

T. L. Christiansen, M. Villa, C. Tibollo, K. V. Dahl, M. A. J. Somers

High Temperature Solution Nitriding of Stainless Steels; Current Status and Future Trends*

Hochtemperatur-Randaufsticken von Edeltählen; aktueller Status und zukünftige Trends

Abstract/Kurzfassung

This contribution provides an overview of the concepts of high temperature solution nitriding (HTSN) and the state of the art of the technology. It shows how HTSN can be applied to different classes of stainless steels. New advances of HTSN are presented, in particular the combination of HTSN with low temperature surface hardening, LTSH, is addressed: HTSN is an excellent “pre-treatment” for LTSH for austenitic, duplex, ferritic and martensitic stainless steels. Examples of combined HTSN + LTSH treatments of duplex and martensitic stainless steels are shown. ■

Keywords: Thermochemical surface engineering, high temperature solution nitriding, martensitic stainless steel, duplex stainless steel, ferritic stainless steel, expanded austenite, low temperature surface hardening

Authors/Autoren: Dr. Thomas L. Christiansen, Dr. Matteo Villa, PhD Student Chiara Tibollo, Dr. Kristian V. Dahl, Prof. Dr. ir. Marcel A. J. Somers, Technical University of Denmark, Produktionstorvet b.425, DK 2800 Kongens Lyngby, Dänemark, tch@mek.dtu.dk (corresponding author/Kontakt)

Dieser Beitrag bietet einen Überblick über die Konzepte des Hochtemperatur-Randaufstickens (HTSN) und den Stand der Technik. Er zeigt, wie HTSN auf verschiedene Klassen von Edeltählen angewendet werden kann. Neue Fortschritte von HTSN werden vorgestellt, insbesondere die Kombination von HTSN mit Niedertemperatur-Oberflächenhärtung (LTSH) wird erörtert: HTSN ist eine ausgezeichnete „Vorbehandlung“ für LTSH für austenitische, Duplex-, ferritische und martensitische Edeltähle. Es werden Beispiele für kombinierte HTSN + LTSH-Behandlungen von Duplex- und martensitischen Edeltählen gezeigt. ■

Schlüsselwörter: Thermochemische Oberflächentechnik, Hochtemperatur-Randaufsticken, martensitischer Edeltahl, Duplex-Edeltahl, ferritischer Edeltahl, expandierter Austenit, Niedertemperatur-Oberflächenhärtung

HOW TO CITE THIS ARTICLE: T. L. Christiansen et al.: High Temperature Solution Nitriding of Stainless Steels; Current Status and Future Trends. HTM J. Heat Treatm. Mat. 75 (2020) 2, pp. 69-82, DOI:10.3139/105.110406

1 Introduction

Stainless steels are used in many different applications owing to their favorable combination of properties, such as good corrosion resistance, strength and ductility. Different classes of stainless steel have been developed in order to meet different requirements: austenitic, duplex (ferritic and austenitic), ferritic, martensitic and precipitation hardenable grades. One of the shortcomings of stainless steels is the lack of abrasive wear resistance and poor tribological behavior, e. g. they suffer from adhesive wear. In order to improve the tribological performance of stainless steel, thermochemical surface engineering can be applied. Historically, “nitriding” of stainless steel has entailed conventional “ferritic nitriding” at moderate temperatures, relying on formation of chromium nitrides in the surface, albeit with drastic loss of corrosion resistance [1]. In the mid-1980 s low temperature surface hardening (LTSH) based on carbon and/or

1 Einleitung

Edeltähle werden aufgrund ihrer günstigen Kombination von Eigenschaften wie guter Korrosionsbeständigkeit, Festigkeit und Duktilität in vielen verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Verschiedene Klassen von Edeltahl wurden entwickelt, um unterschiedliche Anforderungen zu erfüllen: austenitische, Duplex- (ferritische und austenitische), ferritische, martensitische und ausscheidungshärtende Typen. Einer der Mängel von Edeltählen ist das Fehlen einer Abriebfestigkeit und ein schlechtes tribologisches Verhalten, d. h. sie leiden unter Adhäsionsverschleiß. Um die tribologische Leistung von Edeltahl zu verbessern, kann die thermochemische Oberflächentechnik angewendet werden. In der Vergangenheit hat das „Nitrieren“ von Edeltahl das konventionelle „ferritische Nitrieren“ bei moderaten Temperaturen zur Folge gehabt, wobei Chromnitride in der Oberfläche gebildet

* This is a reworked version of a lecture held at European Conference on Heat Treatment, ECHT 2019, June 2-5, 2019, Bardolino, Italy

nitrogen was developed [2, 3]. LTSH is a non-equilibrium process carried out in a N/C containing gas, plasma or (for carburizing according to the Kolsterizing treatment) liquid alkali medium, at temperatures below 450 °C for nitrogen and 520 °C for carbon. The treatment time depends strongly on the chosen temperature and the process variant [4]. As a result of LTSH a case consisting of a supersaturated solid solution of carbon and/or nitrogen in austenite or martensite develops, which is referred to as expanded austenite and expanded martensite, respectively. This results in a surface hardness up to 1400–1500 HV and unaltered or even improved corrosion performance, in particular localized corrosion as pitting and crevice corrosion. The case depth is typically limited to 20–30 µm. The LTSH result is strongly influenced by the surface “condition” of the stainless steel. For example the presence of deformation-induced martensite as introduced on plastic deformation during machining (turning, milling, cold rolling, bending, etc.) of metastable austenitic stainless steels is highly detrimental for the final corrosion performance of the LTSH treated part. The reason for this is that strain-induced martensite facilitates chromium nitride formation during nitriding and chromium carbides nucleate at dislocations. In the beginning of the 1990s a new type of process was introduced by *Berns* [5, 6], which in some ways resembles LTSH but in other ways is the opposite. The process entails high temperatures and dissolution of nitrogen under equilibrium conditions (at the processing temperature) and was coined high temperature solution nitriding (HTSN). Contrary, to LTSH, HTSN exploits existing knowledge of nitrogen solubility in stainless steels in a new way, whereas, the development of LTSH relied on the “discovery” of extreme supersaturation of nitrogen/carbon in stainless steel at low temperatures, that is, a marked non-equilibrium condition (see [4]). HTSN of stainless steel is in many aspects the “stainless” analogue to classical carburizing/case hardening of low-alloyed steels. The process involves the dissolution of atomic nitrogen into solid solution at a temperature typically above 1050 °C, from an atmosphere consisting of molecular nitrogen at a chosen partial (or total) pressure. Austenitic, ferritic, duplex and martensitic stainless steels can all be high temperature solution nitrided. At the HTSN temperature the dissolution of nitrogen into the solid promotes the austenite phase which has a large capacity for nitrogen. In general there are two different reasons for performing HTSN: i) to obtain a nitrogen-enriched austenitic case on austenitic, duplex and high Cr ferritic stainless steels for improved corrosion (and cavitation erosion) performance, or ii) to obtain a nitrogen containing martensitic case on martensitic and low Cr ferritic stainless steels for improved wear, fatigue and corrosion performance. The HTSN process has been somewhat of a niche treatment in industry, owing, in part, to the high temperatures involved and in particular to the inherent challenges associated with the process and the resulting microstructures.

wurden, wenn auch mit drastischem Verlust der Korrosionsbeständigkeit [1]. Mitte der 1980er Jahre wurde eine Niedertemperatur-Oberflächenhärtung (LTSH) auf Basis von Kohlenstoff und/oder Stickstoff entwickelt [2, 3]. LTSH ist ein Nichtgleichgewichtsverfahren, das in einem N/C-haltigen Gas, Plasma oder (zum Aufkohlen gemäß der Kolsterisierungsbehandlung) flüssigen Alkaliummedium bei Temperaturen unter 450 °C für Stickstoff und 520 °C für Kohlenstoff durchgeführt wird. Die Behandlungszeit hängt stark von der gewählten Temperatur und der Prozessvariante ab [4]. Infolge von LTSH entwickelt sich eine Randschicht, bestehend aus einer übersättigten festen Lösung von Kohlenstoff und/oder Stickstoff in Austenit oder Martensit, der als expandierter Austenit bzw. expandierter Martensit bezeichnet wird. Dies führt zu einer Oberflächenhärte von bis zu 1400–1500 HV und einer unveränderten oder sogar verbesserten Korrosionsleistung, insbesondere lokaler Korrosion als Lochfraß und Spaltkorrosion. Die Härtetiefe ist typischerweise auf 20–30 µm begrenzt. Das LTSH-Ergebnis wird stark vom Oberflächenzustand des Edelstahl beeinflusst. Beispielsweise ist das Vorhandensein von verformungsinduziertem Martensit, wie er bei der plastischen Verformung während der Bearbeitung (Drehen, Fräsen, Kaltwalzen, Biegen usw.) von metastabilen austenitischen Edelstählen eingeführt wird, für die endgültige Korrosionsleistung des mit LTSH behandelten Teils sehr nachteilig. Der Grund dafür ist, dass dehnungsinduzierter Martensit die Chromnitridbildung während des Nitrierens erleichtert und Chromkarbide an Versetzungen keimen. Anfang der neunziger Jahre wurde von *Berns* eine neue Verfahrensart eingeführt [5, 6], die in gewisser Weise LTSH ähnelt, in anderer Hinsicht jedoch das Gegenteil ist. Das Verfahren beinhaltet hohe Temperaturen und das Auflösen von Stickstoff unter Gleichgewichtsbedingungen (bei der Verarbeitungstemperatur) und wurde als Hochtemperatur-Randaufstücken (HTSN) bezeichnet. Im Gegensatz zu LTSH nutzt HTSN das vorhandene Wissen über die Löslichkeit von Stickstoff in Edelstählen auf neue Weise, während die Entwicklung von LTSH auf der „Entdeckung“ einer extremen Übersättigung von Stickstoff/Kohlenstoff im Edelstahl bei niedrigen Temperaturen beruhte, d. h. einem ausgeprägten Nichtgleichgewichtszustand (siehe [4]). HTSN bei Edelstahl ist in vielerlei Hinsicht das „Edelstahl“-Analogon zum klassischen Aufkohlen/Einsatzhärten von niedriglegierten Stählen. Das Verfahren beinhaltet die Auflösung von atomarem Stickstoff in fester Lösung bei einer Temperatur, die typischerweise über 1050 °C liegt, aus einer Atmosphäre, die aus molekularem Stickstoff besteht, bei einem gewählten Partial- (oder Gesamt-) druck. Austenitische, ferritische, Duplex- und martensitische Edelstähle können Hochtemperatur-aufgestückt werden. Bei der HTSN-Temperatur fördert die Auflösung von Stickstoff im Feststoff die Austenitphase, die eine große Kapazität für Stickstoff aufweist. Im Allgemeinen gibt es zwei verschiedene Gründe für die Durchführung von HTSN: i) eine mit Stickstoff angereicherte austenitische Härtetiefe auf austenitischen, Duplex- und ferritischen Edelstählen mit hohem Cr-Gehalt für eine verbesserte Korrosions- (und Kavitationserosions-)beständigkeit, oder ii) einen stickstoffangereicherten Martensitrand auf martensitischen und ferritischen Edelstählen mit niedrigem Cr-Gehalt für verbesserten Verschleiß, verbesserte Ermüdungs- und Korrosionsbeständigkeit. Das HTSN-Verfahren war in der Industrie eine Art Nischenbehandlung, was teilweise auf die hohen Temperaturen und insbesondere auf die mit dem Verfahren verbundenen Heraus-

The present contribution gives an overview of the concepts and state of the art of HTSN for different classes of stainless steels and presents new developments in the optimization of the HTSN process. In particular, this includes the combination of HTSN and LTSH.

