



Charakterisierung der Primärstruktur und des
Reinheitsgrades eines im Vakuumlichtbogenofen
umgeschmolzenen X2 NiCoMo 18 9 5 Maragingstahls

Diplomarbeit

eingereicht von

Andreas Graf

am Lehrstuhl für Metallurgie
der Montanuniversität Leoben

Leoben, März 2007





Diplomarbeit 647

Herrn **Andreas Graf** wird vom Lehrstuhl für Metallurgie folgendes Diplomarbeitsthema gestellt:

„Charakterisierung der Primärstruktur und des Reinheitsgrades eines im Vakuumlichtbogenofen umgeschmolzenen X2 NiCoMo 18 9 5 Maragingstahls“

Aufgabenstellung:

Hochreine Maragingstähle für die Luft und Raumfahrt werden aufgrund ihrer Legierungslage und den Kundenforderungen im Vakuuminduktionsofen (VIDP) erschmolzen und anschließend im Vakuumlichtbogenofen (VLBO) umgeschmolzen. Wesentliche Qualitätskriterien für den umgeschmolzenen Block ist die Form und das Strömungsbild des flüssigen Metallsumpfes (Pool). In dieser Arbeit soll die Pooltiefe und –form bestimmt werden, die die Basis für eine spätere Validierung eines VLBO-Simulationsmodells dienen, mit dem Prozessoptimierungen durchgeführt werden können. Zusätzlich soll der Reinheitsgrad (RHG) über den gesamten Erzeugungsweg mit bestehenden Daten aus dem VIDP, dem Abgussvorgang unter Vakuum und einer bereits untersuchten Elektrode bis hin zum umgeschmolzenen VLBO-Block dargestellt und diskutiert werden.

Das Untersuchungsprogramm umfasst:

- Konstruktion des VLBO-Poolprofils anhand der Primärstruktur, und Poolmarkierungen mit W und FeW
- Ermittlung des Sekundärdendritenarmabstandes (SDAS) und Darstellung als Funktion von Radius und Blockhöhe
- DTA-Messungen zur Bestimmung von Liquidus- und Solidustemperatur, Auswertung der lokalen Erstarrungszeit (LST), Messung von SDAS der DTA-Proben und lineare Korrelation von SDAS mit LST zur Bestimmung der LST des Blocks
- Bestimmung der NME-Verteilung an Längsschnitten des Blockes (ASTM E45, automatisierte REM-EDX Analyse)
- Beurteilung des Reinheitsgrades über die gesamte Prozessfolge (VIDP – Elektrode – VLBO-Block)

Leoben, im März 2007

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Wilfried Krieger





Charakterisierung der Primärstruktur und des Reinheitsgrades eines im Vakuumlichtbogenofen umgeschmolzenen X2 NiCoMo 18 9 5 Maragingstahls

Diplomarbeit
eingereicht von

Andreas Graf

Kurzfassung



Bei Maragingstählen werden höchste Ansprüche an den Reinheitsgrad (RHG) gestellt. Um diese Anforderungen gewährleisten zu können, ist eine makellose und aufwendige Erschmelzung im Vakuuminduktionsofen, ein Abguss unter Vakuum und ein weiteres Umschmelzen im Vakuumlichtbogenofen (VLBO) erforderlich.

Für eine vollständige Dokumentation der Stahlreinheit wurde aus diesem Grund in der gegenständlichen Arbeit eine ausführliche RHG-Bestimmung am umgeschmolzenen Block und über den ganzen Erzeugungsweg durchgeführt. Darüber hinaus sind Pooltiefe und -profil des Blocks ermittelt worden, da diese wichtige Indikatoren der Blockreinheit und -struktur sind. Die Auswertung des Poolprofils erfolgte nach zwei verschiedenen Methoden entlang der Blockachse. Während des Umschmelzens im VLBO wurde das Temperaturprofil an der Kupferkokille aufgezeichnet.

