine Vielzahl von negativen Effekten, wie die Erhöhung der Neigung zur Alterung und der Entstehung von Poren und Rissen während der Erstarrung [1]. Stickstoff kann aber auch gezielt als Legierungselement eingesetzt werden um dessen positiven Auswirkungen auf die Materialeigenschaften zu nutzen. Gemeinsam mit Kohlenstoff, Nickel und Mangan zählt Stickstoff zu den Austenitbildnern und kann unter anderem teures Nickel als Legierungselement in Cr-Ni-Stählen teilweise substituieren. Darüber hinaus kann er die Festigkeit und Härte erhöhen und in Kombination mit Molybdän die Widerstandsfähigkeit gegen Lochkorrosion steigern. Dank diesem breiten Spektrums an positiven Eigenschaften wird gezielt Stickstoff in ausgewählten Güten wie chemisch-beständige Stähle, Feinkorn- und Ventilstählen legiert [2].

Die Herstellung von stickstofflegierten Stählen und das genaue Einstellen eines Ziel-Stickstoffgehaltes sind herausfordernd. Limitierend dabei ist die begrenzte Stickstofflöslichkeit im Reineisen welche maximal 460ppm bei Atmosphärendruck und 1600 C beträgt [3]. Die Löslichkeit lässt sich durch Zugabe von Legierungselementen oder durch ein Einstellen des Stickstoffpartialdrucks gezielt beeinflussen. Für das Einbringen von Stickstoff in die Schmelze selbst gibt es zwei Methoden: Oberflächenreaktion unter N-Atmosphäre, wie z.B. das Druck-Elektroschlacke-Umschmelzen und das Überdruck-Induktionsschmelzen, sowie die Zugabe von nitrierten Ferrolegierungen [4]. Im Labormaßstab erfolgt die Probenherstellung in vielen Untersuchungen mittels widerstandsbeheizten Röhrenofen, oder mittels Vakuum-/Druck-Induktionsöfen mit entsprechender Kontrolle der Atmosphäre [5]–[7].

Im Rahmen dieser Arbeit soll am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie eine Vorgehensweise entwickelt werden um stickstofflegierte Stähle mit 65 bzw. 450 mg mittels Hochfrequenz-Umschmelzanlage (HFU) gezielt und reproduzierbar herzustellen. Im Fokus

dabei stehen Chromlegierungen mit 10 bzw. 20 Gew-% Cr, Manganlegierungen mit 10 bzw. 20 Gew-% Mn und das Herstellen ausgewählter Fe-C-Cr-Mn-Nb-N Legierungen. Eine weitere Herausforderung stellt die thermische Analyse mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) dar. Durch das Aufheizen der Probe kommt es je nach Ofenatmosphäre zu einer Stickstoff zu- oder abnahme während der Messung. Um dies zu verhindern, muss der N-Partialdruck an die jeweilige Probe angepasst werden. Für eine erfolgreiche Probenherstellung und thermische Analyse ist die thermodynamische Beschreibung der Stickstofflöslichkeit essenziell.

2 Literatur

Das vorliegende Literaturkapitel widmet sich einer eingehenden Beschreibung des Verhaltens von Stickstoff. Die Einbindung von Stickstoff in die Stahlmatrix spielt eine entscheidende Rolle und hat erheblichen Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften und das Verhalten des Materials. Im Verlauf dieses Kapitels werden nicht nur die grundlegenden Merkmale der Stickstoffverbindung im Stahl untersucht, sondern auch die Einflussfaktoren beleuchtet, welche die Löslichkeit von Stickstoff in der Stahlmatrix maßgeblich beeinflussen können. Weiters wird die breite Palette von Herstellungsmöglichkeiten sowohl in industriellen als auch in labortechnischen Kontext beschrieben. Abschließend wird auch ein kurzer Einblick in die relevanten thermodynamischen Daten gegeben.

2.1 Das Verhalten von Stickstoff im Stahl

In der Luft liegt Stickstoff neben O₂ (21 Vol-%) und Edelgasen (1 Vol-%) zu 78 Vol-% vor. Verglichen mit anderen typischen Legierungsmitteln zur Stahlherstellung wie Mangan, Nickel, Chrom, welche als Erze abgebaut und raffiniert werden, erfolgt die Gewinnung von N mittels des Linde-Verfahrens [8]. Das Linde-Verfahren ist ein etabliertes Verfahren zur Lufttrennung in industriellen Anwendungen. Es basiert auf dem Prinzip der fraktionierten Destillation zur Gewinnung der Luftkomponenten Stickstoff, Sauerstoff und Argon. Durch Verdichtung und anschließende Expansion der Luft in Rektifikationskolonnen werden niedrige Temperaturen erzeugt, die es ermöglichen, die verschiedenen Gase selektiv zu verflüssigen und zu trennen. Dieses Verfahren findet in der industriellen Gasproduktion weitreichende Anwendung und

spielt eine entscheidende Rolle bei der Herstellung von flüssigem Stickstoff und Sauerstoff für vielfältige Anwendungen [8]. Für die Luftzerlegung wird je nach Anlagengröße eine Energiemenge von 0,15-0,30 kWh/m³ gasförmigen N₂ benötigt. Für die Verflüssigung des gewonnenen Stickstoffs wird zusätzliche eine Energie von 0,5 bis 0,6 kWh/m³ N₂ benötigt [9].

Im Periodensystem liegt Stickstoff an der 7 Stelle direkt nach Kohlenstoff. Daraus ergibt sich ein ähnlicher Atomradius (0,071 bis 0,082 nm für N bzw. 0,077 bis 0,086 nm für C) [8], was dazu führt, dass N gleich wie C mit Eisen interstitielle, ferritische, austenitische oder martensitische Mischkristalle bildet. Jedoch haben C und N eine geringe Löslichkeit im ferritischen Mischkristall und eine begrenzt bessere Löslichkeit im Austenit bzw. in der flüssigen Phase. Die Löslichkeit kann durch die Faktoren Temperatur, Druck und durch Zugabe von Legierungselementen beeinflusst werden.

2.1.1 Einfluss der Temperatur

Bei Betrachtung des Löslichkeitsverhaltens im Reineisen zeigt sich im α -Eisen eine lineare Zunahme mit steigender Temperatur, siehe **Abbildung 2-1**. Beim Phasenübergang α - γ kommt es zu einem Löslichkeitssprung von 0,004 Gew-% auf 0,028 Gew-% N₂. Im γ -Gebiet sinkt die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur bis 1392 °C auf 0,020 Gew-% herab. Durch einen erneuten Löslichkeitssprung wird das γ - δ Gebiet gekennzeichnet. Dabei sinkt die Löslichkeit weiter auf 0,012 Gew-% und steigt linear mit zunehmender Temperatur. Klammert man gedanklich das Austenitgebiet aus, so ergibt sich ein stetiger Löslichkeitsverlauf im α - und δ -Eisen. Im Übergang fest-flüssig zeigt sich der stärkste Löslichkeitssprung auf einen Mittelwert von 0,0425 Gew-%. In der Literatur wird für die maximale N-Löslichkeit meistens der Wert bei 1600 °C von 0,044 Gew-% angegeben. Bei der Erstarrung führen diese Löslichkeitssprünge dazu, dass Gas ausseigert und je nach Erstarrungsbedingungen Stickstoffblasen im Material bildet. Dies kann zu erheblicher Nacharbeit oder sogar zum Ausschuss führen [8].

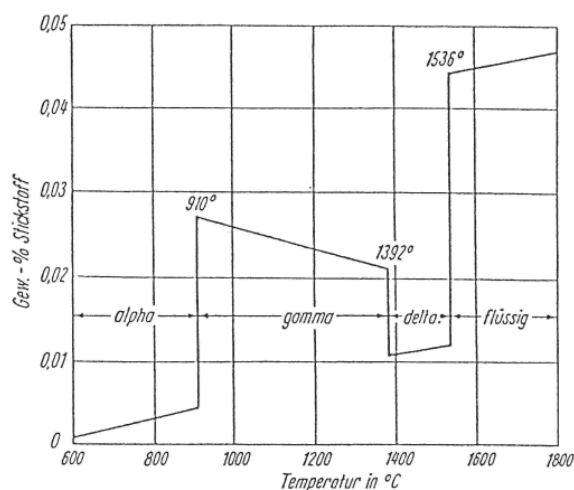


Abbildung 2-1: Löslichkeit von Stickstoff in Reineisen bei 1 bar in Abhängigkeit von der Temperatur [9].

2.1.2 Einfluss des Drucks

Um den Zusammenhang des Drucks mit der Gaslöslichkeit in einer Stahlschmelze beschreiben zu können wird das Sieverts'sche Quadratwurzelgesetz angewandt, welches für alle zweiatomigen Gase (N_2, H_2, O_2) gültig ist. Die **Gleichung 2-1** besagt, dass atomarer Stickstoff aus der Umgebung in gelösten Stickstoff in den Stahl übergeht. Die Gleichgewichtskonstante K_N lässt sich aus der Aktivität des Stickstoffes a_N und dem N-Partialdruck p_N berechnen, siehe **Gleichung 2-2**

$$\frac{1}{2} N_2 = [N] \quad 2-1$$

$$K_N = \frac{a_N}{\sqrt{p_{N_2}}} \quad 2-2$$

Zusätzlich lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante durch empirisch ermittelte Werte aus der Literatur berechnen, wobei H^0 und S^0 die Enthalpie- und Entropieänderung der Stickstofflöslichkeit darstellen, wie in **Gleichung (2-3)** beschrieben.

$$\log(K_N) = \frac{A}{T} + B = -\frac{H^0}{RT} + \frac{S^0}{R} \quad 2-3$$

Die Aktivität a_N ergibt sich aus dem gelösten Stickstoff $[N]$ multipliziert mit dem Stickstoffaktivitätskoeffizienten f_N , siehe **Gleichung (2-4)**.

$$K_N = \frac{[N] \cdot f_N}{\sqrt{p_{N_2}}} \quad \text{2-4}$$

$$\log(f_N) = \sum e_N^i \cdot i + \sum r_N^i \cdot i^2 \quad \text{2-5}$$

Entsprechend **Gleichung 2-5** berechnet sich der $\log(f_N)$ aus der Summe der Wechselwirkungskoeffizienten 1. Ordnung e_N^i multipliziert mit dem Massenanteil des jeweiligen Elements i und der Summe der Wechselwirkungskoeffizienten 2. Ordnung r_N^i multipliziert mit i^2 [10].

Durch Umformen von **Gleichung 2-4** lässt sich die Stickstofflöslichkeit in Abhängigkeit vom Partialdruck p_{N_2} und dem Stickstoffaktivitätskoeffizienten f_N berechnen, siehe **Gleichung 2-6**.

$$[\%N] = \frac{K_N \cdot \sqrt{p_{N_2}}}{f_N} \quad \text{2-6}$$

Bei einer bestimmten Temperatur sind Gleichgewichtskonstante und Aktivitätskoeffizient konstant. **Abbildung 2-2** zeigt, dass eine Druckzunahme mit einer steigenden Stickstofflöslichkeit einhergeht. Dies gilt für kristalline als auch für flüssige Phasen.

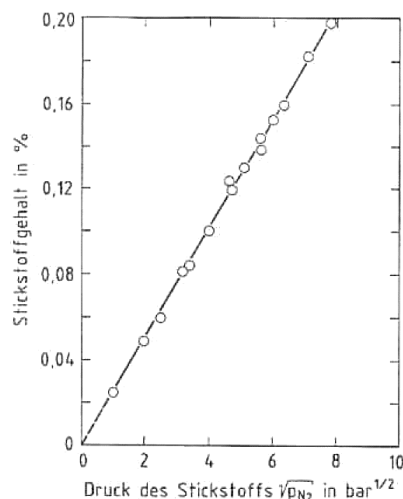


Abbildung 2-2: Löslichkeit von Stickstoff in Reineisen bei 1000 °C in Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck p_{N_2} [9].

Jedoch ist die Korrektheit des Sievert'schen Gesetz für mehrkomponenten Legierungen nicht immer gegeben und es kann bei höherlegierten Stählen eine deutliche Abweichung zeigen, wie in **Abbildung 2-3** dargestellt [11]. Rashev et al. [12] untersuchte dabei Proben, welche unter verschiedenen Drücken und Stickstoffatmosphären in einem Hochtemperaturautoklaven erhitzt wurden und die herabfallenden Tropfen schlagartig in Wasser abgekühlt wurden. Diese wurden für die anschließende Analyse verwendet. Dabei zeigt sich im Bereich 1 bis Bereich 2, also bei Unterdruck bis Atmosphärendruck, eine Übereinstimmung mit dem Sievert'schen Gesetz (Gerade S). Ab Bereich 2 (Kurve M) zeigt sich mit steigendem Druck eine zunehmende Abweichung vom Sievert'schen Gesetz. Bereich 3 zeigt den möglichen Druckbereich beim Plasmalichtbogen-Umschmelzen und Bereich 4 den Bereich des Druck-Elektroschlacke-Umschmelzverfahren (DESU). Bei diesen Verfahren stellt sich ein niedrigerer N-Gehalt ein, als das Sievert'sche Gesetz berechnet [11].

Diese Untersuchung zeigt, dass zwar mit steigendem Druck die N-Löslichkeit steigt, jedoch abhängig vom Element und dessen Gehalt die Löslichkeit zunehmend vom Sievert'schen Gesetz abweicht.

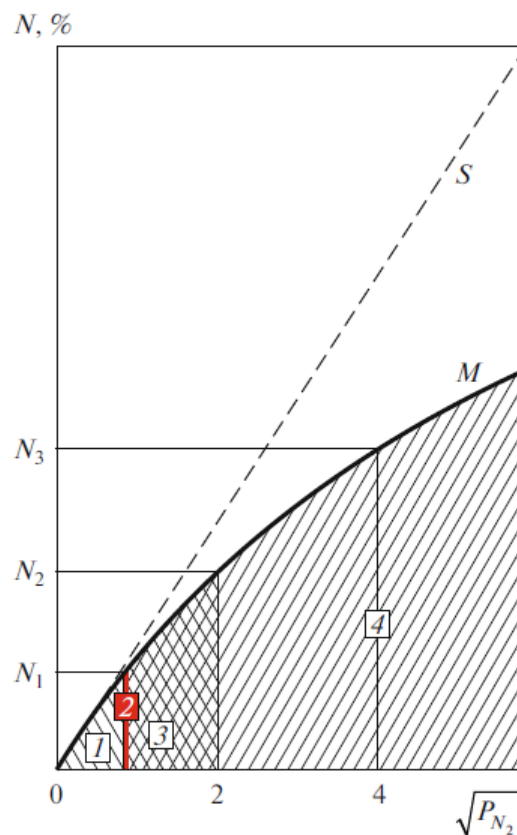


Abbildung 2-3: [%-N] in Abhängigkeit des p_{N_2} - S laut Sievert'schen Gesetz, M laut untersuchten Daten von Rashev et al. [12].

Die Abweichung des linearen Druck-Konzentration-Verlaufs lässt sich mittels Löslichkeitsmechanismus von Stickstoffatomen auf einfache Weise erklären. **Abbildung 2-4** zeigt ein Stickstoffatom, welches im Gitter der Eisenatome interstitiell gelöst ist. Da Stickstoff sich im Zustand unendlicher Verdünnung befindet, interagiert es nur mit den Eisenatomen. **Abbildung 2-5** zeigt das Gitter von binärem Eisen-Stickstoff bei hohen Stickstoffkonzentrationen, zum Beispiel bei hohen Stickstoffdrücken. Zusätzlich zu den in **Abbildung 2-4** gezeigten Eisen-Nachbarn gibt es auch "Stickstoff-Nachbarn", die eine gegenseitige repressive Kraft ausüben, was zu einer Abnahme der Löslichkeit führt. Mathematisch wird diese Wirkung durch den Wechselwirkungsparameter e_N^N dargestellt, dessen Wert in diesem Fall positiv ist. Ein positiver Wechselwirkungsparameter bedeutet eine gegenseitige Abstoßung der Atome. **Abbildung 2-6** zeigt das Gitter einer ternären Eisen-X-Stickstoff Legierung, wobei X in diesem Fall für Chrom steht, ein Element, das die Stickstofflöslichkeit erhöht. Es besteht eine starke Anziehungskraft zwischen Chrom- und Stickstoffatomen, die durch den Wechselwirkungsparameter e_N^{Cr} gekennzeichnet ist. In diesem Fall ist der WW-Parameter negativ, was eine Anziehung der N-Atome in Richtung der Cr-Atome ausdrückt. Durch diese Verlagerung der Stickstoffatome zu den Chromatomen bleibt mehr Platz für weitere Stickstoffatome, was zu einer höheren Stickstofflöslichkeit führt. Dieser Effekt wird durch höhere Drücke begünstigt, da die sich anziehenden Atome zusätzlich näher rücken.

Gleichzeitig wird die stark abstoßende Wirkung der Stickstoffatome auf sich selbst sichtbar, je höher der N-Gehalt steigt. Daher wird bei hohen Chrom- und Stickstoffkonzentrationen diese kombinierte Wirkung durch die Krümmung der Löslichkeitskurven beschrieben, die stark von der geraden Linie des Sieverts'schen Gesetz abweichen können, siehe **Abbildung 2-3**.

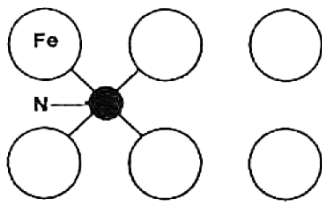


Abbildung 2-4: Vereinfachtes Gitternetz einer binären Fe-N Lösung. Stickstoff wird nur von seinen nächsten Nachbarn beeinflusst, d. h. den Eisenatomen, was den Zustand der unendlichen Verdünnung darstellt [13].

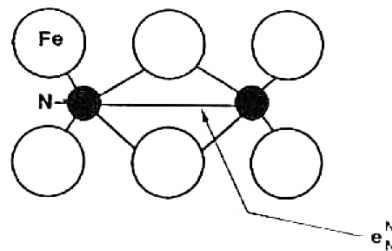


Abbildung 2-5: Vereinfachtes Gitternetz einer binären Fe-N Lösung bei höheren N-Konzentrationen. Hier beeinflussen sich zusätzlich zu den Fe-Nachbarn auch die N-Atome gegenseitig. Dies wird durch den Wechselwirkungsparameter e_N^N beschrieben. [13].

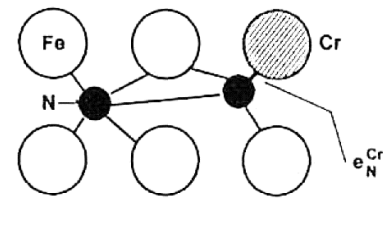


Abbildung 2-6: Vereinfachtes Gitternetz einer ternären Fe-X-N Lösung mit höheren N-Konzentrationen. Cr als X, erhöht dabei die N-Löslichkeit. Um die Interaktion zwischen Cr und N zu berücksichtigen wird zusätzlich ein Wechselwirkungsparameter e_N^{Cr} eingeführt [13].

Trägt man den Logarithmus des Stickstoffaktivitätskoeffizienten f_N gegen die Konzentration X_i eines Legierungselements auf, so stellt die lokale Steigung den Wechselwirkungsparameter dar. Wenn diese Abhängigkeit durch eine gerade Linie dargestellt werden kann, wie es bei niedrigen Konzentrationen die einer unendlichen Verdünnung gleichen der Fall ist, ist ein Parameter erster Ordnung $e_N^{X_i}$ ausreichend. Bei höheren Konzentrationen ist ein Parameter zweiter Ordnung $r_N^{X_i}$ erforderlich. Obwohl dauerhaft eine Vielzahl an Wechselwirkungsparametern in der Literatur vorgestellt werden, sind die meisten davon auf niedrige Stickstoffkonzentrationen beschränkt und normalerweise bis zu Konzentrationen der Legierungselemente von höchstens 15 Gew.-% gültig [13].

2.1.3 Einfluss durch Legierungselemente

Um bestimmte mechanische oder chemische Eigenschaften zu erreichen, werden dem Eisen Legierungselemente hinzugegeben. Je nach Element und Gehalt hat dies einen positiven oder negativen Einfluss auf die Löslichkeit des Stickstoffs. In **Abbildung 2-7** ist der Einfluss verschiedener Elemente bei 1 atm und 1600°C angegeben. Dabei führen vor allem V, Nb und Cr zu deutlich höheren Stickstoffgehalten, dagegen C, Si und Ni eine niedrigere Löslichkeit erzeugen.

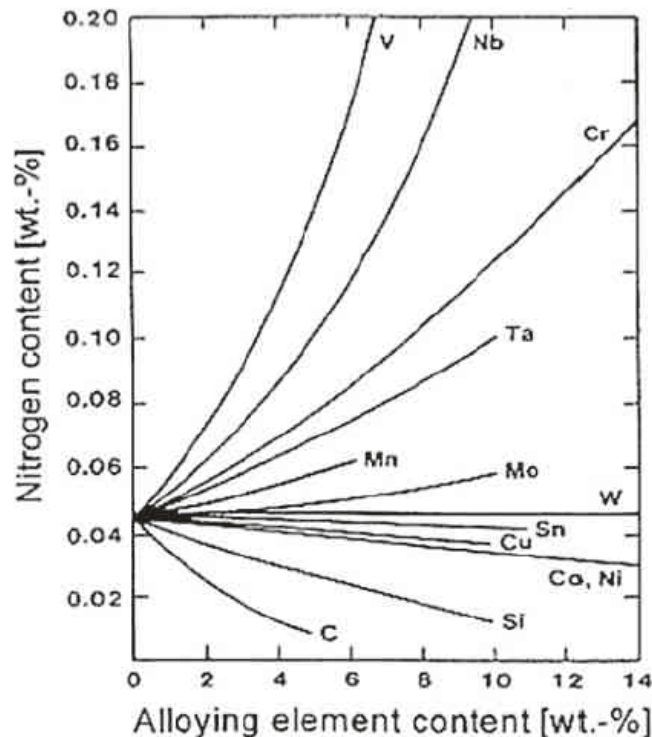


Abbildung 2-7: Einfluss der Legierungselement auf die Stickstofflöslichkeit bei 1 atm und 1600 °C [14].

Chrom:

Mit zunehmenden Chromgehalt steigt die Stickstofflöslichkeit drastisch. Dabei wird die Abhängigkeit der Temperatur mit erhöhen des Cr-Gehalts schwächer, bis schließlich bei 16 Gew-% Cr eine Temperaturerhöhung sich negativ auf die N-Löslichkeit auswirkt. Im Bereich von 1 bar bei 1600 °C folgt die Stickstofflöslichkeit streng dem Sievert'schen Quadratwurzelgesetz. Bei Drücken im Bereich 0.1-1 bar stimmt das Gesetz bis 79,4 % Chromgehalt laut Feichtinger et al [9]. Laut Grigorenko [15] kommt es aber bereits zwischen 10-30 Gew-% Cr zu deutlichen Abweichungen. Siwka [16] kommt aufgrund dieser Unstimmigkeiten zum Ergebnis, dass Studien aus den letzten Jahren gezeigt haben, dass bei hohen Gehalten an Stickstoff die Löslichkeit in flüssigen Eisenlegierungen nicht nach dem Sieverts'schen Gesetz erfolgen sollte.

In der Literatur sind eine Vielzahl an Berechnungsmethoden zum Stickstoffgehalt für höhere Cr-Gehalt (>15 Gew-%) zu finden. Dabei zeigt sich, dass selbst bei Atmosphärendruck die berechneten Stickstoffwerte voneinander teilweise stark abweichen. Balachandran et al. hat in seiner Publikation „Some Theoretical Aspects on Designing Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels“ [20] einige thermodynamische Daten speziell für chromhaltige

Stickstoffstähle im Hochtemperaturbereich aufgelistet, miteinander verglichen und dies umfassend tabellarisch zusammengestellt in **Tabelle 2-I**. Dabei sind die experimentellen Messwerte mit Cr-Gehalt größer 15 Gew-% und Mn-Gehalt zwischen 5-18 Gew-% bei variierenden Drücken den verschiedenen Berechnungsformeln für den Stickstoffgehalt gegenübergestellt. Bei Vergleichen der ersten Messungen (Zeile 1) mit je 15 Gew-% Cr und Mn bei 1 atm ergeben sich bei Anson, Grigorenko [15] und der C_{eq} -Methoden von Schurmann et al. [17], sowie der Cr_{eq} Methode von Satir et al. [13] deutlich unterschiedliche Werte für die Stickstofflöslichkeit.

Tabelle 2-I: Vergleich von experimenteller Stickstofflöslichkeiten und berechneten Werten in Fe-Cr-Mn-N Legierungen [20].

Temp. (°C)	Cr (%)	Mn (%)	p_{N_2} (atm)	Nitrogen content in the metal				
				Predicted				
				Experimental	Using interaction parameters			
					Anson	Grigorenko ⁺	C_{eq} method	Cr_{eq} method
1600	15	15	1	0.29 ^a	0.48	0.43	0.32	0.41
1550	20	9	1	0.45 ^b	0.68	0.56	0.42	0.49
1600	18	18	0.88	(0.35) ^c	0.72	0.56	0.41	0.49
1600	18	18	1	NA	0.77	0.60	0.43	0.64
1800	26	15	6.91	1.33 ^d	1.01	0.77	1.15	2.54
1900	26	15	6.91	1.14 ^d	0.60	0.55	0.96	1.61
2000	26	15	6.91	1.00 ^d	0.37	0.43	0.81	1.21
1800	14	15	6.91	0.58 ^d	0.43	0.54	0.58	0.86
1900	14	15	6.91	0.53 ^d	0.28	0.42	0.51	0.72
2000	14	15	6.91	0.48 ^d	0.19	0.35	0.46	0.62
1800	15	5	8.88	0.54 ^d	0.41	0.47	0.53	0.73
1900	15	5	8.88	0.50 ^d	0.31	0.39	0.48	0.63
2000	15	5	8.88	0.47 ^d	0.24	0.33	0.43	0.48

a - Langenberg et al., 1957

+, b - Anson et al., 1996

c - Based on solubility data obtained by Feichtinger, 1993

Eine umfassende Forschungsarbeit über die Löslichkeit von Stickstoff in Eisenlegierungen wurde von Satir-Kolorz und H. Feichtinger [8] durchgeführt, bei der die Löslichkeit von Stickstoff in Fe-Cr Stählen mit einer Variation von 9 bis 35 Gew-% Cr untersucht wurde. Die Untersuchung konzentrierte sich im Detail auf das Verhalten der Stickstofflöslichkeit unter variierendem Druck und die resultierenden Abweichungen vom Sievert'schen Quadratwurzelgesetz. Die Arbeit stellt auch eine umfassende Literaturstudie über die jeweiligen Wechselwirkungsparameter für die unterschiedlichen Legierungselemente bereit, angeführt in **Tabelle 2-II**. Die WW-Parameter für die Elemente Chrom, Mangan, Molybdän und Nickel wurden hingegen von Satir-Kolorz und H. Feichtinger [8] mittels Laborversuche und Regressionsanalysen neu bestimmt. Für den WW-Parameter e_N^N wurde die Korrelation verschiedener e_N^N -Werte aus der Literatur mit einem Maximum von 0,13 neu bestimmt.

Tabelle 2-II: Wechselwirkungsparameter von Satir-Kolorz und H. Feichtinger [8].

Element	e_N^{Xi}	Element	e_N^{Xi}
Titan	-0,93	Nickel	0,011
Zirkonium	-0,63	Kupfer	0,006
Vanadium	-0,098	Arsen	0,01
Niob	-0,05	Zinn	0,008
Chrom	-0,048	Antimon	0,01
Tantal	-0,033	Aluminium	0,04
Mangan	-0,024	Silizium	0,043
Molybdän	-0,013	Phosphor	0,048
Wolfram	-0,002	Bor	0,083
Cobalt	0,01	Kohlenstoff	0,118
Stickstoff	0,13		
Element	r_N^{Xi}	Element	r_N^{Xi}
Chrom	0,00035	Molybdän	0,000079
Mangan	0,000032	Nickel	0,000035

Mit diesen Daten wurde eine Vielzahl an Mehrstofflegierungen variierend aus C, Cr, Mn, Mo, Ni, V und Si in einem Hochdruck-Induktionsofen, abgebildet in **Abbildung 2-8**, untersucht. Die Legierungsbestandteile wurden in einen Probetiegel bestehend aus Mullit in die wassergekühlte Induktionsspule eingesetzt und mittels Autoklavendeckel verschlossen. Durch diese Methode konnten die Proben nach 30 Minuten Behandlungszeit bei Drücken von bis zu 50 bar unter Druck erstarren. Die Ergebnisse dieser Arbeit ermöglichen eine präzise Beschreibung des Einflusses von Chrom, Mangan, Molybdän und Nickel auf die Stickstofflöslichkeit in Abhängigkeit vom Druck. Darüber hinaus wurde eine verlässliche Berechnungsmethode, für Eisen-Chrom-Legierungen mit bis zu 3% Stickstoff, entwickelt.

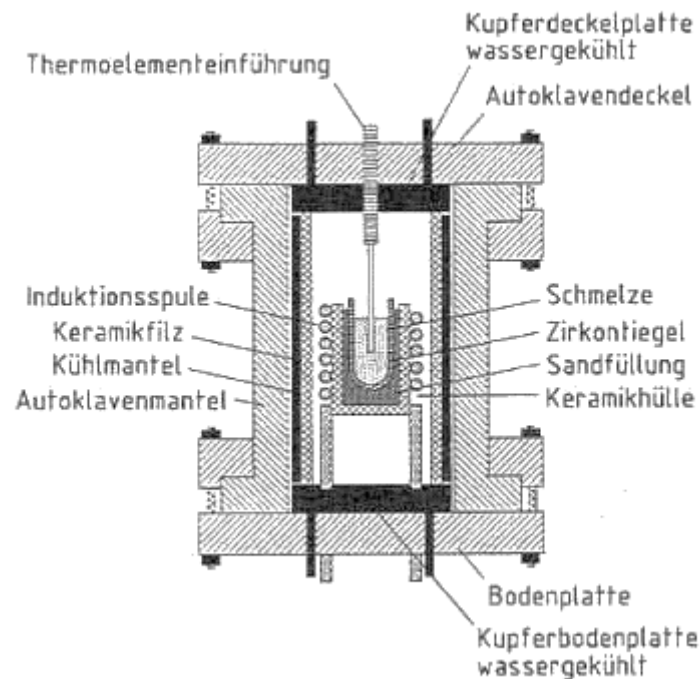


Abbildung 2-8: Schematischer Schnitt des Hochdruck-Induktionsofens aus der Arbeit von Satir-Kolorz und H. Feichtinger [8].

In **Abbildung 2-9** wird die Stickstofflöslichkeit in Abhängigkeit von $\sqrt{p_{N_2}}$ bei 1600 °C für verschiedene Cr-Gehalte dargestellt, wobei die Berechnungen auf den Modellen von Torkhov [9] (Volllinie) und Bezobrazov [18] (strichlierte Linie) basieren. Die Grenze des Sievert'schen Quadratwurzelgesetzes ist in Rot hervorgehoben. Es zeigt sich unabhängig vom Chromgehalt, dass Drücke bis 2 bar und Stickstoffgehalte bis 4 Gew.-% im Bereich des Sievert'schen Gesetzes liegen.

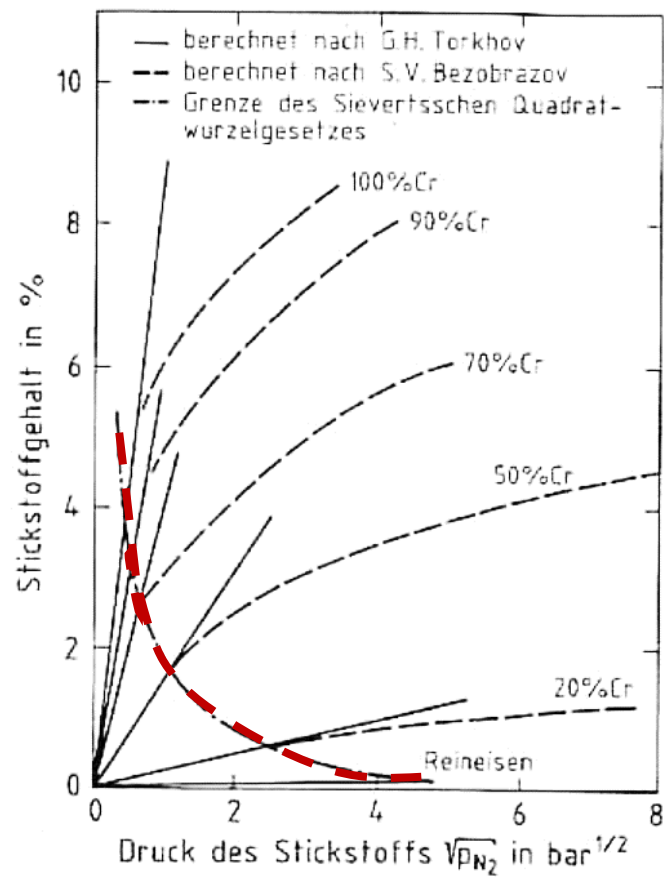


Abbildung 2-9: Stickstofflöslichkeit in Fe-Cr-Legierungen für verschiedene Stickstoffpartialdrücke bei 1600 °C[9].

Mangan

Gleich wie Stickstoff ist Mangan ein Austenitstabilisator. Diese Eigenschaft in Kombination mit einer stark löslichkeitsfördernden Wirkung macht Mn besonders für austenitische Stähle interessant. Aus **Abbildung 2-10** lässt sich eine Abnahme der N-Löslichkeit mit steigender Temperatur erkennen. Dieser Effekt wird durch einen steigenden Mn-Gehalt verstärkt.

