



Delta-Ferrit-Gehalt bei Werkstoff 1.4435 und der Basler Norm II

Ist kein Delta-Ferrit erwünscht und was ist Sigma-Phase?

Qualitätslenkung, Entwicklung und Anwendungstechnik	Dr.-Ing. A. van Bennekom + 49 (0) 271 808 2207 bennekom@kep.thyssenkrupp.com	Dipl.-Ing. F. Wilke + 49 (0) 271 808 2644 wilke@kep.thyssenkrupp.com	28/08/2001 Bericht 2001-4 4435 SK50 bericht
---	---	--	--

Einleitung und jetziger Stand

Weltweit ist eine Tendenz für Werkstoff 1.4435 mit sehr niedrigen Ferritgehalten, gemäß Basler Norm II, festzustellen. Aufgrund dieser Norm besteht ein verstärktes Interesse und steigende Nachfrage für diesen Werkstoff, vor allem aus der Schweiz, wo dieser im Bereich Umwelttechnik eingesetzt wird.

Obwohl die Basler Norm II einen maximalen Ferritgehalt von 0,5 % fordert, wissen wir aus Erfahrung, dass gerechnete Delta-Ferrit Werte, basierend auf Analysen, nicht immer akkurat sind, weil:

1. es viele verschiedene Rechenformeln gibt und
2. weil der Einfluss von thermo-mechanischer Bearbeitung nicht durch diese Formeln berücksichtigt wird.

Die rechnerischen Ferritgehalte können deshalb nur als Richtlinien oder als Hinweisswerte betrachtet werden.

Fast jeder Stahlhersteller hat auch über die Jahre seine eigenen Rechenformeln entwickelt, wodurch so genau wie möglich erschmolzen werden kann, um diesen geringen Ferritgehalt einzuhalten.

Im Markt erklären manche Stahlhersteller, dass sie den schon niedrigen Ferritgehalt noch weiter eingeschränkt haben, um den Werkstoff 1.4435 ferritfrei zu liefern. Da wir eine weitere Reduzierung des Ferritgehaltes nicht für technisch sinnvoll halten, haben wir dieses Wettbewerbsmaterial überprüft.

Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung haben wir überprüft und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten. Um einen Vergleich zu ermöglichen, sind die Normwerte und eine unserer typischen Analysen ebenfalls in dieser Tabelle zu sehen. Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Zusammensetzungen zeigt, dass das Wettbewerbsmaterial mehr Mangan, Stickstoff und Nickel (austenitbildende Elemente) enthält und dass der Siliziumgehalt (ferritbildendes Element) niedriger liegt. Aufgrund dieser geringen Analysenänderungen ist zu erwarten, dass das Wettbewerbsmaterial weniger Ferrit als unser Material enthält. Rein analytisch ist deshalb davon auszugehen, dass dieser Stahl schlechter warmumformbar und deshalb nicht stranggießfähig ist, da die Abwesenheit von Ferrit zu erheblichen Problemen in Form von Warmrissbildung während des Erstarrens führt.

Magnetische Bestimmung des Ferrits

Der Ferritanteil wurde auf einem Querschliff vom Rand zum Kern an zwei Wettbewerbsproben gemessen und es wurde festgestellt, dass kein Ferrit, bzw. kein magnetisierbarer Anteil vorhanden war.



Metallografische Untersuchung

Die metallografische Untersuchung der Proben ergab, dass:

- In beiden Proben Ferritzeilen zwischen 1 und 3 % vorhanden waren, **(Bilder 1 bis 3)**
- Bei höherer Vergrößerung ist zu erkennen, dass der Ferritanteil in Sigma-Phase umgewandelt worden ist. Dies wurde durch Ätzeffekte und eine feine Gefügestruktur in den ehemaligen Ferritzeilen erkennbar, **(Bild 4)**
- Die Verteilung von Ferrit- und Sigma-zeilen deutet auf Blockgusserzeugung hin und bestätigt deshalb indirekt Stranggießschwierigkeiten.

Folge der Sigma-Phase

Die **Sigma-Phase** ist eine sehr spröde, intermetallische Phase, die sich in der **Ferritphase** bildet. Diese Phase bildet sich im Temperaturbereich von 600 bis 900°C und entsteht, wenn diese Stähle nicht ordnungsgemäß geglüht oder nicht ausreichend schnell nach dem Glühen abgeschreckt werden. Da die Sigma-Phase viel Chrom und Molybdän enthält, ergibt sich eine verarmte Zone um diese Phase herum und ist deshalb ähnlich in seiner Wirkung wie Chromkarbidausscheidungen.