Durch die Verfolgung der Stahlreinheit über den gesamten Herstellungsweg konnten entscheidende Hinweise zur Entstehung und Veränderung nichtmetallischer Einschlüsse bis hin zum umgeschmolzenen Block, aufgezeigt werden. Die durchgeführte Poolprofilbestimmung trägt zu einem besseren Verständnis beim Umschmelzen von Maragingstählen bei. Mit Hilfe der an der Kokille instrumentierten Thermoelemente konnten wertvolle Daten für Erstarrungssimulationen gesammelt werden.





Characterisation of the primary structure and the steel purity of a vakuum arc furnace (VAR) remelted X2 NiCoMo 18 9 5 maraging steel

Diploma thesis

Autor:

Andreas Graf



Abstract

Highest purity demands are set to the production of maraging steels. In order to certify these requirements, a failure-free and extensive melting in the vacuum induction furnace, pouring under vacuum and remelting in the vacuum arc furnace are necessary.

The present work focuses on a detailed documentation of the steel purity and its determination at the remelted ingot over the total production line. Moreover, pool depth and pool profile were investigated, since they are important indicators for the structure and purity of the ingot. Two different methods were applied for the examination of the pool profile along the ingot axis. Moreover the temperature profile was recorded during the whole remelting process.

Resulting from a comprehensive documentation of the steel purity over the whole production line, decisive hints regarding the formation and modification of non-metallic inclusions could be found. The accomplished pool profile determination contributes to a better understanding for the remelting of maraging steels. With the aid of an instrumented crucible, necessary temperature data for solidification simulation was measured.



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei folgenden Personen für die Unterstützung bei der Durchführung der Diplomarbeit bedanken:

- Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Wilfried Krieger, Vorstand am Department für Metallurgie
- Dipl.-Ing. Jörg Korp, Betreuer am Lehrstuhl für Metallurgie
- Dipl.-Ing Dr. mont. Wolfgang Schützenhöfer, Abteilungsleiter Forschung & Entwicklung Böhler Edelstahl GmbH

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei der Böhler Edelstahl GmbH für die Themenstellung der Diplomarbeit.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

.....
Andreas Graf

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen	IV
Akronyme	V
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Teil	2
2.1 Maragingstähle	2
2.1.1 Charakteristische Eigenschaften martensitaushärtender Stähle	2
2.1.2 Einsatzgebiete für martensitaushärtende Stähle	3
2.1.3 Probleme bei der Herstellung von Maragingstählen	4
2.2 Vakuumlichtbogenofen	4
2.2.1 Prinzip des Umschmelzens	5
2.2.2 Anlagenbeschreibung	6
2.2.3 Arbeitsablauf beim Vakuumumschmelzen	8
2.2.4 Metallurgische Aufgaben des Vakuumlichtbogenofens	10
2.2.5 Strömungsverhalten im Vakuumlichtbogenofen.....	12
2.2.6 Fehler beim Umschmelzen im Vakuumlichtbogenofen	14
2.2.7 Steuerungsparameter des Vakuumumschmelzprozesses	19
2.3 Poolprofilbestimmung	21
2.4 Differenzialthermoanalyse	24
2.4.1 Prinzip der Differentialthermoanalyse	25
2.4.2 Einflussgrößen auf die Messung	26
2.4.3 Anwendungsgebiete der Differentialthermoanalyse.....	27
2.5 Reinheitsgradbestimmung	27
2.5.1 Reinheitsgrad	28
2.5.2 Reinheitsgradbestimmung nach ASTM E45	28
2.5.3 Einschlussanalysator P-SEM	31
2.6 Stickstoff und Schwefel in Maraginggüten	33
3 Praktischer Teil	37
3.1 Herstellung von Maragingstählen im Vakuumlichtbogenofen bei Böhler Edelstahl GmbH	37
3.1.1 Anlagendaten des Vakuumlichtbogenofens	38
3.1.2 Umschmelzen von Maraginggüten im Vakuumlichtbogenofen	38
3.2 Temperaturmessung an der Kokille während des Umschmelzprozesses	39
3.3 Erprobungsplan	40