2 High temperature solution nitriding – background

The basic idea behind HTSN can be illustrated by the use of a schematic time-temperature-transformation (TTT) diagram for a hypothetical austenitic stainless steel, showing the lower stability limit of nitrogen rich austenite and the transformation of austenite into other phases, as for example the precipitation of Cr_2N or CrN (Fig. 1). Such a schematic diagram is analogous to classical TTT diagrams for low-alloyed steels. At high temperatures (typically above $1050\text{ }^\circ\text{C}$), austenite containing nitrogen is the thermodynamically stable phase. For higher N contents in austenite, the lower bound of the austenite stability range is shifted upwards, the “C-curves” approach the upper dashed line in Figure 1. It is in this region that nitrogen is introduced in the HTSN process, hence the term solution nitriding. At intermediate temperatures, for example around $900\text{ }^\circ\text{C}$, Cr_2N will rapidly form; firstly at grain boundaries and subsequently homogeneously within the grains. Higher nitrogen contents and thus increasingly larger supersaturation during cooling will promote the formation of Cr_2N ; this can occur within a few seconds. In the lower part of the TTT diagram, CrN forms instead of Cr_2N . From the TTT diagram it is evident that in order to retain nitrogen introduced by HTSN in solid solution, quenching is required to avoid formation of chromium nitrides. Industrially, this is performed via high pressure gas quenching using N_2 (or Ar) with pressures up to 20 bars. At temperatures below $500\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$, formation of CrN is extremely sluggish because the diffusion of substitutionally dissolved components as Cr is largely suppressed. In this temperature regime low temperature surface hardening can be performed, which is associated with colossal su-

forderungen und die daraus resultierenden Mikrostrukturen zurückzuführen ist.

Der vorliegende Beitrag gibt einen Überblick über die Konzepte und den Stand der Technik von HTSN für verschiedene Klassen von Edeltählen und präsentiert neue Entwicklungen bei der Optimierung des HTSN-Prozesses. Dies schließt insbesondere die Kombination von HTSN und LTSH ein.

2 Hochtemperatur-Randaufsticken – Hintergrund

Die Grundidee hinter HTSN kann durch die Verwendung eines schematischen Zeit-Temperatur-Transformationsdiagramms (TTT) für einen hypothetischen austenitischen Edeltahl veranschaulicht werden, das die untere Stabilitätsgrenze von stickstoffreichem Austenit und die Umwandlung von Austenit in andere Phasen zeigt, zum Beispiel die Ausscheidung von Cr_2N oder CrN (Bild 1). Ein solches schematisches Diagramm ist analog zu klassischen TTT-Diagrammen für niedriglegierte Stähle. Bei hohen Temperaturen (typischerweise über $1050\text{ }^\circ\text{C}$) ist stickstoffhaltiger Austenit die thermodynamisch stabile Phase. Bei höheren N-Gehalten in Austenit wird die Untergrenze des Austenitstabilitätsbereichs nach oben verschoben und die „C-Kurven“ nähern sich der oberen gestrichelten Linie in Bild 1. In dieser Region wird Stickstoff in den HTSN-Prozess eingeführt, daher der Begriff Randaufsticken. Bei Zwischentemperaturen, beispielsweise um $900\text{ }^\circ\text{C}$, bildet sich schnell Cr_2N ; zunächst an Korngrenzen und anschließend homogen innerhalb der Körner. Höhere Stickstoffgehalte und damit zunehmend eine größere Übersättigung während des Abkühlens fördern die Bildung von Cr_2N ; dies kann innerhalb weniger Sekunden geschehen. Im unteren Teil des TTT-Diagramms bildet sich CrN anstelle von Cr_2N . Aus dem TTT-Diagramm ist ersichtlich, dass zum Zurückhalten des durch HTSN eingebrachten Stickstoffs in fester Lösung ein Abschrecken erforderlich ist, um die Bildung von Chromnitriden zu vermeiden. Industriell erfolgt dies durch Hochdruckgasabschrecken mit N_2 (oder Ar) mit Drücken bis zu 20 bar. Bei Temperaturen unter $500\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ ist die Bildung von CrN äußerst träge, da die Diffusion von Substitutionselemen-

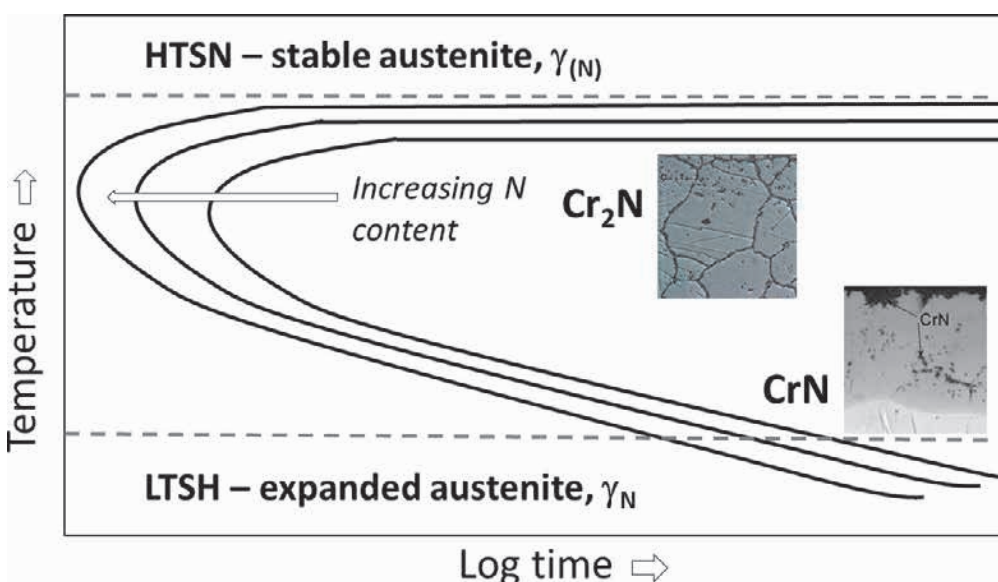


Fig. 1. Time-temperature-transformation diagram of hypothetical austenitic stainless steel containing different amounts of nitrogen

Bild 1. Zeit-Temperatur-Transformationsdiagramm von hypothetischem austenitischem Edeltahl, der unterschiedliche Mengen Stickstoff enthält

persaturation, achieving nitrogen contents up to 14 wt%, depending on the process conditions. It should be noted that such high nitrogen contents are not depicted in the schematic TTT diagram in Figure 1.

The source of nitrogen at high temperature is molecular nitrogen gas, which generally, but incorrectly, is considered inert. Molecular nitrogen gas (g) dissociates on metallic surfaces, including steels, at temperatures above 750–800 °C, forming atomic nitrogen, which dissolves into the metallic solid solution phase(s). This occurs according to the following equilibrium reaction:



Equilibrium between nitrogen in solid solution and in the gas, according to Eq. 1, is defined as:

$$1/2\mu_{N_2}^g = \mu_N^s \quad (2)$$

where $\mu_{N_2}^g$ and μ_N^s are the chemical potentials for nitrogen in the gas (g) and in solid solution(s), respectively. Expanding Eq. 2 and assuming ideal gases it is obtained:

$$1/2\mu_{N_2}^0 + 1/2RT \ln (p_{N_2}/p_{N_2}^0) = \mu_N^0 + RT \ln a_N \quad (3)$$

where p_{N_2} is the (partial) pressure of the nitrogen gas and $p_{N_2}^0$ is the reference pressure (usually 1 bar) for the activity, a_N , R is the gas constant and T is temperature. After rewriting and implementing $1/2\mu_{N_2}^0 = \mu_N^0$ for $p_{N_2}^0 = 1$ bar (see Table 1.2 in [7]), it is obtained:

$$a_N = f_N x_N = \sqrt{\frac{p_{N_2}}{p_{N_2}^0}} \quad (4)$$

The activity coefficient, f_N , relates the nitrogen activity to the atomic fraction of nitrogen dissolved in solid solution in the matrix, x_N , and depends on temperature and steel composition. It therefore follows that the “process parameters” governing the nitrogen solubility in a particular stainless steel are partial (or total) pressure of nitrogen gas and the temperature. It is stated by Eq. 4 that the nitrogen content in the solid state increases with the square root of the N_2 pressure. This relation is known as Sieverts’ law:

$$x_N = \frac{1}{f_N} \sqrt{p_{N_2}} \quad (4a)$$

For a fixed p_{N_2} an increase in temperature results in a reduced nitrogen content as a consequence of the temperature dependence of f_N .

For a binary Fe-N phase, such as austenite, $f_N = f_N^0$. In a ternary, or higher, iron-based alloy the activity coefficient, f_N , will deviate from its value in the binary Fe-N phase and, for a dilute solution, can be approximated by:

$$\ln f_N = \ln f_N^0 + \sum_j \epsilon_N^j x_j \quad (5)$$

ten wie Cr weitgehend unterdrückt wird. In diesem Temperaturbereich kann eine Oberflächenhärtung bei niedriger Temperatur durchgeführt werden, die mit einer kolossalen Übersättigung verbunden ist und abhängig von den Prozessbedingungen Stickstoffgehalte von bis zu 14 Gew.-% erreicht. Es ist zu beachten, dass solch hohe Stickstoffgehalte im schematischen TTT-Diagramm von Bild 1 nicht dargestellt sind.

Die Stickstoffquelle bei hoher Temperatur ist molekulares Stickstoffgas, das im Allgemeinen, aber fälschlicherweise, als inert angesehen wird. Molekulares Stickstoffgas (g) dissoziiert auf metallischen Oberflächen, einschließlich Stählen, bei Temperaturen über 750–800 °C und bildet atomaren Stickstoff, der sich in der (den) metallischen festen Lösungsphase(n) auflöst. Dies geschieht nach folgender Gleichgewichtsreaktion:



Das Gleichgewicht zwischen Stickstoff in fester Lösung und im Gas gem. Gleichung 1 ist definiert als:

$$1/2\mu_{N_2}^g = \mu_N^s \quad (2)$$

wobei $\mu_{N_2}^g$ und μ_N^s die chemischen Potentiale für Stickstoff im Gas (g) bzw. in der/den festen Lösung(en) sind. Bei Erweiterung von Gleichung 2 und unter Annahme idealer Gase wird Folgendes erzielt:

$$1/2\mu_{N_2}^0 + 1/2RT \ln (p_{N_2}/p_{N_2}^0) = \mu_N^0 + RT \ln a_N \quad (3)$$

Dabei ist p_{N_2} der (Partial-)Druck des Stickstoffgases und $p_{N_2}^0$ der Referenzdruck (normalerweise 1 bar) für die Aktivität, a_N , R die Gaskonstante und T die Temperatur. Nach dem Umschreiben und Implementieren von $1/2\mu_{N_2}^0 = \mu_N^0$ für $p_{N_2}^0 = 1$ bar (siehe Tabelle 1.2 in [7]) wird Folgendes erhalten:

$$a_N = f_N x_N = \sqrt{\frac{p_{N_2}}{p_{N_2}^0}} \quad (4)$$

Der Aktivitätskoeffizient f_N bezieht die Stickstoffaktivität auf den Atomanteil des in fester Lösung in der Matrix gelösten Stickstoffs x_N und hängt von der Temperatur und der Stahlzusammensetzung ab. Daraus folgt, dass die “Prozessparameter”, die die Stickstofflöslichkeit in einem bestimmten Edelstahl bestimmen, der Partialdruck (oder der Gesamtdruck) von Stickstoffgas und die Temperatur sind. Es ergibt sich aus Gleichung 4, dass der Stickstoffgehalt im festen Zustand mit der Quadratwurzel des N_2 -Drucks zunimmt. Diese Beziehung ist als Sieverts-Gesetz bekannt:

$$x_N = \frac{1}{f_N} \sqrt{p_{N_2}} \quad (4a)$$

Bei einer festen p_{N_2} führt ein Temperaturanstieg zu einem verringerten Stickstoffgehalt infolge der Temperaturabhängigkeit von f_N .