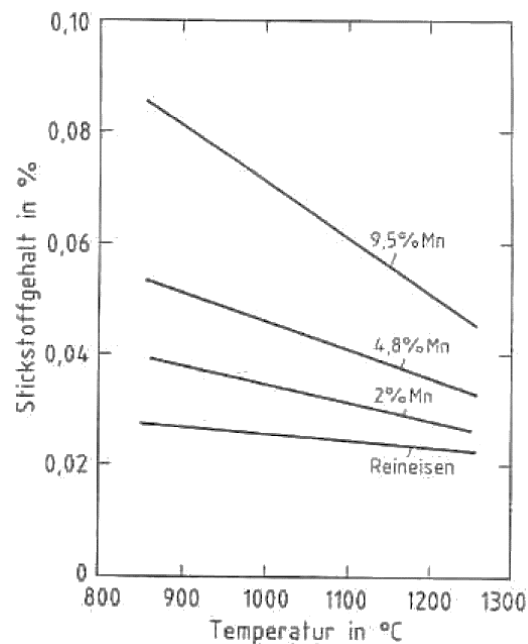


Abbildung 2-10: Abhängigkeit der N-Löslichkeit Fe-Mn Legierungen bei 1 bar [9].

Die Druckabhängigkeit bis zu 1 bar sind von H. Schenk [19] in der festen Phase und von S. Z. Beer [20] in der flüssigen Phase untersucht worden. Bei beiden Untersuchungen folgt der Kurvenverlauf streng dem Sievert'schen Quadratwurzelgesetz, auch bei Drücken bis 0,04 bar und Mn-Gehalten nahe 100 Gew-%.

Niob

Niob und auch Vanadium zeigen in **Abbildung 2-7** den stärksten Einfluss auf die Stickstofflöslichkeit. Jedoch werden diese Legierungselemente in relevanten Gehalten (> 1 Gew-%) nur in ausgewählten höher legierten Stählen verwendet. Am häufigsten werden Nb und V als Mikrolegierungselement verwendet, und die dabei eingesetzten Legierungsgehalt haben praktisch keinen Einfluss auf die Stickstofflöslichkeit.

Durch die Zugabe von Nb in einem aufgestickten Stahl, kommt es zur Bildung von Nb-Nitriden bzw. Karbonitriden, welche zu einer Ausscheidungshärtung führen [21]. Zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameter e_N^{Nb} führte Yang et al [7] Versuche in einem Widerstandsrohfen mit bis zu 6 Gew-% Niob durch. Bei einem konstanten Stickstoffdurchfluss wurden in gewissen Zeitabständen Proben entnommen und anschließend am LECO analysiert. Dabei zeigt sich eine deutliche Erhöhung der N-Löslichkeit. Dies wird durch die Bestimmung des

Wechselwirkungsparameter e_N^{Nb} von -0,0672 bei 1600 °C im Bereich von 0,5-6,0 Gew-% Nb bestätigt. Die Beziehung zwischen e_N^{Nb} und Temperatur wurde als $e_N^{Nb} = -375,6/T + 0,133$ festgestellt.

2.2 Legierungskonzepte und metallurgische Prozesstechnik

Da Stickstoff sehr vielseitig ist, haben sich unterschiedlichste Legierungskonzepte und Prozesse etabliert. In diesem Kapitel soll ein Überblick darüber geschaffen werden.

2.2.1 Stickstoffhaltige Stahlsorten

Der Begriff "stickstoffreiche Stähle", der üblicherweise für das Legieren mit Stickstoff verwendet wird, ist wenig aussagekräftig für die breite Verwendung dieser Stähle. Dies zeigt lediglich, dass der Stickstoffgehalt des Stahls gezielt erhöht wurde, im Gegensatz zu einer Situation, in der Stickstoff als Verunreinigung bzw. Spurenelement vorliegt. In der Literatur findet sich keine einheitliche Einteilung von N-haltigen Stählen. Dies bedeutet, dass die Entwicklung einer besser definierten Terminologie erforderlich ist. Der Stickstoffgehalt im Stahl hängt von der Zusammensetzung des Stahls, der Temperatur und dem p_N während des Legierens ab. Da jegliche Legierungsmethoden mit dem Partialdruck zusammenhängen, kann dieser die Basis für die Einteilung bilden [10]. Laut Svyazhin A. [10]. lassen sich Stickstoffstähle je nach Stickstoffdruck beim Schmelzen in drei Gruppen einteilen:

- mikrolegierte Stickstoffstähle (<100 ppm N, meist ferritisch)
- Stickstoffstähle (>100 ppm N)
- hochstickstoffhaltige Stähle (0,1 bis >1 Gew.-% N)

Diese Klassifizierung gibt Aufschluss über den nötigen Herstellungsprozess und den möglichen Stickstoffgehalt. Stickstoff- und stickstoffmikrolegierte Stähle werden bei Atmosphärendruck legiert und unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung. Mikrolegierte Stähle sind im wesentlichen Kohlenstoffstähle und niedrig legierte Stähle mit ferritischer Matrix. Stickstoffstähle haben Stickstoffgehalte über 100 ppm bis hin zur Löslichkeitsgrenze. Die Löslichkeit wird dabei durch Legierungselemente, wie zum Beispiel Cr oder Mn, erhöht. Im Fall vom stickstoffhaltigen austenitischen Cr-Ni Güten beträgt der typische N-Gehalt zwischen 0,05-0,10 Gew-% [22]. Die Löslichkeit von Stickstoff im Ferrit ist geringer

als im Austenit und in der flüssigen Phase, wie in **Abbildung 2-3** dargestellt. Der Gesamtstickstoffgehalt in diesen Stählen ist somit durch die Löslichkeitsgrenze im δ -Ferrit eingeschränkt. Durch die Umwandlung von gelöstem Stickstoff in die gasförmige Phase, während der Abkühlung, kommt es bei Überschreiten des Löslichkeitsmaximum im δ -Ferrit zur Blasenbildung im Material. Die Stahleigenschaften werden bei den mikrolegierten Güten im Wesentlichen durch die Nitrid- bzw. Karbonitridbildung beeinflusst. Bei den Stickstoffstählen kommt zusätzlich die austenitstabilisierende Eigenschaft des Stickstoffs hinzu [10].

Eine klare Kategorisierung erfolgt bei den stickstoffreichen Stählen (High Nitrogen Steels - HNS). Dies umfasst alle Arten von Stahlsorten, die durch Druckverfahren hergestellt werden, wodurch der Stickstoffgehalt häufig über das Löslichkeitsmaximum bei 1 atm hinausgeht. Aufgrund dieser Methode können austenitische Stähle wie Cr24N1 [23] ohne den Einsatz teurer Elemente wie Ni, Mn oder Co hergestellt werden, die normalerweise zur Stabilisierung des Austenits erforderlich wären [10]. Laut Rashev et al. [12] lassen sich so mit 1 kg Stickstoff zwischen 6-39 kg Nickel und bis zu 20 kg Mangan oder Wolfram einsparen.

2.2.2 Möglichkeiten zur industriellen Herstellung

Die einfachste Möglichkeit Stickstoffstähle herzustellen beinhaltet das Spülen mittels Stickstoffgas oder über nitrierte Ferrolegierungen unter normaler Atmosphäre. In **Tabelle 2-III** sind die gängigsten nitrierten Legierungsstoffe mit dem jeweiligen N-Gehalt aufgelistet. Der Nachteil bei einem festen Legierungseinsatz ist jedoch, dass zusätzlich ein anderes, möglicherweise unerwünschtes Element in den Stahl eingebracht wird. Bei einer reinen Spülgasbehandlung mit N-Gas, besteht dagegen die Möglichkeit reinen Stickstoff zu legieren [24].

Tabelle 2-III: Feste Legierungsstoffe zum Nitrieren [25].

Nitriertes Legierungsmittel	N-Gehalt	Auftretendes Nitrid
Mangan und Ferromangan	5-8 Gew-%	$Mn_{2,4}N$, $(Mn,Fe)_4N$,
Chrom und Ferrochrom	6-12 Gew-%	$Cr_{1,2}N$, $(Cr,Fe)_{1,2}N$
Ferrovandium oder Vanadium (Nitrovan)	7-18 Gew-%	V_2N , VN
Siliziumnitrid	30-38 Gew.-%	Si_3N_4

Die einstellbaren Parameter für eine verbesserte Stickstoffaufnahme sind die Strömungsgeschwindigkeit von Stickstoffgas, die Verweilzeit von N_2 -Blasen in der Schmelze und die Erhöhung der Kontaktfläche zwischen Gas zu Badoberfläche [24]. Die oberflächenreaktiven Elemente Schwefel und Sauerstoff beeinflussen die Geschwindigkeitskonstante der kinetischen Reaktion negativ, wie in **Kapitel 2.3** im Detail beschrieben.

Daher ist die Desoxidation der Stahlschmelze vor dem Legieren von Stickstoff sehr wichtig [26]. Diese Technologien zum einfachen Legieren oder Einblasen können in gewöhnlichen Anlagen wie in der Pfannenbehandlung, EAF oder AOD implementiert werden. Sie sind im maximalen Gehalt an gelöstem N begrenzt und werden hauptsächlich zur Herstellung von stickstoffkontrollierten Stählen verwendet [24].

Abbildung 2-11 zeigt eine Vielzahl von Methoden zum Legieren mit Stickstoff (N) auf. Dadurch soll verdeutlicht werden, dass es kein einheitliches Aggregat gibt. Eine präzisere Eingrenzung ist jedoch möglich für die Aggregate, die zur Herstellung von hochstickstoffhaltigem Stahl verwendet werden. Hier kommen ausschließlich Druck-Schmelzaggregate in Frage, da nur über erhöhten Druck eine hohe Menge an Stickstoff im Stahl lösbar ist. Es gibt Unterschiede zwischen Umschmelzprozessen (zweistufig) und Schmelzprozessen (einstufig). Im deutschsprachigen Raum ist das am weitesten verbreitete Verfahren zur Herstellung von HNS das Druck-Elektroschlacke-Umschmelzen (DESU/PESR). Neben einigen Nischenmethoden sind die relevantesten Verfahren das Plasmalichtbogen-Umschmelzen unter Druck (PARP) aus dem russischen Raum [27] und der einstufige Counter Pressure Casting Prozess (CPC) aus Bulgarien [28].

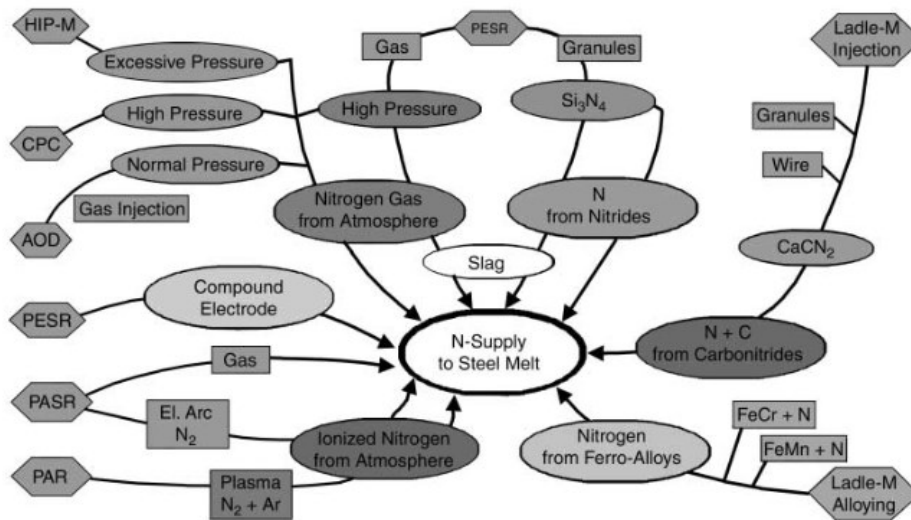


Abbildung 2-11: Methoden Stickstoff im Stahl zu lösen [29].

2.3 Kinetik und Einfluss von grenzflächenaktiven Elementen (O,S)

Die kinetische Betrachtung der Stickstoffauf- bzw. abnahme in Stahlschmelzen ist von entscheidender Bedeutung, insbesondere im Kontext einer Aufstickung über die Gasphase. Häufig werden die Gleichgewichtswerte für Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff nicht erreicht aufgrund der begrenzten verfügbaren Zeit. Daher ist es wichtig zu verstehen, wie schnell die Entgasungsreaktionen unter den gegebenen Bedingungen ablaufen und in welchem Ausmaß sie beeinflusst werden können.

Das vorliegende Phänomen des Stoffaustausches zwischen verdünnten Gasen und flüssigen Lösungen verdeutlicht, dass der Phasengrenzwiderstand nicht maßgeblich für den Stoffübergang von einer Phase in die andere ist. Stattdessen wird die Geschwindigkeit des Stoffaustausches maßgeblich durch den Transport innerhalb der flüssigen Phase bestimmt. Dieser Transport kann durch Diffusions- und Strömungsvorgänge erfolgen [30].

$$\frac{d[\%N]}{dt} = -k_1 \frac{A}{V} * \{[\%N] + \frac{k_1}{2*k_2} - \sqrt{\frac{k_1}{k_2} * [\%N] + \left(\frac{k_1}{2*k_2}\right)^2}\} \quad (2-7)$$

A...Reaktionsoberfläche [cm²]

V...Volumen des Schmelzbads [dm³]

k_{1,2}...Reaktionsrate [l]

Mit **Gleichung (2-7)** lässt sich der zeitliche Einfluss auf die Auf- bzw. Entstickung beschreiben. Beim Übergang von Stickstoff aus der Stahlschmelze in das Vakuum, oder die Ar-Schutzatmosphäre, sind zwei aufeinander folgende Teilschritte von maßgeblicher Bedeutung. Zunächst erfolgt der Stofftransport durch die Diffusionsgrenzschicht auf der Metallseite, charakterisiert durch den Stoffübergangskoeffizienten 1. Ordnung, dargestellt als k_1 . Dieser Prozess regelt die Diffusionseigenschaften während des Übergangs. Im Anschluss daran erfolgt die Rekombination von N_{ad} -Atomen zu $N_{2,ad}$ -Molekülen an der Oberfläche der Schmelze. Dieser Schritt wird durch den kinetischen Koeffizienten 2. Ordnung, ausgedrückt als k_2 , gekennzeichnet. Die Rekombination spielt eine entscheidende Rolle bei der Umwandlung von atomarem Stickstoff in molekularen Stickstoff und beeinflusst somit maßgeblich die Geschwindigkeit des gesamten Übergangsprozesses. Für den Aufstickungsprozess läuft dieser Prozess vice versa ab [31],[32].

Diese beiden aufeinander folgenden Teilschritte veranschaulichen die komplexe Dynamik der Stickstoffüberführung aus der Stahlschmelze in die Ofenatmosphäre, wobei die spezifischen Koeffizienten k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskontrolle über die jeweiligen Prozessabschnitte ausüben und A die Reaktionsoberfläche und V das Badvolumen beschreiben. Nun können neben Druck und Temperatur auch bestimmte Elemente Einfluss auf die Kinetik der Stickstoffaufnahme haben. Eine besondere Rolle dabei haben die grenzflächenaktiven Elemente Schwefel und Sauerstoff. Sie behindern die Diffusionskinetik zwischen Schmelze und Atmosphäre und sind daher mitbestimmend für die Wahl der spez. Koeffizienten. Die Einflüsse von O und S sind in **Abbildung 2-12** dargestellt, wobei der Stickstoffgehalt [ppm] über die Zeit [min] aufgetragen ist. Die beiden Kurven variieren ausschließlich hinsichtlich ihres gelösten Sauerstoffgehalts in der Stahlschmelze. Bei einem Sauerstoffgehalt von 14 ppm ergibt sich nach 50 Minuten ein Stickstoffgehalt von etwa 10 ppm bei 1600°C und 0,15 mbar. Im Gegensatz dazu führt ein höherer Sauerstoffgehalt von 332 ppm zu einem Stickstoffgehalt von ungefähr 65 ppm N, was etwa das Sechsfache im Vergleich zu einer desoxidierten Schmelze darstellt.

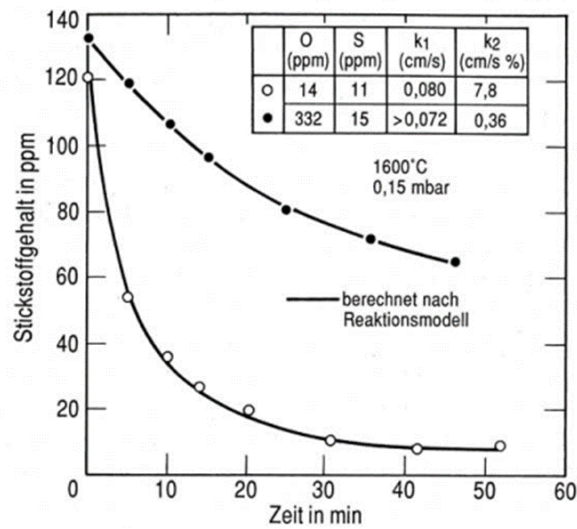


Abbildung 2-12: Einfluss des O-Gehalts bei der Entstickung(0,15 mbar und 1600°C) [31].

In **Abbildung 2-13** wird die Auswirkung des Drucks auf die Kinetik verdeutlicht. Dabei ist die Geschwindigkeit der Stickstoffauf- bzw. -abnahme in Bezug auf den Stickstoffpartialdruck dargestellt. Es wird deutlich, dass ein Sauerstoffgehalt von über 300 ppm unabhängig vom Druck eine drastische Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Generell nimmt die Kinetik mit erhöhtem Druck zu, was bedeutet, dass die Auswirkungen eines höheren Sauerstoffgehalts mit steigendem Druck deutlich stärker werden. Dies unterstreicht die Bedeutung einer vollständigen Desoxidation, bevor das Legieren von Stickstoff über die Ofenatmosphäre erfolgt. Insbesondere bei Überdruckverfahren sollte der Sauerstoffgehalt so gering wie möglich gehalten werden, um eine optimale Reaktionskinetik zu gewährleisten.

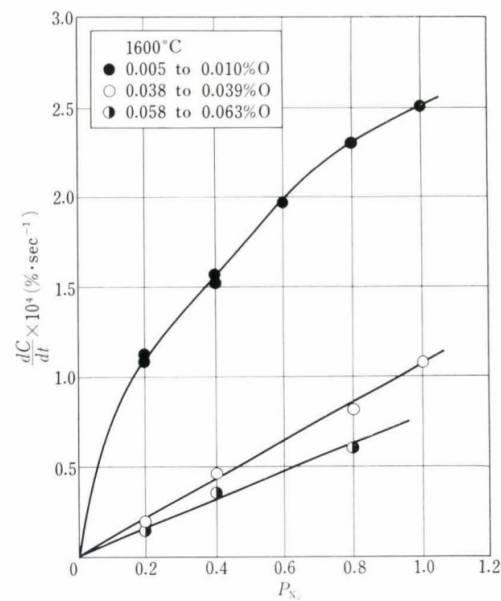


Abbildung 2-13: Einfluss des N-Partialdruckes bei unterschiedlichen O-Gehalten[33].

Ein zusätzliches Element, das einen Einfluss auf die Stickstoffkinetik hat, ist Schwefel. In **Abbildung 2-14** ist die zeitliche Entwicklung der Stickstoffkonzentration in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt dargestellt. Dabei zeigt sich, dass bei etwa 300 ppm Schwefel in der Schmelze eine Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit zu verzeichnen ist. Daher sollte im Allgemeinen vermieden werden, einen Schwefelgehalt über 300 ppm zuzulassen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass diese höheren Schwefelgehalte für konventionelle Prozesse in der Regel keine bedeutende Herausforderung darstellen [33].

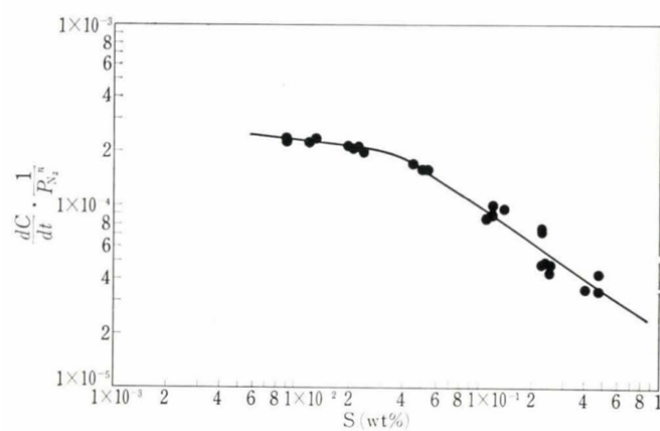


Abbildung 2-14: Einfluss des S-Gehalts auf die Stickstoffkinetik bei variierenden N-Partialdrücken[33].

2.4 Literaturüberblick zur Probenherstellung im Labormaßstab

Aus **Kapitel 2.2** lässt sich keine klare Einteilung und kein klares Verfahren zur Herstellung erkennen. Ebenfalls zeigt sich diese Situation bei der Laborprobenherstellung, je nachdem welche Apparaturen zur Verfügung stehen, wurden Möglichkeiten zur Stickstofflegierung adaptiert. Daher soll dieses Kapitel einen Überblick über die Probenherstellung im Labor geben.

In **Tabelle 2-IV** sind unterschiedliche Methoden gelistet, welche im Rahmen der Arbeit recherchiert wurden. Bei der Herstellung mit Standardrücken wird am häufigsten ein Vakuum-Induktionsofen mit Temperaturmessung und Gasspülung verwendet [34], [35]. Da dieser Ofentyp eine abgeschlossene Ofenatmosphäre erzeugt, erfolgt das Legieren meist durch Ar/N-Mischungen oder ein plötzliches Umschalten von reinem Argon auf reinen Stickstoff. Smirnov et al. [36],[37] verwendete eine Tammannofen unter Ar-Schutzgasatmosphäre. Nach dem Aufschmelzen wurde nitriertes Ferrochrom mit 8 bzw. 16 Gew-% N hinzugegeben. Durch eine mehrmalige Probennahme konnte anschließend der maximale Stickstoffgehalt in Abhängigkeit von der Zeit im Stahl ermittelt werden. Feichtinger und Zheng et al. [38] dagegen gaben 0,1 mm starke Metallspäne in den Tammannofen und brachten diese zum Aufschmelzen. Dabei wurde der Ofen mit einer N-8%H₂ Mischung durchströmt. Zhang et al. [26] und Jiang et al. [39] arbeiteten mit einen elektrischen Widerstandsofen. Davor errichteten sie eine Gasmischapparatur, um eine bestimmte Ar/N₂-Mischung einstellen zu können. Diese Methode ermöglicht Ihnen jeden Stickstoffpartialdruck zwischen 0 und 1 bar einzustellen. Eine komplett andere Methode verwendeten Hertzman und Jarl [40], welche eine zuvor hergestellte Fe-Cr Legierung in 0,6 mm starke Blechchips schnitten und diese dann für 24 h bei 916 °C nitrierten, um so einen eigenen Stickstoffträger herzustellen.

Für hochstickstoffhaltige Stähle stellt sich der Druck-Induktionsofen als nahezu einziges Aggregat zur labortechnischen Herstellung heraus [6], [8]. Bei der Recherche hat sich gezeigt, dass meistens eine hochstickstoffhaltige Probe aus der Industrie untersucht wird [41]–[43].

Tabelle 2-IV: Literaturüberblick über die Probenherstellung.

Quelle	Legierung	Probenherstellung	Art der N-einbringung	Proben-größe	Druck
Paek, Son et al. [34]	Fe-Cr-Ti-Al-Si-N System	15 kW/30 kHz Hochfrequenz Induktionsofen	N ₂ und Ar-10%H ₂ Gemisch	~500 g	1 atm
Hertzman und Jarl [40]	Fe-Cr-N (0-30 Gew.% Cr)	Geschmolzene Fe-Cr Legierung wurden 0,6mm dick geschnitten und 24 h in einer Ar-N Ofenatmosphäre bei 915 °C aufgestickt	Nitrieren	Blechformat	1 atm
Smirnov et al. [36], [37]	Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-Si-C Stahl	Schmelzen im Tammannofen unter Schutzatmosphäre, mit mehrmaliger Probennahme nach Zugabe des nitrierten Ferrochroms	Nitriertes Ferrochrom mit 8 bzw. 16 % N-Gehalt	n. a.	1 atm
Machovčák et al. [35]	Fe-Legierung mit S und N	Induktionsofen mit mehrmaliger Probennahme	Aufblasen von 100% N ₂ für 30 min in Ar-Atmosphäre	~300 g	1 atm
Zhang, Zhu et al.[26] Jiang, Li et al.[39]	Fe-Cr-Mn-(Mo)	Widerstandsofen mit mehrmaliger Probennahme	Aufschmelzen unter Ar und anschließendes umschalten auf 100 % N ₂	n. a.	1 atm
Feichtinger, Zheng et al.[38]	Reineisen & Fe-Ni	40 kW Tammannofen mit speziellen Aufbau zur Bestimmung der N-Löslichkeit (Temperaturgradienten-Methode)	Gas Mischung aus N ₂ und 8 % H ₂	0,1 mm dicke Metallspäne	1 atm
Jiang, Li et al.[39]	Fe-Cr-Ni-(Mo)	Widerstandsofen mit mehrmaliger Probennahme	Einstellen eines Ar/N ₂ Gasgemisch mit bestimmten N-Partialdruck	~1 kg	1 atm
Satir-Kolorz, Feichtiner et al.[8]	Fe-Cr-Mn-Mo-Ni-V	Hochdruck-Induktionsofen	Gas aufstickung unter reinem Stickstoff für 60 min	~400 g	1-200 bar
Feng et al. [6]	Fe-Cr-Mo-C	Druck-Induktionsofen mit mehrmaliger Probennahme	Aufschmelzen unter Ar und danach umstellen auf reinen N ₂	~2-kg	0,2-21,4 bar

2.5 Thermodynamische Beschreibung des Systems Fe-N

Ein Teilziel dieser Arbeit ist die Evaluierung des Fe-Cr-N Systems. In diesem Kapitel soll ein Überblick erfolgen, wie die einzelnen thermodynamischen Systeme aufgebaut sind, um mittels der CALPHAD-Methode (Calculation of Phase Diagrams) Phasendiagramme zu berechnen. Der Aufbau solcher Phasendiagramme lässt sich mittels CALPHAD-Pyramide erklären, dargestellt in **Abbildung 2-15**. Dabei steht ganz unten das Reinelement. In diesem Fall sind das N, Fe, Cr, C. Darüber liegen die binären Systeme, dabei werden die Wechselwirkungen der einzelnen Reinelemente miteinander kombiniert. Es ergeben sich dabei die folgenden Zweistoffsysteme: Fe-N, Fe-Cr, Cr-N. Für noch komplexere Systeme wie ternäre (Fe-Cr-N), quaternäre bis hin zu multiterinären Systemen werden jeweils die Modelle der darunter liegenden Systeme miteinander kombiniert.

Aus diesem Vorgehen wird die große Bedeutung der Daten der Zweistoff- und Dreistoffsysteme ersichtlich. Sollten bereits hier größere Abweichungen der thermodynamischen Beschreibungen vom realen System auftreten, ziehen sich diese durch alle höher liegenden Systeme.

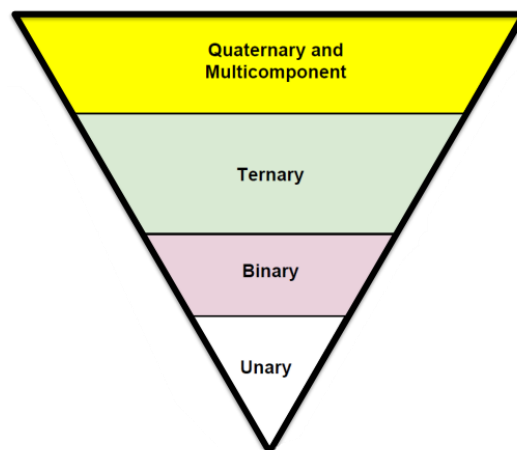


Abbildung 2-15: CALPHAD-Pyramide[44].

Da Stickstoff, gleich wie Kohlenstoff, in den festen Phasen des Fe-N Systems interstitiell gelöst ist, wird für die thermodynamische Beschreibung der FCC und BCC Phase ein sogenanntes Untergittermodell (compound energy formalism) verwendet, wie vereinfacht in **Gleichung (2-8)** dargestellt [45]. Dabei wird die Gibbs Energie einer jeweiligen Phase mit den freien

Standard Gibbs Energien der Reinstoffe in Abhängigkeit von Elementgehalt, Temperatur und Druck berechnet:

$$G_m = y_N \circ G_{M:N} + y_{Va} \circ G_{M:Va} + cRT(y_N \ln y_N + y_{Va} \ln y_{Va}) + {}^E G_m + G_m^{mg} \quad (2-8)$$

In dieser Beschreibung steht M für das jeweilige Element (wie N, Fe, Cr, usw.), und y repräsentiert den Anteil, den die jeweilige Komponente am Untergitter einnimmt. Die Symbole y_N und y_{Va} stehen für besetzte Stellen „N“ oder Leerstellen „Va“ im Gitter. Der Parameter $\circ G$ repräsentiert die freie Enthalpie des Elements in seinem stabilsten Zustand bei 298,15 K und 0,1 MPa. Der Ausdruck ${}^E G_m$ beschreibt die Excess Gibbs, während G_m^{mg} die magnetische Ordnung repräsentiert. Der Excess Term beschreibt den Teil der Gibbs-Energie eines realen Systems, der über die Gibbs-Energie eines idealen Mischsystems hinausgeht. In einem idealen Mischsystem wird angenommen, dass die Komponenten perfekt mischbar sind, ohne zusätzliche Energiebeiträge oder Volumenänderungen. Reale Systeme weichen jedoch von diesem Ideal ab, und der Excess Term berücksichtigt diese Abweichungen. Der Excess Term ist definiert als die Differenz zwischen der Gibbs-Energie der realen Mischung und der Gibbs-Energie einer idealen Mischung und wird mit Hilfe von Modellen (z.B. Redlich-Kister-Modelle) berechnet, die die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Komponenten in der Legierung beschreiben. [46]. Im folgendem sind die wichtigsten Publikationen der Systeme Fe-N und Fe-Cr aufgelistet.

Die Daten des System Fe-N, welche beispielsweise von ThermoCalc genutzt werden, stammen aus der Veröffentlichung „*A thermodynamik evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo:N System*“ [46] von K. Frisk aus dem Jahr 1991. Dabei handelt es sich um eine Übersicht wie gut die einzelnen Systeme mit experimentellen Daten übereinstimmen. Die primären Daten sind aus der Publikation „*A new assessment of the Fe-N phase diagram*“ [47] ebenfalls von K. Frisk aus 1986 zu finden. In den folgenden Jahren wurde das Fe-N System oftmals untersucht, welche zusammengefasst in [48] zu finden sind. Die aktuellsten Daten stammen zum Zeitpunkt der Recherche von De Waele et al. aus dem Jahr 2019 [49] und von R. Kouba et al. von 2020, welche neben dem Fe-N System auch das Fe-N-C System Neubewertet haben [48].

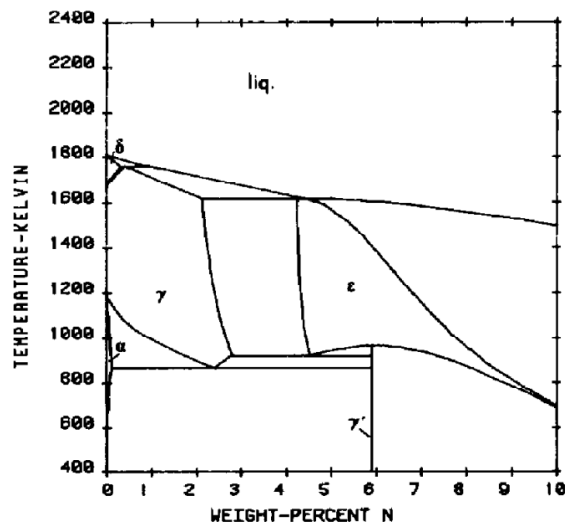


Abbildung 2-16: Fe-N Phasendiagramm aus der Publikation [47].

Bei Chrom stammen die Daten in den Datenbanken aus dem Jahr 1987 von J.O. Andersson und B. Sundmann. [50] Zusätzlich fließen noch Daten von B. J. Lee aus dem Jahr 1993 in die Berechnung mit ein. [51] Vor allem bei Chrom lässt sich eine Vielzahl an ternären Systemen finden, allen voran Fe-Cr-N [52], Fe-Cr-Mo [53], Fe-Cr-Ni [54] sind die relevantesten.

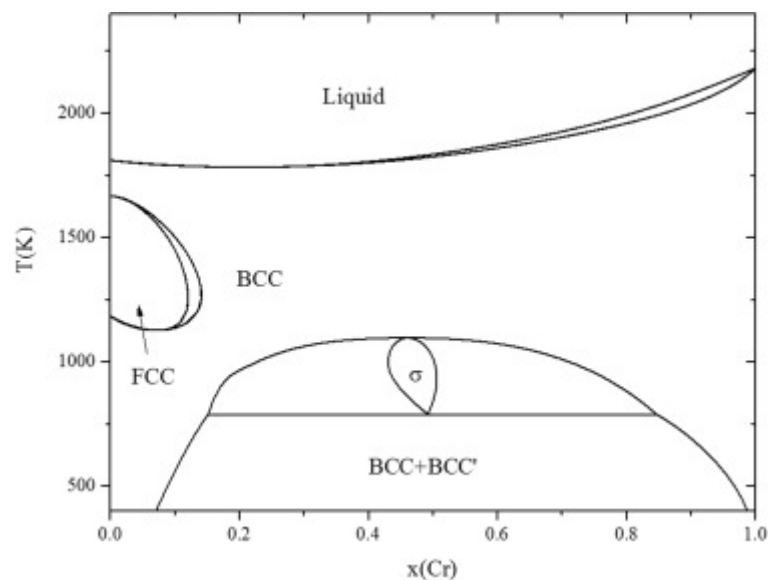


Abbildung 2-17: Fe-Cr Phasendiagramm aus der Publikation [50].

In **Tabelle 2-V** sind die in beiden kommerziellen Datenbanken (FSStel2023 und TCFE13) jeweils verwendeten Publikationen aufgeführt. Es ist zu beachten, dass unterschiedliche Referenzen sowohl für Fe-N als auch für Fe-Cr verwendet wurden. Besonders kritisch ist zu

erwähnen, dass bei der FSstel2023 Datenbank keine wissenschaftlich zugängliche Quelle für die Beschreibung des ternären Fe-Cr-N angegeben ist.

Tabelle 2-V: Vergleich der verwendeten Referenzen von FactSage und ThermoCalc.