Der Abbau ferritstabilisierender Elemente in dieser Zone führt zu der Neubildung von Austenit. Die Mischung von Sigma-Phase und neuem Austenit in den ehemaligen Ferritzeilen führt zu einer feinen Struktur, die in **Bild 4** zu sehen ist.

Eigenschaften der Sigma-Phase:

- Nicht magnetisierbar,
- Sehr spröde (führt zu sehr schlechter Kerbschlagzähigkeit) und
- sehr geringe Korrosionsbeständigkeit (vor allem im umliegenden Bereich wegen Chrom- und Molybdän-Verarmung).

Die Anwesenheit der Sigma-Phase im Werkstoff 1.4435 führt zu deutlich schlechteren mechanischen Werten und Korrosionseigenschaften und hat deshalb einen größeren negativen Einfluss als die gleiche Menge Ferrit im Gefüge. Leider geht die Basler Norm II davon aus, dass das Gefüge frei von Sigma-Phase sein muss, weist aber nicht ausdrücklich auf Freiheit von Sigma-Phase hin. Für den Endverbraucher heißt das, dass er eventuell minderwertiges Material bekommt, obwohl das Material gemäß Basler Norm II geliefert wurde und der Delta-Ferrit-Anteil kleiner als 0,5% ist (mit magnetischen Prüfverfahren gemessen).

Warum aus unserer Sicht etwas Ferrit erwünscht ist.

- Es muss darauf geachtet werden, dass sehr niedrige Ferritgehalte zu Warmrissbildung während des Schmiedens oder Schweißens führen könnten. Aus diesem Grund ist ein leicht angehobener (aber immer noch innerhalb der Basler II Norm liegender) Delta-Ferritgehalt erwünscht.
- Die komplette Abwesenheit von Delta-Ferrit bei erhöhten Temperaturen führt zu einer schlechten Warmumformbarkeit.
- Es muss auch darauf geachtet werden, wie genau der Ferritgehalt gemessen wird, weil ein gewisser Anteil an Scher- oder Reib-Martensit während des Richtens von Stabstahl gebildet werden kann. Da Verformungsmartensit auch magnetisierbar ist, kann es sehr schnell passieren, dass dieser Martensitanteil während magnetischer Messungen als Delta-Ferrit angesehen wird. Weil alle Stäbe gerichtet werden müssen, ist es nicht möglich, genaue Delta-Ferritwerte durch magnetische Messungen an gerichteten Stäben zu ermitteln. Die aktuellen Delta-Ferritwerte sind deshalb nur durch metallografische Untersuchungen genau feststellbar.



- Durch unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten in Schmiedestücken und Stäben nach der Wärmebehandlung ist zu erwarten, dass der Kern ein wenig mehr Delta-Ferrit als der Randbereich enthält.

Die Bestimmung von Delta-Ferrit

Im Prinzip gibt es nur zwei Möglichkeiten, den Ferritgehalt in einem austenitischen Stahl zu messen, nämlich:

1. Magnetische Prüfverfahren

Diese Methode nutzt die ferromagnetischen Eigenschaften von Ferrit, um den Ferritgehalt in einem austenitischen Stahl zu schätzen. Wie jedes andere Prüfverfahren, gibt es natürlich Vor- und Nachteile:

Vorteile:

- Schnell durchzuführen.
- Prüfgerät ist relativ billig.
- Prüfgerät ist klein und tragbar, und deshalb können Messungen überall durchgeführt werden.
- Keine speziellen Vorkenntnisse oder Ausbildung nötig, um Messungen durchzuführen.

Nachteile:

- Prüfgerät muss vor und während der Messungen kalibriert werden.
- Alle magnetisierbaren Phasen werden als Ferrit gesehen, da das Gerät nicht zwischen Ferrit und anderen magnetisierbaren Phasen unterscheiden kann. Dies ist vor allem ein Problem bei kaltverfestigten Stäben, bei denen Reib-Martensit wie Ferrit gesehen wird.
- Unebene oder runde Oberflächen (wie auf Stäben), Zunder und Schmutz auf der Oberfläche kann zu falschen oder ungenauen Messwerten führen.

2. Metallografische Auswertung

Die meisten Stahlhersteller benutzen diese Methode, um den genauen Ferritgehalt zu bestimmen, aber selbst dieses Verfahren hat Vor- und Nachteile.

Vorteile:

- Diese Methode ist sehr genau.
- Die Anwesenheit von Reib-Martensit beeinflusst nicht die Bestimmung des Ferritgehaltes.
- Die Ergebnisse können fotografisch dokumentiert werden.