Für eine binäre Fe-N-Phase, wie Austenit, $f_N = f_N^0$. In einer ternären oder höheren Legierung auf Eisenbasis weicht der Aktivitätskoeffizient, f_N , von seinem Wert in der binären Fe-N-Phase ab und kann für eine verdünnte Lösung angenähert werden durch:

$$\ln f_N = \ln f_N^0 + \sum_j \epsilon_N^j x_j \quad (5)$$

where ε_N^j is the temperature dependent Wagner interaction coefficient between nitrogen and the j 'th alloying element with atomic fraction x_j . A negative Wagner interaction coefficient, ε_N^j , for an alloying element implies that the affinity between the element and nitrogen is such that enhanced nitrogen solubility is achieved; examples are Cr, Mn and Mo. Ni has a positive Wagner interaction coefficient and, hence, reduces the nitrogen solubility. Obviously, strong nitride formers such as Ti, V and Nb have negative interaction parameters, but are not suitable for obtaining a solid solution of nitrogen in austenite. Due to the low solubility product of the corresponding nitrides they form alloy-element nitrides already at low nitrogen concentrations. Cr is a key element in the process as it gives rise to a significantly increased nitrogen solubility in austenite at high temperatures, provided that the concentration of Cr in solid solution is higher than about 9–10 wt%. It is noted that stainless steels cannot be conceived as dilute solutions, and thus Eq. 5 has limited validity. Therefore, in the present work, thermodynamic evaluations are based on ThermoCalc [8].

As mentioned earlier, quenching from the HTSN temperature is often realized in high pressure N_2 gas. It follows directly from Eq. 4 that this procedure can be problematic since the high p_{N_2} during quenching attempts to enhance the nitrogen content (in the extreme surface). Practically, this implies that for a steel that is solution nitrided to a high nitrogen content (in the austenite region), relatively close to the maximum capacity, a strong propensity exists to form chromium nitrides in the surface and grain boundaries in the surface-near region. This is a combination of the intentionally high nitrogen content itself (cf. the shift of the "nose" of the TTT diagram in Fig. 1) and the nitrogen pick-up during the high-pressure nitrogen gas quench. Generally, this problem has been overlooked and, consequently, the full potential of the HTSN treatment has not (always) been realized. There is a fine line between improvement of the corrosion resistance and its deterioration. A remedy to the problem is to use inert gas, such as argon, in the quenching operation; this implies that p_{N_2} is reduced to nil during quenching, thus avoiding the formation of detrimental surface nitrides [9]. In the following, different classes of stainless steels will be discussed with respect to HTSN.

3 HTSN of austenitic and duplex stainless steels

A collection of stainless steel grades considered in this contribution and their compositions is provided in Table 1.

The combination of steel composition and desired nitrogen content at the surface determines the combination of nitriding temperature and N_2 pressure that provides nitrogen in solid solution without detrimental chromium nitride formation. The nitriding time for the combination of N_2 pressure and temperature determines the case depth that can be achieved. In order to choose the combination of temperature and N_2 pressure, appropriate cross sections in the multi-dimensional phase diagram are calculated with ThermoCalc [8]. For the purpose of solution nitriding,

Dabei ist ε_N^j der temperaturabhängige Wagner-Wechselwirkungskoeffizient zwischen Stickstoff und dem j -ten Legierungselement mit Atomfraktion x_j . Ein negativer Wagner-Wechselwirkungskoeffizient, ε_N^j , für ein Legierungselement impliziert, dass die Affinität zwischen dem Element und Stickstoff derart ist, dass eine erhöhte Stickstofflöslichkeit erreicht wird; Beispiele sind Cr, Mn und Mo. Ni hat einen positiven Wagner-Wechselwirkungskoeffizienten und verringert daher die Stickstofflöslichkeit. Offensichtlich weisen starke Nitridbildner wie Ti, V und Nb negative Wechselwirkungsparameter auf, sind jedoch nicht geeignet, um eine feste Lösung von Stickstoff in Austenit zu erzielen. Aufgrund des geringen Löslichkeitsprodukts der entsprechenden Nitride bilden sie bereits bei geringen Stickstoffkonzentrationen Legierungselementnitride. Cr ist ein Schlüsselement in dem Verfahren, da es bei hohen Temperaturen zu einer signifikant erhöhten Stickstofflöslichkeit in Austenit führt, vorausgesetzt, die Konzentration von Cr in fester Lösung ist höher als etwa 9–10 Gew.-%. Es wird angemerkt, dass Edeltähle nicht als verdünnte Lösungen aufgefasst werden können, und daher hat Gleichung 5 eine begrenzte Gültigkeit. Daher basieren in der vorliegenden Arbeit thermodynamische Bewertungen auf ThermoCalc [8].

Wie bereits erwähnt, wird das Abschrecken von der HTSN-Temperatur häufig in Hochdruck- N_2 -Gas realisiert. Es folgt direkt aus Gleichung 4, dass dieses Verfahren problematisch sein kann, da der hohe p_{N_2} -Wert während des Abschreckens versucht, den Stickstoffgehalt (in der äußeren Oberfläche) zu erhöhen. Praktisch bedeutet dies, dass für einen Stahl, dessen Lösung auf einen hohen Stickstoffgehalt (im Austenitbereich) relativ nahe der maximalen Kapazität nitriert ist, eine starke Neigung zur Bildung von Chromnitriden in der Oberfläche und an Korngrenzen in der oberflächennahen Umgebung besteht. Dies ist eine Kombination aus dem absichtlich hohen Stickstoffgehalt selbst (vgl. die Verschiebung der „Nase“ des TTT-Diagramms in Bild 1) und der Stickstoffaufnahme während des Hochdruck-Stickstoffgasabschreckens. Im Allgemeinen wurde dieses Problem übersehen, und folglich wurde das volle Potenzial der HTSN-Behandlung nicht (immer) ausgeschöpft. Es ist ein schmaler Grat zwischen der Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und ihrer Verschlechterung. Eine Lösung für das Problem besteht darin, beim Abschrecken ein Edelgas wie Argon zu verwenden. Dies impliziert, dass p_{N_2} während des Abschreckens auf Null reduziert wird, wodurch die Bildung schädlicher Oberflächennitride vermieden wird [9]. Im Folgenden werden verschiedene Klassen von Edeltählen in Bezug auf HTSN diskutiert.

3 HTSN von austenitischen und Duplex-Edeltählen

Eine Sammlung der in diesem Beitrag berücksichtigten Edeltählsorten und ihrer Zusammensetzung ist in Tabelle 1 angegeben.

Die Kombination von Stahlzusammensetzung und dem gewünschten Stickstoffgehalt an der Oberfläche bestimmt die Kombination von Nitrieretemperatur und N_2 -Druck, die Stickstoff in fester Lösung ohne nachteilige Chromnitridbildung liefert. Die Nitrierzeit für die Kombination von N_2 -Druck und Temperatur bestimmt die erreichbare Härtetiefe. Um die Kombination von Temperatur und N_2 -Druck zu wählen, werden mit ThermoCalc [8] geeignete Querschnitte im mehrdimensionalen Phasendiagramm berechnet. Für das Randaufsticken ist die Phasenstabilität als

Table 1. Designations and compositions of stainless grades considered for solution nitriding in the present work. It is noted that EN/Werkstoff number and SAE/AISI designations can be related to different composition ranges for the various elements. Details of the nitriding treatments are given in the captions of the related micrographs

Werkstoff no.	SAE/AISI	Cr	Ni	Mo	C	N
1.4401	316	17	10	2–2.5	≤ 0.03	
1.4410		24–26	6–8	3–0–4.5	0.03	0.20–0.35
1.4006	410	11.5–13.5			< 0.15	
1.4021/1.4028	420	12–14			0.3	

Tabelle 1. Bezeichnungen und Zusammensetzungen von Edelstahlqualitäten, die in der vorliegenden Arbeit für das Lösungsnitrieren in Betracht gezogen werden. Es wird angemerkt, dass die Bezeichnungen EN/Werkstoff-Nummer und SAE/AISI auf unterschiedliche Zusammensetzungsbereiche für die verschiedenen Elemente bezogen werden können. Einzelheiten zu den Nitrierbehandlungen sind in den Bildunterschriften der zugehörigen Mikrographien angegeben

the phase stability as a function of temperature and varying nitrogen content is relevant, as depicted in a so-called isopleth, wherein the relative atomic fractions of the other alloying elements is unchanged. By means of example, such isopleths are given in Figure 2 for austenitic stainless steel 1.4401 and duplex stainless steel 1.4410. Clearly, the steel composition strongly influences the stability range of austenite and affects the solubility of nitrogen in austenite as follows from comparing the two isopleths. Solution nitriding is typically carried out at temperatures of 1050 °C and up to 1150–1175 °C. For austenitic stainless steels in general

Funktion der Temperatur und des variierenden Stickstoffgehalts relevant, wie in einer sogenannten Isoplethe dargestellt, bei dem die relativen Atomfraktionen der anderen Legierungselemente unverändert bleiben. Solche Isoplethen sind beispielsweise in Bild 2 für austenitischen Edelstahl 1.4401 und Duplex-Edelstahl 1.4410 angegeben. Es ist klar, dass die Stahlzusammensetzung den Stabilitätsbereich von Austenit und die Stickstofflöslichkeit in Austenit stark beeinflusst, wie im folgenden Vergleich der beiden Isoplethen beschrieben. Das Randaufsticken wird typischerweise bei Temperaturen von 1050 °C und bis zu 1150–1175 °C durchgeführt. Bei

Fig. 2. ThermoCalc. Isopleth, cross section in a multi-dimensional phase diagram, for: a) austenitic stainless steel EN 1.4401 and b) super-duplex stainless steel EN 1.4410. Iso-activity lines, corresponding to selected nitrogen gas equilibrium pressures, p_{N_2} , are indicated in the diagrams