System	FactSage FSstel2020	ThermoCalc TCFE 13
Fe-N	Critical Evaluation and Optimization of the Fe-N, Mn-N and Fe-Mn-N Systems von You et al. [55]	A thermodynamik evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo:N System von K. Frisk[47]
Fe-Cr	Thermodynamic modeling of the Cu-Fe-Cr and Cu-Fe-Mn systems von S. Cui and In-Ho Jung [56]	Thermodynamic properties of the Cr-Fe system von Sundman A. [50]
Fe-Cr-N	Z. You, M. Paek, In-Ho Jung, unpublished results, 2018	nicht öffentlich aufgelistet

3 Methodenentwicklung und praktische Durchführung

Hauptziel dieser Arbeit ist es eine geeignete Methode zur Herstellung von stickstofflegierten Stählen an der kleinen (Lifumat 3,3 Met) und großen (PlatiCast 600) Hochfrequenz-Umschmelzanlagenlagen (HFU) des Herstellers Linn High Therm am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie zu entwickeln. Es sollen Stähle im niedriglegierten Bereich, aber auch hochlegierte Güten zum Beispiel mit Cr oder Mn sicher und reproduzierbar herstellbar sein. Um für die Zukunft das erarbeitete experimentelle Wissen nachhaltig zu nutzen, wurde zum Abschluss der Methodenentwicklung eine Arbeitsanweisung erstellt. Diese Anweisung basiert auf den Versuchen, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Zusätzlich fand eine Analyse mittels Funkenspektrometer und ON-LECO statt. Die LECO-Analysen dienen zur Verifizierung der Spektrometeranalysen und sollen zur Qualitätsfeststellung bzw. -sicherung dienen.

Das zweite Ziel dieser Arbeit stellt die thermische Analyse von stickstofflegierten Proben mittels DTA/DSC-Messungen dar, wo es während der Messung zu keiner Ent- bzw. Aufstickung kommen soll. D.h. der Stickstoffgehalt in der Probe soll konstant gehalten werden. Fernziel ist die Untersuchung von stickstofflegierten Stählen im Hochtemperaturbereich beim Aufschmelzen, um Phasenumwandlungstemperaturen in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt zu messen, um z.B. neue Phasendiagramme zu untersuchen.

3.1 Methodenentwicklung zur Probenherstellung

Die Hochfrequenz-Umschmelzanlagen am Lehrstuhl für ESM ermöglichen es, beliebige Stahllegierungen als Aufbauschmelzen herzustellen. Die Proben mit einem Gewicht von ~65g (kleine HFU) oder ~500g (große HFU) können anschließend für eine Vielzahl von Untersuchungen genutzt werden. Um für die nachfolgenden Schritte eine sauerstofffreie Probe ohne Legierungselementeabbrand und Schlackenbildung zu erzeugen, wird der Umschmelzprozess in einer geschlossenen Schmelzkammer unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Dabei entsteht kein signifikanter Überdruck in der Kammer, welche nicht gasdicht ist und über einen ca. 5 cm großen Auslass verfügt. Es wird lediglich die Umgebungsluft/Atmosphäre verdrängt. Zum Einstellen eines gezielten Argon-Stickstoff-Gasgemisches ist es notwendig, die beiden Gase mit dem entsprechenden Mischungsverhältnis vor dem Eintritt in die HFU zu mischen.

3.1.1 Thermodynamische Berechnung des einzustellenden Stickstoffgehalts

Basierend auf den Berechnungsgrundlagen aus **Kapitel 2.1** war der erste Schritt im Rahmen der Methodenentwicklung die Erstellung eines Berechnungstool (Excel) zur Bestimmung des nötigen N_2 -Partialdruckes und den daraus resultierenden Ar/ N_2 -Volumenströmen. Berechnet werden soll nach Eingabe der chemischen Zusammensetzung des Stahls der einzustellende Ar- und N_2 -Volumenstrom, um einen entsprechenden Stickstoffgehalt in der Probe zu erreichen. Mit diesen Daten kann anschließend an der HFU der nötige Stickstoffgehalt legiert werden.

Eine besondere Herausforderung stellt dabei einerseits die große Anzahl an publizierten Wechselwirkungsparametern $e_N^{X_i}$ (X_i ...Legierungselemente) dar und andererseits die Ungewissheit, ob in der Realität eine Abweichung vom idealen Sievert'schen Gesetz auftritt, wie in **Literaturkapitel 2.2** beschrieben. Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit ist dabei der Artikel „*Some Theoretical Aspects on Designing Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels*“ von G. Balachandran [57]. Dieser Artikel gibt einen breiten Überblick über verschiedene publizierte Berechnungsmethoden der Systeme Reineisen, Fe-Cr und Fe-Cr-Mn mit einer Vielzahl an Wechselwirkungsparametern. Neben der üblichen Sievert-Methode zeigt dieser Artikel auch alternative Berechnungsmethoden auf.

Aufgrund der Erkenntnisse der Literaturarbeit und der technischen Rahmenbedingungen, dass die große und kleine HFU nur unter Atmosphärendruck betrieben wird, wurde daher

ausschließlich das Sievert'sche Quadratwurzelgesetz verwendet, welches zur Wiederholung hier noch einmal angeführt ist.

$$[\%N] = \frac{K_N \cdot \sqrt{p_{N_2}}}{f_N} \quad (3-1)$$

$$\log(f_N) = \sum e_N^i \cdot i + \sum r_N^i \cdot i^2 \quad (3-2)$$

Die Wechselwirkungsparameter wurden ausschließlich aus der Veröffentlichung von Satir-Kolorz und H. Feichtinger verwendet und sind in **Tabelle 2-II** angeführt. Für die Gleichgewichtskonstante K ist bei 1600°C ein Wert von 0,044 angegeben [38]. Laut Balachandran et al. [57] ist jedoch die Gleichgewichtskonstante K und auch die Wechselwirkungsparameter e_N^{xi} von der Temperatur abhängig und nur für 1600 °C gültig. Da bei der HFU keine Temperaturmessung der Schmelze möglich ist, werden vereinfacht in dieser Arbeit ausschließlich der Parameter für 1600 °C verwendet. Diese getätigte Annahme und die unbekannte Schmelztemperatur in der HFU stellen jedoch ein Ungenauigkeitsrisiko für die Berechnungsergebnisse dar.

Tabelle 2-II: Wechselwirkungsparameter von Satir-Kolorz und H. Feichtinger [8].

Element	e_N^{Xi}	Element	e_N^{Xi}
Titan	-0,93	Nickel	0,011
Zirkonium	-0,63	Kupfer	0,006
Vanadium	-0,098	Arsen	0,01
Niob	-0,05	Zinn	0,008
Chrom	-0,048	Antimon	0,01
Tantal	-0,033	Aluminium	0,04
Mangan	-0,024	Silizium	0,043
Molybdän	-0,013	Phosphor	0,048
Wolfram	-0,002	Bor	0,083
Cobalt	0,01	Kohlenstoff	0,118
Stickstoff	0,13		
Element	r_N^{Xi}	Element	r_N^{Xi}
Chrom	0,00035	Molybdän	0,000079
Mangan	0,000032	Nickel	0,000035

3.1.2 Mischen der N₂/Ar- Atmosphäre

Um die gewünschte Atmosphäre für den Schmelzvorgang bereitzustellen, wurde eine Ar-5.0 und N₂-5.0 Gasflasche mit 200 bar und 50 L verwendet. Die Angabe 5.0 steht dabei für eine Reinheit von 99,999 % und hat somit lediglich 5ppm Verunreinigungen an Feuchtigkeit, Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff. [58] Der Durchfluss wird durch einen Druckregler mit Flow-Metern auf der Gasflasche vorreguliert. Zur genauen Dosierung von niedrigen Stickstoffgehalten wird ein Massendurchflussregler mit integriertem Display MV-302 des Herstellers Bronkhorst verwendet, der eine Regelung zwischen 0,02-2 L/min ermöglicht. [59] Für höhere Gehalte an Stickstoff steht ein manuelles Schwebekörper Flow-Meter der Firma VAF-Fluid-Technik mit einem Einstellbereich von 1-10 L/min zur Verfügung. [60] Die Argon-Feinregelung erfolgt mit einem manuellem Schwebekörper Flow-Meter der Firma VAF-Fluid-Technik mit einem Einstellbereich von 4-44 L/min. [61] Nach den Regelungseinheiten werden die Gase durch ein Y-Ventil miteinander vermischt und gelangen in die Schmelzkammer. Dieser Aufbau, dargestellt in **Abbildung 3-1** und **Abbildung 3-2** sowie die entsprechende Schmelztechnik wurden im Rahmen der Methodenentwicklung dieser Arbeit entwickelt. In dem folgenden Kapitel wird auf die einzelnen Versuche und wie daraus das finale Setup entstanden ist eingegangen.

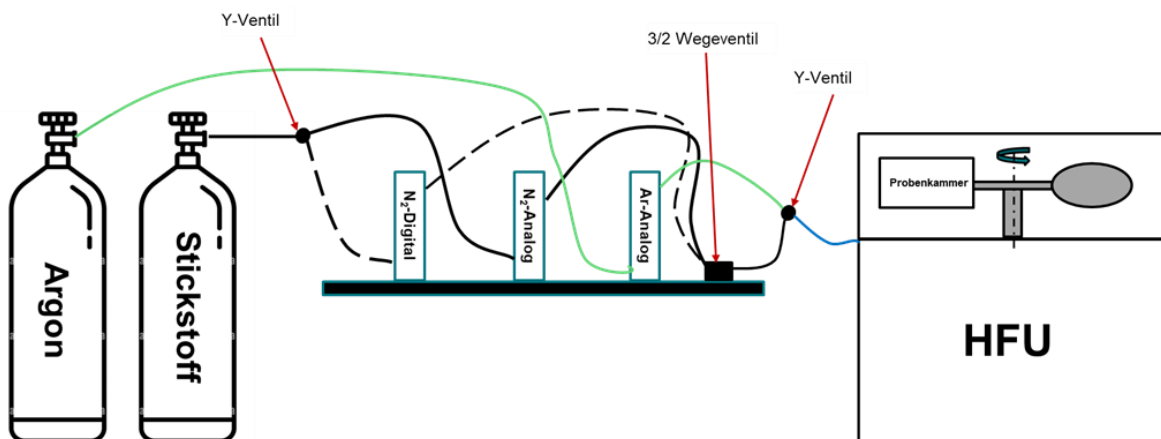


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau zum Herstellen von stickstofflegierten Proben.

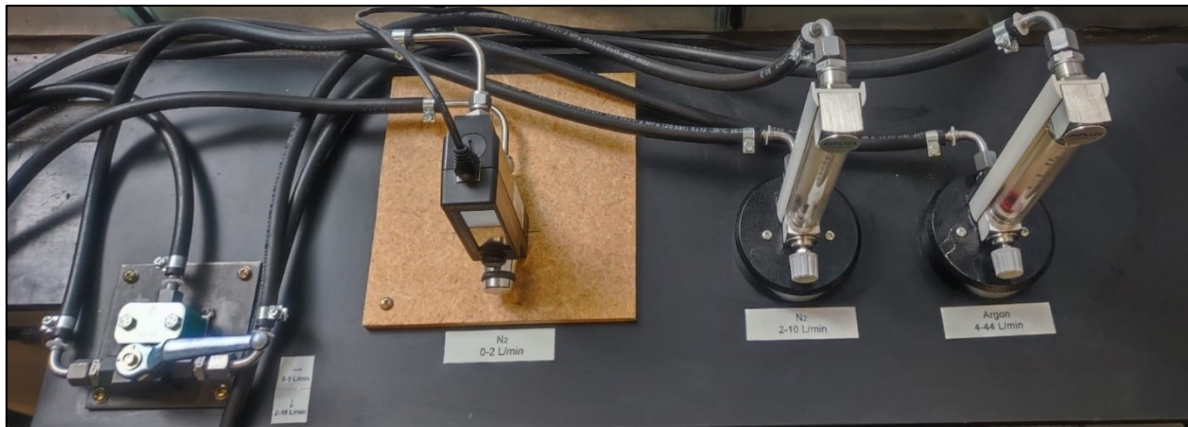


Abbildung 3-2: Realer Aufbau zum Herstellen von stickstofflegierten Proben.

3.1.3 Einstellen der N₂/Ar- Atmosphäre

Abhängig vom geforderten N-Gehalt der Schmelze muss der dafür passende N₂-Partialdruck der Atmosphäre eingestellt werden. Die erforderlichen Volumenstromereinstellungen sind entsprechend der **Gleichung (3-3)** zu berechnen:

$$p_i = x_i * p_{ges} \quad (3-3)$$

$$\%mol_i = \%Vol_i = \% \dot{V}ol_i \quad (3-4)$$

Dabei steht p_i für den Partialdruck des Gases, x_i für den Stoffmengenanteil des Gases und p_{ges} für den Gesamtdruck des Systems. Da das Volumen, welches von einem Mol eines Gases eingenommen wird, bei allen Gasen gleich ist, kann der Stoffmengenanteil den Volumenanteil gleichgestellt werden. Zusätzlich kann dies den Volumenstromanteil gleichgestellt werden. Mit der Bedingung, dass im Falle der HFU der Gesamtdruck gleich den Atmosphärendruck ist (1,013bar), ergibt sich für den Stickstoff- und Argon-Partialdruck:

$$p_N = \frac{\dot{V}_N}{\dot{V}_N + \dot{V}_{Ar}} * 1,013 \quad (3-5)$$

$$p_{Ar} = \frac{\dot{V}_{Ar}}{\dot{V}_N + \dot{V}_{Ar}} * 1,013 \quad (3-6)$$

Basierend auf diesen Berechnungen ist es möglich, den Stickstoff-Partialdruck in der Schmelzkammer durch die Anpassung der vorhandenen Durchflussmesser gezielt

einzustellen. Für die praktische Anwendung werden die Volumenströme zusammen mit dem Berechnungs-Tool, welches in Kapitel 4.1 näher beschrieben wird, iterativ kalkuliert. Zur Nachvollziehbarkeit ist in **Tabelle 3-I** ein Berechnungsbeispiel eines 10-%igen Cr-Stahls mit 200 ppm Stickstoff als Zielgehalt. Gesucht sind die dafür nötigen \dot{V}_{Ar} und \dot{V}_N . Als Gesamtdruck werden 1,013 mbar angenommen.

Tabelle 3-I: Berechnungsbeispiel Fe-10Cr-200 ppm N.

Fe – 10Cr – 200ppm N

Gegeben:

$$Temp. = 1600 \text{ } ^\circ\text{C} ; p_{ges} = 1,013 \text{ bar}$$

$$K = 0,044$$

$$e_N^{Cr} = -0,048; e_N^N = 0,13; r_N^{Cr} = 0,0035$$

$$\log(f_N) = Gew. \% Cr * e_N^{Cr} + Gew. \% N * e_N^N + (Gew. \% Cr)^2 * r_N^{Cr} \quad (3-7)$$

$$\log(f_N) = 10 * (-0,048) + 0,02 * 0,13 + 10^2 * 0,0035 \quad (3-8)$$

$$f_N = 0,36 \quad (3-9)$$

$$p_N = \left(\frac{\%N * f_N}{K} \right)^2 = 0,027 \text{ bar} \quad (3-10)$$

$$p_N = \frac{\dot{V}_N}{\dot{V}_N + \dot{V}_{Ar}} * 1,013 \quad p_{Ar} = 1 - p_N = \frac{\dot{V}_{Ar}}{\dot{V}_N + \dot{V}_{Ar}} * 1,013 \quad (3-11)$$

Iteration ergibt: $\dot{V}_N = 0,4 \text{ L/min}$ $\dot{V}_{Ar} = 14,6 \text{ L/min}$

3.1.4 Etappen der Methodenentwicklung zur Herstellung stickstofflegierter Proben an der HFU

Die unterschiedlichen Methoden um Stickstoff in den Stahl zu legieren sind in **Literaturkapitel 2.2** beschrieben. An der HFU besteht, neben der Möglichkeit der oberflächlichen Aufnahme durch eine entsprechende Gasphase, auch die Zugabe von nitrierten Legierungselementen wie aufgesticktes Cr. Jedoch hat diese Variante den wesentlichen Nachteil, dass die Auswahl an herstellbaren Legierungselementen auf einige wenige N-Träger beschränkt ist. Aufgrund dieser Einschränkung wurde versucht eine Methode zur Aufstickung rein über die Ar/N₂-Atmosphäre zu entwickeln. Dazu erfolgten ausgewählte Modellversuche in mehreren Etappen, welche in **Tabelle 3-II** chronologisch dargestellt sind.

Die fortgesetzte Probenherstellung nach erfolgreicher Methodenentwicklung ist in **Tabelle 3-III** dargestellt. Die Ergebnisse werden in **Kapitel 4.1** beschrieben.

Tabelle 3-II: Etappen der Methodenentwicklung zur Herstellung stickstofflegierter Proben an der HFU.

Etappe	Versuchsziel	Regelung	Volumenstrom
1	Erreichen der maximalen Aufstickung von Fe-10%Cr unter reiner N ₂ -Atmosphäre mit Haltezeiten der Schmelze von 2 und 4 Minuten	Flaschen-Druckminderer mit integrierten Flow-Metern	6 L/min und 20 L/min
2	Erzeugen einer N ₂ /Ar-Atmosphäre zum Erstellen von Fe-Cr-500ppm N und Reineisen mit 280 ppm N	Flaschen-Druckminderer mit integrierten Flow-Metern für Ar und Stickstoff einstellbarer Bereich Ar: 3-30 L/min einstellbarer Bereich N ₂ : 6-50 L/min	17 L/min und 32 L/min
3	Wiederaufschmelzen aufgestickter Proben unter reiner Ar-Atmosphäre um den N-Abbau beim Wiederaufschmelzen zu untersuchen	Flaschen-Druckminderer mit integriertem Flow-Meter	15 L/min (= definierter Standardwert für kleine HFU)
4	Herstellen von Fe-C-Nb-N Proben mit N-Gehalten von 60, 80 und 120 ppm Stickstoff	Ar: Flaschen-Druckminderer mit integriertem Flow-Meter N: digitales Flow-Meter mit dem Einstellbereich von 0-2 L/min	15 L/min
5.	Herstellen von: -Fe-10%Cr Proben im Bereich von 0,01-0,1 Gew-% Stickstoff -Fe-20%Cr Proben mit 0,06 bzw. 0,09 Gew-% Stickstoff	finaler Aufbau: -N ₂ : Wegeventil zum Umschalten zwischen digitalen Flow-Meter (0-2 L/min) und Schwebekörper Flow-Meter (1-10 L/min) -Ar: Schwebekörper Flow-Meter zur Feinregelung im Bereich von 4-44 L/min	15 L/min

Tabelle 3-III: Versuche nach erfolgreicher Methodenentwicklung.

6.	Herstellen von Fe-C-Nb-N Proben mit N-Gehalten zwischen 60-120 ppm.	finaler Aufbau	15 L/min
7.	Herstellen eine komplexen Legierung X50CrMnNiNbN21-9	finaler Aufbau	15 L/min
8.	Herstellen von Fe-10% bzw. 20% Mn – N Proben	finaler Aufbau	15 L/min
8.	Upscaling auf große HFU mit einer Fe-C-Nb-N Legierung	finaler Aufbau	25 L/min (=definierter Standardwert für große HFU)

Etappe 1: Die grundlegendste Fragestellung zu Beginn war, ob und wie schnell die Stickstoffaufnahme über die Schmelzbadoberfläche in der HFU überhaupt möglich ist und wenn ja, wie stimmt diese mit den thermodynamischen Berechnungen überein? Um dies zu klären, wurde im ersten Versuchsprogramm 5 verschiedene Fe-10 %Cr Proben unter Stickstoffatmosphäre an der kleinen HFU geschmolzen und die maximale Stickstoffaufnahme untersucht. Dabei wurde auf folgende Punkte eingegangen:

- Max. N-Aufnahme 100 % N₂-Atmosphäre
- Übereinstimmung mit den thermodynamischen Berechnungen
- Zeiteinfluss
- Volumenstromeinfluss
- Reproduzierbarkeit

In **Tabelle 3-IV** sind die hergestellten Proben mit den durchgeführten Maßnahmen zusammengestellt, wobei die Probeanalyse jeweils am ESM-Funkenspektrometer durchgeführt wurde. Um nun die zeitliche Abhängigkeit der Stickstoffaufnahme zu bestimmen, wurde bei Probe 1-3 die Aufstickungszeit variiert. Bei Probe 1 erfolgte die Probennahme(=Schleuderguss) sofort nachdem das Schmelzbad flüssig war. Probe 2 und 3 wurden 2 bzw. 4 Minuten nach dem Aufschmelzen auf Temperatur gehalten. Zusätzlich erfolgte eine erzwungene Badbewegung durch mehrmaliges händisches Verstellen der Stärke des Induktionsfeldes. Die Probenanalyse wurde am ESM-Funkenspektrometer durchgeführt und die Ergebnisse sind in **Tabelle 3-IV** zusammengestellt.

Bei Probe 1 wurde ein N-Gehalt von 683 ppm gemessen. Probe 2 hatte 1220 ppm und Probe 3 1270 ppm. Laut thermodynamischer Berechnung beträgt die maximale N-Löslichkeit für diese Legierung 1183 ppm. Daraus schließt sich eine minimal nötige Aufstickungszeit von 2 Minuten um den max. Stickstoffgehalt, welcher auch mit den Berechnungen übereinstimmt, zu erzielen.

Tabelle 3-IV: Hergestellte Proben zur maximalen Aufstickung – Etappe 1

Nr.	Notation	Chrom	Chrom	Stickstoff	Stickstoff	\dot{V}_{ges} L/min
		Gew.-%	Gew.-%	ppm	ppm	
		Ziel	Analyse	Ziel	Analyse	
1	Fe-10Cr-N – 0m_hold (A)		10,32		683	6
2	Fe-10Cr-N – 2m_hold (A)		10,23		1220	
3	Fe-10Cr-N – 4m_hold (A)	10,0	10,32	1183	1270	
4	Fe-10Cr-N – 2m_hold (B)		10,18		1230	
5	Fe-10Cr-N – 2m_hold (C)		10,12		1310	

Mit Probe 4 wurde zusätzlich die Reproduzierbarkeit beurteilt. Nach 2-minütiger Aufstickung stellte sich ein N-Gehalt von 1230 ppm ein, welcher identisch mit den ersten Ergebnissen ist. Damit zeigte sich, dass die Versuche auch wiederholbar sind.

Um in der Probenkammer keinen Überdruck zu erzeugen, darf der Volumenstrom des Gases nicht zu hoch sein, dennoch muss ständig genug Gas durchfließen, um ein Überangebot an reaktionsfähigen Stickstoff zur Verfügung zu stellen. Für Probe 1-4 betrug der N-Durchfluss 6 L/min. Bei Probe 5 wurden 20 L/min am Flow-Meter der Gasflasche eingestellt und für 2 Minuten aufgestickt, wobei sich bei diesem Volumenstrom ein gewisser, aufgrund fehlender Messtechnik unbekannter, Überdruck ergibt. Die Analyse zeigte dabei 1310 ppm N und damit etwa 80 ppm mehr Stickstoff als bei einem Durchfluss von 6 L/min. Die erhöhte Stickstoffkonzentration ist auf den wohl vorhandenen Druckeinfluss zurückzuführen.

Bei der weiteren Bearbeitung der Proben zeigte sich die Auswirkung, wenn die Löslichkeitsgrenze in der Schmelze erreicht wird und die Probe dann erstarrt. Die in **Abbildung 3-3** dargestellte zerschnittene Probe weist deutlich Poren bzw. Nadelstichporosität (im engl. „Pinholes“) auf, die sich vom Zentrum der Probenscheibe entgegengesetzt der Schleudergussrichtung ausbilden.

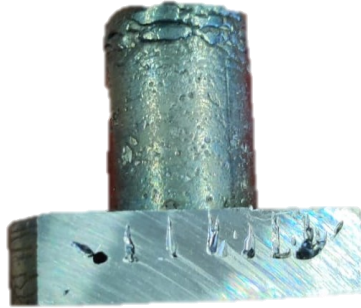


Abbildung 3-3: Probenquerschnitt mit klar sichtbaren Pinholes (Fe-10Cr-N-2m_hold (C)).

Etappe 2: Nachdem sichergestellt wurde, dass ein Aufsticken über die Gasphase in der HFU möglich ist, erfolgte in diesem Schritt die Herstellung von gezielten Fe-10 %Cr-N und Fe-N Legierungen durch Partialdruckeinstellung. Die Proben inkl. Analysen sind in **Tabelle 3-V** zusammengestellt. Bei beiden Legierungen konnte wie berechnet ein unterschiedlicher Stickstoffgehalt eingestellt werden, wenn auch vorerst nur mit größeren Abweichungen. Bei diesen Versuchen standen noch keine fein einstellbaren Flow-Meter zur Verfügung, sondern nur der Flaschen-Druckminderer mit dem integrierten Flow-Meter für die grobe Voreinstellung. Um die entsprechenden Ar/N-Mischungsverhältnisse einzustellen, war ein Gesamtvolumenstrom von 32 L/min nötig. Dadurch kam es bei der kleinen HFU in der Schleuderkammer anscheinend zu einem Überdruck, da bei der Legierung Fe-10Cr-0,05N_4m_hold (A) ein um fast 100ppm (+18%) zu hoher Stickstoffgehalt erreicht wurde, als berechnet.

Das Einstellen von unterschiedlichen Partialdrücken und somit eines bestimmten N-Gehalts konnte somit in Etappe 2 grundsätzlich bestätigt werden. Die Probenherstellung funktionierte sowohl bei Reineisen mit niedriger N-Löslichkeit als auch bei Fe-Cr Legierungen mit einer hohen N-Löslichkeit.

Tabelle 3-V: Hergestellte Proben - Etappe 2.

Nr.	Notation	Chrom	Chrom	Stickstoff	Stickstoff	\dot{V}_{ges} L/min
		Gew.-%	Gew.-%	ppm	ppm	
		Ziel	Analyse	Ziel	Analyse	
6	Fe-10Cr-0,05N – 2m_hold (A)	10,0	10,32	539	509	32
7	Fe-10Cr-0,05N – 4m_hold (A)		10,18		635	
8	Fe-280ppm-N-2m_hold (A)	0,0	0,01	280	250	
9	Fe-280ppm-N-2m_hold (A)		0,01		304	

Etappe 3: Beim regulären HFU-Schmelzen erfolgt das Aufschmelzen (z.B. eines existierenden Stahles beim nachträglichen Legieren) unter 100 % Argon-Schutzgasatmosphäre. Ebenfalls findet im Rahmen der thermischen Analyse bei DTA/DSC-Messungen das Aufschmelzen unter reiner Argon-Schutzgasatmosphäre statt. Wie viel Stickstoff durch ein Aufschmelzen unter Ar-Atmosphäre an der HFU verloren geht und ob dieser Verlust relativ oder absolut gesehen immer derselbe ist, wurde untersucht. Für diesen Versuch wurde die Probe 9 aus dem Versuch der Etappe 2 verwendet, welche mit 280 ppm N vor dem Umschmelzen erneut analysiert wurde. Das Schleudern der Probe erfolgte sofort nach vollständigem Aufschmelzen in der kleinen HFU unter 100 % Argon-Schutzgasatmosphäre. Aus **Abbildung 3-4** zeigt sich, dass nach dem ersten Wiederaufschmelzen nur noch 56 ppm Stickstoff in der Probe vorhanden sind und damit schon nahezu der gesamte Stickstoff aus der Probe ausgetreten ist. Durch ein weiteres Wiederaufschmelzen derselben Probe wurde ein noch etwas tieferes Ergebnis von 45 ppm Stickstoff erreicht.

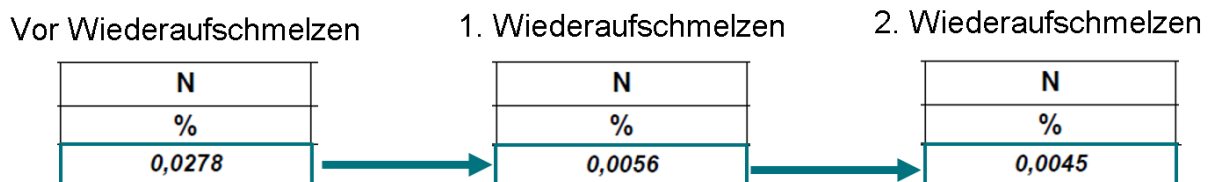


Abbildung 3-4: Wiederaufschmelzen einer aufgestickten Probe unter Ar-Atmosphäre.

Auf Basis dieser Versuche kann davon ausgegangen werden, dass stickstofflegierte Stähle beim Aufschmelzen/Umschmelzen unter Argon-Atmosphären den größten Anteil an Stickstoffgehalt abgeben. Dieser Stickstoffabbau erfolgt unter Argon-Atmosphäre sehr schnell und somit ist es auch nicht möglich, Stickstoff durch die Zugabe von nitrierten

Legierungselementen, bzw. der Verwendung von stickstofflegierten „N-Vorschmelzen“ gezielt zu legieren.

Etappe 4: Während des Erstellens des Versuchsplanes für Etappe 2 stellte sich heraus, dass die einstellbaren Volumenströme an den einfachen Flow-Metern auf den Druckregler der Gasflaschen zu einer Limitierung des einstellbaren N-Gehalts zu tieferen Gehalten führen. Hauptgrund dabei war das Stickstoff Flow-Meter, dessen einstellbarer Bereich von 6-50 L/min reicht. Somit ist es nicht möglich niedrige Stickstoff-Volumenströme und niedrige Partialdrücke einzustellen.

Um dennoch niedrige Partialdrücke genau einstellen zu können, wurde zwischen Gasflasche und dem Y-Ventil ein digitales Flow-Meter (*MV-302 MASS FLOW REGULATOR*) des Herstellers Bronkhorst verwendet. Dadurch ist eine Regelung zwischen 0,02-2 L/min möglich. [59] Durch diese Feineinstellung gibt es für niedrige N-Gehalte anlagentechnisch gesehen nahezu keine Limitierung. Zu überprüfen in Etappe 4 gilt es, ob sich niedrigste N-Gehalte ebenfalls genau und reproduzierbar einstellen lassen. Zur Beantwortung dieser Fragestellung sind 3 Fe-Nb-N Legierungen hergestellt worden. Wie aus **Tabelle 3-VI** ersichtlich, enthielten alle 3 Proben 0,15 Gew.-% C und 800 ppm Nb. Die zu erzielende Stickstoffgehalte waren 60-80-120 ppm. Diese Stickstoffwerte konnten mit einer maximalen Abweichung von ± 8 ppm erreicht werden.

Tabelle 3-VI: Hergestellte Proben - Etappe 4.

Nr.	Notation	C	C	Nb	Nb	N	N	\dot{V}_{ges}
		Gew.-% Ziel	Gew.-% Analyse	ppm Ziel	ppm Analyse	ppm Ziel	ppm Analyse	L/min
10	Fe-0,15C-0,08Nb- 60ppm N(A)		0,13		830	60	62	
11	Fe-0,15C-0,08Nb- 80ppm N(A)	0,15	0,13	0,08	810	80	75	15
12	Fe-0,15C-0,08Nb- 120ppm N(A)		0,12		850	120	112	

Etappe 5: Die Ar-N₂-Mischungsversuche funktionieren sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Stickstoffgehalten sehr gut. Jedoch begrenzt das verwendete digitale Flow-Meter (Einstellbereich zwischen 0,02-2 L/min) den einzustellenden Mischungsbereich. Um diesen Ar-N-Mischungsbereich für hohe N-Gehalte zu erweitern, wurde ein 3/2 Wegeventil eingebaut um zwischen den digitalen Flow-Meter mit einem einstellbaren Bereich von 0,02-2 L/min und den Schwebekörper Flow-Meter mit einstellbarem Bereich von 1-10 L/min zu wechseln. In dieser Etappe wurde somit der finale Aufbau wie er am Anfang dieses Kapitels in **Abbildung 3-1** und **Abbildung 3-2** dargestellt ist, zum ersten Mal getestet. Die hergestellten Legierungen sind in **Tabelle 3-VII** zusammengestellt. Diese beinhalten sieben Proben einer Stickstoffvariation von 0-1000 ppm einer Fe-10 Gew.-% Cr-Legierung und zusätzlich wurden 2 Proben mit 600 bzw. 900 ppm von einer Fe - 20 Gew.-% Cr Legierung hergestellt. Diese Etappe schließt somit die Methodenentwicklung ab. Alle weiteren Versuche dienen der Erprobung andere Systeme und deren Ergebnisse werden in **Kapitel 4.1** behandelt.

Tabelle 3-VII: Hergestellte Proben - Etappe 5.

Nr.	Notation	Chrom	Chrom	Stickstoff	Stickstoff	\dot{V}_{ges} L/min
		Gew.-%	Gew.-%	ppm	ppm	
		Ziel	Analyse	Ziel	Analyse	
13	Fe-10Cr (A)		10,43	0	61	
14	Fe-10Cr-0,01N (A)		10,01	100	91	
15	Fe-10Cr-0,02N (A)		10,00	200	199	
16	Fe-10Cr-0,03N (A)	10,0	10,09	300	307	
17	Fe-10Cr-0,05N (A)		10,08	500	477	15
18	Fe-10Cr-0,075N (A)		10,02	750	780	
19	Fe-10Cr-0,10N (A)		9,99	1000	983	
20	Fe-20Cr-0,06N (A)		20,33	600	375	
21	Fe-20Cr-0,09N (A)	20	20,41	900	659	

3.2 Chemische Analyse der Proben

Alle großen und kleinen HFU-Proben wurden am Funkenspektrometer *SPECTRO* (Typ *SPECTROMAXx*) am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie gemessen. Verwendet wurde dazu das Messprogramm Fe-30 (Cr-Cr/Ni -Stahl) für die Fe-Cr-N Legierungen mit den Referenzproben aus **Tabelle 3-VIII**. Für das Fe-C-Nb-N System wurde das Fe-10 Messprogramm (niedrig legierter Stahl) verwendet. Die Referenzprobe daraus ist in **Tabelle 3-IX** angeführt. Das Funkenspektrometer wurde zuvor mittels herstellereigener iCal-Probe des Typs *Spectro RH 18/53, 54200178, N63* kalibriert.

Tabelle 3-VIII: Referenzprobe für die Fe-Cr-N Proben.