Nachteile:

- Aufwendige Probenvorbereitung.
- Teure Laborausstattung.
- Nicht tragbar und deshalb können Bestimmungen nur im Labor stattfinden.
- Gut ausgebildetes Personal notwendig.
- Relativ lange Wartezeit zwischen Probennahme und Ergebnis.
- Zerstörende Prüfung erforderlich.

Bei beiden Verfahren ist zu berücksichtigen, dass der Ferritgehalt nicht gleichmäßig über Stablänge oder -querschnitt verteilt vorliegt und deshalb sind genaue Festlegungen zu treffen, damit akkurat gemessen



wird. Durch unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten nach der Wärmebehandlung ist zu erwarten, dass der Kern mehr Delta-Ferrit als der Randbereich enthält.

Aufgrund dieses Vergleichs ist klar, dass es keine optimalen Messverfahren für Delta-Ferrit gibt und dass die Werte, die mit einem magnetischen Taster gemessen werden, mit Vorsicht zu betrachten sind.

Schlussfolger

Aufgrund der oben erwähnten Punkte sehen wir keinen Vorteil darin, den Delta-Ferritgehalt über die Basler Norm hinaus weiter einzuschränken. Die Null-Prozent-Werte, die durch manche Stahlhersteller angeboten werden, sind mit Vorsicht zu betrachten, da die Anwesenheit von anderen intermetallischen Phasen noch schädlicher als Delta-Ferrit sind.

Aufgrund der Forderungen der Basler Norm II sind manche Kunden und Endverbraucher etwas verunsichert und tendieren dazu, sicher zu gehen und Material von Lieferanten zu beziehen, die behaupten Werkstoff 1.4435 ferritfrei liefern zu können. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die meisten Verarbeiter nur eine Magnetprüfung bei der Eingangskontrolle anwenden und keine Möglichkeiten für metallografische Untersuchungen haben. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung haben aber gezeigt, dass die Abwesenheit einer magnetischen Anzeige nicht immer bedeutet, dass das Material wirklich fehlerfrei und gemäß der Basler Norm II geliefert war.

Langfristig muss ein Stahlhersteller seinen Kunden den optimalen Kompromiss zwischen Schweißbarkeit, Zerspanbarkeit, Warmumformbarkeit, mechanischen, physikalischen und Korrosionseigenschaften anbieten, und zur gleichen Zeit müssen die Forderungen aller Normen auch erfüllt werden. Diese Forderungen können nicht nur durch die Wahl einer passenden chemischen Zusammensetzung eingehalten werden, sondern sind auch stark abhängig von der Stahlherstellung (thermo-mechanischen Bearbeitung). Die Stahlkäufer müssen sich deshalb überzeugen, dass der Stahlhersteller ihrer Wahl wirklich in der Lage ist, einen Stahl mit der optimalen Kombination aller wichtigen Eigenschaften anzubieten.



Bild 1. 100x
Gefügebild im Randbereich.