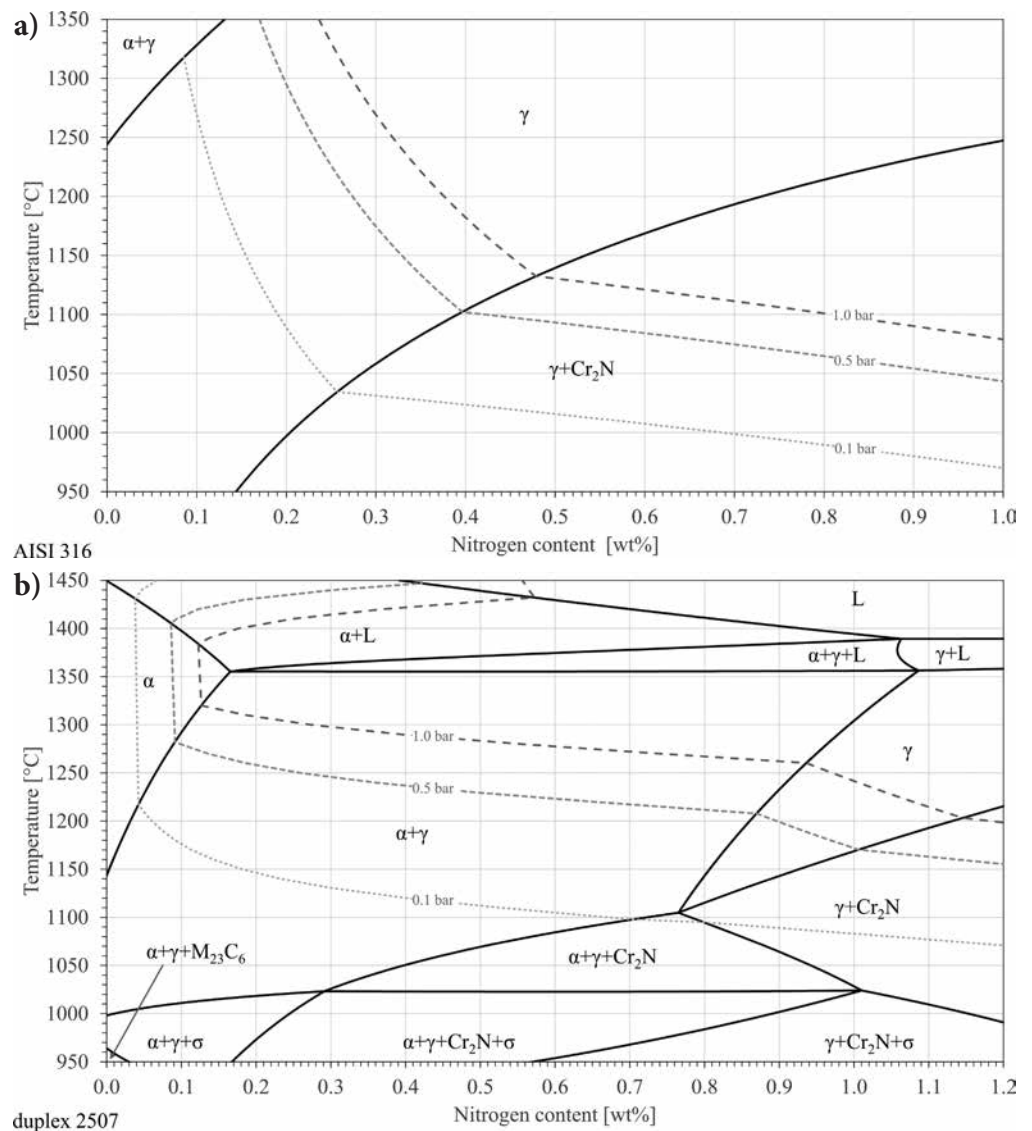


Bild 2. ThermoCalc. Isoplethe, Querschnitt in einem mehrdimensionalen Phasendiagramm, für: a) austenitischen Edelstahl EN 1.4401 und b) Super-Duplex-Edelstahl EN 1.4410. Die Isoaktivitätslinien, die ausgewählten Stickstoffgas-Gleichgewichtsdrücken, p_{N_2} , entsprechen, sind in den Diagrammen angegeben

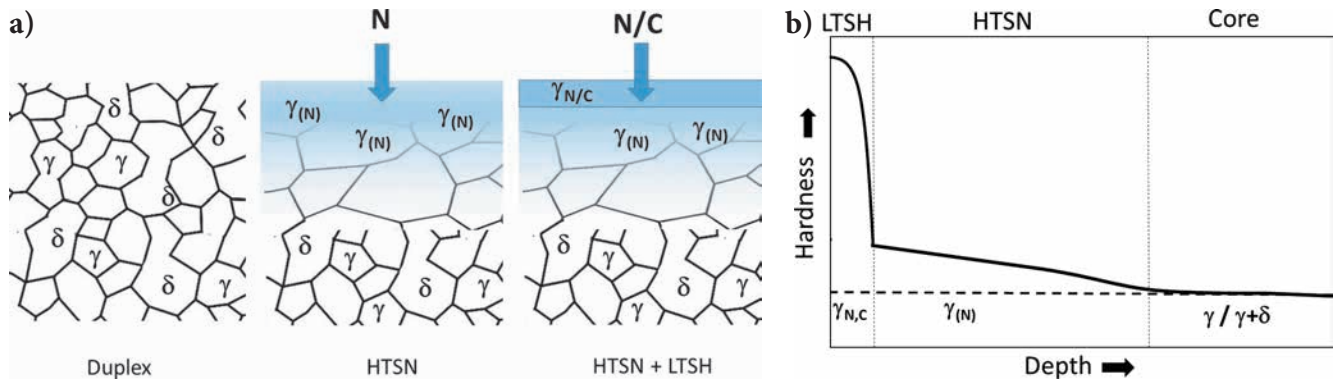


Fig. 3. a) Schematic illustration of the microstructure of duplex stainless steel for HTSN and a combination of HTSN and LTSH. b) Schematic hardness depth profile for HTSN and LTSH of duplex and austenitic stainless steel

Bild 3. a) Schematische Darstellung der Mikrostruktur von Duplex-Edelstahl für HTSN und einer Kombination aus HTSN und LTSH. b) Schematisches Härteprofil für HTSN und LTSH von Duplex- und austenitischem Edelstahl

(cf. 1.4401 in Fig. 2a) the steel is fully austenitic upon introducing nitrogen and remains in the stable austenite region while the nitrogen content is increased by exposure to nitrogen gas. Superimposed on the isopleths in Figure 2 are lines indicated by partial N_2 pressure.¹ As follows from Eq. 4, essentially these lines are isoactivity lines corresponding to different p_{N_2} ; it is evident that a higher p_{N_2} increases the nitrogen content in the austenite region (Eq. 4). It is also clear that the nitrogen solubility increases in austenite with increasing temperature, but will at the same time require higher p_{N_2} to reach the desired nitrogen content.

For duplex stainless steels at the solution nitriding temperature of 1150 °C (before nitrogen is introduced) the microstructure is still a mixture of ferrite and austenite (Fig. 2b). Dissolving nitrogen stabilizes austenite over ferrite and a nitrogen stabilized austenite case develops, while the core remains duplex. The nitrogen-rich austenite case formed 1.4410 has a relatively high content of nitrogen of up to 1 wt% as promoted by the high Cr content and the relatively low Ni content, recognizing the antagonistic effects of Cr and Ni on nitrogen solubility (cf. below Eq. 5).

Obviously, enhanced nitrogen contents in solid solution give rise to an increase in hardness (and yield strength) as schematically shown in Figure 3 and, more importantly, a significant improvement against localized corrosion such as pitting and crevice corrosion can be obtained, provided that nitrogen is and remains in solid solution. The stabilization of an austenite case in duplex stainless steel by interstitially dissolved nitrogen also entails a driving force for redistribution of substitutional elements, which originally were partitioned in austenite and ferrite (ferrite formers

austenitischen Edeltählen im Allgemeinen (vgl. 1.4401 in Bild 2a) ist der Stahl beim Einbringen von Stickstoff vollständig austenitisch und verbleibt dabei im stabilen Austenitbereich, während der Stickstoffgehalt durch Einwirkung von Stickstoffgas erhöht wird. Linien überlagern die Isoplethen in Bild 2 und diese Linien werden durch den N_2 -Partialdruck angezeigt.¹ Aus der Gleichung 4 folgt daher, dass diese Linien im Wesentlichen Isoaktivitätslinien sind, die einem unterschiedlichen p_{N_2} entsprechen; es ist offensichtlich, dass ein höherer p_{N_2} den Stickstoffgehalt im Austenitbereich erhöht (Gleichung 4). Es ist auch klar, dass die Stickstofflöslichkeit in Austenit mit zunehmender Temperatur zunimmt, aber gleichzeitig ein höheres p_{N_2} erfordert, um den gewünschten Stickstoffgehalt zu erreichen.

Bei Duplex-Edeltählen mit einer Nitriertemperatur von 1150 °C ist die Mikrostruktur vor dem Aufsticken immer noch eine Mischung aus Ferrit und Austenit (Bild 2b). Durch das Auflösen von Stickstoff stabilisiert sich Austenit gegenüber Ferrit und es entsteht eine stickstoffstabilisierte Austenitrandzone, während der Kern ferritisch-austenitisch bleibt. Die Austenitrandzone, gebildet aus 1.4410, weist einen relativ hohen Stickstoffgehalt von bis zu 1 Gew.-% auf, was durch den hohen Cr-Gehalt und den relativ niedrigen Ni-Gehalt gefördert wird, wobei antagonistische Wirkungen von Cr und Ni auf die Stickstofflöslichkeit festgestellt werden (siehe unten Gleichung 5).

Offensichtlich führen erhöhte Stickstoffgehalte in fester Lösung zu einer Erhöhung der Härte (und Streckgrenze), wie in Bild 3 schematisch gezeigt, und, was noch wichtiger ist, zu einer signifikanten Verbesserung des lokalisierten Korrosionswiderstands wie Lochfraß und Spaltkorrosion, vorausgesetzt, dass Stickstoff in fester Lösung enthalten ist und erhalten werden kann. Die Stabilisierung von Austenit in Duplex-Edelstahl durch interstitiell gelösten Stickstoffatome ist auch eine treibende Kraft für die Umverteilung von Substitutionselementen, die ursprünglich in Austenit und Fer-

¹ Strictly speaking the isoactivity lines apply at 1 bar for which the isopleth was calculated and thus p_{N_2} represents the partial pressure of N_2 for a total physical pressure of 1 bar. Since the phase boundaries in an isopleth change only marginally for the pressure range applied in solution nitriding (10 mbar–3 bar), the indicated isoactivity lines can also be applied to total N_2 pressures.

¹ Genau genommen gelten die Isoaktivitätslinien bei einem Druck von 1 bar, für den die Isoplethe berechnet wurde. Somit repräsentiert p_{N_2} den Partialdruck von N_2 bei einem physikalischen Gesamtdruck von 1 bar. Da sich die Phasengrenzen in einer Isoplethe für den beim Lösungsnitrieren angewendeten Druckbereich (10 mbar–3 bar) nur geringfügig ändern, können die angegebenen Isoaktivitätslinien auch auf den gesamten N_2 -Druck angewendet werden.

Cr and Mo in ferrite and austenite stabilizers Ni and Mn in austenite). Since this redistribution of substitutional elements proceeds appreciably slower than nitrogen diffusion, different nitrogen contents are dissolved in austenite and transformed ferrite in the “youngest”, i. e. the deepest, part of the austenite case. Transformed ferrite will accommodate the highest nitrogen content as it initially has a higher content of Cr and Mo and a lower content of Ni, as compared to austenite. The redistribution of substitutional elements can be accomplished in the “oldest”, i. e. the shallowest, part of the austenite case. Accordingly, the nitrogen content is uniform in this part of the case.

The microstructural evolution in HTSN for a duplex stainless steel is schematically depicted in Figure 3. The initial duplex microstructure (Fig. 3a (left)) is maintained at the HTSN temperature and will only experience limited grain growth due to the impeding/interlocking effect of the dual phase microstructure. Nitrogen promotes formation of an austenite case at the surface (Fig. 3a (center)) with a relatively high nitrogen content (cf. isopleth in Fig. 2b). The main effect of adding nitrogen to austenite is strongly enhanced corrosion performance, provided that nitrogen stays in solid solution during processing. This is reflected by the pitting resistance equivalent number, PREN typically given as:

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 16\text{N} \quad (6)$$

Here it is obvious that dissolving up to 1 wt% N has a strong effect on the PREN value. In addition to localized corrosion resistance, also cavitation erosion performance can importantly be improved by HTSN.