Ref.	C	Si	Mn	Al	Cu	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Ti	N
	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %
M330 +N	0,31	0,27	0,31	0,017	0,05	12,96	0,09	<0,02	-			0,12
P555- 5	0,0 51	0,17	19,65	<0,005	0,09	18,53	0,86	0,15	-			0,64
SUS 4306	0,03	0,33	1,07	0,003	0,49	17,98	9,95	0,19	0,1	0,02	<0,01	-

Tabelle 3-IX: Referenzprobe der Fe-C-Nb-N Proben.

Ref.	C	Si	Mn	Al	Cu	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Ti	N
	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- %
VA-1	0,134	0,221	0,466	0,0016	0,035	0,692	3,425	0,51	0,003	0,0027	0,0014	0,0088

Weiters wurden die Rücklaufproben von den DSC-Messungen, nach dem Aufschmelzen in der DSC mittels O/N-LECO bei voestalpine Stahl Linz bei der „Prozessanalytik Metallurgie“ analysiert.

3.3 Thermische Analyse von stickstofflegierten Stählen

Nach erfolgreicher Probenherstellung wurde das Verhalten von Stickstoff während der thermischen Analyse (DTA/DSC) untersucht. Dabei wurde im Detail nur das Fe-10%Cr-N System untersucht. Die erste grundlegende Fragestellung war, welcher Gehalt an Stickstoff während des Aufheizens unter Argon-Atmosphäre in der DTA/DSC aus der Probe diffundiert und bei welcher Temperatur. Nach Beantwortung dieser Fragestellung sollte eine Partialdruckmischung, nach demselben Prinzip wie bei der HFU, den Stickstoffgehalt in der zu messenden Probe konstant halten. Folgende Geräte wurden am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie im Rahmen dieser Arbeit verwendet:

1. Netzsch STA449 F3 (Simultane Thermische Analyse) mit DTA-TG-Sensor
2. Netzsch DSC404 F1 (Dynamische Differenzkalorimetrie) mit DSC-Sensor
3. Netzsch QMS403C Aëolos (Quadrupol-Massenspektrometer)
4. Nabertherm RD30/200/13 Getterofen
5. ZIROX SGM5T Sauerstoffmessgerät

3.3.1 Versuche mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry – DSC) ist eine der wichtigsten Methoden der thermischen Analyse. Mit der DSC-Methode lassen sich durch eine kalibrierbare Wärmebrücke die Wärmeströme zwischen Probe und Referenz ermitteln und somit Umwandlungstemperaturen und -enthalpien, sowie die Änderung der spezifischen Wärmekapazität $C_p(T)$ bestimmen. [62]

Funktionsprinzip und Durchführung:

Abbildung 3-5: Aufgrund der Masse und der spezifischen Wärmekapazität $C_p(T)$ der Probe erwärmt sich beim Aufheizen einer DSC-Messzelle die Referenzseite (meist leerer Tiegel) in der Regel schneller als die Proben Seite. D.h. die Referenztemperatur (T_R , grün) steigt etwas schneller an als die Proben temperatur (T_P , rot). Beide Kurven verhalten sich beim Aufheizen mit einer konstanten Heizgeschwindigkeit parallel zueinander - bis eine Probenreaktion eintritt. Im vorliegenden Fall beginnt die Probe bei t_1 zu schmelzen. Während des Schmelzvorgangs ändert sich die Temperatur in der Probe nicht; die Temperatur der Referenzseite bleibt davon jedoch unbeeinflusst und steigt weiterhin linear an. Nach Beendigung des Schmelzens nimmt

auch die Proben temperatur wieder zu und weist ab dem Zeitpunkt t_2 erneut eine lineare Steigung auf. Das Differenz-Signal (ΔT) der beiden Temperaturkurven ist in der unteren Bildhälfte dargestellt. Im mittleren Bereich der Kurve entsteht durch die Differenzbildung ein Peak (blau), der den endothermen Schmelzvorgang repräsentiert. Je nachdem, ob bei der Differenzbildung die Referenztemperatur von der Proben temperatur subtrahiert wurde oder umgekehrt, zeigt der entstandene Peak in der Graphik nach oben oder nach unten. Die Fläche des Peaks steht nach einer entsprechenden Kalibrierung (Enthalpiemethode) mit dem Wärmeinhalt der Umwandlung (Enthalpie in J/g) in Zusammenhang. [63]

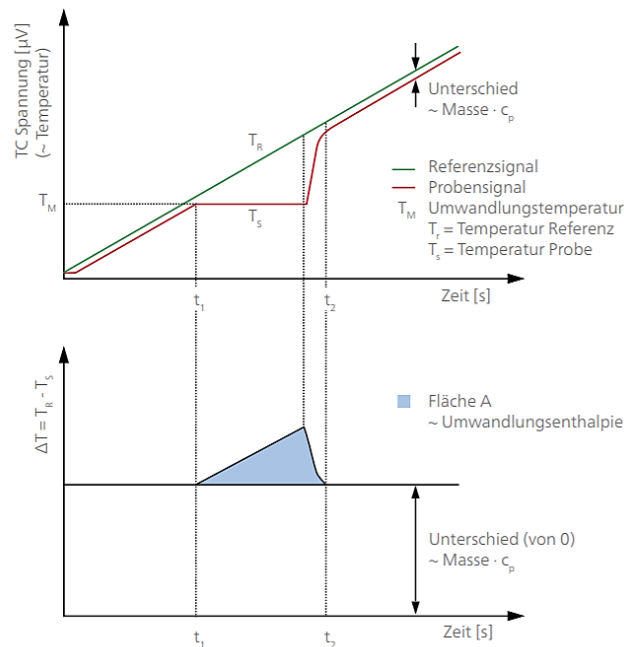


Abbildung 3-5: Signalerzeugung einer Wärmestrom-DSC [64].

Die DSC-Messungen wurden entsprechend der am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie entwickelten und praktizierten Methodik durchgeführt. Eine Beschreibung zur Durchführung von DSC-Messungen ist dokumentiert unter:

https://wiki.metallurgy.at/wiki/DynamischeDifferenzkalorimetrie_DSC404_F1

Abbildung 3-6 zeigt den verwendeten DSC-Proben­träger, inkl. zwei Al_2O_3 Probenschalen mit Deckel und einem Zr-Getterring unterhalb des Sensors.

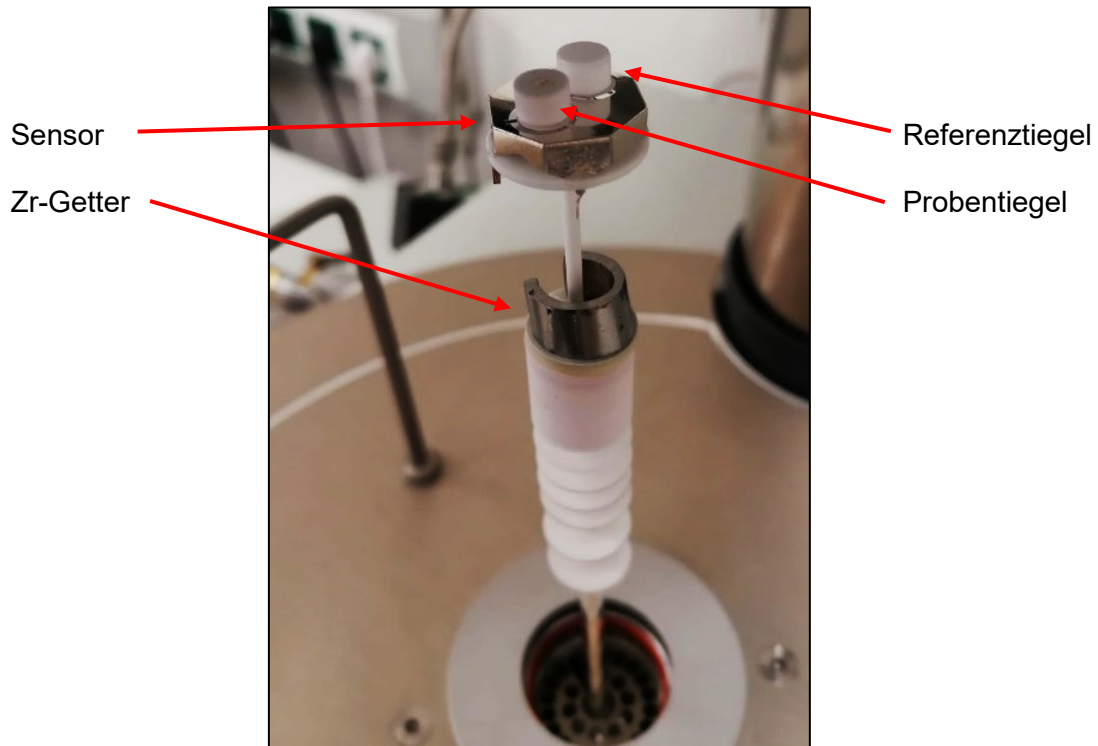


Abbildung 3-6: DSC-Messkopf.

Versuche:

Ziel der DSC-Messungen war es die Phasenumwandlungen ($T_{\text{Gamma-Delta}}$, T_{Solid} , $T_{\text{Perit.}}$, T_{Liquid}) von stickstofflegierten Stählen zu bestimmen. Jedoch ist dies nur möglich, wenn sichergestellt werden kann, dass die Proben während der Messung beim Aufheizen weder oxidieren, noch den Stickstoffgehalt abbauen, wie dies bei der HFU-Methodenentwicklung in **Kapitel 4.2.2**, in Etappe 3 aufgetreten ist.

Versuche im Rahmen der Methodenentwicklung fanden mit der Probe Fe-10Cr-N-2m_hold (B) und (C) statt. Dazu wurde einerseits die Spülgasmenge zwischen 10 ml/min und 240ml/min variiert. Zusätzlich wurden Proben mit oder ohne Deckel gemessen. Die Erkenntnisse aus diesen Versuchen sind in **Kapitel 4.2.1** angeführt. Da es jedoch mit der verwendeten DSC-Methode keine Möglichkeit gibt, den Stickstoffabbau/-verlust zu charakterisieren, sind reine DSC-Messungen von stickstofflegierten Stählen zum derzeitigen Stand entsprechen kritisch zu bewerten.

3.3.2 Versuche mittels Simultane Thermische Analyse mit DTA-TG-Sensor und Quadrupol-Massenspektrometer

Die Simultane Thermische Analyse (DTA-TG) gemeinsam mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (DTA-QMS) bietet den großen Vorteil der gekoppelten Messung von DTA-TG und des Abgasstromes mittels Emissionsgasanalyse (QMS).

Da der Stickstoffgehalt in den Proben im ppm-Bereich liegt, ist eine quantitative Aussage durch einen Masseunterschied der DTA/DSC-Probe vor und nach der Messung, basierend auf einer Gewichtsmessung (TG) nicht möglich. Daher kommt der Abgasanalyse mittels QMS in diesem Fall einer besonderen Bedeutung zu. Das bedeutet im Falle von Stickstoff, dass bereits wenige ppm die aus der Probe ausdampfen, detektiert werden können. Somit kann einerseits bestimmt werden, bei welcher Temperatur die Probe eine bestimmte Menge an Stickstoff verliert. Andererseits kann bei Partialdruckmischungen überprüft werden, ob die Probe den Stickstoffgehalt konstant hält.

Funktionsprinzip und Durchführung

Die DTA funktioniert vom Prinzip gleich wie die DSC. Nur wird hier nicht die Differenz des Wärmestroms gemessen, sondern direkt der Temperaturunterschied zwischen Probe und Referenz. [62] In Fall von Stickstoff verliert die Probe beim Aufheizen Stickstoff an die Ofenatmosphäre. Um diesen Verlust an Stickstoff zu messen, ist eine Kopplung des SiC-Ofens mit den Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) nötig. Bei diesem Aufbau handelt sich also um eine gekoppelte thermische Analyse mit Emissionsgasanalyse.

Das QMS analysiert chemische Verbindungen basierend auf ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z). Das Massenspektrometer besteht aus einem Quadrupol, der aus vier parallelen Stäben besteht, die in einer speziellen Anordnung angeordnet sind. Ein elektrisches Feld wird angelegt, um ein oszillierendes elektrisches Potential zwischen den Stäben zu erzeugen.

Am Ofenausgang des SiC-Ofens wird über eine Kopplung ein Teilgasstrom zur Analyse entnommen, wobei dieser Teilgasstrom mittels einer dünnen und beheizten Kapillare in das Massenspektrometer transportiert wird, wo der Gasstrom ionisiert und durch eine Kombination aus elektrischen und magnetischen Feldern beschleunigt und fokussiert wird. Die Ionen durchlaufen den Quadrupol und werden durch das oszillierende elektrische Potential selektiv gefangen oder durchgelassen, je nach ihrem m/z -Verhältnis. Die Ionen, die das Quadrupol

passieren, werden auf einen Detektor gerichtet und registriert, wodurch ein Massenspektrum erzeugt wird [65]. Das verwendete Versuchssetup ist in **Abbildung 3-7** dargestellt.



Abbildung 3-7: STA449 F3 Jupiter gekoppelt mit dem QMS 403 C Aeolos.

Die Stahlproben wurden jeweils in einer Al_2O_3 -Probenschale eingesetzt, wobei diese auf Auflageplatten am DTA-TG-Sensor positioniert wurden (micro-DTA Setup). Je nach Versuchsfragestellung wurde ein Al_2O_3 Deckel mit Zr-Gewicht auf die Probenschale draufgegeben oder es befand sich kein Deckel über der Probe, wie in **Abbildung 3-8** dargestellt. Um den Restsauerstoffgehalt in der Argon-Ofenatmosphäre zu reduzieren wurde ein Zr-Getter unterhalb des DTA-Sensors eingesetzt, der sich auf der gleichen Temperatur wie die Probe befindet. Dieser Zr-Getter reagiert aber nicht nur mit dem Restsauerstoffgehalt sondern auch mit Stickstoff. Da sich der Zirkon-Getter unterhalb des Probenträgers und der Stahlprobe befindet, ist diese Messanordnung zum Bestimmen des emittierten Stickstoffs aus der Stahlprobe zulässig. Jedoch erlaubt ein aktiver Zirkon-Getter in der Anlage nicht die Verwendung von einer stickstoffhaltigen Atmosphäre (z.B. eingestellte Ar/N_2 -Mischung), da Zirkon auch eine hohe Affinität zu Stickstoff hat.

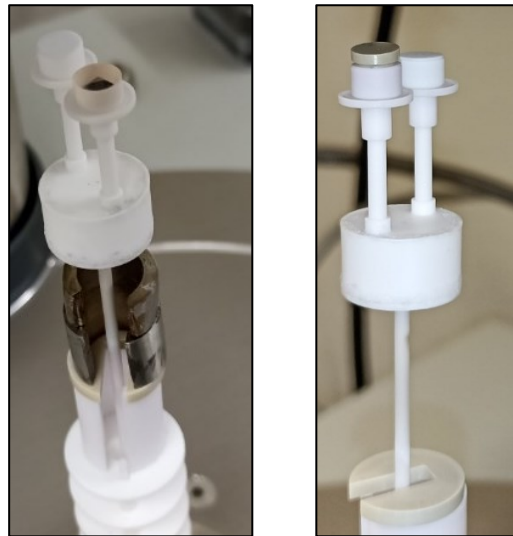


Abbildung 3-8: DTA-Probe ohne Deckel und Zr-Getter (li.)
DTA-Probe mit Deckel und Zr-Gewicht ohne Getter (re.).

Das finale Versuchsprogramm und dessen Ergebnisse sind in **Kapitel 4.2.4** angeführt.

3.4 DSC-Versuchsaufbau zur Messung stickstoffhaltiger Proben

Auf Basis von mehreren Vorversuchen wurde ein DSC-Versuchsaufbau zur Einstellung von möglichst hochreinen Ar/N₂-Mischungen, wie in **Abbildung 3-9** dargestellt, entwickelt. Die größte Schwierigkeit besteht darin, das Gesamtsystem so dicht wie möglich zu bekommen, um keinen Lecksauerstoff aus der Atmosphäre zu ziehen, aber auch um hochreinen Stickstoff und Argon zur Verfügung zu stellen, ohne Restsauerstoff. Jeglicher Sauerstoffinput führt zu einer oberflächlichen Oxidation, welche die Probenqualität negativ beeinflusst und die Messergebnisse verfälscht. Um diese Dichtheit gewährleisten zu können, wurde darauf geachtet, das Gesamtsystem so kompakt wie möglich zu halten.

Die DSC-Anlage verfügt intern über 3 Massenflusscontroller (MFC's), die individuell mit der Messsoftware angesteuert werden können. Somit können direkt in der Anlage beliebige Ar/N₂-Mischungen erstellt werden. Da von der zentralen Stickstoffgasversorgung, aufgrund der hohen Restsauerstoffgehalte, kein ausreichend hochqualitativer Stickstoff bereitgestellt werden konnte, wurde eine kleine 20L Flasche mit Stickstoff 5.0 (O₂ <3 ppm und H₂O <5 ppm) direkt bei der DSC-Anlage bereitgestellt. Die kleine Stickstoffflasche inkl. entsprechendem Druckregler wurde mit einer 1m langen Edelstahl-Flexleitung direkt mit dem Gaseingang der

DSC verbunden, ohne weiterer Armaturen oder Zwischenstücke. Der zweite Flow-Meter Eingang der DSC wird wie bisher von der zentralen Argongasversorgung beliefert. Da bei DSC-Messungen mit Ar/N₂-Gasmischungen kein Zr-Getter im DSC-Ofen unterhalb des DSC-Sensors mehr verwendet werden kann, da dieser sonst mit dem Stickstoff reagieren würde, wird statt dem internen Zr-Getter ein externer Getterofen ausschließlich für das Argongas bereitgestellt. D.h. das Argon wird von der zentralen Gasversorgung über einen Getterofen (Nabertherm RD30/200/13) mit einem gasdichtem, hitzebeständigen Edelstahlrohr (Hersteller Firma Linde Gase) geleitet und erst dann in den Gaseingang der DSC. Der Getterofen ist gefüllt mit Titan-Stücken, siehe **Abbildung 3-10** und hat eine Betriebstemperatur vom 740°C. Die Kontrolle des Restsauerstoffgehaltes erfolgt mit dem Sauerstoffmessgerät der ZIROX SGM5T welches am Gasausgang der DSC-angeschlossen ist und über ein T-Stück einen Teilgasstrom für die Gasanalyse entnimmt. Im Gegensatz zum Quadrupol-Massenspektrometer (Netzsch QMS403C Aëolos) kann mit dem ZIROX SGM5T nur der Sauerstoffgehalt bestimmt werden, aber sonst keine anderen Gaskomponenten.



Abbildung 3-9: Versuchsaufbau zur Messung stickstoffhaltiger Proben an der DSC.

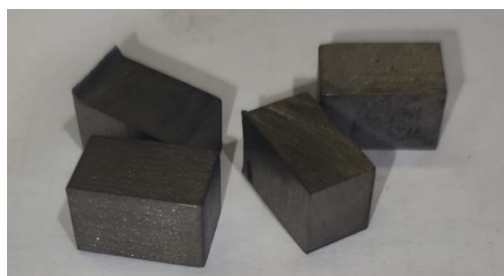


Abbildung 3-10: Ti-Würfel mit denen der Getterofen befüllt ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 HFU-Methodenentwicklung

Die Fertigung von stickstoffhaltigen Laborproben ist ein zentraler Schwerpunkt dieser Arbeit und stellt den essenziellen ersten Schritt dar, um nachfolgende Analysetechniken für stickstoffhaltige Stähle überhaupt durchführen zu können. Im anschließenden Abschnitt werden die entwickelten Rechentools und die erstellten Legierungssysteme näher erläutert.

Die Methode zur Herstellung der Proben und der Entwicklungsarbeit im Rahmen der Methodenentwicklung wurden bereits ausführlich in **Kapitel 3.1** beschrieben. Das folgende Kapitel konzentriert sich auf die Beurteilung der Herstellbarkeit, die Identifizierung von Herausforderungen und die Diskussion potenzieller Systemverbesserungen zur Optimierung.

4.1.1 Partialdruck- und Legierungsberechnung

Um die erforderliche Gasmischung schnell und individuell zu berechnen, wurde ein Excel-Makro entwickelt. Dies ermöglicht die automatische Berechnung des erforderlichen Volumenstroms von Argon und Stickstoff durch Eingabe der gewünschten Legierung mit dem Ziel-Stickstoffgehalt. Der Gesamtvolumenstrom kann flexibel nach Bedarf angepasst werden. Der optimale Durchfluss wurde für die kleine HFU auf 15 L/min und für die große HFU auf 25 L/min festgelegt. Dieser Wert soll künftig für konstante Schmelzbedingungen beibehalten werden, sofern das Mischungsverhältnis dies zulässt. In **Abbildung 4-1** ist das Overlay des

Berechnungstools dargestellt. Eine ausführliche Anleitung zur Herstellung stickstoffhaltiger Proben wurde im Rahmen dieser Arbeit erstellt, siehe **Anhang A**.

Berechnungstool Stickstofflegierungen an der HFU - Sievert Gesetz

Wechselwirkungsparameter e_{N_i} bei 1600 °C
 Anne Satir-Kolozr and H. K. Feichtinger, Über die Löslichkeit von Stickstoff in Eisen- und Stahlgüßlegierungen unter. Giessereiforschung 41 (1989), Heft 4, pp. 149–165.

e_{N_i}	Element X	EINGABE Element X [gew-%]
-0,93	Ti	
-0,63	Zr	
-0,10	V	
-0,05	Nb	
-0,05	Cr	10
-0,03	Ta	
-0,02	Mn	
-0,01	Mo	
0,00	W	
0,01	Co	
0,01	Ni	
0,01	Cu	
0,01	Ar	
0,01	Zn	
0,01	Sb	Temp. [°C] 1600
0,04	Al	P_N [bar] 0,01
0,04	Si	
0,05	P	f_N 0,359998
0,08	B	Temp. [K] 1873,15
0,12	C	K 0,044 konst. für 1600°C
0,13	N	0,01

Berechnung starten

P_N [bar]	gew-% N Sievert-Ber.
0,007	0,0100

Partialdruck-Verhältnis		
Partialdruck N	0,00669	
Partialdruck Ar	0,993	

Flow-Meter [L/min]	kleine HFU	große HFU
V_N	0,10	0,17
V_{Ar}	14,90	24,83
ZVolumenstrom	15,0	25,0

Ziel Volumenstrom	
kleine HFU	15 L/min
große HFU	25 L/min

Verwendung und Fehlerbehebung sind in der "Anleitung zur Herstellung von stickstoffhaltigen Proben an der HFU" beschrieben! siehe Wissensmanagement

Gesamt-Volumenstrom soll:
 -15 L/min bei der kleinen HFU ergeben
 -25 L/min bei der großen HFU ergeben

Flow-Meter-Einstellmöglichkeiten:
 Ar: 3-30 L/Min (am Druckregler)
 4-44 L/Min (analoges Flow-Meter)
 N: 6-50 L/Min (am Druckregler)
 0-2 L/Min (Digitales Flow-Meter)
 1-10 L/Min (analoges Flow-Meter)

Abbildung 4-1: Berechnungstool zur Bestimmung der benötigten Volumenströme für die HFU.

Zusätzlich wurde ein Makro entwickelt, das basierend auf einer Legierungseingabe thermodynamische Daten direkt aus FactSage abrufen. Dieses Makro liefert Informationen darüber, welche Ar/N₂-Gasmischung einzustellen ist, auf welcher Anlage die Probe hergestellt werden kann, welche N-Löslichkeit laut FactSage in der festen und flüssigen Phase berechnet wurde, sowie die maximale Stickstofflöslichkeit dieser Legierung in den unterschiedlichen Phasen (Liquid, FCC und BCC). Um diese Informationen leicht verarbeiten zu können, wurden die berechneten Daten in ein grafisches Overlay integriert, siehe **Abbildung 4-2**.

V.Laufnr.: 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Eingabe Elemente:

Fe	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	B	N	Co	W	Sn
89,99							10								0,01			

T_{Liquid} 1521,36 °C

T_{Solid} 1518,42 °C

Thermodynamik			
N-Löslichkeit	max N-Löslichkeit Liquid FactSage	N-Partialdruck Sievert	N-Partialdruck FactSage(a_{N_2})
100 ppm	1336 ppm	0,007 bar	0,009 bar
max. Löslichkeit Ausenit	max. Löslichkeit Ferrit	Abweichung	
312 ppm	0 ppm	absolut: 0,0012 bar	relativ: 18,16 %
keine Gasbildung im Festen			

1336 ppm

100 ppm N-Löslichkeit Liquid

312 ppm N-Löslichkeit BCC

0 N-Löslichkeit FCC

HFU Einstellungen			
Herstellbar an:	Möglichkeit	zu verwenden:	Ziel Volumenstrom eingeben:
kleine HFU	JA	Digitales Flow-Meter	kleine HFU 15 L/min
große HFU	JA	Digitales Flow-Meter	große HFU 25 L/min

FactSage			
Flow-Meter [L/min]	kleine HFU	große HFU	
V_N	0,10	0,14	
V_{Ar}	14,92	24,88	
ZVolumenstrom	15,0	25,0	

Sievert			
Flow-Meter [L/min]	kleine HFU	große HFU	
V_N	0,10	0,17	
V_{Ar}	14,90	24,83	
ZVolumenstrom	15,0	25,0	

Gesamt-Volumenstrom Soll:
 -15 L/min bei der kleinen HFU ergeben
 -25 L/min bei der großen HFU ergeben

Flow-Meter-Einstellmöglichkeiten:
 Ar: 3-30 L/Min (am Druckregler)
 4-44 L/Min (analoges Flow-Meter)
 N: 6-50 L/Min (am Druckregler)
 0-2 L/Min (Digitales Flow-Meter)
 1-10 L/Min (analoges Flow-Meter)

Abbildung 4-2: FactSage Makro zur Berechnung einer stickstoffhaltigen Legierung.

4.1.2 Ergebnisse der Fe-Cr-N Legierungen

Es wurden 7 Proben mit 10 Gew-% Cr und zwei 20 Gew-% Cr aus dem Fe-Cr-N System hergestellt, wobei diese Probe auch für die anschließende thermische Analyse verwendet wurde. Für die praktische Anwendung spielt dieses System auch die größte Rolle, da vor allem hoch stickstoffhaltige Stähle in Verbindung mit Chrom hergestellt werden. In **Abbildung 4-3** sind die Spektrometer-Ergebnisse des 10 Gew-% Chromsystems angegeben. Auf der x-Achse ist der N-Sollgehalt aufgetragen (= Vorgabe und Grundlage für die eingestellte Ar/N₂-Mischung) und auf der y-Achse ist der tatsächlich gemessene Wert der Proben dargestellt. Die berechnete Regressionsgerade durch alle gemessenen Proben ergibt eine Gerade mit einer Steigung von 1 und einem r² von 99,7 %.

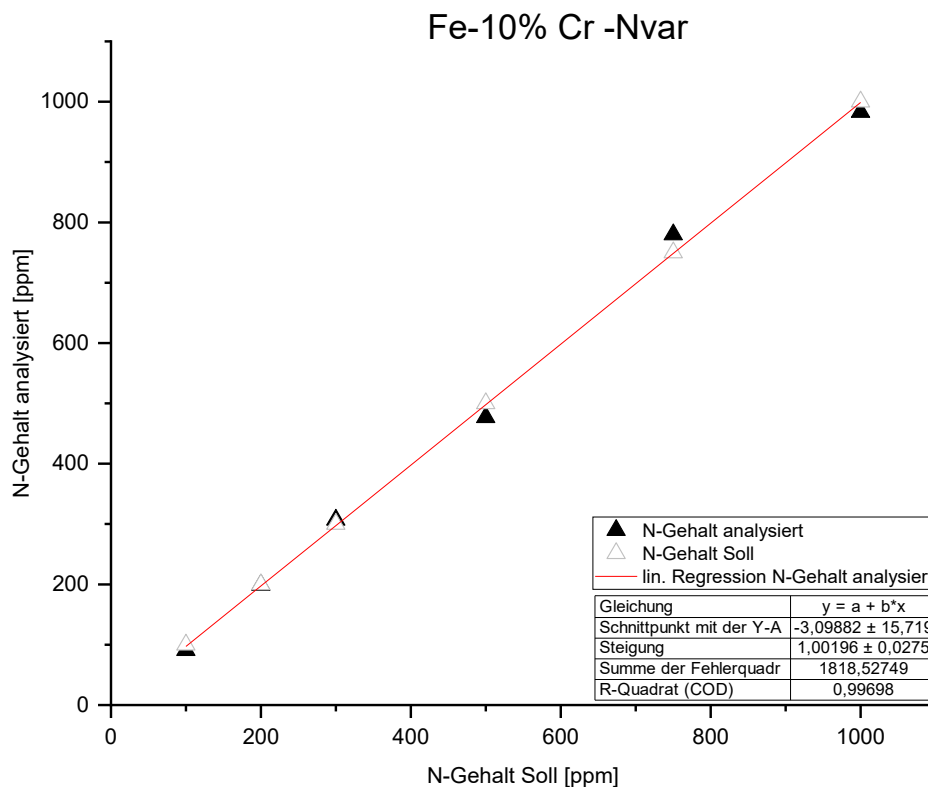


Abbildung 4-3: Fe-10%Cr-Nvar - Vergleich der Analyse vs. Soll-Gehalt.

Für die zwei hergestellten Legierungen mit 600 und 900 ppm des 20 % Cr-System wurde bei beiden Proben rund 230 ppm zu wenig Stickstoff analysiert, siehe **Tabelle 4-I**.

Tabelle 4-I: Ergebnisse Fe-20%Cr-N – Funkenspektrometer.

Notation	Cr	Cr	N	N
	Gew.-% Ziel	Gew.-% Analyse	ppm Ziel	ppm Spektr-Analyse
Fe-20Cr-0,06N (A)	20,0	20,33	600	375
Fe-20Cr-0,09N (A)		20,41	900	659

Da nur zwei Legierungen mit 20 Gew-% Cr hergestellt wurden, und keine systematische Untersuchung durchgeführt wurde, kann keine Aussage über das Verhalten eines größeren Bereichs des Fe-20%Cr-N System getroffen werden. Vergleicht man in **Abbildung 4-4** die Berechnung des Stickstoffgehalts für den jeweils eingestellten Stickstoffpartialdruck p_N zwischen FactSage und der Sievert-Berechnung, ergibt die FactSage Berechnung einen um 13,3 % höheren Stickstoffgehalt. Somit würde sich bei den an der HFU eingestellten Partialdrücken (44 mbar für 600 ppm N, 102 mbar für 900 ppm N laut Sievert) ein theoretischer Stickstoffwert von 700 ppm für Fe-20Cr-0,06N bzw. 1070 ppm N für Fe-20Cr-0,09N ergeben.

Bei Verwendung der FactSage Berechnungen für die HFU-Probenherstellung würde sich für den eingestellten p_N ein deutlich höher gelöster Stickstoffgehalt in der Schmelze ergeben. Möglicherweise würde eine Erhöhung der Aufstickungsdauer zu einer besseren Annäherung von den Berechnungen und Stickstoffaufnahme in der Probe führen. Weiters muss bei den beiden Fe-20Cr-Legierungen noch das Phänomen einer Oxidhautbildung beim HFU-Schmelzen berücksichtigt werden, die bei diesen hohen Cr-Gehalten aufgetreten ist und sich nicht vermeiden ließ. Vermutlich behindert diese Oxidhaut ebenfalls negativ den Stickstofftransfer über die Gasphase.

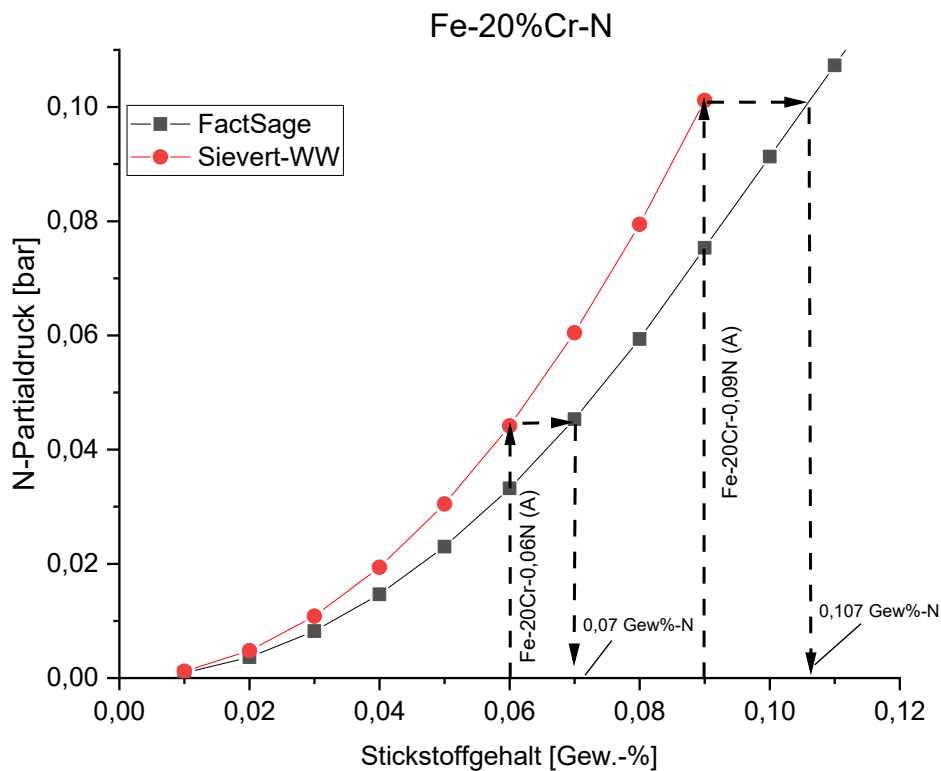


Abbildung 4-4: Vergleich der Berechnung des Fe-20 Gew.-% Cr - N Systems zwischen FactSage(schwarz) und Sievert-Berechnung (rot).