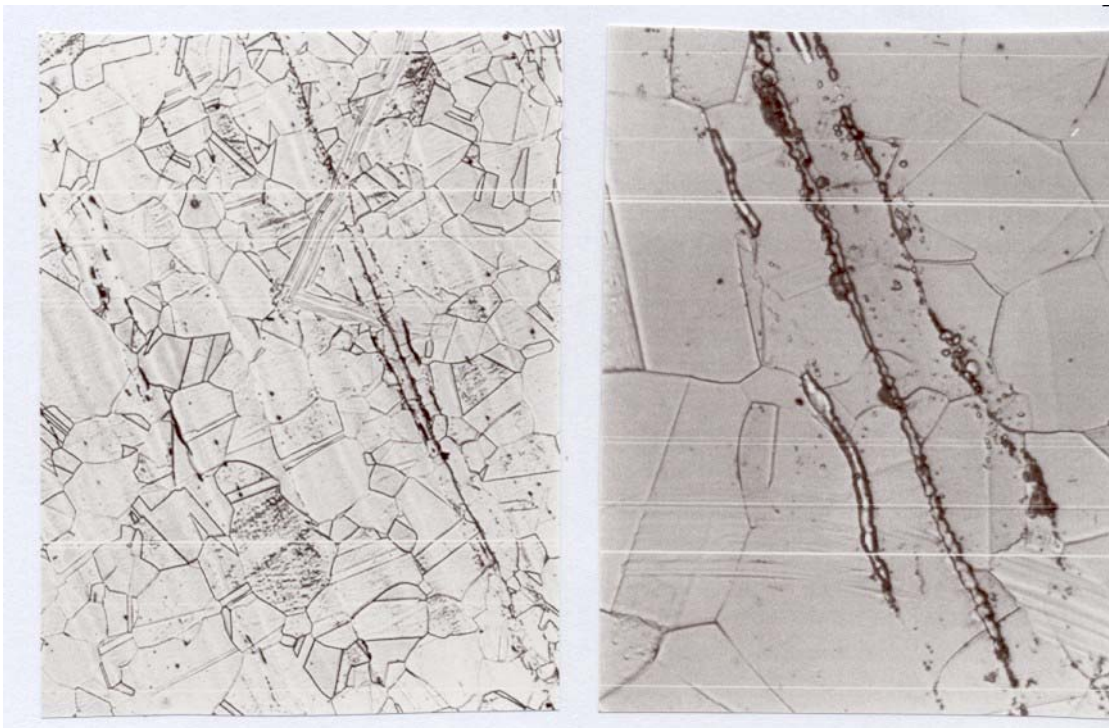
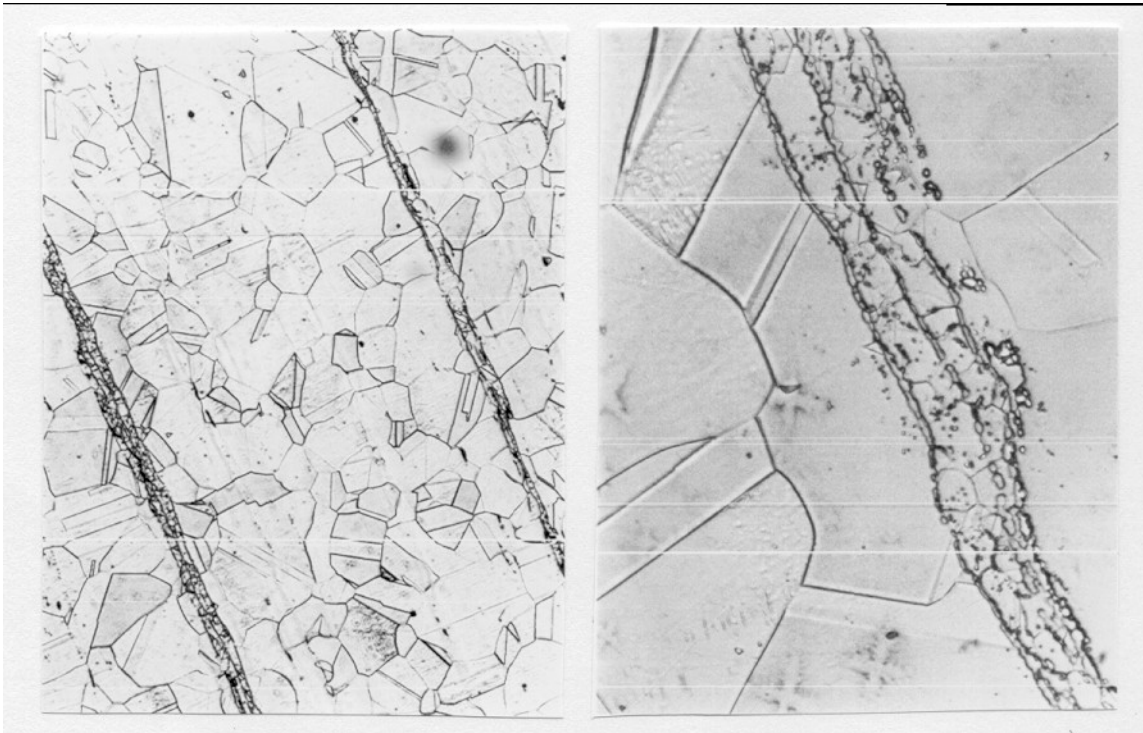


Bild 2. 100x 500x
Gefügebilder im Randnähebereich.



100x

500x

Bild 3. Gefügebilder im Kernbereich.



Bild 4. Sigma-Phase, 1000x.

	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%N	PRE
Norm 1.4435	0,03 max	1 max	2,0 max	0,045 max	0,030 max	17,0 – 19,0	12,5 – 15,0	2,5 – 3,0	-----	0,11 max	25,73 – 30,66
Wettbewerber 1	0,015	0,37	1,84	0,023	0,028	17,22	13,14	2,52	0,34	0,085	26,9
Wettbewerber 2	0,018	0,36	1,62	0,024	0,029	17,05	12,98	2,53	0,33	0,052	26,2
KEP Durchschnitts- analyse	0,017	0,68	1,43	0,029	0,019	17,16	12,75	2,53	0,45	0,035	26,5