The combination of HTSN and LTSH has been introduced as a commercial process [10] and exploits the benefit of having a thick load-bearing case with excellent corrosion properties (from HTSN) as support for the harder, but thinner, surface layer resulting from the subsequent LTSH process (Fig. 3a (right)). The principle and the resulting hardness depth profile from combined HTSN and LTSH processes are schematically shown in Figure 3. The principle shown applies for both duplex and austenitic stainless steels; for the austenitic stainless steel no phase transformation occurs during any of the treatment steps.

The microstructures of 1.4410 solution nitrided at 1150 °C for 1 and 4 hours at a nitrogen pressure of 0.5 bar are shown in Figure 4. The development of a nitrogen stabilized case is evident, while the core still consists of a mixture of ferrite and austenite. Due to the presence of both phases, grain growth in the duplex core of the material is largely hindered, while grain growth does occur in the single-phased nitrogen stabilized case. However, after 4 hours of treatment it is obvious that the grains are slightly larger than for the 1 hour treatment, but compared to single-phase materials, general grain growth is largely prevented. The applied pressure of 0.5 bar slightly exceeds the limit for nitrogen solubility and should lead to driving force for the formation of Cr₂N (cf. Fig. 2b). However, nitride formation is not observed with light optical microscopy, not even after 4 hours treatment. This is attributed to the dynamic situation present for the growing austenite case where the equilibrium nitrogen content is not reached due to continued inward diffusion of

nitrogen (Ferritbildner Cr und Mo in Ferrit und Austenitbildner Ni und Mn in Austenit). Da diese Umverteilung von Substitutionselementen merklich langsamer als die Stickstoffdiffusion verläuft, werden im „jüngsten“, d. h. im tiefsten Teil der Austenitrandzone, unterschiedliche Stickstoffgehalte in Austenit und transformiertem Ferrit gelöst. Transformiertes Ferrit nimmt den höchsten Stickstoffgehalt auf, da es anfänglich einen höheren Gehalt an Cr und Mo und einen niedrigeren Gehalt an Ni im Vergleich zu Austenit aufweist. Die Umverteilung von Substitutionselementen kann im “ältesten”, d. h. im oberflächennächsten Bereich der Austenitrandzone, erreicht werden. Dementsprechend ist der Stickstoffgehalt in diesem Bereich der Randzone uniform.

Die mikrostrukturelle Entwicklung in HTSN eines Duplex-Edelstahls ist in Bild 3 schematisch dargestellt. Die anfängliche Duplex-Mikrostruktur (Bild 3a (links)) wird auf HTSN-Temperatur gehalten und erfährt aufgrund des behindernden/ineinandergreifenden Effekts der Zweiphasen-Mikrostruktur nur ein begrenztes Kornwachstum. Stickstoff fördert die Bildung einer Austenitrandschicht an der Oberfläche (Bild 3a (Mitte)) mit einem relativ hohen Stickstoffgehalt (vgl. Isoplethe in Bild 2b). Der Haupteffekt der Auflösung von Stickstoff im Austenit ist eine stark verbesserte Korrosionsbeständigkeit, vorausgesetzt, dass Stickstoff während der Verarbeitung in einer fester Lösung bleibt. Dies spiegelt sich in der Äquivalenzahl des Lochfraßwiderstands wider, welche die PREN-Gleichung typischerweise wie folgt angibt:

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3 \text{ Mo} + 16 \text{ N} \quad (6)$$

Hier ist es offensichtlich, dass das Auflösen von bis zu 1 Gew.-% N einen starken Einfluss auf den PREN-Wert hat. Zusätzlich zur lokalisierten Korrosionsbeständigkeit kann auch die Kavitationserosionsleistung durch HTSN erheblich verbessert werden.

Die Kombination von HTSN und LTSH wurde als kommerzielles Verfahren eingeführt [10] und nutzt den Vorteil einer dicken tragfähigen Randzone mit hervorragenden Korrosionseigenschaften (von HTSN) als Träger für die härtere, aber dünnere Oberflächenschicht, die sich aus dem anschließenden LTSH-Prozess (Bild 3a (rechts)) ergibt. Das Prinzip und das resultierende Härteprofil aus kombinierten HTSN- und LTSH-Prozessen sind in Bild 3 schematisch dargestellt. Das gezeigte Prinzip gilt sowohl für Duplex- als auch für austenitische Edelstähle. Beim austenitischen Edelstahl tritt bei einem der Behandlungsschritte keine Phasenumwandlung auf.

Die Mikrostrukturen der 1.4410-Lösung, die 1 und 4 Stunden bei 1150 °C und einem Stickstoffdruck von 0,5 bar nitriert wurden, sind in Bild 4 dargestellt. Die Entwicklung einer stickstoffstabilisierten Randschicht ist offensichtlich, während der Kern noch aus einer Mischung von Ferrit und Austenit besteht. Aufgrund des Vorhandenseins beider Phasen wird das Kornwachstum im Duplexkern des Materials weitgehend behindert, während das Kornwachstum in der einphasigen stickstoffstabilisierten Randschicht auftritt. Nach 4 Stunden Behandlung ist es jedoch offensichtlich, dass die Körner etwas größer sind als bei der einstündigen Behandlung, aber im Vergleich zu einphasigen Materialien wird ein allgemeines Kornwachstum weitgehend verhindert. Der angewandte Druck von 0,5 bar überschreitet geringfügig die Grenze der Stickstofflöslichkeit und sollte in einer Treibkraft für die Bildung von Cr₂N münden (vgl. Bild 2b). Mit der Lichtmikroskopie wird jedoch auch nach vierstündiger Behandlung keine Nitridbil-

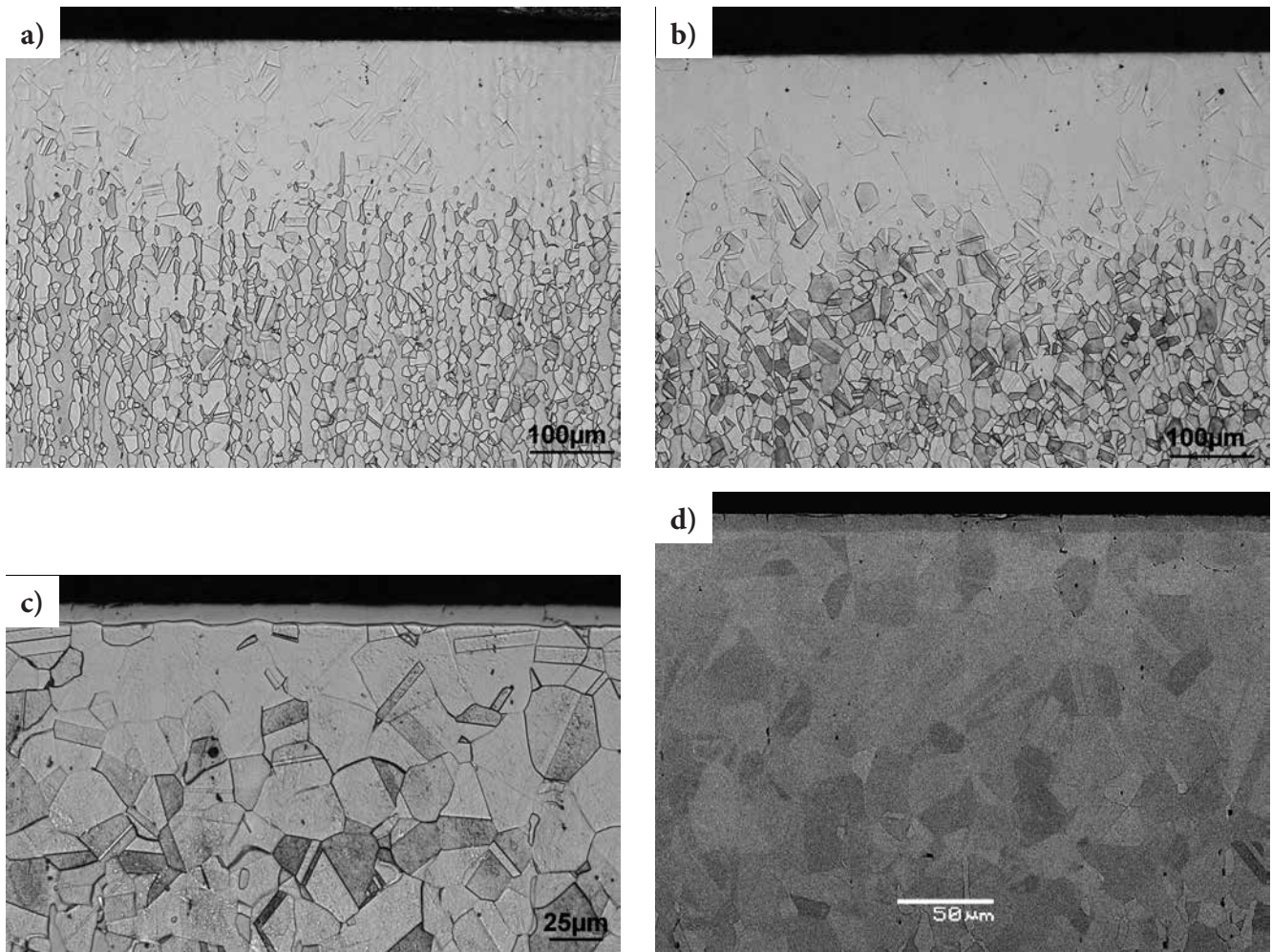


Fig. 4. Micrographs (a–c: LOM; d: SEM) of EN 1.4410 duplex stainless steel solution nitrided at 1150 °C with $p_{N_2} = 0.5$ bar. a) 1 hour; b) 4 hours. c) HTSN (Condition A) + LTSH nitriding (420 °C; 70 % NH_3 –30 % H_2). d) HTSN (Condition A) + LTSH nitriding (420 °C; 70 % NH_3 –30 % H_2). From [11]

Bild 4. Mikrographen (a–c: LOM; d: REM) einer EN 1.4410 Duplex-Edelstahlösung, nitriert bei 1150 °C mit $p_{N_2} = 0,5$ bar. a) 1 Stunde; b) 4 Stunden. c) HTSN (Bedingung A) + LTSH Nitrierung (420 °C; 70 % NH_3 –30 % H_2). d) HTSN (Bedingung A) + LTSH Nitrierung (420 °C; 70 % NH_3 –30 % H_2). Aus [11]

nitrogen and/or slow surfaces kinetics leading to flux controlled growth. As schematically shown above, HTSN treated duplex materials can be combined with LTSH, enabling formation of expanded austenite in the outermost surface of the nitrogen stabilized austenite case. Care must be taken to avoid so-called “475 °C embrittlement” as manifested by loss of impact toughness of the core, as a consequence of the thermal exposure during the LTSH treatment and spinodal decomposition of the ferrite phase. Low temperature surface hardening by gaseous nitriding after HTSN (condition Fig. 4a) is shown in Figure 4c, d. Low temperature nitriding treatment results in the formation of a distinct zone of nitrogen expanded austenite in near-surface part of the nitrogen-stabilized austenite case (from the HTSN treatment). The applied temperature of 420 °C is considered low enough to avoid 475 °C embrittlement. The hardness of the outermost surface consisting of expanded austenite is around 1400 HV. The nitrogen content in the expanded austenite layer is quite high and may reach 5–6 wt% nitrogen. Such high contents of nitrogen in solid solution substantially increase wear and corrosion resistance; the PREN equation suggests a marked increase in PREN, although the PREN relation was validated without including such high N concentrations.