Andererseits könnten die aufgezeigten Unterschiede auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sein. Ergänzend durchgeführte Untersuchungen mittels O/N-LECO am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie und bei der voestalpine Stahl GmbH in Linz zeigten bei den 10 Gew.-% Cr Stählen tendenziell immer zu geringe N-Werte, im Vergleich zu der N-Vorgabe (Soll) und der ESM-Spektrometermessung. Im Gegensatz dazu zeigt die O/N-LECO Analyse der Fe-20Cr-0,06N-Probe 590 ppm (Linz) und 545 ppm (Leoben) an und hat damit nahezu die gewünschten 600 ppm erreicht.

Tabelle 4-II: Vergleich der Analyseergebnisse des Spectro MUL,
O/N-LECO Leoben und O/N-LECO Linz.

Notation	Cr	Cr	N	N	N	N
	Gew.-% Ziel	Gew.-% Analyse	ppm Ziel	ppm ESM-Spectro	ppm O/N-Leco Linz	ppm O/N-Leco Leoben
Fe-10Cr (A)		10,11	0	61	34	36
Fe-10Cr-0,01N (A)		10,01	100	91	-	63
Fe-10Cr-0,02N (A)		10,00	200	199	-	160
Fe-10Cr-0,03N (A)	10,0	10,09	300	307	250	256
Fe-10Cr-0,05N (A)		10,08	500	477	410	414
Fe-10Cr-0,075N (A)		10,02	750	780	-	613
Fe-10Cr-0,10N (A)		9,99	1000	983	840	813
Fe-20Cr-0,06N (A)		20,33	600	375	590	545
Fe-20Cr-0,09N (A)	20,0	20,41	900	659	-	303

Zum Abschluss lässt sich zusammenfassen, dass die Herstellung von Fe-Cr-N-Stählen im Rahmen dieser Arbeit, wie in **Tabelle 4-II** dargestellt, sich über einen weiten Legierungsbereich erfolgreich umsetzen ließ. Trotz der gewissen Ungenauigkeiten bei den thermodynamischen Berechnungen für die Gaseinstellung, sowie beim HFU-Schmelzen, wie die tatsächliche Temperatur und der Schmelzdauer, können Abweichungen von unter 100 ppm bei Systemen mit einer maximalen Stickstofflöslichkeit >1000 ppm als akzeptabel angesehen.

Einen weiteren Risikofaktor stellen die teilweise unsicheren Analysen bei hohen Stickstoffgehalten da, zumal oft keine passenden Referenzproben für die Analysen zur Verfügung standen, bzw. teilweise auch Poren in den Proben die Messqualität negativ beeinflussen.

4.1.3 Ergebnisse der Fe-Mn-N Legierungen

Ein weiteres Legierungssystem, welches im Rahmen der Methodenentwicklung getestet wurde ist das Fe-Mn-N System. Zur ersten Erprobung wurde zwei Proben mit 10 Gew-% Mn und 200 bzw. 400 ppm Stickstoff und zwei Proben mit 20 Gew-% Stickstoff zu je 400 bzw. 800 ppm N hergestellt. Die Berechnung des jeweiligen Ziel-Stickstoffgehaltes und den

Einstellungen für die kleinen HFU-Schmelzen erfolgte entsprechend den Berechnungen aus **Kapitel 3.1.1** mit einem Mn-Wechselwirkungskoeffizienten von $-0,024$. Die eingestellten Ar- und N-Partialdrücke können aus **Abbildung 4-7** entnommen werden.

Die Analysen wurden mit dem ESM-Funkenspektrometer durchgeführt und die Ergebnisse sind in **Abbildung 4-5** graphisch dargestellt. Die einzelnen Punkte zeigen einmal den berechneten N-Soll Gehalt (ungefülltes Dreieck) und einmal den analysierten N-Ist Gehalt in ppm (volles Dreieck). Aus dieser Grafik wird deutlich, dass mit steigendem Stickstoffgehalt bei beiden Systemen die Differenz zwischen dem Ziel- und Analysegehalt deutlich zunimmt.

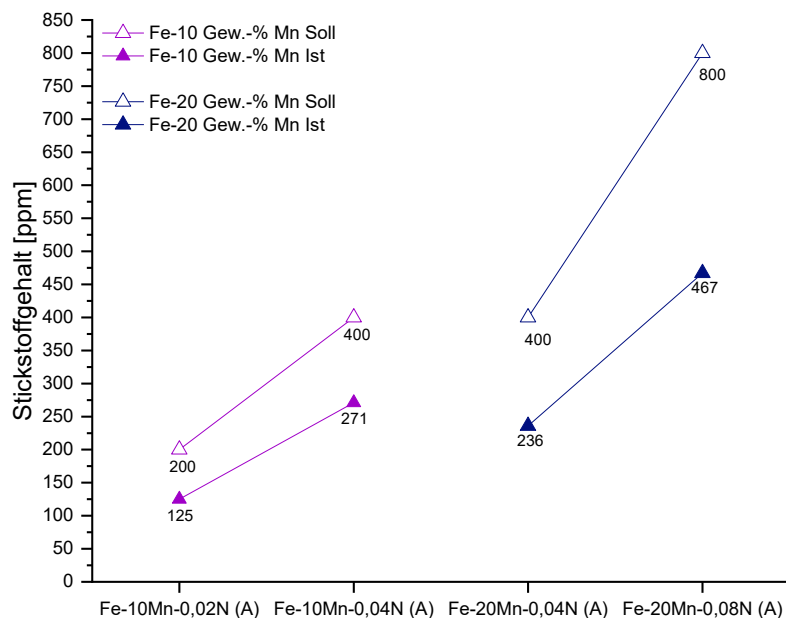


Abbildung 4-5: Analyseergebnisse Funkenspektrometer des Fe-Mn-N Systems.

Die einzelnen Analysen sind in **Tabelle 4-I** dargestellt. Laut Funkenspektrometer wurden die Mn-Gehalte von 10 und 20 Gew.-% bei allen vier Proben entsprechend erreicht, jedoch weichen die Stickstoffanalysen im Mittel um 38 % ab.

Tabelle 4-III: Analyseergebnisse Fe-Mn-N.

Notation	Cr Gew.-% Ziel	Cr Gew.-% Analyse	N ppm Ziel	N ppm ESM-Spectro	abs. Abweichung ppm	rel. Abweichung [%]
Fe-10Mn-0,02N (A)	10,0	9,89	200	125	75	38 %
Fe-10Mn-0,04N (A)		9,56	400	271	129	32 %
Fe-20Mn-0,04N (A)	20,0	20,15	400	236	164	41 %
Fe-20Mn-0,08N (A)		21,17	800	467	333	42 %

Die Abweichung könnte einerseits auf die zuvor erwähnten unsicheren Analysen zurückzuführen sein. Andererseits könnte diese deutliche systematische Abweichung auch aufgrund eines schlecht passenden WW-Koeffizienten in der Berechnung verursacht werden. Aufgrund des direkten Zusammenhangs zwischen dem Wechselwirkungskoeffizienten und dem eingestellten Ar/N-Mischungsverhältnis, gilt es diesen Berechnungsparameter kritisch zu hinterfragen.

Bei der Berechnung für Mangan wurde ein Wechselwirkungskoeffizient von -0,024 verwendet, siehe **Tabelle 2-II**. In der Literatur finden sich, wie in **Kapitel 3.1.1** beschrieben, verschiedene Wechselwirkungsparameter e_N^{Mn} für Mn. In **Abbildung 4-6** ist der Stickstoffgehalt einer 10 Gew.-% Mn-Legierung in Abhängigkeit vom Partialdruck mit verschiedenen Mn-Wechselwirkungskoeffizienten dargestellt. Die Werte für e_N^{Mn} variieren dabei von -0,017 bis -0,036. Diese Grafik verdeutlicht, dass mit steigendem Partialdruck die Auswirkung des WW-Koeffizienten signifikant verstärkt wird. Bei Einzeichnen der analysierten Stickstoffgehalte in die Grafik zeigt sich, dass die Wahl von -0,017 für e_N^{Mn} [57] eine erhebliche Verbesserung bewirkt bei der Übereinstimmung vom berechneten und gemessenen Stickstoffgehalt. Dieses Ergebnis zeigt sich ebenfalls bei den Fe-20%Mn-N Legierungen wieder.

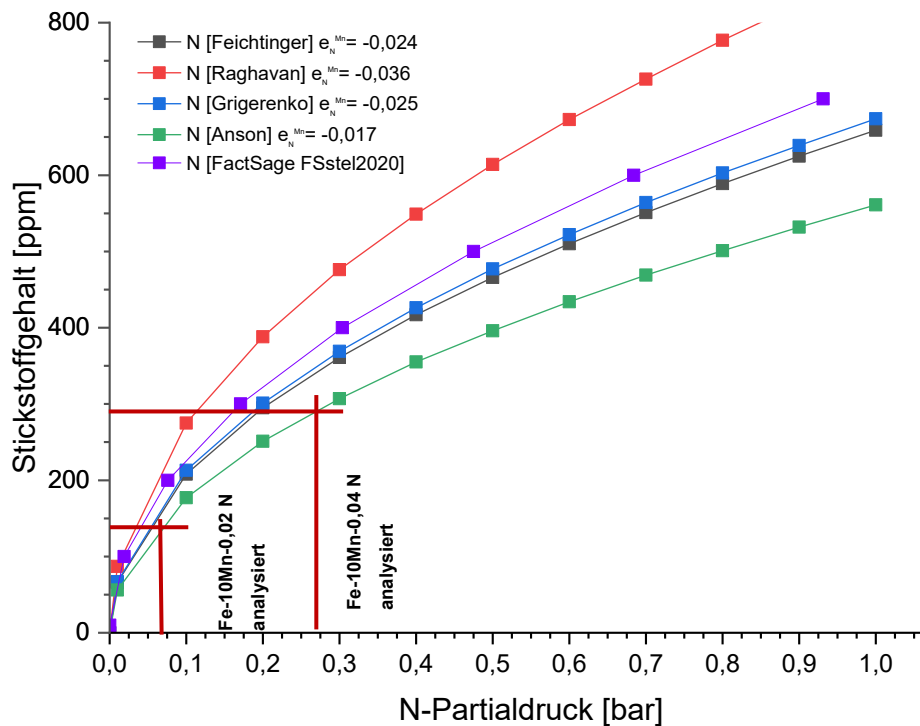


Abbildung 4-6: Stickstoffgehalt abhängig vom Partialdruck bei unterschiedlichen WW-Koeffizienten einer Fe-10%Mn Legierung.

Ein Vergleich der FactSage-Berechnung mit der Sievert-Berechnung und den Wechselwirkungskoeffizienten $e_N^{Mn} = -0,024$ [8] zeigt folgende Ergebnisse. Bei den Fe-10%Mn-N Legierungen weichen die Berechnungsergebnisse um rund 7% ab. D. h. bei der Probe Fe-10Mn-0,02N, dargestellt in **Abbildung 4-7**, müsste für einen Gehalt von 200 ppm N laut FactSage Berechnung ein N-Partialdruck von 0,076 bar eingestellt werden, anstatt der eingestellten 0,071 bar entsprechend der Sievert Berechnung. Bei den höher legierten Fe-Mn-N Proben zeigt sich eine deutlichere Abweichung zwischen den unterschiedlichen Berechnungsmethoden. So erreicht man mit den FactSage Berechnungsergebnisse bei einen beliebigen p_N einen höheren Stickstoffgehalt wie bei den Sievert-Berechnungen, ausgenommen mit dem WW-Parameter von Raghavan, was in **Abbildung 4-6** deutlich wird.

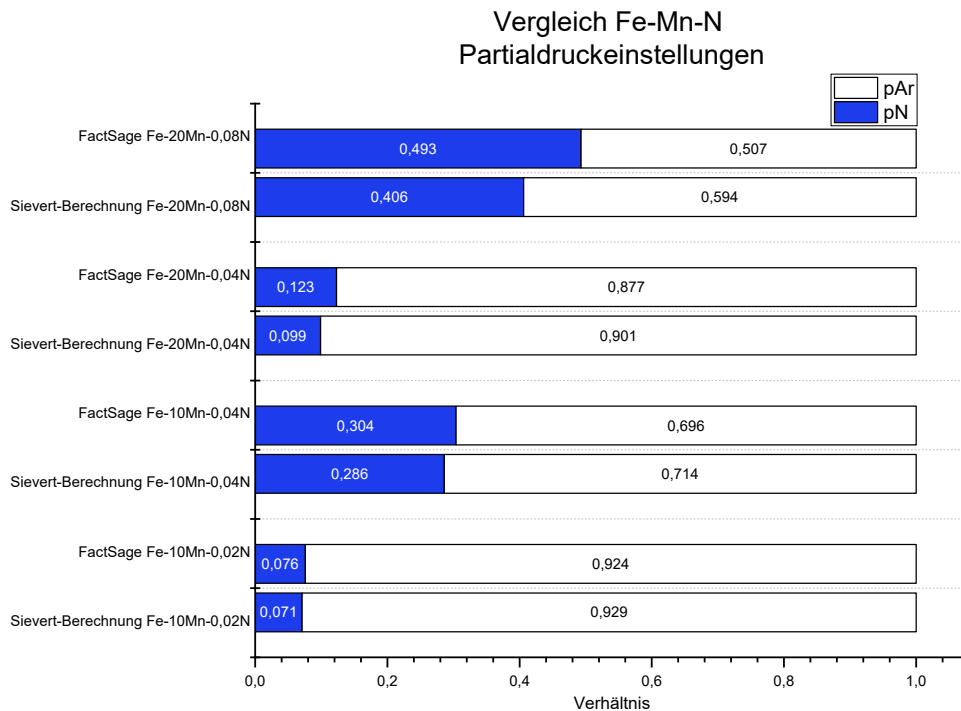


Abbildung 4-7: Vergleich des einzustellenden N/Ar-Verhältnis zwischen FactSage und der Sievert-Berechnung mit $e_N^{Mn} = -0,024$.

Eine weitere Abweichung könnte aufgrund der niedrigeren Liquidustemperatur bei erhöhten Mn-Gehalten auftreten. In der Berechnung wird eine konstante Temperatur von 1600 °C angenommen. Tatsächlich liegt die berechnete Liquidustemperatur für eine Schmelze mit 10 Gew.-% Mn bei 1490 °C und für 20 Gew.-% Mn bereits bei 1440 °C, d.h. die HFU-Schmelztemperaturen ($T_{liq} + \text{Überhitzung}$), wenn diese auch unbekannt sind, sind deutlich niedriger als bei Reineisen oder Eisen-Chrom

Abbildung 4-8 zeigt die Stickstofflöslichkeit in Abhängigkeit des N-Partialdrucks und der Temperatur. Die einzelnen Kurven repräsentieren die Temperaturabhängigkeit der Parameter $K = 10^{\frac{-293}{Temp.[K]-1,16}}$ [8] und $e_N^{Mn} = \frac{-133,3}{Temp.[K]+0,035}$ [57] im Bereich von 1400 °C bis 1600 °C. Je größer die Steigung der Kurve ist, desto stärker wird die Temperatur berücksichtigt. Im Fall von 200 bzw. 400 ppm kann dadurch eine Abweichung von maximal 50 ppm entstehen.

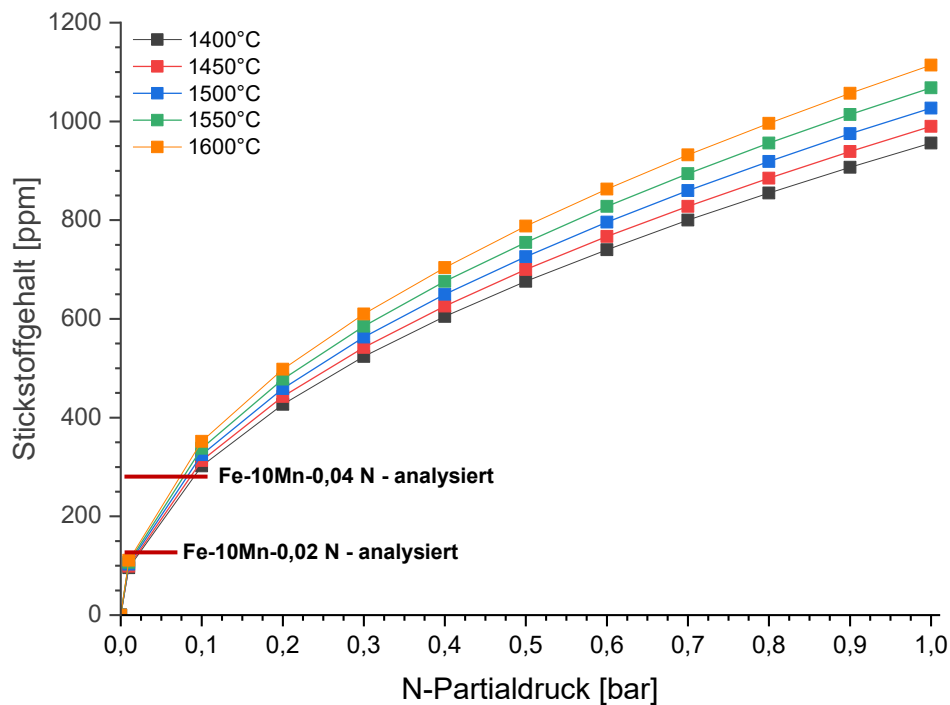


Abbildung 4-8: Stickstofflöslichkeit bei temperaturabhängigen Parametern (K, f_N).

4.1.4 Ergebnisse der Fe-C-Nb-N Legierungen

Bei den Fe-C-Nb-N Legierungen wurden 6 Proben hergestellt, wie in **Tabelle 3-VII** dargestellt. Außerdem wurden im Rahmen der Methodenentwicklung Eisen-Stickstoff-Proben mit einem Sollgehalt von 280 ppm N hergestellt, siehe **Tabelle 3-V**. Bei allen Proben handelt es sich jeweils um niedriglegierte Stähle, ohne signifikante Mengen an Legierungselementen.

Die Stickstoffvariation betrug 60,80 bzw. 120 ppm für die Fe-C-Nb-N Legierungen. Bei allen 6 hergestellten Proben konnte der Stickstoffgehalt mit einer Abweichung von ± 8 ppm genau getroffen werden. Dazu gesagt sei, dass vor allem bei den 60 ppm das System auf der unteren Einstellgrenzen, mit 0,30 L/min bei Stickstoff und 14,70 L/min bei Argon ist. Hier ist der benötigte Durchfluss des Stickstoffs so gering, dass der Durchfluss an der Anlage nur mehr mit unzureichender Genauigkeit eingestellt werden kann.

Bei der Fe-280ppm Legierung wurden Werte gemessen von 250 bzw. 304 ppm Stickstoff, wobei diese erhöhten Abweichungen sich auf die noch nicht ausgereifte Handhabung bei der HFU im Rahmen der Methodenentwicklung rückschließen lässt.

Wie in **Kapitel 3.1.1** beschrieben und **Abbildung 2-7** dargestellt, haben im niedrig legierten Bereich (<0,5 Gew.-%) nahezu alle Elemente nur einen geringen Einfluss auf die Stickstofflöslichkeit. Basierend auf den durchgeführten Fe-C-Nb-N Proben konnte bestätigt werden, dass die Sievert-Berechnung mit der verwendeten Gleichgewichtskonstanten $K = 0,044$ [57] und den Wechselwirkungsparametern von **Tabelle 2-II** [8] sich ausgezeichnet als Planungstool eignen um die entsprechenden Ar/N₂-Mischungsverhältnisse einzustellen. Zusätzlich zeigt **Abbildung 4-9** den Vergleich von der Berechnung mit Sievert und FactSage (Datenbank FSstel2023). Die Berechnung der Fe-0,15C-0,08Nb-N Proben sind in diesem Falle nahezu ident.

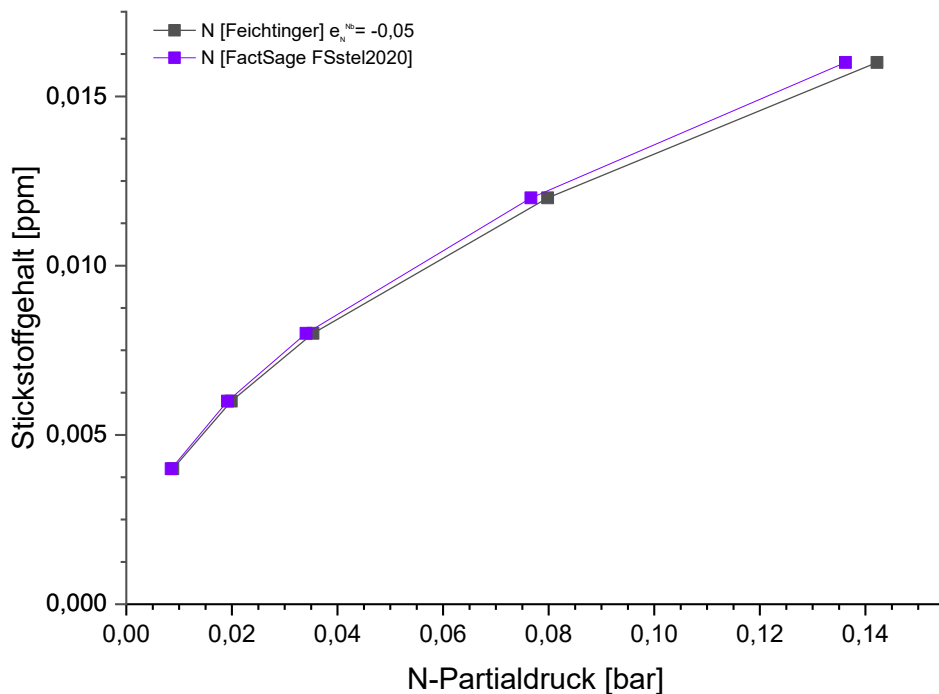


Abbildung 4-9: Vergleich der Berechnung der Fe-0,15C-0,08Nb-N Proben FactSage(lila) und Sievert-Berechnung (schwarz).

4.1.5 Ergebnis der Legierung X50CrMnNiNbN21-9

Abschließend wurde die erarbeitete Methodik zum Aufsticken von HFU-Schmelzen auch für einen komplex legierten Stahl verwendet und dazu die Legierung X50CrMnNiNbN21-9 hergestellt. Es wurden 2 Proben hergestellt mit einer Variation der Aufstickungszeit zwischen 2 und 4 Minuten.

Die Analysen in **Tabelle 4-IV** zeigen deutlich, dass die erforderlichen Stickstoffgehalte nicht erreicht wurden, und obendrein die Aufstickung noch zeitabhängig ist. Da in diesem hochlegierten Bereich keine weitere Methodenentwicklung und Testschmelzen durchgeführt wurden, kann keine Begründung für die große Differenz genannt werden. Der Unterschied kann sowohl von der Berechnung kommen, wie auch von der Schmelztechnik, wo diese hochlegierten Schmelzen oft zur Ausbildung einer leichten oberflächlichen Schmelzhaut neigen, die dann eventuell die Stickstoffaufnahme aus der Gasphase behindern.

Abschließen muss jedenfalls festgestellt werden, dass so hochlegierte, komplexe Stähle mit der erarbeiteten Methodik und den derzeitigen Kenntnisstand noch nicht zielgerichtet hergestellt werden können.

Tabelle 4-IV: Spektrometer-Analyse der Probe X50CrMnNiNbN21-9.

X50CrMnNiNbN21-9	Cr	C	Mn	Ni	W	Nb	N
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	ppm
Soll	20	0,5	10	5	1	2	4000
Probe (A) – 2 Min	20,44	0,43	8,05	5,43	0,58	2,13	2500
Probe (B) – 4 Min	19,68	0,459	9,35	5,47	0,776	2,04	3280

4.1.6 Upscale von kleiner (65g) auf große HFU (450g)

Zuletzt wurde mit der gleichen Methodik (Berechnung, Ar/N-Einstellung, Schmelztechnik) auf der großen HFU, der PlatiCast 600, eine Probe hergestellt. Für die große HFU wurde eine Aufstickungsdauer von 4 Minuten gewählt und in Summe eine Gasmenge (Ar+N) von 25 L/min bereitgestellt. **Tabelle 4-V** zeigt die Analyse der Probe, wobei der gewünschte Stickstoffgehalt um -22 ppm unterschritten wurde. Der eingestellte Durchfluss betrug 0,84 L/min N₂ und 24,16 L/min Ar.

Prinzipiell hat das Aufsticken auf der großen HFU ebenfalls funktioniert, auch wenn diesbezüglich noch im Detail Verbesserungen möglich sind, so würde z.B. eine Erhöhung der Gasmenge (Ar+N₂) von 25 L/min auf 35 L/min (Maximum wäre 44 L/min, begrenzt durch das Ar-Flow-Meter) den Einstellbereich bei niedrigeren N-Gehalten in einem guten regelbaren Bereich vom Stickstoff Flow-Meter bringen. Zusätzlich kann versucht werden die

Aufstickungszeit auf 6 Minuten, aufgrund der hohen Schmelzmasse von bis zu 450 g, zu erhöhen.

Tabelle 4-V: Spektrometer-Analyse Fe-C-Si-Nb-80ppm N (A).

Notation	C Gew.-%	Nb ppm	Mn Gew.-%	Si Gew.-%	N ppm
Soll	0,17	200	1,55	0,40	80
Fe-Nb80ppm N (A)	0,19	190	1,57	0,413	57,9

4.2 Thermische Analyse und metallographische Auswertung

Dieses Kapitel veranschaulicht und diskutiert die Ergebnisse der thermischen Analyse. Ziel dieser Aufgabenstellung ist die Entwicklung einer Methode zur Messung von stickstoffhaltigen Proben durch Partialdruckeinstellung, um einen konstanten Stickstoffgehalt während der gesamten Messung zu gewährleisten.

4.2.1 Erkenntnisse aus den Vorversuchen mittels DSC

Bei diesen DSC-Vorversuchen wurde zuerst das Verhalten des Stickstoffs in der Fe-10Cr-N_{2m} Probe mit 1220 ppm N in reiner Argon-Atmosphäre untersucht. Die Hauptfragestellung war, bei welcher Temperatur und wie schnell der Stickstoff aus der Probe herausdiffundiert. Diese Fragestellung wurde durch zweifaches zyklisches Aufheizen von einer vollständig aufgestickten Probe untersucht. In **Abbildung 4-10** ist die Auswertung der Proben Fe-10Cr-N_{2m_hold}(B) und (C) dargestellt. Bei Probe (B) wurde ein erhöhtes Gewicht von rund 140 mg für eine folgende LECO-Analyse gewählt, während Probe (C) ein Probengewicht von 70 mg hatte. Der Versuch wurde generell ohne Al₂O₃-Deckel und mit einer erhöhten Argon-Spülgasrate von 240 ml/min durchgeführt, um einen maximalen Entstickungseffekt zu erzielen.

Vergleicht man in **Abbildung 4-10** das 1. Aufheizen (grüne Kurven) mit dem 2. Aufheizen (blaue Kurven) zeigt sich, ohne näher auf die genauen Temperaturen einzugehen, bei allen 3 gemessenen Proben kein signifikanter Temperaturunterschied bei den Onsets

(Solidustemperatur). Die Peaks (Liquidustemperatur) sind aufgrund der unterschiedlichen Probenmasse und der fehlenden Heizratenkorrektur (Messungen mit jeweils 10 K/min=Rohdaten) entsprechend unterschiedlich. Daraus lässt sich vermuten, dass bereits vor dem ersten Erreichen der Solidustemperatur der gesamte Stickstoff aus der Probe entwichen ist. Dieses Verhalten ist unabhängig von der Probenmasse.

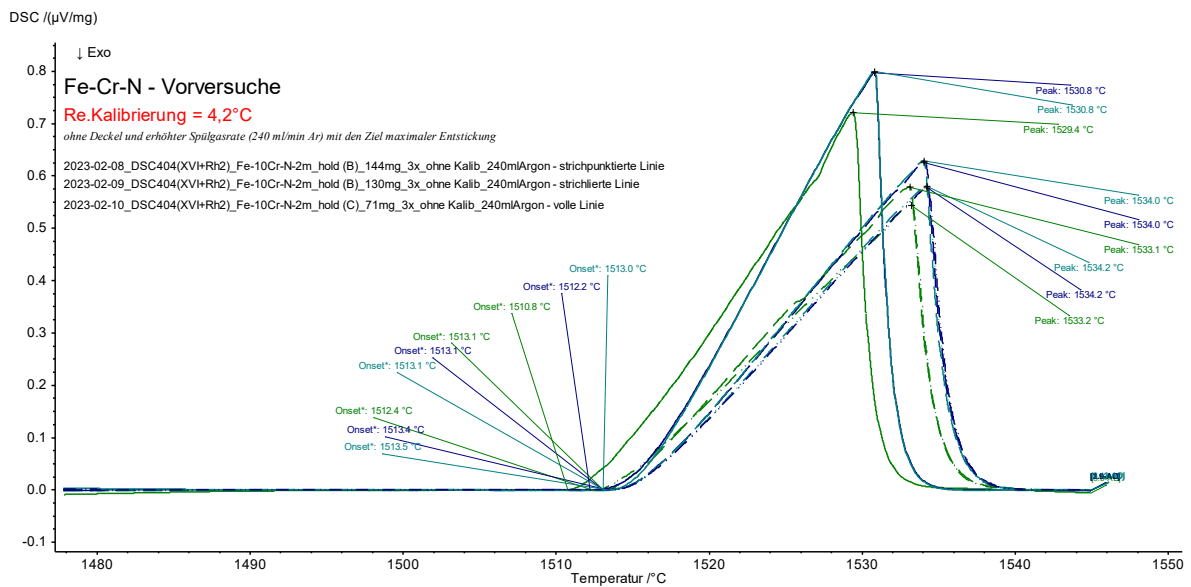


Abbildung 4-10: DSC-Vorversuche - Verhalten von Stickstoff während des Aufschmelzens.

4.2.2 Ergebnisse aus den Versuchen mittels DTA-QMS

Auf Basis der Ergebnisse aus **Kapitel 4.2.1**, war es nun das Ziel den Stickstoffgehalt während der Messung konstant zu halten mit Ar/N-Mischungen, gleich wie bei den HFU-Schmelzen. Um dafür eine geeignete Methode zu entwickeln, wurden die Fragestellungen aus **Tabelle 4-VI** chronologisch abgearbeitet.

Tabelle 4-VI: Durchgeführte Messung an der STA-QMS inkl. Fragestellung.

Nr.	Probe	Fragestellung	Atmosp.	N-Soll
1	Fe-10Cr-0,1N (A)	Bei welcher Temperatur entweicht N aus der Probe?	100% Ar	/
2	Fe-10Cr-0,1N (A)	Ist Ergebnis aus 1 reproduzierbar?	100% Ar	/
3	Fe-10Cr-0,1N (A)	Welchen Einfluss hat der Deckel auf das Entstickungsverhalten?	100% Ar	/
4	Fe-10Cr-0,1N (A)	Verhält sich die Entstickung bei verringerter Probenmasse identisch?	100% Ar	/
5	Fe-10Cr-0,1N (A)	Kann durch Einstellen einer Ar/N-Mischatmosphäre ein gezielter N-Gehalt während der Messung konstant gehalten werden?	75% Ar 25% N	600 ppm
6	Fe-10Cr-0,03N (A)	Wie verhält sich die Entstickung, wenn die Probe unter der Löslichkeitsgrenze des N ist?	100% Ar	/
7	Fe-10Cr-0,03N (A)	Wie verhält sich die Aufstickung/Oxidation bei geringerem N-Gehalt?	94% Ar 6% N	300 ppm

Emission von Stickstoff während der Messung

In **Abbildung 4-10** ist das DTA-QMS Messergebnis, mit dem N-Emissionsspektrum der Messung Nr. 1 (Fe-10Cr-0,1 (A)) dargestellt. Dabei zeigt die volle Linie die Stickstoffkonzentration über die Temperatur während des Aufheizens. Zusätzlich sind das DTA-Signal (strichlierte Linie) und der Temperaturbereich, wo sich die N₂-Gasphase laut der ThermoCalc-Berechnung bildet in Gelb eingezeichnet. Die grünen Kurven beziehen sich auf den ersten Heizzyklus, während die blauen den zweiten Heizzyklus darstellen, der bei 1100°C beginnt.

Aufgrund einer gewissen „natürlichen“ technischen Leckage des DTA-QMS Systems sind die gemessenen Werte von Sauerstoff und Stickstoff aus dem QMS nur qualitativ zu bewerten. Diese technische Leckage erschwert die Versuche im weiteren Verlauf stark, zumal sich minimale Leckrate von wenigen ppm nur schwer finden und eliminieren lassen.

Im dargestellten Diagramm von **Abbildung 4-11** sind beim 1. Aufheizzyklus zwei Temperaturbereiche interessant. Bei etwa 750°C kommt es zu einem starken Abfall des analysierten Stickstoffs, der durch die einsetzende Wirkung des Zr-Getters unter dem DTA-Sensor, dargestellt in **Abbildung 3-9**, erklärt werden kann. Ab dieser Temperatur bildet Zirkon zusammen mit Stickstoff ZrN [67], wodurch am Massenspektrometer weniger Stickstoff

detektiert wird. Der zweite Bereich beginnt bei etwa 1200°C, wo die detektierte Menge an Stickstoff stark ansteigt. Somit beginnt die Probe zu Entstickern und erreicht ihr Maximum bei etwa 1350°C. Da sich der Zirkongetter unterhalb des Probenhalters und somit der Stahlprobe befindet, hat der Getter keinen Einfluss auf die Stickstoffmessung im „Abgasstrom“ der Probe.