3.4	Probenahme der Längs- und Quermakroätzscheiben	40
3.5	Probenaufbereitung.....	41
3.5.1	Längsmakroätzscheiben	41
3.5.2	Lage der Proben in den Quermakroätzscheiben	42
3.5.3	Probenaufbereitung für die Reinheitsgraduntersuchung nach ASTM E45.....	42
3.6	Ermittlung des Poolprofils am erstarrten VLBO-Block.....	43
3.6.1	Poolmarkierung mit Hilfe von Pyrit und Wolframgranulat.....	43
3.6.2	Poolprofilardarstellung an den Längs-Makroätzscheiben	44
3.6.3	Berechnung der Tiefe des flüssigen Sumpfs	45
3.7	Verwendete Methoden zur Bewertung der Stahlreinheit	45
3.7.1	Chemische Analyse	46
3.7.2	P-SEM Analyse und Reinheitsgraduntersuchung nach ASTM E45.....	46
3.8	Ermittlung der Sekundärdendritenarmabstände	47
3.8.1	Probenvorbereitung.....	47
3.8.2	Mikroskopische Bildaufnahme–Bildanalyse	48
3.8.3	Auswertung	48
4	Auswertung der Ergebnisse	50
4.1	Ergebnisse der Temperaturmessung an der Umschmelzkokille	50
4.2	Poolprofilardarstellung im umgeschmolzenem Block	52
4.2.1	Tiefe des flüssigen Sumpfs	52
4.2.2	Poolprofilardarstellung anhand der Primärstruktur.....	52
4.2.3	Poolprofilardarstellung anhand einer Poolmarkierung mit einem Fremdstoff.....	55
4.2.4	Gesamtbetrachtung der erstellten Poollinien über den gesamten Block.....	56
4.3	Verhalten der Elemente im Block und über den gesamten Herstellungsprozess	57
4.3.1	Verteilung der Elemente über die Blockhöhe und Querschnitt.....	57
4.3.2	Verteilung der Elemente über den gesamten Erzeugungsprozess	58
4.4	Reinheitsgrad und Beurteilung nichtmetallischer Einschlüsse.....	62
4.4.1	Reinheitsgradbestimmung nach ASTM E45	62
4.4.2	Bewertung der Nichtmetallischen Einschlüsse im Block anhand des P-SEM....	62
4.4.3	Betrachtung der Nichtmetallischen Einschlüsse über den gesamten Erzeugungsprozess anhand der P-SEM Ergebnisse	66
4.5	Messung der Sekundärdendritenarmabstände	68
5	Diskussion der Ergebnisse.....	70
5.1	Erkenntnisse aus der Temperaturmessung.....	70
5.2	Ergebnisse der Poolprofilardarstellung.....	70

5.3	Betrachtung der Verteilung der Eisenbegleiter über Blockhöhe, Querschnitt und gesamten Herstellungsprozess	71
5.4	Erkenntnisse aus den Reinheitsgraduntersuchungen	71
5.5	Ergebnisse der Untersuchung des Erstarrungsverhaltens des VLBO-Blocks 73	
6	Zusammenfassung	74
7	Literaturverzeichnis	76

Formelzeichen

K_i	[-]	temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante der Reaktion i
p_i	[Pa]	Partialdruck der Komponente i
a_i	[-]	Aktivität der Komponente i nach Henry
f_i	[-]	Henry Aktivitätskoeffizient der Komponente i
T	[K]	Temperatur
t	[s]	Zeit
β	[K/min]	Heizrate
\dot{T}	[K/s]	Abkühlrate
λ_2	[μm]	Sekundärdendritenarmabstand
LST	[s]	lokale Erstarrungszeit
a,b	[-]	Faktoren für die Berechnung der lokalen Erstarrungszeit
ρ	[kg/m ³]	Dichte des flüssigen Stahles
m_r	[kg/s]	Schmelzrate beim Umschmelzen
A	[m ²]	Querschnittsfläche des Blocks
v_{ingot}	[m/s]	Blockwachstumsgeschwindigkeit