derung beobachtet. Dies wird auf die dynamische Situation zurückgeführt, die für den Fall des wachsenden Austenits vorliegt, in dem der Gleichgewichtsstickstoffgehalt aufgrund der fortgesetzten Stickstoffdiffusion nach innen und/oder langsamen Oberflächenkinetik, die zu einem flusskontrollierten Wachstum führt, nicht erreicht wird. Wie oben schematisch gezeigt, können HTSN-behandelte Duplexmaterialien mit LTSH kombiniert werden, wodurch die Bildung von expandiertem Austenit in der äußersten Oberfläche des stickstoffstabilisierten Austenitrandschicht ermöglicht wird. Es muss darauf geachtet werden, eine sogenannte „475 °C-Versprödung“ zu vermeiden, die sich in einem Verlust der Schlagzähigkeit des Kerns infolge der thermischen Belastung während der LTSH-Behandlung und in der spinodalen Zersetzung der Ferritphase äußert. Die Oberflächenhärtung bei niedriger Temperatur durch gasförmiges Nitrieren nach HTSN (Bedingung s. Bild 4a) ist in Bild 4c, d gezeigt. Die Nitrierbehandlung bei niedriger Temperatur führt zur Bildung einer bestimmten Zone von stickstoffexpandiertem Austenit im oberflächennahen Teil des stickstoffstabilisierten Austenitrandschicht (aus der HTSN-Behandlung). Die angewendete Temperatur von 420 °C wird als niedrig genug angesehen, um eine 475 °C-Versprödung zu vermei-

4 HTSN of martensitic and ferritic stainless steels

HTSN of martensitic and ferritic (including mixed ferritic/martensitic) stainless steels is somewhat different from austenitic and duplex stainless steels. Instead of forming a case of nitrogen stabilized austenite, the purpose is to form a case of nitrogen containing martensite. Therefore, the attainable surface hardness is significantly higher than for the austenitic and duplex stainless steels.

Martensitic stainless steels are fully austenitic at the HTSN temperature, which is slightly higher than the normally recommended austenitization temperature, due to the presence of carbon only. Nitrogen is added to the austenitic surface, like for austenitic stainless steels. Ideally, upon cooling the case is transformed into nitrogen-containing martensite and the core transforms to conventional carbon-containing martensite. The principles of the process are visualized in Figure 5a. The treatment is normally associated with grain growth, leading to large austenite grains prior to quenching. However, the presence of primary (stable) carbides can, to a certain degree, prevent grain growth. In order to refine the grain structure a second austenitization treatment (an additional short HTSN treatment) followed by quenching can be carried out [13]. This gives a favorable surface hardness distribution as shown in Figure 5b. There is, however, a limit to the amount of nitrogen that can be added to the material, since nitrogen lowers the martensite start temperature, M_s . Therefore, the amount of nitrogen that can be added to a material strongly depends on the composition of the alloy. For high-carbon or high-chromium and medium- to low-carbon martensitic stainless steels, only minor amounts of nitrogen can be added. The consequence of adding too much nitro-

den. Die Härte der äußersten Oberfläche, die aus expandiertem Austenit besteht, beträgt etwa 1400 HV. Der Stickstoffgehalt in der expandierten Austenitschicht ist ziemlich hoch und kann 5–6 Gew.-% Stickstoff erreichen. Solch hohe Stickstoffgehalte in fester Lösung erhöhen den Verschleiß und die Korrosionsbeständigkeit erheblich. Die genannte PREN-Gleichung deutet auf einen deutlichen Anstieg von PREN hin, obwohl das PREN-Verhältnis ohne Berücksichtigung derart hoher N-Konzentrationen validiert wurde.

4 HTSN von martensitischen und ferritischen Edelstählen

HTSN von martensitischen und ferritischen (einschließlich gemischter ferritischer/ martensitischer) Edelstähle unterscheidet sich etwas von austenitischen und Duplex-Edelstählen. Anstatt eine Randschicht aus stickstoffstabilisiertem Austenit zu bilden, besteht der Zweck darin, eine Randschicht aus stickstoffhaltigem Martensit zu bilden. Daher ist die erreichbare Oberflächenhärte deutlich höher als bei austenitischen und Duplex-Edelstählen.

Martensitische Edelstähle sind vollständig austenitisch bei einer HTSN-Temperatur, die geringfügig höher als die normalerweise empfohlene Austenitisierungstemperatur liegt, da nur Kohlenstoff vorhanden ist. Wie bei austenitischen Edelstählen wird der austenitischen Oberfläche Stickstoff zugesetzt. Idealerweise wird die Randschicht beim Abkühlen in stickstoffhaltigen Martensit, jedoch der Kern in herkömmlichen kohlenstoffhaltigen Martensit umgewandelt. Die Prinzipien des Prozesses sind in Bild 5a dargestellt. Die Behandlung ist normalerweise mit Kornwachstum verbunden, was zu großen Austenitkörnern vor dem Abschrecken führt. Das Vorhandensein von primären (stabilen) Karbiden kann jedoch bis zu einem gewissen Grad das Kornwachstum verhindern. Zur Verfeinerung der Kornstruktur kann eine zweite Austenitisierungsbehandlung (eine zusätzliche kurze HTSN-Behandlung) gefolgt von einem Abschrecken durchgeführt werden [13]. Dies ergibt eine günstige Verteilung der Oberflächenhärte, wie in Bild 5b gezeigt. Es gibt jedoch eine Grenze für die Menge an Stickstoff, die dem Material zugesetzt werden kann, da Stickstoff die Martensit-Starttemperatur senkt. Daher hängt die Menge an Stickstoff, die einem Material zugesetzt werden kann, stark von der Zusammensetzung der Legierung ab. Bei kohlen-

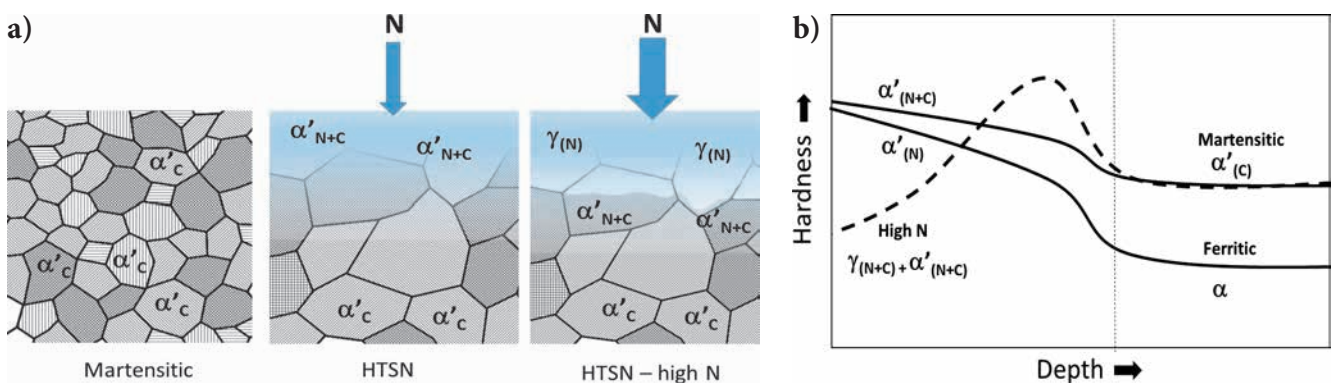


Fig. 5. a) Schematic illustration of the microstructure of HTSN of martensitic stainless steel. b) Schematic illustration of possible hardness depth profiles after HTSN of martensitic and ferritic stainless steel

Bild 5. a) Schematische Darstellung der Mikrostruktur von HTSN aus martensitischem Edelstahl. b) Schematische Darstellung möglicher Härtetiefenprofile nach HTSN von martensitischem und ferritischem Edelstahl

gen is the stabilization of austenite, such that it cannot be (fully) transformed into martensite. This situation is also shown in Fig. 5a and b, where too much nitrogen is added to the surface, resulting in a low M_s and thus increased retained austenite and reduced surface hardness. In principle, the surface can be fully austenitic at room temperature; this is, in fact, the outcome if solution nitriding is performed on high chromium ferritic stainless steels. For martensitic stainless steel this, to some extent, limits the use of the HTSN process, especially for the high-alloyed variants (C & Cr). Cryogenic treatment can partially mitigate the problem [10]. Also dedicated heat treatment procedures can partly overcome the problem of high fractions of retained austenite, for example, special tempering procedures.

For medium chromium ferritic stainless steels, the core remains stable ferrite during the HTSN treatment and the introduction of nitrogen to the surface brings about a local transformation of ferrite into austenite due to the austenite stabilizing effect of nitrogen. Hence, an austenite case develops which will transform to nitrogen martensite upon cooling; a schematic illustration of a hardness depth profile compared to a martensitic stainless steel is shown in Figure 5b. Ferrite will experience significant grain growth in the core and will be softer than the martensitic stainless steel. However, the nitrogen-containing case on ferrite can be relatively hard, but typically not as hard as the nitrogen- and carbon-containing case obtained for martensitic grades.

Examples of the microstructures of HTSN treated martensitic stainless steel AISI 410 and AISI 420, equivalent to 1.4006 and 1.4021 (or 1.4028), respectively, are shown in Figure 6a, b and the resulting hardness depth profiles in Figure 7b. In both martensitic stainless steels a nitrogen containing martensitic case has formed after HTSN and the core consists of carbon martensite. The case depths for both materials after HTSN are approximately 200–250 μm . The carbon contents in the two steels are clearly reflected in the obtained core hardness; a significantly higher value is obtained in AISI 420 with its higher carbon content. The gradient in the nitrogen content is reflected in the gradual transition of the microstructure from the surface into the bulk. For the AISI 410 the hardness depth profile has a smooth transition from a surface hardness of 680–690 HV to a core hardness of approximately 470 HV. The higher carbon AISI 420 does not exhibit the same characteristic profile; the surface hardness is only marginally higher than for the core: 760 HV versus approximately 700 HV. The HTSN processing of these steel grades results in a given fraction of retained austenite in the surface region, which counteracts the hardening effect obtained from the higher interstitial content. This can be remedied using an appropriate cryogenic treatment procedure and/or after tempering the profile can be altered/tailored [12].

As mentioned HTSN can be combined with LTSH, which is also possible for martensitic stainless steels. Examples of this are shown in Figure 6c, d for the two steels. The LTSH (nitriding) process for AISI 410 results in formation of 35–40 μm thick case consisting of

stoffreichen, chromreichen und martensitischen Edeltählen mit mittlerem bis niedrigem Kohlenstoffgehalt können nur geringe Mengen Stickstoff zugesetzt werden. Die Auflösung von zu viel Stickstoff führt zur Stabilisierung von Austenit, sodass er nicht (vollständig) in Martensit umgewandelt werden kann. Diese Situation ist auch in Bild 5a und b gezeigt, wo der Oberfläche zu viel Stickstoff zugesetzt wurde, was zu niedrigem M_s und damit zu erhöhtem Restaustenitgehalt und einer verringerten Oberflächenhärte führt. Grundsätzlich kann die Oberfläche bei Raumtemperatur vollständig austenitisch sein; dies ist in der Tat das Ergebnis, wenn das Randaufsticken mit ferritischen Edeltählen mit hohem Chromgehalt durchgeführt wird. Für martensitischen Edeltahl schränkt dies die Verwendung des HTSN-Verfahrens in gewissem Maße ein, insbesondere für hochlegierte Varianten (C & Cr). Eine Tiefkühlbehandlung kann das Problem teilweise lindern [10]. Auch spezielle Wärmebehandlungsverfahren können das Problem hoher Anteile an Restaustenit teilweise überwinden, beispielsweise spezielle Anlassverfahren.