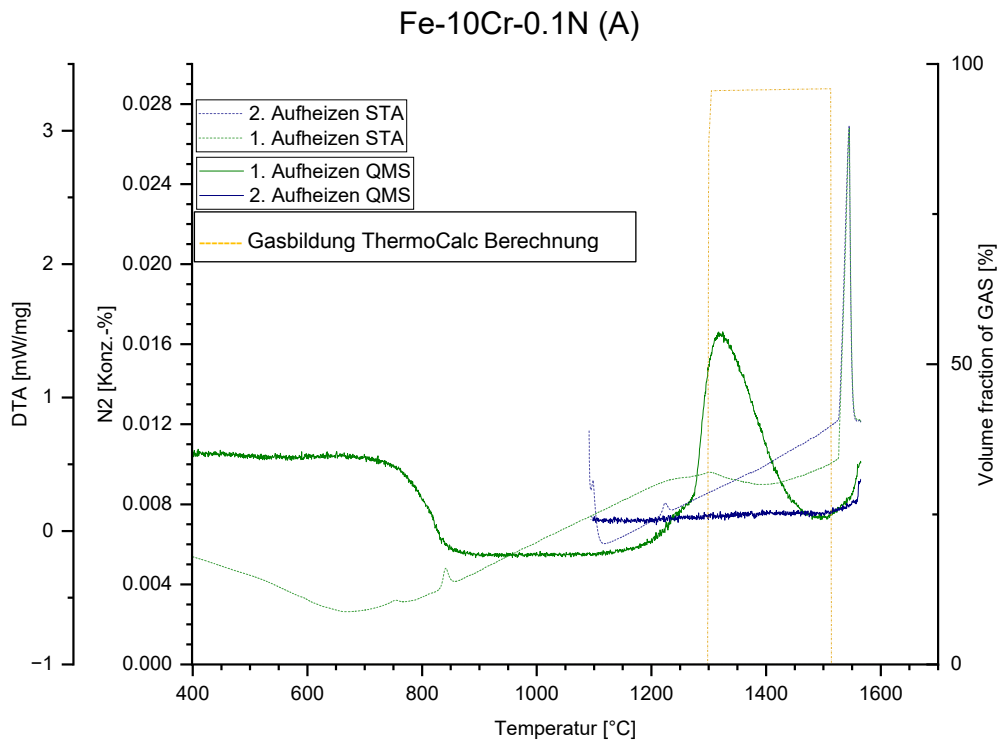


Abbildung 4-11: Verlauf des N-Gehalts über den Heizzyklus
1. Aufheizen(grün) / 2. Aufheizen(blau).

Bei Vergleichen der DTA-Kurve und der Gasanalyse wird ersichtlich, dass die Solidustemperatur (Onset bei rund 1515°C) erst erreicht wird, nachdem der Stickstoffgehalt wieder zurückgegangen ist. Somit diffundiert der Stickstoff stark aus dem festen Ferritgebiet und emittiert in die Gasphase, was thermodynamisch aufgrund der geringen N-Löslichkeit im Ferrit(BCC) zu erwarten ist. **Abbildung 4-12** zeigt das Fe-10Cr-N_{var} Phasendiagramm und die eingezeichnete Temperatur, bei der Stickstoff laut QMS-Messung zu emittieren beginnt.

Die gelbe Linie in **Abbildung 4-11** zeigt den Stabilitätsbereich der Gasphase im BCC-Phasengebiet lt. ThermoCalc (TCFE8a Berechnung). Bei Vergleich mit dem detektierten Stickstoff lässt sich erkennen, dass bereits 100°C vor dem Erreichen des berechneten BCC+GAS-Gebiets die Emission von Stickstoff einsetzt.

Im 2. Aufheizzyklus der zuvor in der DTA aufgeschmolzenen und erstarrten Probe ist nur der Leck-Stickstoff detektierbar. Dieses Verhalten bestätigt, dass nach dem erstmaligen Aufheizen praktisch der gesamte Stickstoff verloren geht. Weiters zeigt sich, dass beide DTA-Signale vom Aufschmelzen identisch sind, was wiederum bestätigt, dass der gesamte, gelöste Stickstoff die Probe bereits vor dem Aufschmelzen verlassen hat.

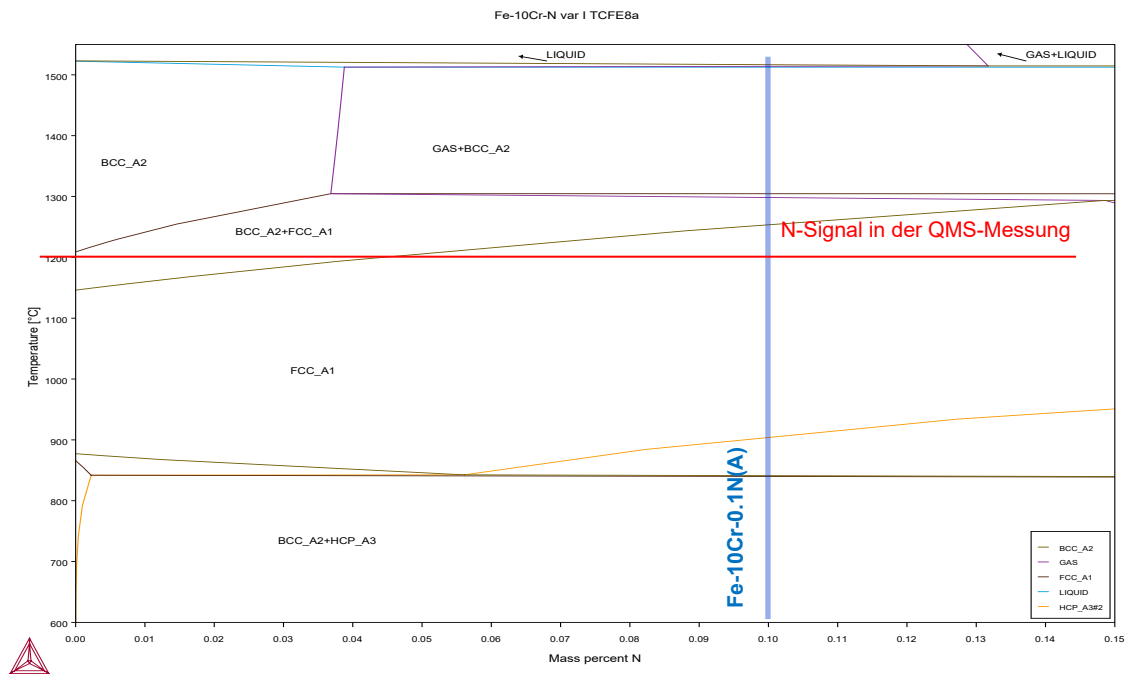


Abbildung 4-12: Fe-10Cr-N_{var} Phasendiagramm

In **Abbildung 4-13** ist das O-Emissionsspektrum der Messung Nr. 1 dargestellt, wo der Sauerstoffgehalt über die Temperatur aufgetragen ist. Zusätzlich ist das gemessene DTA-Signal als strichlierte Linie dargestellt. Hier lässt sich die Aktivierung des Zr-Getters ab etwa 900 °C feststellen. Nachdem der gesamte Sauerstoff in der Ofenatmosphäre zu ZrO₂ [66] reagiert hat, stellt sich ein konstanter O₂-Wert ein. Die Betrachtung der O₂- und N₂-Messung zeigt somit deutlich, dass es sich bei den Stickstoffpeak beim ersten Mal Aufheizen um ein Ereignis aus der Probe handelt und nicht mit einer Leckage oder Systemstörung einhergeht, zumal der Sauerstoffgehalt im Hochtemperaturbereich konstant tief bleibt im Hochtemperaturniveau.

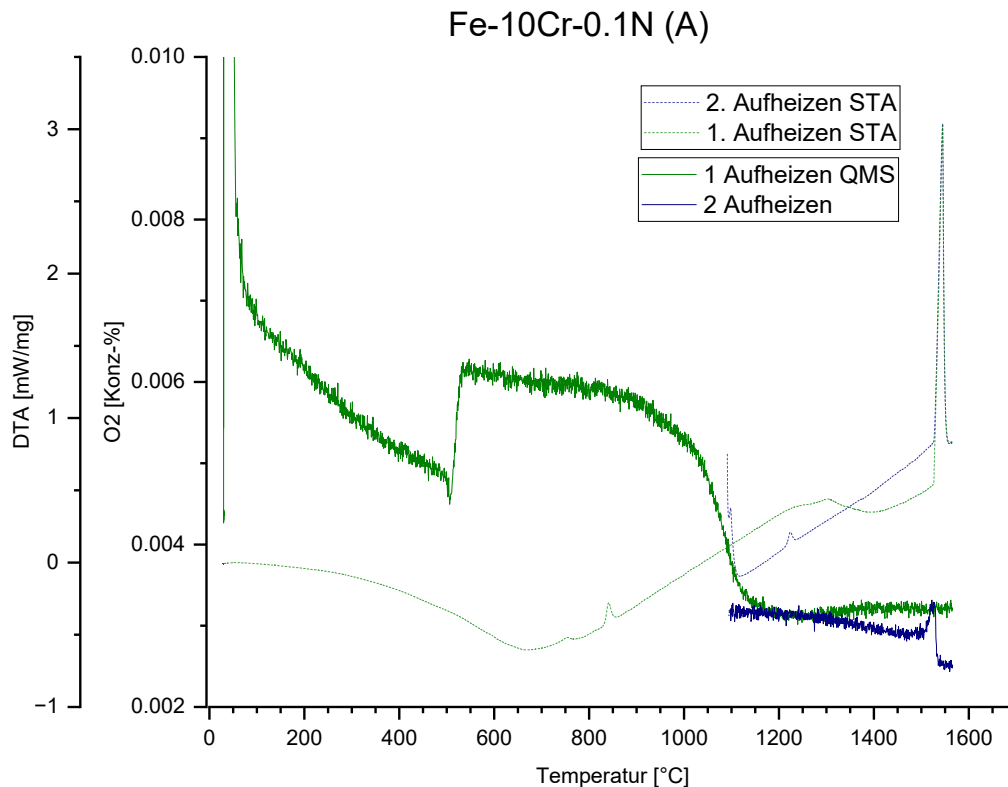


Abbildung 4-13: Verlauf des O-Gehalts über den Heizzyklus
1. Aufheizen(grün) / 2. Aufheizen(blau).

Damit ist die Fragestellung Nr. 1 aus **Tabelle 4-VI** beantwortet, dass ab 1200 °C der Stickstoff aus der Probe diffundiert. Bei Messung Nr. 2 war das Ergebnis ident mit Nr. 1, somit lässt sich auch die Fragestellung der Reproduzierbarkeit mit Ja beantworten.

Vergleich der Messungen mit Deckel, ohne Deckel und veränderter Probenmasse

Die Fragestellungen der Messungen Nr. 3 und 4 aus **Tabelle 4-VI** können mit **Abbildung 4-14** beantwortet werden, wo die DTA-Signale von Probe Nr.1 (volle Linie), Nr. 3 (strichlierte Linie) und Nr. 4 (strichpunktierte Linie) dargestellt sind. Alle Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Bei den grünen Linien handelt es sich um den ersten Heizzyklus, bei Blau um den zweiten Zyklus, beginnend bei 1100 °C. Die Proben Nr. 3 und 4 wurden mit einem Deckel + Zr-Gewicht gemessen, Nr. 1 dagegen ohne Deckel. Vergleicht man die Onsets

der 3 Messungen, haben die Messungen mit Deckel eine Solidustemperatur von etwa 1515 °C, die Messung ohne Deckel liegt bei 1525 °C (abzüglich der Kalibrationstemp.).

Bei Verringerung des Probengewichts ist das Verhalten der beiden Messungen mit Deckel bis zur Solidustemperatur (=Onset) ident. Danach gibt die kleinere Probe mit 57 mg einen höheren Wärmestrom/mg pro Zeiteinheit ab, was zu einem steileren Anstieg bis zum Peak führt, und die beiden Messungen mit der 3x so großen Probenmasse zeigen einen entsprechend flacheren Anstieg und eine zu höhere Temperatur verschobene Peaktemperatur. Da die DTA-Kalibrierung nur erfolgte für Proben mit 50mg mit einem einfachen Al₂O₃-Deckel, ohne Zr-Gewicht sind sämtliche Temperaturen von nur qualitativ zu verwenden.

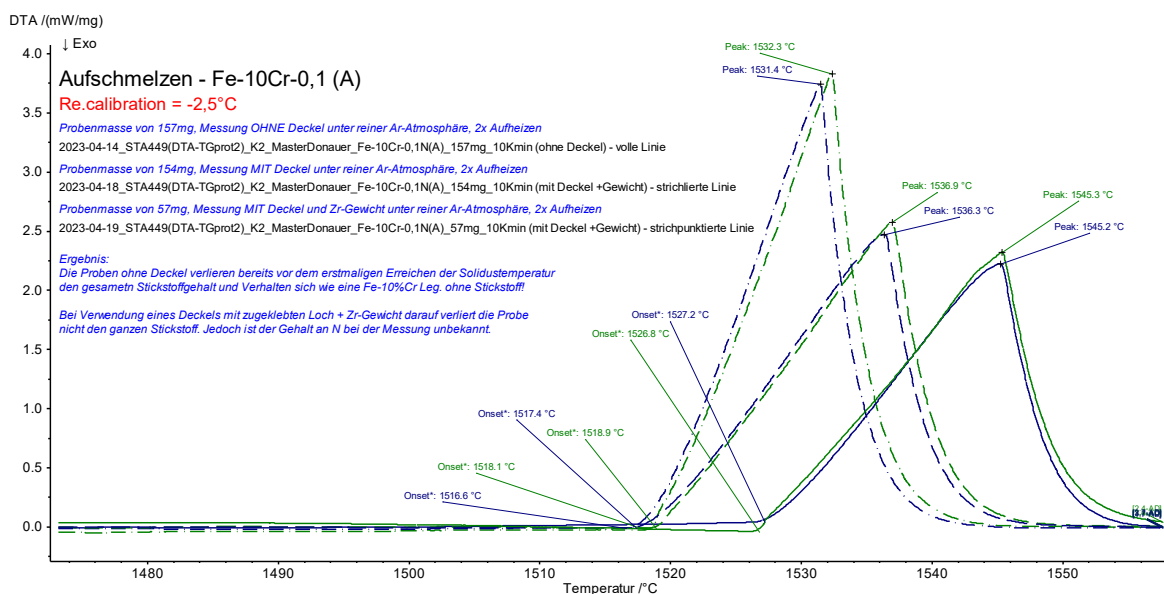


Abbildung 4-14: DTA-Ergebnisse der Versuche Nr. 1, 3 und 4.

Der Einfluss des Stickstoffverlustes auf das Fe – 10 Gew.-% Cr – Stickstoffsystem lässt sich mit dem entsprechenden Phasendiagramm in **Abbildung 4-12** und im Detail in **Abbildung 4-15** erklären, in dem die untersuchte Probe Fe-10Cr-0,1N (A) mit 0,1 Gew.-% N₂ eingezeichnet ist. Aus den bisherigen Messungen ist bereits bekannt, dass die Probe einen großen Anteil an Stickstoff verliert, und somit im Phasendiagramm nach links „wandert“. Die Messungen mit „Deckel + Gewicht“ zeigt eindeutig eine um 10°C tiefere Solidustemperatur, als Messungen „ohne Deckel“, wie in **Abbildung 4-14** dargestellt. Somit zeigt die Verwendung eines Deckels einen signifikanten bremsenden, jedoch unbekanntem, Einfluss auf das Entstickungsverhalten. Auch kann die Verwendung eines Deckels die Entstickung nicht vollständig aufhalten.

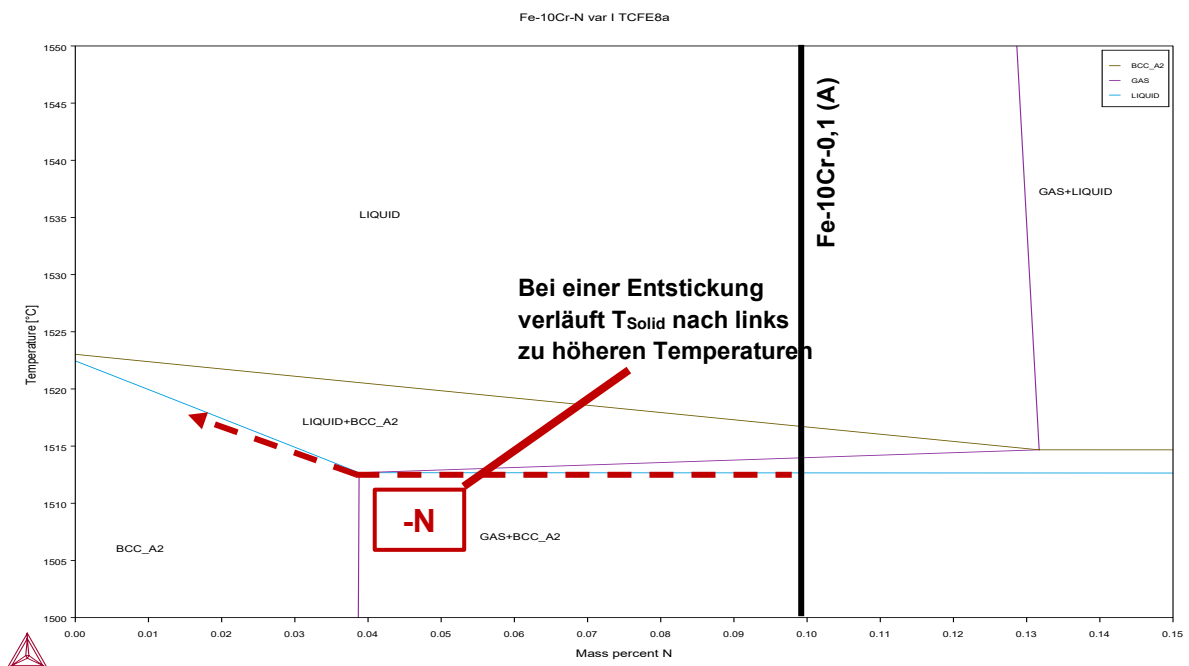


Abbildung 4-15: Fe-10Cr-Nvar Phasendiagramm - Detailansicht

Einfluss der Löslichkeitsgrenze auf die Messung

Abbildung 4-16 zeigt bei der Probe Fe-10Cr-0,1N(A) und der Probe Fe-10Cr-0,03N(A) einen praktisch identen Stickstoffabbau während der DTA-Messung, resultierend in nahezu identen Solidustemperaturen, obwohl sich beide Proben deutlich im Ausgangsstickstoffgehalt von 590 ppm und 250 ppm unterscheiden.

Damit kann eine klare Aussage getroffen werden, dass der Ausgangsstickstoffgehalt und die Position links/rechts von der BCC-Löslichkeitsgrenze des Stickstoffes keinen Einfluss auf den Endstickstoffgehalt und die Entstickung während der thermischen Analyse unter Argonatmosphäre hat.

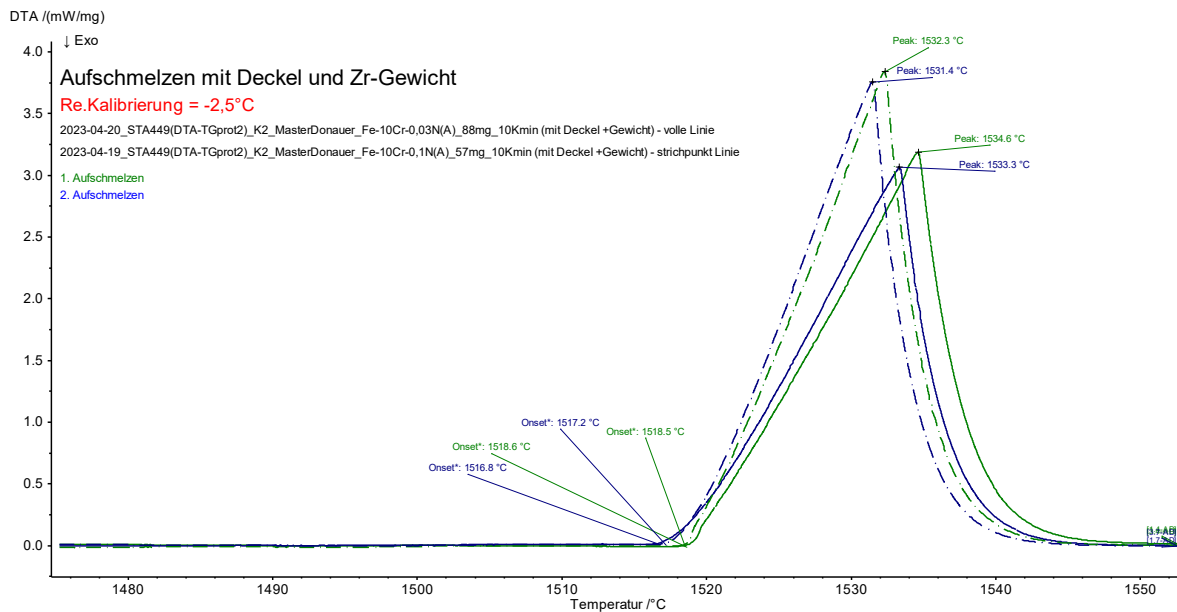


Abbildung 4-16: Vergleich der DTA-Messung der Proben Fe-10Cr-0,3N (A) Probe und der Fe-10Cr-0,1N (A) Probe.

4.2.3 Metallographische Untersuchungen -Auftreten von Oxidationsproblemen

Bei nahezu allen DTA-Messungen wies die Oberfläche eine leicht grau-schwarze Färbung auf. In den Vorversuchsmessungen Nr. 5 und Nr. 7 trat erstmals eine starke Oxidation auf, die einhergeht mit den Mischungsversuchen von Ar+N₂ in der DTA, bei denen kein Zr-Getter verwendet wurde. Dies führte dazu, dass die Proben trotz der Verwendung von Argon 5.0 und Stickstoff 5.0 massiv oxidierten und durch die starke Oxidschicht auf der Probenoberfläche die quadratische Ausgangsform der Probe trotz des Aufschmelzens beibehielten.

Dieses Oxidationsproblem konnte im weiteren Verlauf nie vollständig beseitigt werden, wurde jedoch mithilfe des Getterofens für die Argon-Versorgung und einer kürzeren Stickstoffleitung bei den folgenden DSC-Messungen eingedämmt.

Um zu bestätigen, dass es sich bei dem grauen Saum an der Oberfläche tatsächlich um eine Oxidschicht, und nicht um eine Nitridschicht handelt, wurde eine REM-EDX-Analyse am ESM-Lehrstuhl mit vier Proben durchgeführt. In **Abbildung 4-17** sind links zwei Proben der Legierung Fe-10Cr-0,03N nach DSC-Messungen mit dem finalen Aufbau (Ti-Getterofen + kurze N-Leitung) zu sehen, und rechts zwei Proben der Legierung Fe-10Cr-0,1N aus den DTA-

Vorversuchen mit QMS-Analyse, bei denen eine höhere technische Leckage des DTA-QMS Systems herrschte

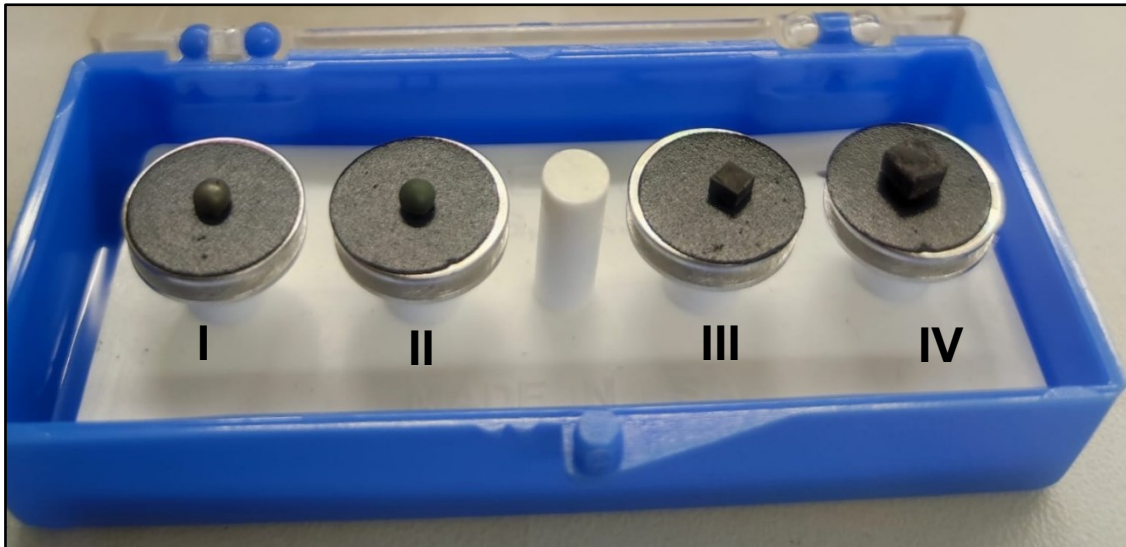


Abbildung 4-17: links: 2x Fe-10Cr-0,03N Proben aus DSC-Messungen mit finalem Aufbau
rechts: 2x Fe-10Cr-0,1N aus den DTA-QMS Messungen.

Tabelle 4-VII: Messdaten der REM-EDX analysierten Proben

Nr.	Probenbezeichnung	Messdaten
I	Fe-10Cr-0,03N(A)	2023-06-21_DSC404(XVI+Rh2)_K2_MasterDonauer_Fe-10Cr-0,03N(A)_59mg_10Kmin (mit Deckel+Ti-Getterofen+300ppmN_Ziel)
II	Fe-10Cr-0,03N(A)	2023-06-21_DSC404(XVI+Rh2)_K2_MasterDonauer_Fe-10Cr-0,03N(A)_59mg_10Kmin (ohne Deckel+Ti-GO+300ppmN_von beg)
III	Fe-10Cr-0,01N(A)	2023-04-19_sta449(dta-tgprot2)_k2_masterdonauer_fe-10cr-0,1n(a)_57mg_10kmin (mit deckel +gewicht)
IV	Fe-10Cr-0,01N(A)	2023-04-19_sta449(dta-tgprot2)_k2_masterdonauer_fe-10cr-0,1n(a)_153mg_10kmin (ohne deckel+600ppmN2-gas)

In **Abbildung 4-18** ist das Elektronenbild der Probe II (Fe-10Cr-0,03(A)) aus den finalen DSC-Versuchen dargestellt. Das Datenfile der Messung ist in **Tabelle 4-VII** angegeben und am Lehrstuhl für ESM gespeichert. Basierend auf dieser Aufnahme wurden die einzelnen Spektren erfasst und analysiert, dargestellt in **Abbildung 4-19**. Es wird deutlich, dass es sich bei den vorliegenden Strukturen tatsächlich um oxidische Oberflächenprodukte handelt. Eine Bildung von Nitriden an der Oberfläche kann demnach ausgeschlossen werden. Beim Vergleich des Auftretens von Eisen (Fe) und Chrom (Cr) zeigen sich klare Abgrenzungen. Die

dunkelgrauen, größeren Körner im Elektronenbild lassen sich größtenteils dem Chromoxid zuordnen, während die feinverteilte Matrix das Eisenoxid darstellt.

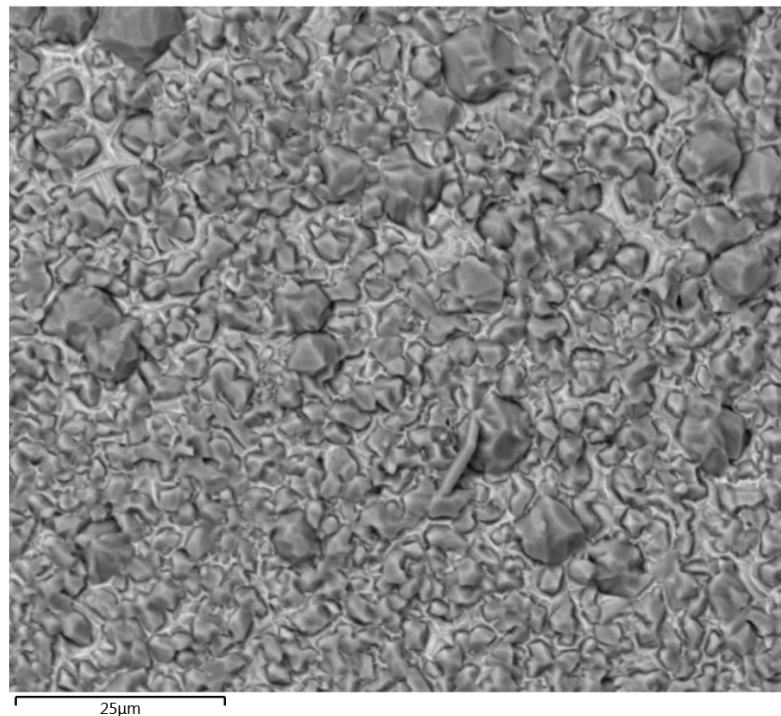


Abbildung 4-18: Elektronenbild der Probe Fe-10Cr-0,03N (A) – II.

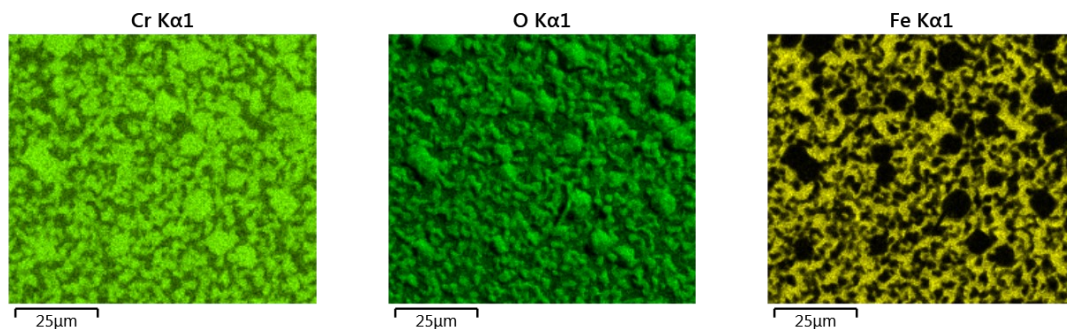


Abbildung 4-19: REM-Spektren der Probe Fe-10Cr-0,03N – II.

Ebenso weisen die stark oxidierten Proben III und IV, beide Fe-10Cr-0,01N(A), keinerlei Anzeichen von Nitriden auf. Hinsichtlich der Probe Fe-10Cr-0,1N-VI aus den DTA-Vorversuchen ist in eine sehr grobe und rissige Kristallstruktur im Elektronenbild zu erkennen. Durch das Elementmapping in **Abbildung 4-21** lässt sich jedoch eine klare Unterscheidung zwischen Eisen- und Chromoxid nicht mehr eindeutig feststellen, da die Probe oberflächlich bereits sehr stark oxidiert ist und sich eine oxidische Mischphase ausgebildet hat.

Ebenso weisen die stark oxidierten Proben III und IV keinerlei Anzeichen von Nitriden auf. Hinsichtlich der Probe Fe-10Cr-0,1N - VI aus den DTA-Vorversuchen zeigt **Abbildung 4-20** eine ebenfalls sehr grobe und rissige Kristallstruktur im Elektronenbild.

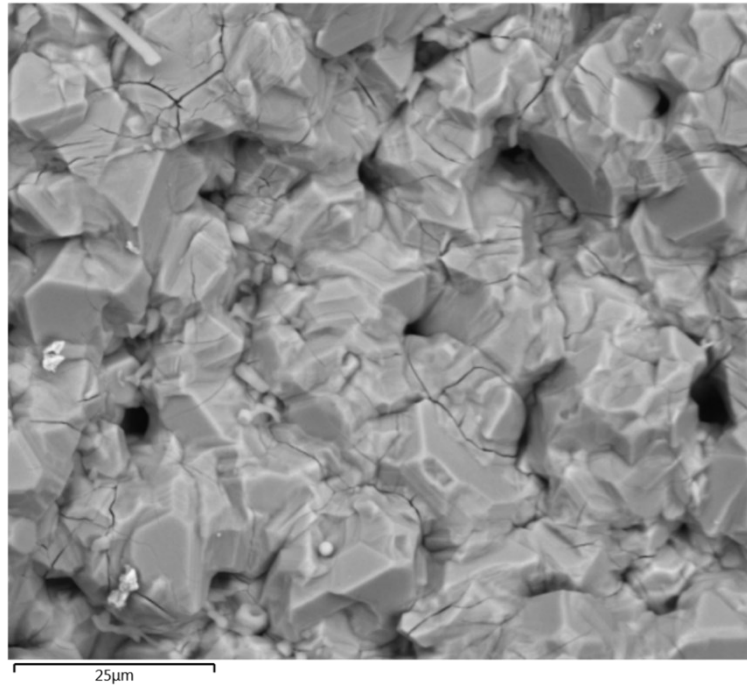


Abbildung 4-20: Elektronenbild der Probe Fe-10Cr-0,01N (A) – IV.

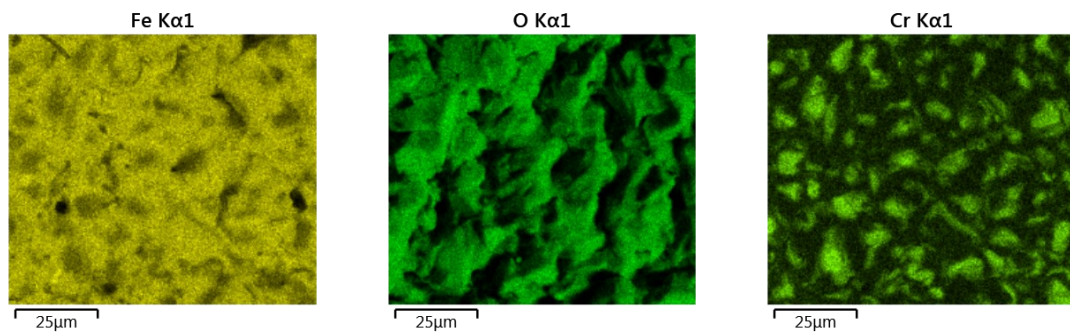


Abbildung 4-21: REM-Spektren der Probe Fe-10Cr-0,1N (A) – IV.

4.2.4 Ergebnisse der finalen DSC-Versuche

Das Versuchsprogramm in **Tabelle 4-VIII** wurde anhand des erarbeiteten Aufbaus aus **Kapitel 3.4** gemessen. Einerseits sollen Messpunkte für das Fe-10Cr-N System und 2 Punkte aus dem Fe-20Cr-N System gemessen werden, andererseits wurde versucht durch zyklisches Aufschmelzen und Ändern der Ar/N-Ofenatmosphäre mehrere Stickstoff-Variationen in einer Messung darzustellen. Bei Probe Fe-10Cr-0,02 (A) war aufgrund des geringen N-Gehalts eine Erhöhung des Gesamtvolumenstroms auf 150 ml/min notwendig, da 5 ml/min die geringste einstellbare Durchflussmenge an der DSC ist.

Tabelle 4-VIII: Finale Versuchsreihe.