Akronyme

AH	Aushärtezustand
ASTM	American Society for Testing and Materials
BEG	Böhler Edelstahl GmbH
BSE	Back-Scattered Electron
DTA	Differentialthermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse
ELBO	Elektrolichtbogenofen
Längs-MAE	Längsmakroätzscheibe
LECO	Trägergas-Heißextraktion
NME	Nichtmetallischer Einschluss
OES	Funkenspektroskopie
P-SEM	Personal - Scanning Electron Microscope
Quer-MAE	Quermakroätzscheibe
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RHG	Reinheitsgrad
TE	Thermoelement
VIDP	Vakuum Induction Melting Degasing and Pouring
VIM	Vacuum Induction Melting
VLBO	Vakuumlichtbogenofen
WBZ	Wärmebehandlungszustand

1 Einleitung

Maragingstähle sind Werkstoffe für höchste dynamische Beanspruchungen und werden häufig für die Luft- und Raumfahrt eingesetzt. Bei Anwendungen dieser Art ist ein sehr guter Reinheitsgrad erforderlich, da nichtmetallische Einschlüsse in bestimmter Form, Größe und Menge Rissquellen darstellen können. Diese hohe Stahlreinheit wird nur durch geringste Gehalte an Eisenbegleitern wie Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff erreicht. Mit konventioneller Herstelltechnik durch Erschmelzen im Elektrolichtbogenofen und Umschmelzen im Vakuumlichtbogenofen sind die geforderten Gehalte dieser Begleitelemente nicht einstellbar. Dadurch hat sich die Herstellung dieser Stähle im Vakuuminduktionsofen und ein weiteres Umschmelzen unter Vakuum als notwendig erwiesen, um den hohen Ansprüchen gerecht zu werden. Besonders durch den VLBO-Prozess wird neben der hohen Reinheit eine einwandfreie Blockstruktur erzielt, welche frei von Seigerungen und Porositäten ist und somit ein ideales Ausgangsgefüge für nachfolgende Umformung bildet.

Durch diese Diplomarbeit sollen wesentliche Einflussgrößen, welche die Blockqualität des Maragingstahles X2 NiCoMo18 9 5 beeinflussen, charakterisiert werden. Aus diesem Grund werden ausführliche Untersuchungen am fertig umgeschmolzenen Block unternommen und der gesamte Herstellungsprozess durch chemische Analysen und Reinheitsgradbestimmungen mit zwei unterschiedlichen Methoden bewertet. Blockstruktur und Erstarrungsverhalten werden durch Poolprofilbestimmungen und Messung der Sekundärdendritenarmabstände visualisiert. Temperaturmessungen an der Kokille während des Umschmelzprozesses sollen zusätzlich wichtige Daten für Erstarrungssimulationen liefern.

2 Theoretischer Teil

In diesem Kapitel wird der Werkstoff, der Vakuumlichtbogenofen (VLBO) und einzelne Untersuchungsmethoden beschrieben.