Bei ferritischen Edeltählen mit mittlerem Chrom bleibt der Kern während der HTSN-Behandlung stabil ferritisch und das Einbringen von Stickstoff in die Oberfläche bewirkt aufgrund der austenitstabilisierenden Wirkung von Stickstoff eine lokale Umwandlung von Ferrit nach Austenit. Daher entwickelt sich eine Austenitrandschicht, die sich beim Abkühlen in Stickstoffmartensit umwandelt. Eine schematische Darstellung eines Härtetiefenprofils im Vergleich zu einem martensitischen Edeltahl ist in Bild 5b gezeigt. Ferrit erfährt im Kern ein signifikantes Kornwachstum und ist weicher als der martensitische Edeltahl. Die stickstoffhaltige Randzone auf der ferritischen Matrix kann relativ hart sein, ist jedoch typischerweise nicht so hart wie die stickstoff- und kohlenstoffhaltige Randzone, die bei martensitischen Typen erzielt wird.

Beispiele für die Mikrostrukturen von HTSN-behandeltem martensitischen Edeltahl AISI 410 und AISI 420, die 1.4006 bzw. 1.4021 (oder 1.4028) entsprechen, sind in Bild 6a, b und die resultierenden Härtetiefenprofile in Bild 7b gezeigt. In beiden martensitischen Edeltählen hat sich nach HTSN ein stickstoffhaltiger Martensit gebildet und der Kern besteht aus Kohlenstoff-Martensit. Die Härtetiefen für beide Materialien nach HTSN betragen ca. 200–250 μm . Der Kohlenstoffgehalt in beiden Stählen spiegelt sich deutlich in der erzielten Kernhärte wider; ein signifikant höherer Wert wird bei AISI 420 mit seinem höheren Kohlenstoffgehalt erzielt. Der Gradient des Stickstoffgehalts spiegelt sich im allmählichen Übergang der Mikrostruktur von der Oberfläche in die Masse wider. Bei AISI 410 hat das Härtetiefenprofil einen glatten Übergang von einer Oberflächenhärte von 680–690 HV zu einer Kernhärte von ungefähr 470 HV. AISI 420 mit höherem Kohlenstoffgehalt weist nicht das gleiche charakteristische Profil auf; die Oberflächenhärte ist nur unwesentlich höher als im Kern: 760 HV gegenüber ca. 700 HV. Die HTSN-Bearbeitung dieser Stahlsorten führt zu einem bestimmten Anteil an Restaustenit im Oberflächenbereich, was dem Härtungseffekt, der sich aus dem höheren interstitiellen Gehalt ergibt, entgegenwirkt. Dies kann durch ein geeignetes Tiefkühlbehandlungsverfahren behoben werden und/oder das Profil wird nach dem Anlassen geändert/angepasst [12].

Wie bereits erwähnt, kann HTSN mit LTSH kombiniert werden, was auch für martensitische Edeltähle möglich ist. Beispiele hierfür sind in Bild 6c, d für beide Stähle dargestellt. Das LTSH-Verfahren (Nitrieren) für AISI 410 führt zur Bildung einer

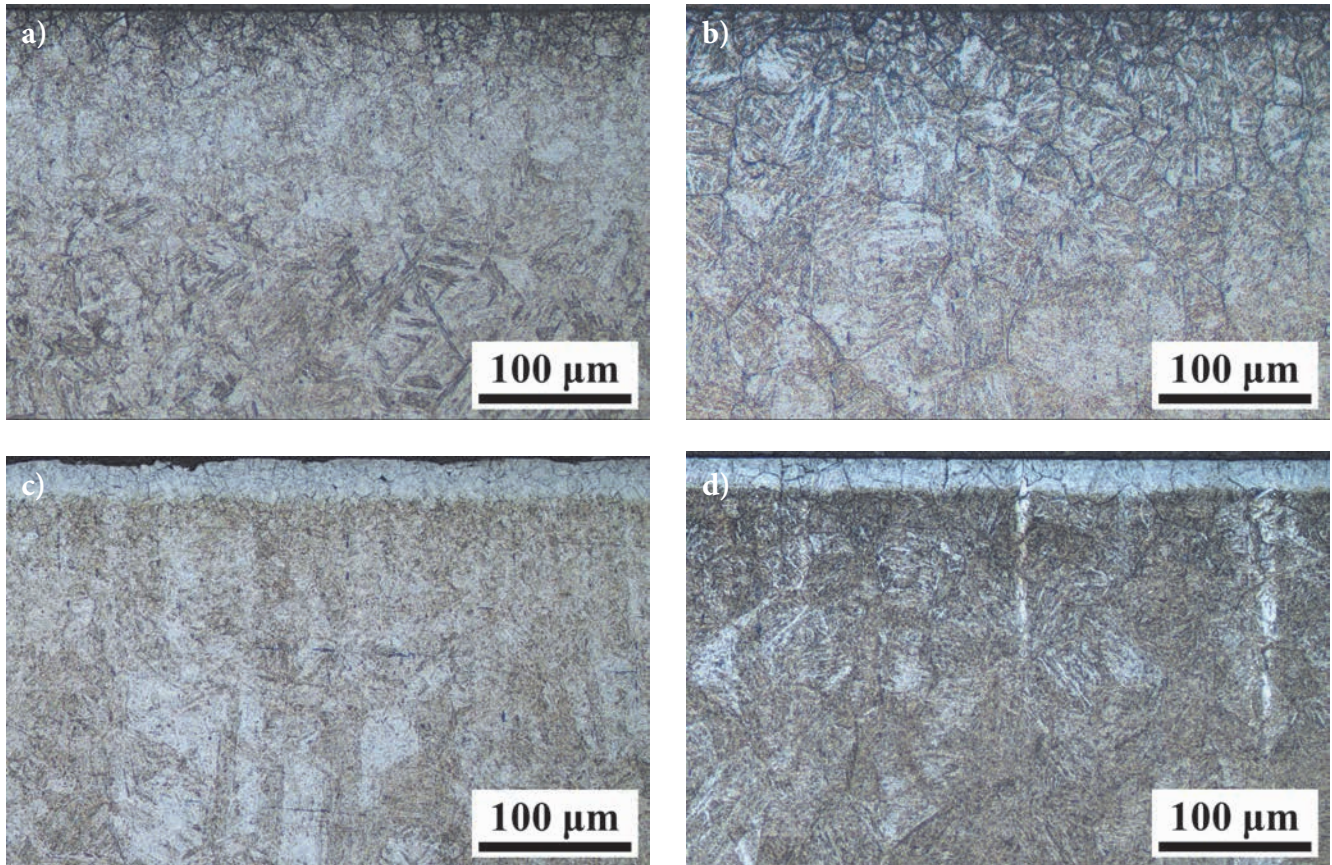


Fig. 6. Light optical microscopy – Vilella's etchant. HTSN: 1110°; p_{N_2} = 3 bar for 10 minutes followed by p_{N_2} = 2 bar for 10 min. LTSH: gaseous nitriding in flowing NH_3 for 30 hours at 390 °C. a) HTSN of EN 1.4006; b) HTSN of EN 1.4021/4028; c) HTSN + LTSH of EN 1.4006; d) HTSN + LTSH of EN 1.4021/4028

Bild 6. Lichtoptische Mikroskopie – Vilella-Ätzmittel. HTSN: 1110°; p_{N_2} = 3 bar bei 10 Minuten, gefolgt von p_{N_2} = 2 bar bei 10 Min. LTSH: gasförmiges Nitrieren in fließendem NH_3 bei 30 Stunden und 390 °C. a) HTSN von EN 1.4006; b) HTSN von EN 1.4021/4028; c) HTSN + LTSH von EN 1.4006; d) HTSN + LTSH von EN 1.4021/4028

expanded martensite with a hardness reaching 1400 HV at the surface; see the hardness profiles in Figure 7b. The hardened case from the LTSH treatment is shallower for AISI 420; here a case of 25–30 μm is obtained. The difference in LTSH behavior can be attributed to the change in microstructure and Cr and C contents (see Table 1). During the LTSH treatment the martensite formed from cooling after the HTSN treatment is tempered. The impact of the LTSH treatment on the AISI 410 and AISI 420 in terms of tempering response is different. For the AISI 410 the specific LTSH treatment leads to a slight increase in hardness in the nitrogen containing sub-surface (to a depth of 200–250 μm) and in the nitrogen-free core of the material (not shown in Fig. 7b). This behavior can be attributed to secondary hardening, i. e. precipitation of fine chromium (carbo-) nitrides/carbides. The secondary hardening effect is more pronounced for the nitrogen-rich martensite subsurface where a significant increase is observed after LTSH (thermal impact). This provides enhanced load-bearing capacity for the outmost hard case formed from low temperature nitriding. The AISI 420 experiences a minute reduction in hardness both in the nitrogen containing sub-surface (from HTSN) and in the carbon containing core.

35–40 μm dicken Randzone, die aus expandiertem Martensit mit einer Härte von 1400 HV an der Oberfläche besteht; siehe Härteprofile in Bild 7b. Die mit der LTSH-Behandlung gehärtete Randzone ist für AISI 420 flacher; hier wird eine Härtetiefe von 25–30 μm erzielt. Der Unterschied beim LTSH-Verhalten kann auf die Änderung der Mikrostruktur sowie der Cr- und C-Gehalte zurückgeführt werden (siehe Tabelle 1). Während der LTSH-Behandlung wird der durch Abkühlen nach der HTSN-Behandlung gebildete Martensit angelassen. Die Auswirkungen der LTSH-Behandlung auf AISI 410 und AISI 420 in Bezug auf das Anlassverhalten sind unterschiedlich. Bei AISI 410 führt die spezifische LTSH-Behandlung zu einer leichten Erhöhung der Härte im stickstoffhaltigen Untergrund (bis zu einer Tiefe von 200–250 μm) und im stickstofffreien Kern des Materials (in Bild 7b nicht dargestellt). Dieses Verhalten kann auf das sekundäre Härten zurückgeführt werden, d. h. die Ausscheidung von feinen Chrom (Karbo-) Nitriden/-Karbiden. Der sekundäre Härtungseffekt ist beim stickstoffreichen Martensit-Untergrund stärker ausgeprägt, wo nach LTSH ein signifikanter Anstieg aufgrund des Anlassens des Martensits beobachtet wird. Dies bietet eine verbesserte Tragfähigkeit für die äußerste harte Randzone, die sich durch Nitrieren bei niedriger Temperatur bildet. AISI 420 erfährt eine winzige Verringerung der Härte, sowohl im stickstoffhaltigen Untergrund (aus HTSN) als auch im kohlenstoffhaltigen Kern.