Nr.	Probe	Ziel N	Bemerkung	Ar[ml/min]	N[ml/min]
I	Fe-10Cr-0.03 (A)	300 ppm	Reproduzierbarkeit der Messung	75	5
II	Fe-10Cr-0.03 (A)	300 ppm	Messung mit Deckel	75	5
III	Fe-10Cr-0.02 (A)	220 ppm	Messung bei erhöhten Volumenstrom nötig	145	5
IV	Fe-10Cr-0.05 (A)	500 ppm		58	12
V	Fe-10Cr-0.1(A)	900 ppm		21	49
VI	Fe-20Cr-0.06 (A)	600 ppm	Messung bei erhöhten Volumenstrom nötig	100	5
VII	Fe-20Cr-0.09(A)	900 ppm		63	7
VIII	Fe-10Cr-0,02 (A)	300 > 500 > 900 ppm			
IX	Fe-10Cr-0,05 (A)	300 > 500 > 2x Nmax			
X	Fe-20Cr-0,06 (A)	600 > 900 > 2x Nmax			
XI	Fe-20Cr-0,09 (A)	600 > 900 > 2x Nmax			

Zyklische Messungen mit steigenden N-Partialdruck

In **Abbildung 4-22** wird der Stickstoffgehalt in ppm aus den O/N-LECO-Messungen der 50 mg DSC-Proben (gekennzeichnet durch blaue Kreuze) mit dem berechneten „Sollwert“ anhand der Ar/N₂-Gaseinstellung während der DSC-Messung (repräsentiert durch rote Dreiecke)

verglichen. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem N-Sollgehalt eine Abnahme des tatsächlichen Stickstoffgehalts einhergeht. Unabhängig von ihrem Chromgehalt (10 oder 20 Gew-% Cr), zeigen sich beträchtliche absolute Abweichungen im Bereich von 45-60 %. Bei den zyklischen Versuchen, wo die Idee war eine Probe während eines Messzyklus aufsteigende Ar/N₂-Partialdrücke auszusetzen bis hin zu 100% N₂-Atmosphäre, zeigte die Analyse ebenfalls eine Abweichung von etwa 50 %. Das obwohl die Proben einen Zeitraum von über 6 Stunden einer ansteigenden Stickstoffkonzentration bis hin zu einer reinen N-Atmosphäre.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass im Gegensatz zur Probenherstellung an der HFU, der Stickstoffgehalt in den DSC-Proben nicht auf einen bestimmten Stickstoffgehalt gemäß dem Sievert'schen Gesetz eingestellt, bzw. konstant gehalten werden kann. Der maßgebliche Faktor dafür ist die Tatsache, dass bei Ar/N₂-Mischungen kein Zr-Getter im DSC-Ofen verwendet werden kann und somit immer ein kleiner Sauerstoffinput über die technische Leckage zur Probe gelangt. Die Bildung einer Oxidschicht auf der Oberfläche der Proben geht einher mit einer Behinderung des Stickstoffaustausches zwischen Stahl und Atmosphäre, zumal Sauerstoff ein stark oberflächenaktives Element ist, wie im **Literaturkapitel 2.3**, beschrieben. Wie im **Kapitel 3.4** beschrieben, ist das DSC-Messsystem entsprechend optimiert und ein Ausschließen von einer minimalen Restsauerstoffmenge ist praktisch unmöglich.

Weiters zeigten die DSC-Messungen mit einem steigenden N₂-Anteil, dass obwohl die Proben zyklischen über mehrere Stunden Stickstoff ausgesetzt waren, es zu keiner signifikanten Erhöhung des Stickstoffgehalts kam, was wiederum für die Blockade der Oberfläche durch die Oxidation spricht.

Zusätzlich ist die Ungenauigkeit der, bei der voestalpine Stahl Linz, durchgeführten O/N-LECO-Sondermessungen bei den kleinen 50 mg DSC-Proben zu berücksichtigen (Standartproben haben 750-1000 mg). Diese Ungenauigkeiten könnten auf die geringe Probenmasse sowie die begrenzte Anzahl der analysierten Proben zurückzuführen sein. Selbst bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen gibt es Anzeichen für vereinzelte Messausreißer, insbesondere bei Proben wie Fe-10Cr-0,03 (38 ppm) oder Fe-20Cr-0,09N (54 ppm), was die Vertrauenswürdigkeit dieser Daten teilweise in Frage stellt.

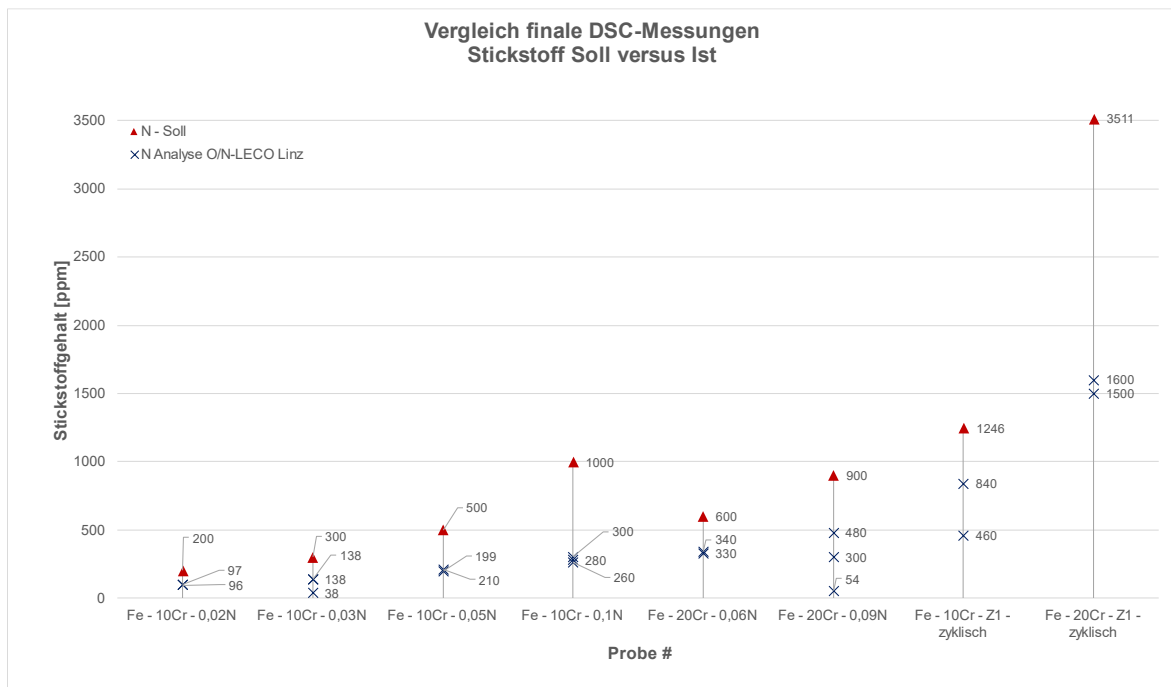


Abbildung 4-22: LECO-Messungen der DSC-Proben aus den finalen Versuchen.

Die DSC-Auswertung der Einzelmessungen für die Fe-10Cr-N und Fe-20Cr-N Systeme sind Standard DSC-Messkurven und werden daher nicht näher angeführt. Die Solidus- und Liquidustemperatur der Messungen sind in **Tabelle 4-IX** angeführt. Dabei lässt sich nur eine geringe Abnahme der Übergangstemperaturen trotz eines theoretisch steigenden Stickstoffgehalts erkennen. Sowohl bei der langsamen als auch bei schneller Messung blieben die Solidus- und Liquidustemperaturen nahezu ident, was gegen einen zeitlichen Einfluss der Stickstoffaufnahme spricht. Selbst eine Erhöhung der Durchflussmenge, wie es bei den Proben Fe-10Cr-0,02N und Fe-20Cr-0,06N aufgrund des Ar/N₂-Mischungsverhältnisses erforderlich war, zeigte keinen Einfluss auf die Auswertung.

Tabelle 4-IX: Auswertung von Solidus- und Liquidustemperatur der finalen DSC-Versuche.

Notation	Solidustemperatur	Liquidustemperatur
	[°C]	[°C]
Fe-10Cr (A)	1515,4	1520,3
Fe-10Cr-0,02N (A)	1515,65	1519,9
Fe-10Cr-0,03N (A)	1514,8	1520,1
Fe-10Cr-0,05N (A)	1513,45	1519,3
Fe-10Cr-0,09N (A)	1509,1	1518,6
Fe-20Cr-0,06N (A)	1505,1	1513,7
Fe-20Cr-0,09N (A)	1504,3	1509,5

Die Auswirkungen des Mischungsverhältnisses wurden in den zyklischen Versuchen deutlich sichtbar. Ein Beispiel hierfür ist die Probe Fe-20Cr-0,06N, wie in **Abbildung 4-23** dargestellt. Anfangs wurde das Verhältnis auf 300 ppm Stickstoff eingestellt, dargestellt durch den rechten Peak bei 1513,7 °C. Durch Erhöhen des Stickstoffgehalts in der Atmosphäre während der DSC-Messung auf 500 ppm, wurde der Einfluss des erhöhten N-Gehalts verdeutlicht, da die Peaktemperatur auf 1511,5 °C sank. Anschließend wurde die Probe zweimal unter einer 100%igen Stickstoffatmosphäre aufgeheizt, wobei die Liquidustemperatur in jedem Zyklus zu niedrigeren Temperaturen wanderte, wofür eine weitere Stickstoffaufnahme verantwortlich ist, wobei der tatsächliche N-Gehalt in der DSC-Probe im Hochtemperaturbereich unbekannt ist

Obwohl die einzelnen Zyklen dieser Messungen keine klaren Aussagen über den Stickstoffgehalt in Abhängigkeit von der Liquidustemperatur lieferten, verdeutlichten sie den Einfluss unterschiedlicher Ofenatmosphären auf die Probe. Dieses ermutigende Ergebnis bietet Perspektiven für zukünftige Forschungen zur Methodenentwicklung und zeigt, dass eine thermische Analyse von stickstoffhaltigen Stählen durchaus möglich sein kann, wenn ein Lecksauerstoff-Input gänzlich ausgeschlossen werden kann

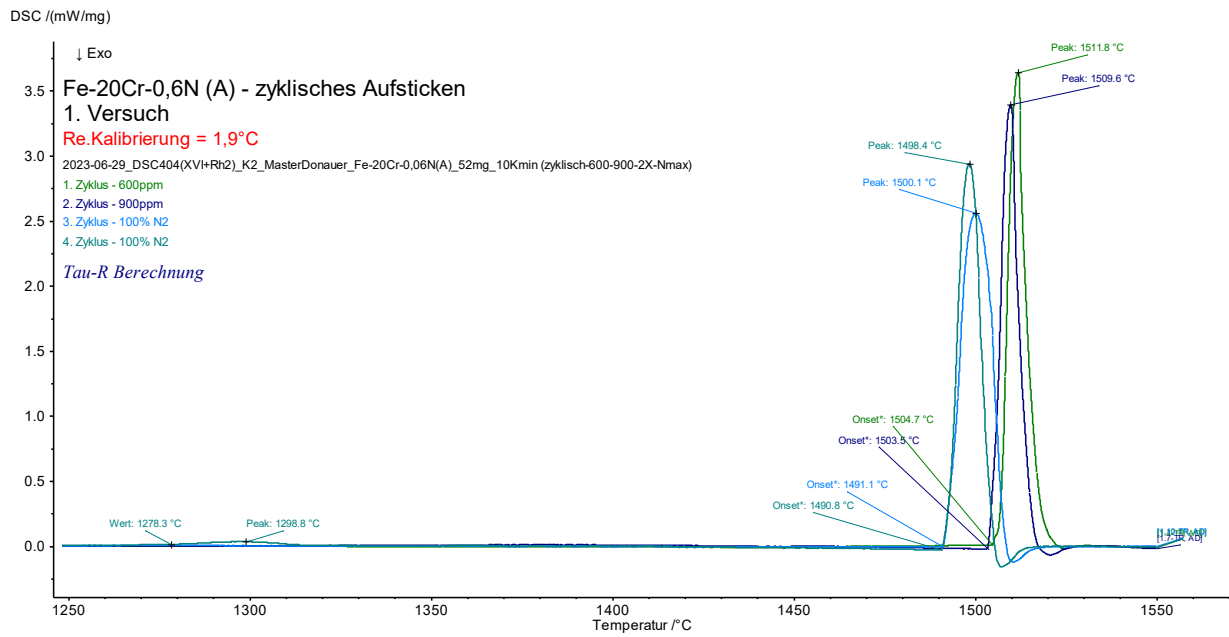


Abbildung 4-23: Fe-20Cr-0,06N - zyklisches Aufheizen aus 300ppm-500ppm-2x 100% N₂.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Kontrolle von Stickstoff spielt eine entscheidende Rolle in der Stahlherstellung, da Stickstoff sowohl als Mikrolegierungselement im ppm-Bereich zusammen mit Al, Ti und Nb, als auch in austenitischen Stählen als Legierungselement im niedrigen %-Bereich maßgeblich die Materialeigenschaften beeinflusst. Die Stickstofflöslichkeit folgt bis zum Atmosphärendruck dem Sievert'schen Gesetz und kann durch Beeinflussen des Stickstoffpartialdruckes in der Gasphase auf einen entsprechenden N-Gehalt in der Stahlschmelze eingestellt werden. Die Berechnung der Wirkung von Legierungselementen auf die Stickstofflöslichkeit bis 1 atm erfolgt mithilfe von Wechselwirkungsparametern, die sich je nach Literaturquelle teilweise deutlich voneinander unterscheiden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden aufgrund der hohen Übereinstimmung mit Literaturberechnungen und eigenen Messungen die Wechselwirkungsparameter von A. Satir-Kolorz und H. Feichtinger [8] ausgewählt. Weiteres kann der Elementeinfluss auf die Stickstofflöslichkeit mittels der CALPHAD-Methode unter Verwendung von thermodynamischen Datenbanken berechnet werden. Von besonderer Bedeutung sind Sauerstoff- und Schwefelgehalte unter 300 ppm in der Schmelze, da diese als grenzflächenaktive Elemente die Diffusion von Stickstoff von der Gasphase in die Stahlschmelze, bzw. auch in die andere Richtung behindern.

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit kann in zwei Hauptbereiche der Methodenentwicklung unterteilt werden. Einerseits die Herstellung von stickstoffhaltigen Stahlproben im Labor und andererseits die thermische Analyse dieser Stähle. Die Methodenentwicklung zur Herstellung von stickstofflegierten Proben erfolgte an der Hochfrequenzumschmelzanlage (HFU), die über eine geschlossene Schmelzkammer verfügt und mit Gas spülbar ist. Nach der Berechnung nach dem Sievert'schen Gesetz mit der Berücksichtigung der eingesetzten Legierungselemente und dem entsprechenden Mischen

von Argon- und Stickstoffgas konnte der benötigte Stickstoffpartialdruck eingestellt werden, um gezielt stickstoffhaltige Proben herzustellen. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde eine Ar/N-Mischanlage und ein Excel-Berechnungstool entwickelt, um eine zielgerichtete Methode für die Herstellung von Stickstoffstählen bereitzustellen.

Die Herstellbarkeit von folgenden Legierungssystemen; Fe-Cr, Fe-Nb und Fe-Mn in Kombination mit Stickstoff wurde untersucht. Bei den niedriglegierten Fe-C-Nb-N Legierungen und den höher legierten Fe-10%Cr-N Legierungen konnten entsprechend der thermodynamischen Berechnung Proben mit einer hohen Genauigkeit hergestellt werden. Für die Berechnung von Fe-10%Mn-N bzw. 20% Mn-N ist nicht der ursprüngliche WW-Koeffizient $e_N^{Mn} = -0,024$ von A. Satir-Kolorz und H. Feichtinger [8] zu verwenden, sondern als Ergebnis der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, der WW-Koeffizienten e_N^{Mn} von -0,017 von Anson [57] anzuwenden. Die Herstellung der Stahlsorte X50CrMnNiNbN21-9 und das Upscaling von 65 g der kleinen HFU auf 450 g der großen HFU ermöglichten bereits erste Aussagen über größere und komplexere Proben zu treffen.

Ebenfalls zeigte ein Vergleich der Sievert-Berechnung mit der FactSage Datenbank FSstel2023, dass die untersuchten Systeme Fe-Cr-N und Fe-Mn-N bei höheren Legierungsgehalten auch höhere Berechnungsunterschiede aufweisen. Bei niedrig legierten Stählen, z.B. dem Fe-0,15C-0,08Nb-N System mit einem Stickstoffgehalt zwischen 60-120 ppm, zeigen beide Berechnungsmethoden (Sievert versus FactSage) übereinstimmende Ergebnisse.

Die Methodenentwicklung an der HFU konnte somit im Rahmen der Arbeit erfolgreich abgeschlossen werden, allerdings war die genaue Stickstoffanalyse der Proben ein kritischer Punkt. Um die erfolgreiche Probenherstellung sicherzustellen, ist eine möglichst schnelle Analysemethode erforderlich, um gegebenenfalls zeitnah neue, adaptierte Proben herstellen zu können. In dieser Hinsicht ist das Funkenspektrometer vor Ort zunächst die Methode der Wahl. Dennoch traten während der Arbeit Unsicherheiten auf, insbesondere hinsichtlich der Verfügbarkeit geeigneter Referenzmaterialien und den damit verbundenen Unsicherheiten bei der Analyse des Stickstoffgehalts. Zwischen den Spektrometer-Messungen und den nachfolgenden O/N-LECO Analysen zeigten sich teilweise Unterschiede, die jedoch nicht näher aufgeklärt werden konnten, zumal die Probenqualität, besonders Poren bei höheren Stickstoffgehalten, ein undefinierter Einflussparameter ist.

Der zweite Teil der Methodenentwicklung zur thermischen Analyse von stickstoffhaltigen Stählen basierte auf demselben Prinzip einer Ar/N-Mischatmosphäre, war aber aufgrund des komplexen Messaufbaus anspruchsvoller. Bei den Vorversuchen an der DTA-QMS zeigten sich folgende wichtige Ergebnisse:

- Praktisch der gesamte Stickstoff emittiert beim Aufheizen unter reiner Ar-Atmosphäre aus der Probe.
- Laut Abgasanalyse einer simultanen DTA-TG-QMS Messung entweicht Stickstoff aus einem Fe-10%Cr-Stahl bei etwa 1200°C aus der festen Probe, was deutlich unterhalb der thermodynamischen Berechnungen ist.
- Ein Deckel auf der DSC-Probenschale hat einen maßgeblichen, jedoch von der absoluten Größe, unbekanntem Einfluss auf die Stickstoffemission aus der Probe.
- Die Probenmasse, Löslichkeitsgrenze des Stickstoffes und Anfangs-Stickstoffgehalt der Probe wirken sich praktisch nicht aus auf den Endwert der Entstickung, da bei allen Situationen eine starke Stickstoffemission beim Aufheizen unter reiner Ar-Atmosphäre auftritt
- Die Verwendung eines aktiven Getters (Zr oder Ti) zur Verhinderung einer Oxidation der Probenoberfläche ist unabdingbar, jedoch im Falle einer gezielten Ar/N₂-Partialdruckeinstellung nicht möglich, da alle stark sauerstoffaffinen Gettermaterialien auch stark stickstoffaffin sind.

Nach Vorversuchen an der DTA und entsprechenden Ar/N₂-Partialdruckmischungen an der DSC mit einem verbesserten Setup, d.h. mit einer verkürzter Stickstoffleitung und einem externen Getterofen bei der Argon-Versorgung, wurden Messungen von stickstoffhaltigen Fe-10%Cr Stählen durchgeführt. Die LECO-Analysen der DSC-Proben nach den Messungen zeigten jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Dennoch lieferten die Versuche wertvolle Erkenntnisse über das Verhalten von Stickstoffproben. Das Hauptproblem lag in der Oxidation der Probe, die sich auf den minimalen Lecksauerstoff in der DSC und der Stickstoffbereitstellung zurückzuführen lässt. Der oberflächenaffine Sauerstoff auf der Probenoberfläche behindert die Diffusion von Stickstoff an der Grenzfläche zwischen Stahl und Gas und somit kann die Probe kaum Stickstoff aus der Ar/N-Ofenatmosphäre aufnehmen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen die Komplexität und die Herausforderungen der thermischen Analyse von stickstofflegierten Stählen. Dennoch bieten sie einen hohen Erkenntnisgewinn über die Möglichkeiten und Einschränkungen für zukünftige Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

- [1] P R Sureshkumar, D R Pawar and V Krishnamoorthy, How to make N₂ listen to you in Steel Making (2011)
- [2] W. Bleck and E. Moeller, Handbuch Stahl: Auswahl, Verarbeitung, Anwendung. München (2018), Hanser.
- [3] T. Kootz, Beitrag zur Untersuchung der Stickstoffaufnahme von reinem schmelzflüssigem Eisen und der Legierungen Fe-C, Fe-P, Fe-Cr. Archiv für das Eisenhüttenwesen 15 (1941), 2, pp. 77–82. doi:10.1002/srin.194100570
- [4] H. Feng, H.-B. Li, L.-F. Xia, H.-C. Zhu, S.-C. Zhang and Z.-H. Jiang, A Promising Pressurized Duplex Manufacturing Route of High Nitrogen Stainless Steel. steel research int. (2022), pp. 2200321. doi:10.1002/srin.202200321
- [5] W.-Y. Kim, C.-O. Lee, C.-W. Yun and J.-J. Pak, Effect of Chromium on Nitrogen Solubility in Liquid Fe–Cr Alloys Containing 30 mass% Cr. ISIJ Int. 49 (2009), 11, pp. 1668–1672. doi:10.2355/isijinternational.49.1668
- [6] H. Feng, H. Li, X. Li, Z. Jiang, S. Yang, H. Zhu, S. Zhang and T. He, Nitrogen Solubility and Gas Nitriding Kinetics in Fe–Cr–Mo–C Alloy Melts under Pressurized Atmosphere. ISIJ Int. 62 (2022), 6, pp. 1049–1060. doi:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-447
- [7] S. Yang, H. Li, H. Feng, X. Li, Z. Jiang and T. He, Nitrogen Solubility in Liquid Fe–Nb, Fe–Cr–Nb, Fe–Ni–Nb and Fe–Cr–Ni–Nb Alloys. ISIJ Int. 61 (2021), 5, pp. 1498–1505. doi:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-627
- [8] Anne Satir-Kolorz and H. K. Feichtinger, Über die Löslichkeit von Stickstoff in Eisen- und Stahlgußlegierungen unter. Giessereiforschung 41 (1989), Heft 4, pp. 149–165.

- [9] Heinrich Feichtinger, Literaturstudie und theoretische Betrachtungen zum Lösungsverhalten von Stickstoff in Eisen-, Stahl- und Stahlgusserschmelzen. *Giessereiforschung* 42 (1990), Heft 1, pp. 36–49.
- [10] A. Svyazhin, L. Kaputkina, I. Smarygina and D. Kaputkin, Nitrogen Steels and High-Nitrogen Steels: Industrial Technologies and Properties. *steel research int.* 93 (2022), 9, pp. 2200160. doi:10.1002/srin.202200160
- [11] V.G. Gavriljuk and H. Berns, High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications. Berlin, Heidelberg (1999), Springer.
- [12] T.V. Rashev, A.V. Eliseev, L.T. Zhekova and P.V. Bogeov, High-Nitrogen Steel. *Steel Transl.* 49 (2019), 7, pp. 433–439. doi:10.3103/S0967091219070106
- [13] A.H. Satir-Kolorz and H.K. Feichtinger, On the Solubility of Nitrogen in Liquid Iron and Steel Alloys Using Elevated Pressure / Über die Löslichkeit von Stickstoff in Eisen- und Stahlegierungen unter erhöhtem Druck. *International Journal of Materials Research* 82 (1991), 9, pp. 689–697. doi:10.1515/ijmr-1991-820904
- [14] Y.H.K.K.M. KATADA, NICKEL-SAVING TYPE HIGH NITROGEN AUSTENITIC STAINLESS STEEL. [S.I.] (2022), SPRINGER VERLAG, JAPAN.
- [15] G.M. Grigorenko and Y.M. Pomarin, Nitrogen and hydrogen in molten metals and alloys. Chur (1990), Harwood Academic Publishers.
- [16] J. Siwka and A. Hutny, An universal formula for the calculation of nitrogen solubility in liquid nitrogen-alloyed steels. *Metalurgija* 48 (2009)
- [17] E. Schürmann, M. Djurdjevic and L. Nedeljkovic, Calculation of liquidus temperature of low and high alloyed iron base melts from their chemical composition by means of the equivalence factors. *Steel Research* 68 (1997), 3, pp. 101–106. doi:10.1002/srin.199700548
- [18] S.V. Bezobrazov, A.G. Ponomarenko and E.N. Inozemtseva, Nitrogen solubility in high chromium melts of iron-chromium system. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally* (1980), 3, pp. 53–59.
- [19] H. Berns, C. Escher, V. G. Gavriljuk, B. Shanina, Zur Warmfestigkeit austenitischer Ventilstähle mit hohem Stickstoffgehalt (2000). doi:10.1002/(SICI)1521-4052(200004)31:4<273:AID-MAWE273>3.0.CO;2-%23
- [20] S. Z. Beer, Solubility of nitrogen in molten iron manganese alloys (1961).

- [21] J.A. Cotton, R.D. Knutsen and C.I. Lang, The Influence of Niobium and Vanadium on the Microstructure and Mechanical Properties of a High Nitrogen Stainless Steel. *MSF* 318-320 (1999), pp. 271–280. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.318-320.271
- [22] Y. Lang, H. Qu, H. Chen and Y. Weng, Research Progress and Development Tendency of Nitrogen-Alloyed Austenitic Stainless Steels. *J. Iron Steel Res. Int.* 22 (2015), 2, pp. 91–98. doi:10.1016/S1006-706X(15)60015-2
- [23] Vera V. Berezovskaya, Effect of thermo-plastic treatment on structure and corrosion properties of high nitrogen Cr-steels (2013).
- [24] H.-B. Li, Z.-H. Jiang, M. Shen and X. You, High Nitrogen Austenitic Stainless Steels Manufactured by Nitrogen Gas Alloying and Adding Nitrided Ferroalloys. *J. Iron Steel Res. Int.* 14 (2007), 3, pp. 63–68. doi:10.1016/S1006-706X(07)60045-4
- [25] Dimitar Krastev, Nitriding of Ferroalloys. VIth International Metallurgical Congress, Ohrid 2014 (2014).
- [26] S.C. Zhang, H.C. Zhu, J.T. Zhang, K.B. Li, Z.S. Mi, H.B. Li, Z.H. Jiang and W. Zhang, Research on Kinetics Behavior of Nitrogen Gas Absorption in Fe-Cr-Mn(Mo) Alloy. *AMR* 997 (2014), pp. 587–591. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.997.587
- [27] T. Rashev, Development of Laboratory and Industrial Installations for One Stage Production of HNS. *Materials and Manufacturing Processes* 19 (2004), 1, pp. 31–40. doi:10.1081/AMP-120027496
- [28] Alexander Balitskii, Conference Proceedings finalBalHNS2009: Problems of High Nitrogen Steel Development (2009).
- [29] G. Stein and I. Hucklenbroich, Manufacturing and Applications of High Nitrogen Steels. *Materials and Manufacturing Processes* 19 (2004), 1, pp. 7–17. doi:10.1081/AMP-120027494
- [30] H. Knüppel and F. Oeters, Zur Kinetik der Entgasung von Stahlschmelzen unter vermindertem Druck. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 33 (1962), 11, pp. 729–736. doi:10.1002/srin.196203390
- [31] W. Pluschkell, Metallurgische Reaktionstechnik zur Einstellung niedrigster Gehalte an C, P, S und N im Stahl. *Stahl und Eisen* 110 (1990), 5, pp. 61–70.
- [32] T. Harada and D. Janke, Nitrogen desorption from pure iron melts under reduced pressure. *Steel Research* 60 (1989), 8, pp. 337–342. doi:10.1002/srin.198901665

- [33] M. Inouye and T. Choh, Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Iron and Iron Alloys. *ISIJ Int.* 8 (1968), 3, pp. 134–145. doi:10.2355/isijinternational1966.8.134
- [34] M.-K. Paek, H.-S. Son, J.-M. Jang and J.-J. Pak, Thermodynamics of Nitrogen Solubility and Nitride Formation in Fe–Cr–Ti–Al–Si–N Alloy Melts. *ISIJ Int.* 60 (2020), 4, pp. 640–648. doi:10.2355/isijinternational.isijint-2019-490
- [35] P. Machovčák, Z. Carbol, A. Opler, A. Trefil, J. Bažan and L. Socha, NITROGEN ALLOYING OF HIGH CHROMIUM STEELS BY GAS INJECTION IN THE LADLE. *Acta Metall. Slovaca Conf.* 4 (2014), 0. doi:10.12776/amsc.v4i0.220
- [36] L. Andreevich Smirnov, O. Vadimovich Zayakin, V. Ivanovich Zhuchkov, A. Sergeevich Oryshchenko and G. Yurievich Kalinin, Study of the Process of Alloying Steel By Nitrated Chromium. *Kms* 5 (2019), 1, pp. 246. doi:10.18502/kms.v5i1.3974
- [37] L.A. Smirnov, O.V. Zayakin, V.I. Zhuchkov, A.S. Oryshchenko, G.Y. Kalinin and D.S. Shul'min, Nitriding of Molten Chromium-Manganese Steels. *Metallurgist* 63 (2019), 7-8, pp. 785–791. doi:10.1007/s11015-019-00890-z
- [38] H. Feichtinger, X. Zheng and C. Rennhard, Measurements of nitrogen solubility in iron and iron-nickel alloys, using a new temperature gradient method. *Steel Research* 61 (1990), 1, pp. 26–29. doi:10.1002/srin.199000291
- [39] Z. Jiang, H. Li, Z. Chen, Z. Huang, D. Zou and L. Liang, The Nitrogen Solubility in Molten Stainless Steel. *steel research int.* 76 (2005), 10, pp. 740–745. doi:10.1002/srin.200506090
- [40] S. Hertzman and M. Jarl, A Thermodynamic analysis of the Fe-Cr-N system. *MTA* 18 (1987), 10, pp. 1745–1752. doi:10.1007/BF02646206
- [41] N. Andreev and T. Rashev, Influence of the Counter-Pressure Casting on the Macrostructure of High Nitrogen Steel Industrial Blocks. *MSF* 318-320 (1999), pp. 281–288. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.318-320.281
- [42] P.J. Uggowitzer, R. Magdowski and M.O. Speidel, High Nitrogen Steels. Nickel Free High Nitrogen Austenitic Steels. *ISIJ Int.* 36 (1996), 7, pp. 901–908. doi:10.2355/isijinternational.36.901
- [43] A. Di Schino and J.M. Kenny, Grain refinement strengthening of a micro-crystalline high nitrogen austenitic stainless steel. *Materials Letters* 57 (2003), 12, pp. 1830–1834. doi:10.1016/S0167-577X(02)01076-5
- [44] Wei Xiong, CALPHAD & Thermodynamic assessment (5.9.2016).

- [45] M. Hillert, L. I. Staffansson, Regular-solution model for stoichiometric phases and ionic melts (1970).
- [46] K. Frisk, A thermodynamic evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N systems. *Calphad* 15 (1991), 1, pp. 79–106. doi:10.1016/0364-5916(91)90028-I
- [47] K. Frisk, A new assessment of the Fe-N phase diagram. *Calphad* 11 (1987), 2, pp. 127–134. doi:10.1016/0364-5916(87)90004-6
- [48] R. Kouba, K. Rayane and M. Keddam, Thermodynamic reassessment of Fe-N and Fe-N-C systems. *Calphad* 71 (2020), pp. 102197. doi:10.1016/j.calphad.2020.102197
- [49] S. de Waele, K. Lejaeghere, E. Leunis, L. Duprez and S. Cottenier, A first-principles reassessment of the Fe-N phase diagram in the low-nitrogen limit. *Journal of Alloys and Compounds* 775 (2019), pp. 758–768. doi:10.1016/j.jallcom.2018.09.356
- [50] J.-O. Andersson and B. Sundman, Thermodynamic properties of the Cr-Fe system. *Calphad* 11 (1987), 1, pp. 83–92. doi:10.1016/0364-5916(87)90021-6
- [51] L. Byeong-Joo, Revision of thermodynamic descriptions of the Fe-Cr & Fe-Ni liquid phases. *Calphad* 17 (1993), 3, pp. 251–268. doi:10.1016/0364-5916(93)90004-U
- [52] K. Frisk, A thermodynamic evaluation of the Cr-Fe-N system. *MTA* 21 (1990), 9, pp. 2477–2488. doi:10.1007/BF02646992
- [53] J.-O. Andersson and N. Lange, An experimental study and a thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-Mo system. *MTA* 19 (1988), 6, pp. 1385–1394. doi:10.1007/BF02674012
- [54] W. Liu, C. Chen, Y. Tang, Q. Long, S. Wei, G. Zhang, F. Mao, Q. Jiang, T. Zhang and M. Liu, Thermodynamic evaluation and investigation of solidification microstructure in the Fe-Cr-Ni-C system. *Calphad* 69 (2020), pp. 101763. doi:10.1016/j.calphad.2020.101763
- [55] Z. You, M.-K. Paek and I.-H. Jung, Critical Evaluation and Optimization of the Fe-N, Mn-N and Fe-Mn-N Systems. *J. Phase Equilib. Diffus.* 39 (2018), 5, pp. 650–677. doi:10.1007/s11669-018-0666-8
- [56] S. Cui and I.-H. Jung, Thermodynamic modeling of the Cu-Fe-Cr and Cu-Fe-Mn systems. *Calphad* 56 (2017), pp. 241–259. doi:10.1016/j.calphad.2017.01.004
- [57] G. Balachandran, M.L. Bhatia, N.B. Ballal and P.K. Rao, Some Theoretical Aspects on Designing Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels. *ISIJ Int.* 41 (2001), 9, pp. 1018–1027. doi:10.2355/isijinternational.41.1018

[58] Gase Partner GmbH, Welches Argon brauche ich? Argon 4.6, 4.8 und 5.0 im Vergleich. <https://gase-kaufen.de/blog/welches-argon-brauche-ich-argon-46-48-und-50-im-vergleich-n13>, Accessed: 20.02.2023

[59] MASS-VIEW® MV-302. Mass Flow Regulator for gases with integrated OLED display. - Mass Flow Online. <https://www.massflow-online.com/products/gas/mass-flow-regulators-gas/mv-302-mass-flow-regulator/>, Accessed: 20.02.2023

[60] VAF Durchflussmesser Shop, Schwebekörper 1/4" S Stickstoff. https://shop.vaf-technik.de/product_info.php?info=p34x18946_schwebekoerper-1-4--s-stickstoff.html&no_boost=1, Accessed: 20.02.2023

[61] VAF Durchflussmesser Shop, Schwebekörper 1/4" S Argon. https://shop.vaf-technik.de/product_info.php?info=p10x10525_schwebekoerper-1-4--s-argon.html&no_boost=1, Accessed: 20.02.2023

[62] J. Bauch and R. Rosenkranz, Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker. 1st ed. 2017, Berlin, Heidelberg (2017), Springer Berlin Heidelberg; Imprint: Springer Vieweg.