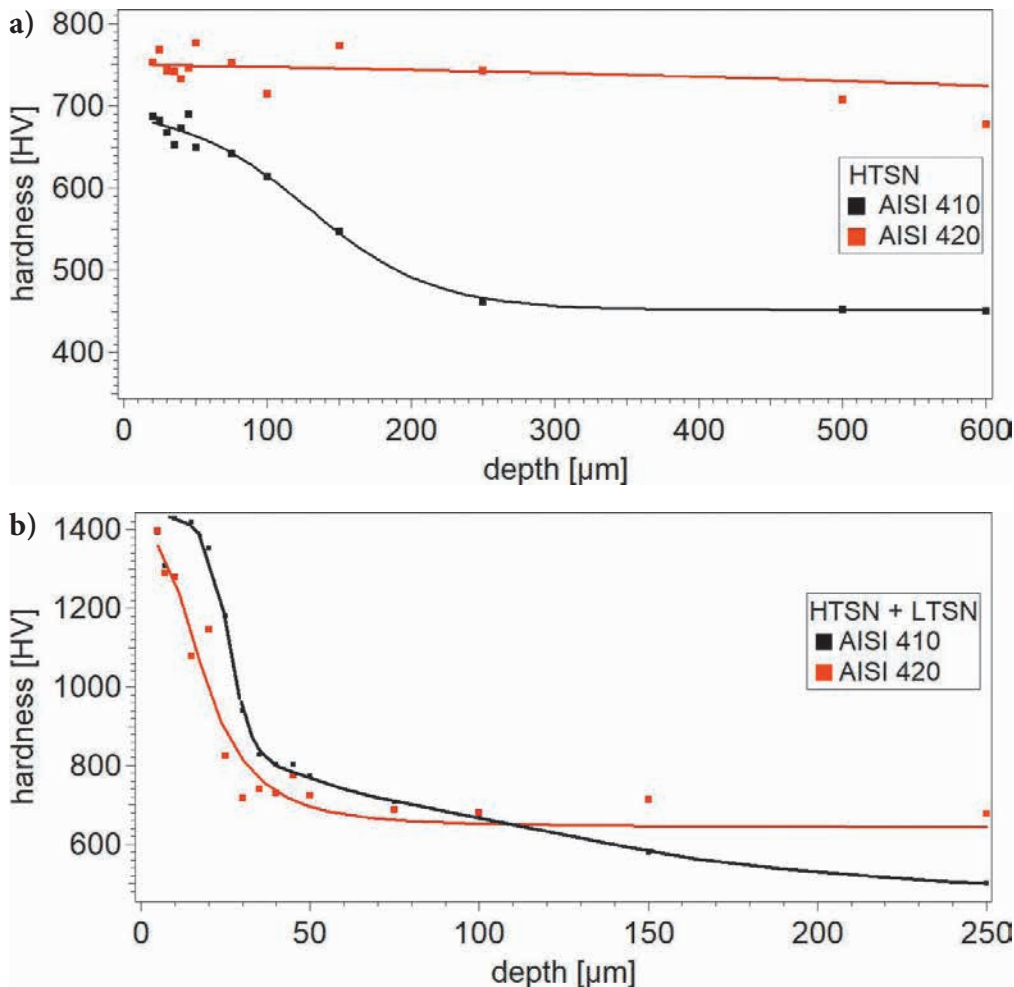


Fig. 7. Hardness depth profiles of surface hardened (AISI 410) and (AISI 420). See corresponding micrographs and process conditions in Fig. 6a) HTSN, b) HTSN+LTSN

Bild 7. Hörtiefenprofile von oberflächengehärtetem EN 1.4006 und EN 1.4021/4028. Siehe entsprechende Mikrographien und Prozessbedingungen in Bild 6a) HTSN, b) HTSN+LTSN

It is also possible to temper the material prior to LTSN e. g. at a temperature higher than the LTSN temperature. The combination of a very hard surface zone consisting of expanded martensite with nitrogen in solid solution supported by a thick case of hard nitrogen-rich martensite provides highly improved wear and corrosion performance. The incorporation of nitrogen by high and low temperature processes also gives rise to the formation of compressive residual stresses, which are beneficial for the fatigue performance of the material.

5 Summary and outlook

HTSN of stainless steels has until now only played a niche role, but is gaining ground as an industrial process, which can be used to improve the performance of most classes of stainless steels. For austenitic stainless steels, nitrogen can be incorporated and lead to a further stabilization of the austenite such as the steel remains fully austenitic (non-magnetic), also during (severe) deformation [14]. It also strongly enhances the resistance of the steel against localized corrosion. The application of HTSN is particularly of interest in combination with manufacturing of 3D printed austenitic stainless steel parts, where the large diffusion depth of nitrogen can be used to provide the steel with strength and enhanced corrosion resistance, whilst also homogenizing the microstructure [15].

Es ist auch möglich, das Material vor LTSN anzulassen, z. B. bei einer Temperatur, die höher als die LTSN-Temperatur ist. Die Kombination einer sehr harten Oberflächenzone, die aus expandiertem Martensit mit Stickstoff in fester Lösung besteht und von einer dicken Randschicht aus hartem stickstoffreichen Martensit getragen wird, bietet eine stark verbesserte Verschleißfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit. Die Einarbeitung von Stickstoff durch Hoch- und Niedertemperaturprozesse führt auch zur Bildung von Druckeigenstressungen, die für das Ermüdungsverhalten des Materials vorteilhaft sind.

5 Zusammenfassung und Ausblick

HTSN von Edeltählen hat bisher nur eine Nebenrolle gespielt, gewinnt jedoch als industrielles Verfahren an Bedeutung, sodass die Leistung der meisten Klassen von Edeltählen verbessert werden kann. Bei austenitischen Edeltählen kann Stickstoff eingearbeitet werden, was zu einer weiteren Stabilisierung des Austenits führt, da der Stahl auch während einer (starken) Verformung vollständig austenitisch (nicht magnetisch) bleibt [14]. Er erhöht auch stark die lokale Korrosionsbeständigkeit des Stahls. Die Anwendung von HTSN ist insbesondere in Kombination mit der Herstellung von 3D-gedruckten austenitischen Edeltahlteilen von Interesse, bei denen die große Diffusionstiefe von Stickstoff verwendet werden kann, um dem Stahl Festigkeit und verbesserte Korrosionsbe-

For duplex stainless steels, further improvements in corrosion resistance can be achieved due to the possibility of having very high contents of nitrogen in solid solution in austenite. Moreover, the technology also means that the core structure can have the mechanical benefit from the duplex structure while the case is fully austenitic. The full benefit of improved corrosion performance can be ensured by making use of quenching in inert gas instead of nitrogen gas. The analogy to classical case hardening (carburizing) of non-stainless materials is evident for nitrogen enrichment of ferritic and martensitic stainless steels: essentially HTSN can be considered the “stainless” version of this process. Designing the nitrogen enrichment in the case combined with optimized sub-zero treatment and tempering can lead to markedly improved materials performance. The possibility of combining HTSN with LTSH (carburizing, nitriding and nitrocarburizing) can give properties that so far have not been available for stainless steels, such as excellent wear and corrosion resistance combined with high load-bearing capacity and high endurance limit. In particular, for martensitic stainless steels, high hardness from expanded martensite, supported by a thick zone of nitrogen containing martensite is interesting. It is anticipated that HTSN will gain more and more ground as a surface and even a bulk engineering process for stainless steels.

Acknowledgement

The authors are grateful for financial support from IRT M2P (France).

References

1. *Malcolm, V. T.*: Surface hardened stainless steel. *Product Eng.* (1949), pp. 84–87
2. *Kolster, B. H.*: Verschleiss- und korrosionsfeste Schichten auf austenitischen Stähle. *VDI-Berichte*, Bd. 506, 1983, pp. 107–113
3. *Zhang, Z. L.; Bell, T.*: Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. *Surf. Eng. J* (1985) 2, pp. 131–136, DOI:10.1201/9780367814151-2
4. *Somers, M. A. J.; Christiansen, T. L.*: Low temperature surface hardening of stainless steel. In: *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, E. J. *Mittemeijer, M. A. J. Somers* (eds.), WoodHead Publishing, Sawston, UK, 2015, DOI:10.1533/9780857096524.4.557
5. *Berns, H.*: Manufacture and application of high nitrogen steels. *ISIJ Int.* 36 (1996) 7, pp. 90–914, DOI:10.2355/isijinternational.36.909
6. *Berns, H.*: Solution Nitriding of stainless steels. *Proc. Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steel*, 05.–08.11.2000, Osaka, Japan, T. *Bell, K. Akamatsu* (eds.), IFHTSE, London, 2001, pp. 111–116. – ISBN: 1902653491
7. *Slycke, J. T.; Mittemeijer E. J.; Somers, M. A. J.*: Thermodynamics and kinetics of gas and gas-solid reactions. In: *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, WoodHead Publishing, Sawston, UK, 2015. – ISBN: 978-0-85709-592-3
8. *Andersson, J. O.; Helander, T.; Höglund, L.; Shi, P.F.; Sundman, B.*: Thermo-Calc and DICTRA – Computational tools for materials science. *Calphad* 26 (2002) 2, pp. 273–312, DOI:10.1016/s0364-5916(02)00037-8
9. *Christiansen, T. L.; Hummelshøj, T. S.; Somers, M. A. J.*: Patent, PCT – WO2013/159781-A1, Expanite Technology A/S, Hillerød, Denmark, 2013
10. *Christiansen, T. L.; Hummelshøj, T. S.; Somers, M. A. J.*: Patent, PCT – WO2012146254-A1, Expanite Technology A/S, Hillerød, Denmark, 2012
11. *Elmegaard-Fessel, N.; Christiansen, T. L.; Jellesen, M. S.; Somers, M. A. J.*: Gaseous surface hardening of duplex stainless steels; microstructure and corrosion performance. In preparation

ständigkeit zu verleihen und gleichzeitig die Mikrostruktur zu homogenisieren [15]. Bei rostfreien Duplex-Stählen können weitere Verbesserungen der Korrosionsbeständigkeit erzielt werden, da möglicherweise sehr hohe Stickstoffgehalte in fester Lösung in Austenit vorliegen. Darüber hinaus steht die Technologie auch dafür, dass die Kernstruktur den mechanischen Vorteil der Duplexstruktur haben kann, während die Randschicht vollständig austenitisch ist. Der umfassende Vorteil einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit kann durch Abschrecken in Edelgas anstelle von Stickstoffgas sichergestellt werden. Die Analogie zum klassischen Einsatzhärten (Aufkohlen) von nicht rostfreien Materialien zeigt sich bei der Stickstoffanreicherung von ferritischen und martensitischen Edeltählen: Im Wesentlichen kann HTSN als „Edelstahl“-Version dieses Verfahrens angesehen werden. Das Design der Stickstoffanreicherung in der Randschicht in Kombination mit einer optimierten Behandlung und Anlassen unter Tiefkühlung kann zu einer deutlich verbesserten Materialleistung führen. Die Möglichkeit, HTSN mit LTSH (Aufkohlen, Nitrieren und Nitrokarburieren) zu kombinieren, kann Eigenschaften ergeben, die bisher für Edeltähle nicht verfügbar waren, wie ausgezeichnete Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit in Kombination mit hoher Tragfähigkeit und hoher Dauerfestigkeit. Insbesondere für martensitische Edeltähle ist eine hohe Härte aus expandiertem Martensit, die von einer dicken Schicht aus stickstoffhaltigem Martensit getragen wird, interessant. Es wird erwartet, dass HTSN als Oberfläche und sogar als technischer Massenprozess für Edeltähle immer mehr an Boden gewinnt.

Danksagung

Die Autoren sind dankbar für die finanzielle Unterstützung durch das IRT M2P (Frankreich).

Bibliography

- DOI:10.3139/105.110406
 HTM J. Heat Treatm. Mat. 75 (2020) 2; page 69–82
 © Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG
 ISSN 1867-2493