[63] NETZSCH-Gerätebau GmbH, Funktionsprinzip einer Wärmestrom-DSC. <https://analyzing-testing.netzsch.com/de/landingpages/funktionsprinzip-einer-waermestrom-dsc>, Accessed: 18.04.2023

[64] NETZSCH-Gerätebau GmbH, Dynamische Differenz-Kalorimetrie – DSC 404 F1/F3 Pegasus® (2020)

[65] Thermo Fisher Scientific, Mass Spectrometry Learning Center. <https://www.thermofisher.com/at/en/home/industrial/mass-spectrometry/mass-spectrometry-learning-center.html#menu2>, Accessed: 25.04.2023

[66] Stanley M. Howard, Ellingham Diagrams (2006)

A1 Anleitung zur Herstellung von stickstoffhaltigen Proben an der HFU

A1.1 Zweck der Verfahrensbeschreibung

Das Hauptziel dieser Beschreibung besteht darin, die Herstellung von N-legierten Aufbauschmelzen an der Hochfrequenzumschmelzanlage (HFU) *Linn High Therm Lifumat-Met-3,3 VAC* für zukünftige Projekte zu ermöglichen. Darüber hinaus zielt diese Anleitung darauf ab, einen möglichst einheitlichen und reibungslosen Ablauf zu gewährleisten.

Die folgenden Punkte werden detailliert behandelt, da sie für die Herstellung der Schmelzen notwendig sind:

- Legierungsberechnung/ Partialdruckberechnung (Excel-File)
- Einwaage
- Schmelzvorgang

Für diese Anleitung ist eine fundierte Kenntnis der oben genannten Punkte für die Herstellung herkömmlicher Aufbauschmelzen an der HFU erforderlich.

A1.2 Vorgehensweise

A1.2a Legierungsberechnung

Die Einsatzberechnung erfolgt wie bei den üblichen Aufbauschmelzen. Jedoch ist hier unbedingt die Datei **HFU_Einwaage_N-berechnung_VORLAGE** (oder eine bereits darauf basierende) zu verwenden!

- **Vor Verwendung ist die Datei immer auf den lokalen Rechner zu kopieren, da über das Netzwerk das Makro aus Sicherheitsgründen deaktiviert wird!**
- **Ebenfalls müssen Sicherheitsbedenken bezüglich Makro zugelassen werden!**

Element	Einsatzstoff	C	K	Fe	Y	N	SOLL Analyse-Vorgabe	erforderliche Einwaage	Abbrand	IST Einwaage	IST Analyse-berechnet	IST Analyse-gemessen	Abbrand, % HFU-OES-Spektro
Fe	Reineisen (Böhler)	0,00	99,99	0,004			1000	58,463	0,000	58,463	-		
Al	Al Desoxidieren	4,40	0	96			0,03	0,020	0,000	0,022	0,034		#WERT!
C	Fe-C-Legierung	0	99,9				0	0,044	0,000	0,000	0,034		#WERT!
Cr	Cr-Ofenhalle						1000 ppm	0,000	0,000	6,532	9,997		
Mn	Mn Ofenhalle						10	0,997	6,520	0,000			
START Einwaage Fe [g]:		58,463		Masse [g]:		65,992		65,017					

Abbildung A1-1: Tabellenblatt HFU.Einsatz_Vorlage

Dieses Tabellenblatt **HFU.Einsatz_Vorlage** (Abbildung) ist zu kopieren und anschließend auf die gewünschten Legierungen anzupassen.

- **Wichtig:** Da im Hintergrund Berechnungen laufen, dürfen keine Zeilen aus den eingefärbten Bereichen gelöscht werden! Aus diesem Grund sind Platzhalter eingefügt, um genügend Legierungselemente zu ermöglichen.
- Daher immer den **vollständigen Block** entsprechend der benötigten Legierungen, wie in der **Abbildung 2** beschrieben, untereinander **kopieren und einfügen!**

Abbildung A1-2: Kopieren der Legierungszusammensetzung

A1.2b Partialdruckeinstellung für den gewünschten Stickstoffgehalt

Der Stickstoffgehalt wird durch eine Ar/N-Mischatmosphäre eingestellt. Der Stickstoffgehalt lässt sich über das Sievert'sche Quadratwurzelgesetz nach **Gleichung (0-1)** einstellen.

$$[\%N] = \frac{K_N \cdot \sqrt{p_{N_2}}}{f_N} \quad (0-1)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_N wird als konstant für 1600 °C angenommen. Der Wechselwirkungsparameter f_N ergibt sich aus der Legierungslage.

Der zu **regelnde Parameter p_{N_2}** wird durch die **Flow-Meter** eingestellt.

In der Einsatzrechnung (Bsp. **Abbildung A1-4**) wird der N-Gehalt nur zur späteren Überprüfung eingetragen (in ppm!). Die eigentliche Berechnung erfolgt im Tabellenblatt **HFU_N-Berechnung**. Hier ist jede Probe einzeln zu berechnen und der einzustellende Volumenstrom V'_N und V'_{Ar} zu notieren

Im Folgendem wird der einfache Ablauf erklärt. Einzustellende Parameter und Fehlerbehebung sind in **Kapitel 3.3** angeführt.

Vorgehensweise N-Berechnung (Abbildung A1-3)

- 1.) Eingabe des Legierungsgehalts
- 2.) Button „*Berechnung starten*“ klicken
- 3.) Eintragen der Volumenströme (siehe **Abbildung A1-4**)

Zu Punkt 3.) wird zusätzlich empfohlen den HFU-Bediener einen Versuchsplan mit den Legierungen + einzustellenden Parametern zu übergeben. Dadurch werden Bedienfehler vermieden und Schmelznotizen können ordentlich notiert werden. Als Vorlage dient dafür die Datei **VORLAGE_Versuchprogramm_HFU**. (**Abbildung A1-5**)

Berechnungstool Stickstofflegierungen an der HFU - Sievert Gesetz									
Wechselwirkungsparameter e_N^{Ni} und Äquivalenzfaktoren c_N^{Ni} bei 1600 °C									
e_N^{Ni}		EINGABE Element X [gew-%]	Berechnung starten						
-0.93	Ti		1	2	PN [bar]		gew-%N Sievert-Ber.	Gesamt Volumenstrom soll:	
-0.63	Zr				0.099	0.0400		-15 L/min bei der kleinen HFU ergeben	
-0.10	V				Partialdruck-Verhältnis		Flow-Meter Einstellmöglichkeiten:		
-0.05	Nb				Partiald	0.09905	Ar: 3-30 L/Min (am Druckregler)		
-0.05	Cr				Partiald	0.901	4-40 L/Min (am analogen Flow-Meter)		
-0.03	Ta				Flow-Meter		N: 6-50 L/Min (am Druckregler)		
-0.02	Mn	20			kleine HFU	1.49	0-2 L/Min (Digitales Flow-Meter)		
-0.01	Mo				große HFU	2.48	2-10 L/Min (analoges Flow-Meter)		
0.00	W				V _N	13.51	Ziel Volumenstrom		
0.01	Co				V _{Air}	22.52	kleine HFU	15 L/min	
0.01	Ni				V _{Volumen}	15.0	große HFU	25 L/min	
0.01	Cu								
0.01	Ar								
0.01	Zn								
0.01	Sb		Temp. [°C]	1600					
0.04	Al	0.03	P _N [bar]	0.10					
0.04	Si		f _N	0.35					
0.05	P		Temp. [K]	1873.15					
0.08	B		K	0.044	konst. Für 1600°C				
0.12	C								
0.13	N	0.04							

Abbildung A1-3: Durchführen einer Berechnung

HFU.Einsatzrechnung System Fe-Mn-N													
Vorlage zum Legieren von Stickstoffschmelzen an der HFU													
HFU - Einsatzmasse: zwischen: 63 und max. 67g													
SOLL = 66g													
Einsatzstoffe:													
technisches Reineisen (Böhler, Ferro35) -> Zylinder + Loch mit Deckel													
Fe-4.4%C Tammannofen Vorschmelze aus Ferro35 und hochreinen Graphit (Sigma-Aldrich, ProduktNr: 282863-1KG, Lot Nr: BCB55882),													
Al (Alfa Aesar, Aluminium wire, 2mm, 99,999%metal Basis, LOT 36076													
Legierung 1													
Element	Einsatzstoff	C	X	Fe	Y	N	SOLL Analyse -Vorgabe-	erforderliche Einwaage	Abbrand	IST Einwaage	IST Analyse -berechnet-	IST Analyse -gemessen-	Abbrand, % HFU-OES, Spektro
Fe	Reineisen (Böhler)	0.005		99.928		0.004	%	absolut	g	g	%	%	
Al	Al Desoxidieren		100				0.03	1	0.022	0.000	0.022	0.034	#WERT!
C	Fe-C-Legierung	4.400	0	96			0	0.044	0.000	0.000			#WERT!
Cr	Cr-Ofenhalle	0	99.5				0.000	0.995	0.000	0.000	6.532	9.997	
N							400 ppm	0.000		0.000			
Mn	Mn Ofenhalle		99.7				20	0.997	14.676	0.000			
	Platzhalter Leg-element												
	Platzhalter Leg-element												
	Platzhalter Leg-element												
	Platzhalter Leg-element												
							Menge Fe [g]:	58.463	Masse [g]:	73.161		65.017	
Hier notieren													
für Stickstofflegierungen													
N-erforderlich 400 ppm													
Einstellen am Flow-Meter:													
V _N 1.49													
V _{Air} 13.51													
Stickstoff Soll: 0.040													
Kontrolle													

Abbildung A1-4: Notieren der einzustellenden Parameter

Versuchsplan 12.4 – Fe-Mn-N + Industrieleg.

		Schmelznotizen:	
1.) Fe-10Mn-0,02 N (A)		Zeit flüssig: 4:05	
Volumenstrom Stickstoff: 1,06 L/min		Schleudern: 6:42	
Volumenstrom Argon: 13,94 L/min		Haltezeit: 7s	Dauer Aufstickung: 2:30
(N-Partial 0,071 => 200 ppm)		Bemerkungen: Schmelzhaut an der Oberfläche, evtl. weil Anlage schlecht angekoppelt hat deswegen Aufstickung von 2:30 Min.	
<hr/>			
2.) Fe-10Mn-0,04 N (A)		Zeit flüssig: 2:20	
Volumenstrom Stickstoff: 4,29 L/min		Schleudern: 4:30	
Volumenstrom Argon: 10,71 L/min		Haltezeit: 7s	Dauer Aufstickung: 2:00
(N-Partial 0,286 => 400 ppm)		Bemerkungen: wesentlich bessere Ankopplung, nahezu keine Schmelzhaut	
<hr/>			
3.) Fe-20Mn-0,04 N (A)		Zeit flüssig: 3:40	
Volumenstrom Stickstoff: 1,49 L/min		Schleudern: 5:47	
Volumenstrom Argon: 13,51 L/min		Haltezeit: 7s	Dauer Aufstickung:
(N-Partial 0,099 => 400 ppm)		Bemerkungen: Mn-Chips blieben an Tiegelwand kleben. Kammer musste daher bei -2:00 geöffnet werden. Bei Aufstickung keine Schmelzhaut	

Abbildung A1-5: Beispiel eines Versuchsplan für HFU-Bediener

A1.2c Einstellbare Parameter und Fehlerbehebung

Parameter Gesamtvolumenstrom:

- Je nach Legierung können die Flow-Meter über oder unter deren Einstellgrenze geraten. Diese Grenze lässt sich bis zu einem gewissen Grad über den Gesamtvolumenstrom einstellen. Dieser ist für die kleine HFU auf 15 L/Min definiert.
- Bei gewissen Bedingungen ist es nötig diesen Wert zu ändern. Dafür muss die rot markierte Zelle aus **Abbildung A1-6** verändert werden und anschließend ist die Berechnung nochmals durchzuführen.
- Die **Grenzwerte der Flow-Meter** sind aus dem Textfeld in **Abbildung A1-6** zu entnehmen. Vor allem die 3 fett markierten Werte sind dabei von Bedeutung.

Berechnung starten				
	p_N [bar]	gew-%N Sievert-Ber.		Gesamtvolumenstrom soll: -15 L/min bei der kleinen HFU ergeben -25 L/min bei der großen HFU ergeben Flow-Meter Einstellmöglichkeiten: Ar: 3-30 L/Min (am Druckregler) 4-40 L/Min (analoges Flow-Meter) N: 6-50 L/Min (am Druckregler) 0-2 L/Min (Digitales Flow-Meter) 2-10 L/Min (analoges Flow-Meter)
	0,099	0,0400		
	Partialdruck-Verhältnis			
	Partialdr	0,09905		
	Partialdr	0,901		
	Flow-Meter	kleine HFU	große HFU	Ziel Volumenstrom
	V _N	1,49	2,48	kleine HFU 15 L/min
	V _{Ar}	13,51	22,52	große HFU 25 L/min
	ZVolumenstr	15,0	25,0	

Abbildung A1-6: Ändern des Gesamtvolumenstroms

Fehlerbehebung bei der Berechnung

- In manchen Fällen tritt bei der Berechnung der Fehler „#Zahl“ auf. In den meisten Fällen reicht ein **erneuter Klick** auf den Button „**Berechnung starten**“.
Ist dies nicht der Fall, muss in der markierten Zeile in **Abbildung A1-7** ein möglichst kleiner Wert zwischen 0 und 1 eingegeben werden und die Berechnung mit Klick auf den Button „Berechnung starten“ neu durchgeführt werden.
- Punkt/Komma- Eingabe kontrollieren
- Es hat sich gezeigt, dass vorwiegend bei sehr niedrigen N-Werten Probleme auftreten können. Als Abhilfe kann man sich durch Variieren des N-Werts und p_N herantasten.

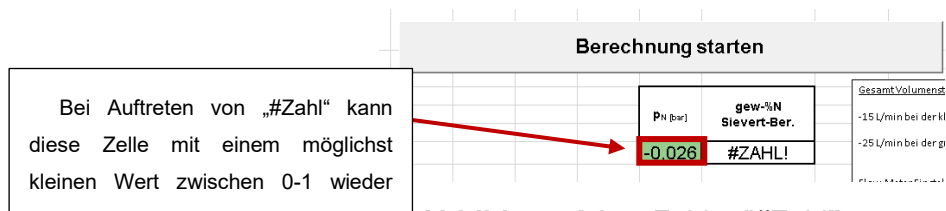


Abbildung A1-7: Fehler "#Zahl!"

Berechnung wird bei Klicken nicht durchgeführt

Wenn bei **Klick auf den Button „Berechnung starten“** das **Programm nicht arbeitet** ist das Makro im Hintergrund nicht aktiviert. Dies kann mehrere Gründe haben:

- Datei muss auf lokalen Rechner kopiert sein. Nicht über das Netzwerk öffnen!
- Beim Öffnen wurden Sicherheitsrisiken nicht zugelassen
- Makros sind generell nicht aktiviert

Für die letzten 2 Punkte wird auf folgenden Link verwiesen:

<https://support.microsoft.com/de-de/office/aktivieren-oder-deaktivieren-von-makros-in-microsoft-365-dateien-12b036fd-d140-4e74-b45e-16fed1a7e5c6>

A1.3 Einwaage

Die Einwaage der weiteren Legierungselemente erfolgt wie üblich!

A1.4 Schmelzvorgang

A1.4a Vorbereitungen

Neben den bekannten Vorbereitungen muss zusätzlich das **Gasgemisch laut Vorgaben eingestellt** werden. Dabei ist je nach N-Volumenstrom das digitale Flow-Meter (0-2 L/Min) oder das analoge (2-10 L/Min) zu verwenden. Einstellbar über den Hebel laut Beschriftung am Mischpult.

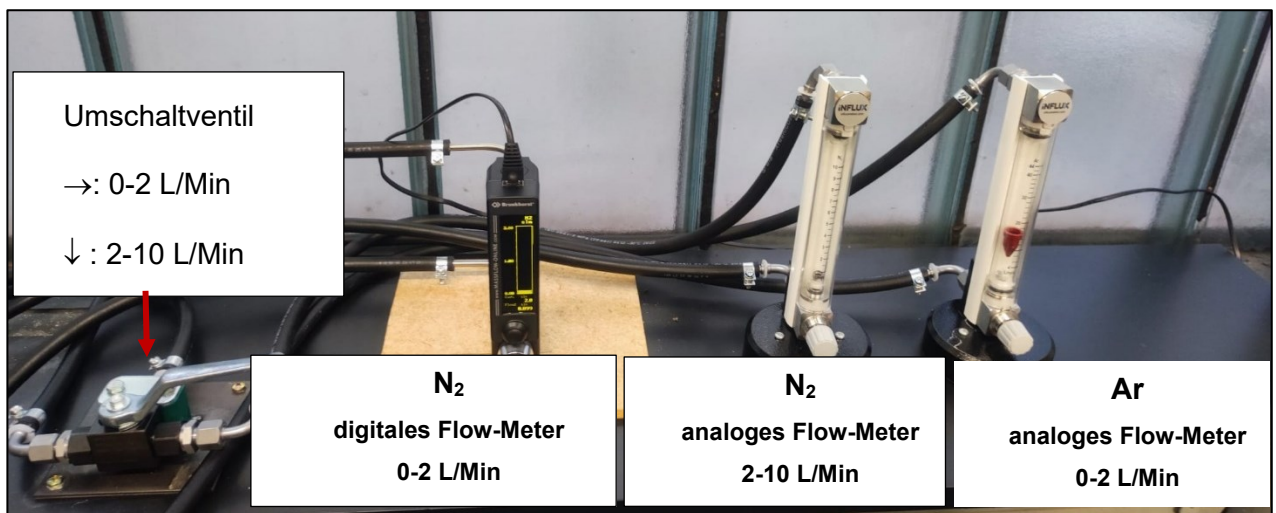


Abbildung A1-8: Aufbau Mischpult

- Nach erfolgter Einstellung ist eine Spülzeit von 5 Minuten einzuhalten!
- Kontrolle, ob Y-Ventil vollständig geöffnet ist!



A1.4b Schmelzen

- aufschmelzen erfolgt wie üblich
- **ab dem Zeitpunkt „Schmelze flüssig“** muss zusätzlich **2 Minuten aufgestickt** werden
D. h. die Schmelze wird durch **Umschalten zwischen Stufe 1 & 2** auf Temperatur gehalten. Zusätzliches **Wirbeln** (variieren der Leistung) erhöht die Stickstoffaufnahme.
- der restliche Schmelzablauf ist wie üblich!

A1.6 PlatiCast-Schmelzen

- Im Tabellenblatt „N-Berechnung“ sind die Werte für die „große HFU“ mit einem Gesamtvolumenstrom von 25 L/Min zu wählen.
- Die Aufstickungszeit ist mit 4 Minuten zu wählen, bzw. werden Vorversuche falls längere Zeiten nötig sind empfohlen.

A2 Excel-Berechnungstool

Berechnungstool Stickstofflegierungen an der HFU - Sievert Gesetz

Wechselwirkungsparameter e_N^{xi} bei 1600 °C

Anne Satir-Kolorz and H. K. Feichtinger, Über die Löslichkeit von Stickstoff in Eisen- und Stahlgußlegierungen unter. Giessereiforschung 41 (1989), Heft 4, pp. 149–165.

e_N^{xi}		EINGABE Element X [gew-%]
-0,93	Ti	
-0,63	Zr	
-0,10	V	
-0,05	Nb	
-0,05	Cr	10
-0,03	Ta	
-0,02	Mn	
-0,01	Mo	
0,00	W	
0,01	Co	
0,01	Ni	
0,01	Cu	
0,01	Ar	
0,01	Zn	
0,01	Sb	Temp. [°C] 1600
0,04	Al	P_N [bar] 0,01
0,04	Si	
0,05	P	f_N 0,359998
0,08	B	Temp. [K] 1873,15
0,12	C	K 0,044
0,13	N	0,01

Berechnung starten

P_N [bar]	gew-%N Sievert-Ber.
0,007	0,0100

Partialdruck-Verhältnis	
Partialdruck N	0,00669
Partialdruck Ar	0,993

Flow-Meter [L/min]	kleine HFU	große HFU
V'_N	0,10	0,17
V'_{Ar}	14,90	24,83
Σ Volumenstrom	15,0	25,0

Ziel Volumenstrom	
kleine HFU	15 L/min
große HFU	25 L/min

Verwendung und Fehlerbehebung sind in der "Anleitung zur Herstellung von stickstoffhaltigen Proben an der HFU" beschrieben!
siehe Wissensmanagement

Gesamt Volumenstrom soll:

- 15 L/min bei der kleinen HFU ergeben
- 25 L/min bei der großen HFU ergeben

Flow-Meter Einstellmöglichkeiten:

Ar: 3-30 L/Min (am Druckregler)
4-44 L/Min (analoges Flow-Meter)

N: 6-50 L/Min (am Druckregler)
0-2 L/Min (Digitales Flow-Meter)
1-10 L/Min (analoges Flow-Meter)

konst. für 1600°C

A3 Verwendung der Makros für Stickstoff-FactSage Berechnungen

A3.1 Zweck der Verfahrensbeschreibung

Das Hauptziel dieser Beschreibung besteht darin, die Anwendung von FactSage-Makros zur effizienten Erzeugung von Daten für stickstoffhaltige Stähle zu erläutern. Des Weiteren bieten die beiden Makros Informationen zur Stickstofflöslichkeit sowohl in festem als auch in flüssigem Zustand.

A3.2 Vorgehensweise

A3.2a FactSage-Macro_Stickstoff-Modell

Für die genaue Beschreibung der einzelnen FactSage-Befehle wird auf die Verfahrensbeschreibung im ESM-Wissensmanagement verwiesen. In dieser Anleitung wird lediglich auf die Vorgehensweise zum Aktivieren des Makros und auf die speziellen Stickstoffausgaben eingegangen.

Starten des Makros

- 1.) Eingabe der gewünschten Legierungselementen, **inkl. Stickstoff in Gew.-%!**
Entsprechend der Vorlage

Y LaufNr.	Fe	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	B	N	Co	W	Se	MAKROS	REINIGUNG	REINIGUNG	REINIGUNG	Formuliert target LG / m
5	89,990								10							0,01				1000	1498,42	20		1513,42
6	89,960								10							0,02				1000	1495,3	20		1513,3
7	89,970								10							0,03				1000	1492,23	20		1512,23
8	89,950								10							0,05				1000	1491,71	20		1511,71
9	89,925								10							0,075				1000	1491,7	20		1511,7
10	89,900								10							0,1				1000	1491,7	20		1511,7
11	79,990								20							0,01				1000	1492,21	20		1512,21
12	79,960								20							0,02				1000	1491,41	20		1509,41
13	79,970								20							0,03				1000	1494,53	20		1508,53
14	79,960								20							0,04				1000	1493,59	20		1509,59
15	79,950								20							0,05				1000	1492,54	20		1498,54
16	79,940								20							0,06				1000	1492,41	20		1492,41
17	79,930								20							0,07				1000	1492,49	20		1498,49
18	79,920								20							0,08				1000	1492,48	20		1498,48
19	79,910								20							0,09				1000	1492,49	20		1498,49
20	89,990								10							0,01				1000	1491,46	20		1479,46
21	89,960								10							0,02				1000	1492,89	20		1472,89
22	89,970								10							0,03				1000	1492,3	20		1472,3
23	89,960								10							0,04				1000	1492,73	20		1472,73
24	89,940								10							0,06				1000	1491,64	20		1472,64
25	89,920								10							0,08				1000	1491,65	20		1472,65
26	89,900								10							0,1				1000	1491,64	20		1472,64
27	79,990								20							0,01				1000	1493,68	20		1423,68
28	79,960								20							0,02				1000	1493,26	20		1423,26
29	79,970								20							0,03				1000	1493,84	20		1423,84

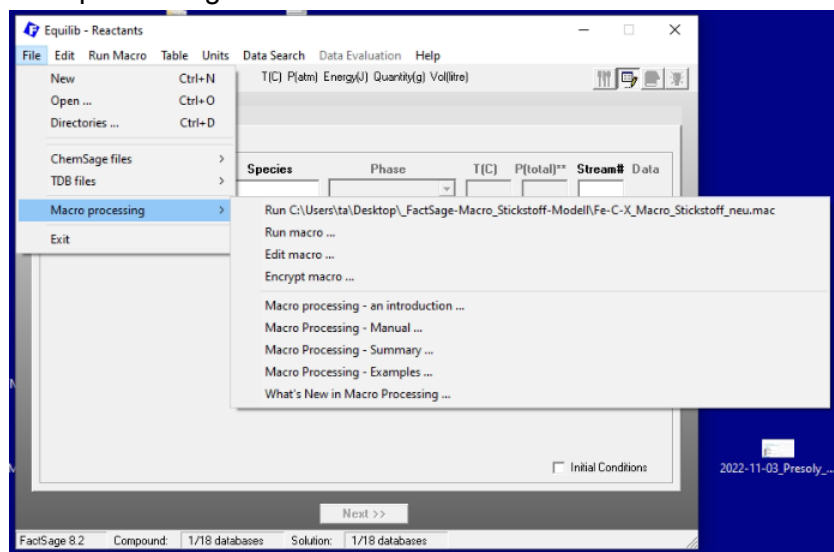
- 2.) Abspeichern der Excel Datei mit dem gewünschten Dateinamen „**20xx-mm-dd_Stahl-Stickstoff_neu.xlsx**“
ACHTUNG: Bei Verschieben des Makros immer gesamten Ordner verschieben!

3.) Starten des Makros in FactSage:

a. Equilib öffnen



b. File -> Macro processing -> Edit Macro



- c. **Gewünschtes Verzeichnis und Dateinamen in die markierte Zeile eingeben.**
Zusätzlich noch Beginn und Ende der Berechnung eingeben! (%M, %N)

```

Fe-C-X_Macro_Stickstoff_neu_mac - Editor
Datei Bearbeiten Format Ansicht Hilfe
// PETERS FactSage-Macro zur Berechnung von Fe-C-X-Y-Z... Systemen
// Peter- Stickstoff-Stahl
// Stand[PP]: 30.05.2023 *aktuelle Version*

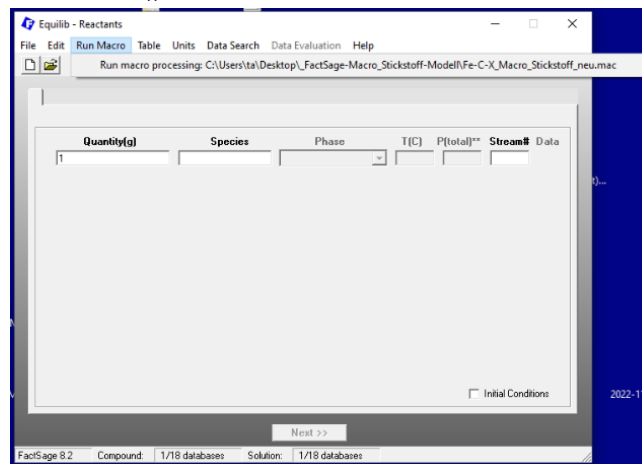
// HIDE // macro display command: Hide FactSage windows
VARIABLE %DIR %row %pos %dum %T %M %N %E %A %B %L
%DIR = C:\FactSage-Macro_Stickstoff-Modell // Stamverzeichnis
%E1 2023-05-31 Stahl-Stickstoff_neu.xlsx FactSageLink // Excel-Datei (ohne Leerzeichen, Sonderzeichen, &ö&ü...) und Excel-Register
%M = 129 // Beginn der Berechnung, ab Zeile M - check Excel
%N = 134 // Ende der Berechnung, bis Zeile N - check Excel

// EquiFormation_LIQUID_H.DAT
// Begrenzung des %L-Liquidgebietes = SOLIDUSTEMPERATUR
// Solid-Delta, Perit.-Start von cA-cB, Solid-Gamma

%row = %M
%dum = %M To %N
%pos = 1
OPEN Formation_LIQUID.equi
  
```

Danach Editor schließen und speichern.

- d. Starten des Makros durch „Run macro“



A3.2b Beschreibung der erweiterten FactSage-Macro Ausgabe

Neben der Temperatureingabe der einzelnen Phasen werden bei diesem Makro weitere Details zur Stickstofflöslichkeit in den unterschiedlichen Phasen ausgegeben.

AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN	AO	AP	AQ	AR	AS	AT	AU	AV
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	#	42	43	44	45	46	47	48
Phase1 = GAS			Phase2 = LIQUID				Maximale Löslichkeit für N2 in LIQUID bei gegebener Temp			Maximale Löslichkeit für N2 in Phase# bei gegebener Temp			Maximale Löslichkeit für N2 in Phase# bei gegebener Temp				
Temp	Aktivität	#Name / check	Temp	Menge	#Name / check	Temp						Menge	#Name			Menge	#Name
	5,48E-03	GAS		100	Liqu		0,13362568	Liqu				0	FCC			3,11E-02	BCC
	2,20E-02	GAS		100	Liqu		0,1336253	Liqu				0,00E+00	FCC			3,11E-02	BCC
	4,95E-02	GAS		100	Liqu		0,13362491	Liqu				0	FCC			3,11E-02	BCC
	1,38E-01	GAS		100	Liqu		0,13362415	Liqu				0	FCC			3,11E-02	BCC
	3,12E-01	GAS		100	Liqu		0,13362319	Liqu				0	FCC			3,11E-02	BCC
	0,55675176	GAS		100	Liqu		0,13362225	Liqu				0	FCC			3,11E-02	BCC

Die aufgelisteten Spalten beinhalten folgende Ausgabewerte:

AF/AG: gibt den Stickstoffpartialdruck der Gasphase an, für die Planung der Ar/N-Gaseinstellung

AI/AJ: Gibt den Mengen-Anteil der flüssigen Phase bei der berechneten Temperatur an

➔ als Kontrolle: muss immer 100% LIQUID sein, da sonst die gewählte Berechnungstemperatur unter der Liquidustemperatur liegt.

AL/AM: gibt die maximale Stickstofflöslichkeit dieser Legierung aus (flüssigen Phase)

AP/AR: gibt die maximale Stickstofflöslichkeit der FCC-Phase aus (Achtung-bei Auftreten mehrerer Phasen, kann hier eine andere Phase ausgegeben werden)

AT/AV: gibt die maximale Stickstofflöslichkeit der BCC-Phase aus (Achtung-bei Auftreten mehrerer Phasen, kann hier eine andere Phase ausgegeben werden)

A3.2b Fe-C-X_Macro_Stickstoff_Single

Für die Aktivierung des Makros sind dieselben Schritte wie in Kapitel 3.2 notwendig. Hier ist es jedoch nur möglich, eine einzelne Legierung zu berechnen. Somit fällt die Eingabe von Beginn/Ende im Editor weg. Es werden auch dieselben Daten ausgegeben, nur sind diese grafisch in Excel besser visualisiert. Zusätzlich werden die nötigen Ar/N-Einstellungen für die HFU-Probenherstellung ausgegeben.

Y-LeadNr. 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21

Eingabe Elemente:

Fe	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	B	N	Co	W	Sn
83,85	0,08						10	5	1			0,05			0,02			

Temp. [°C] 1600

Thermodynamik

N-Löslichkeit FactSage	max N-Löslichkeit Liquid FactSage	N-Partialdruck Sievert	N-Partialdruck FactSage/Gibbs
55 ppm	1336 ppm	0,034 bar	0,005 bar
max. Löslichkeit Austenit 312 ppm keine Gasbildung im Festen	max. Löslichkeit Ferrit 8 ppm Ferrit bei dieser Temp. vorhanden	Abweichung absolut: 0,0284 bar relativ: 83,84 %	

1336 ppm
312
55
N-Löslichkeit Liquid
N-Löslichkeit BCC
N-Löslichkeit FCC

HFU Einstellungen

Herstellbar an	Modifikation	zu verwenden	Ziel Volumenstrom einleiten
kleine HFU	JA	Digitales Flow-Meter	kleine HFU
große HFU	JA	Digitales Flow-Meter	große HFU

FactSage

Flow-Meter IU	kleine HFU	große HFU
V _{in}	0,01	0,18
V _{out}	16,52	24,88
Volumenstrom	150	250

Sievert

Flow-Meter IU	kleine HFU	große HFU
V _{in}	0,51	0,85
V _{out}	14,45	24,15
Volumenstrom	150	250

Gesamt Volumenstrom Soll:

- 15 L/min bei der kleinen HFU ergeben
- 25 L/min bei der großen HFU ergeben

Flow-Meter Einsteilbereich:

- Ar: 3-30 L/min (am Druckregler)
- 4-44 L/min (analoges Flow-Meter)
- 0-25 L/min (digitales Flow-Meter)
- 0-2 L/min (digitales Flow-Meter)
- 1-10 L/min (analoges Flow-Meter)

LEBENS LAUF

PATRICK DONAUER

Maximilianstraße 15, 4800 Attnang-Puchheim



PERSÖNLICHE ANGABEN

Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	Österreich
Geburtsdatum	10.09.1998
Geburtsort	Zell am See

AUSBILDUNG

1905–1910	Volksschule der Franziskanerinnen Puchheim
1910–1920	Hauptschule der Franziskanerinnen Vöcklabruck
2013-2018	Höhere technische Bildungslehranstalt Vöcklabruck Wirtschaftsingenieurwesen Betriebsmanagement
2018–2024	Studium Metallurgie an der Montanuniversität Leoben