2.1 Maragingstähle

Martensitaushärtende Stähle sind ein Ergebnis der Suche nach festeren und zäheren Legierungen für die Luft- und Raumfahrt. Maragingstähle wurden Ende der fünfziger Jahre in den INCO-Forschungslaboratorien entwickelt. Kennzeichnend für diesen Stahl sind höchste Werte von Streckgrenze (bis 2250N/mm²) und Zugfestigkeit (bis 2350N/mm²) bei technisch annehmbarer Brucheinschnürung (bis 50%) im vollgehärteten Zustand. Martensitaushärtende (engl.: "martensiteaging") Stähle sind Eisenbasis-Werkstoffe mit sehr niedrigem Kohlenstoffgehalt, welche ihre Festigkeit durch Zugabe von Legierungselementen erhalten. Es wurde festgestellt, dass die Elemente Kobalt und Molybdän nur in Kombination die hohen Härtewerte liefern. Aluminium und Titan bewirken eine zusätzliche Aushärtung und so entwickelten sich Ni-Co-Mo-Stähle mit 18% Nickel. Die bei der Böhler Edelstahl GmbH bezeichnete Stahlgüte V720 ist ein typischer Vertreter martensitaushärtender, hochfester Nickel-Kobalt-Molybdän-Stähle. Die Analyse des Maragingstahles V720, sowie Normen und Materialnummern sind **Tabelle 2-1** zu entnehmen [1-4].

Tabelle 2-1: Analyse eines Maragingstahles [4]

Böhler Marke	C	Si	Mo	Ni	Co	Ti	Al	Mn	Cr	Mat.-Nr.	Normen
V720	max. 0,005	max. 0,05	5,00	18,50	8,80	0,70	0,11	max. 0,05	--	~1.2709 1.6354 1.6358	Marage 300 AMS 6521 X2NiCoMo18 9 5

2.1.1 Charakteristische Eigenschaften martensitaushärtender Stähle

Maragingstähle mit 18% Nickel werden oft als „perfekte Legierung“ bezeichnet, da sie hohe Festigkeit, hohe Zähigkeit, gute Bearbeitbarkeit, gute Schweißbarkeit und hohe Korrosionsbeständigkeit in einem Werkstoff vereinigen. Beim V720 entstehen je nach gewählter Auslagerungstemperatur zwei Wärmebehandlungszustände (WBZ), welche unterschiedliche mechanische Eigenschaften aufweisen, die in **Tabelle 2-2** aufgelistet sind. Zusätzlich sind noch einige physikalische Eigenschaften angeführt. Es handelt sich um Richtwerte im ausgehärteten Zustand und die mechanischen Eigenschaften gelten für

Längsproben mit Abmessungen von maximal 100mm Durchmesser. Beim Wärmebehandlungszustand AH1 erfolgt das Warmauslagern bei einer Temperatur von 430°C 3 Stunden lang und danach wird an Luft abgekühlt. Wärmebehandlungszustand AH2 unterscheidet sich durch eine Warmauslagerungstemperatur, welche um 50°C höher liegt als die bei AH1. Die Dauer der Wärmebehandlung AH2 ist gleich wie bei AH1 [3, 4].

Tabelle 2-2: Mechanische und physikalische Eigenschaften der Marke V720 [4]

Werkstoffnummer		1.6358				
Mechanische Eigenschaften	WBZ		Physikalische Eigenschaften	WBZ AH1 u. AH2		
	AH1	AH2		20°C	500°C	600°C
Zugfestigkeit [N/mm ²]	1720 1870	1860 2260	Spez. elektr. Widerstand [Ohm.mm ² /m]	0,40	0,80	0,90
0,2-Dehngrenze [N/mm ²]	1620	1815	Elastizitätsmodul [kN/mm ²]	193	-----	-----
Bruchdehnung A ₅ [%]	8	6	Dichte [kg/dm ³]	8,20	8,04	8,00
Brucheinschnürung [%]	45	40	Spezifische Wärme [J/(kg*K)]	460	550	590
Kerbzugfestigkeit (αK=5,6) [N/mm ²]	2300	2450	Wärmeleitfähigkeit [W/(m*K)]	14	19	21
Härte [HRC]	51	55	WBZ..... Wärmebehandlungszustand AH Ausgehärtet			
Kerbschlagarbeit (DVM) [J]	24	21				
Dauerbiegewechsel- festigkeit [N/mm ²] (N=10 ⁷)	635	735				

2.1.2 Einsatzgebiete für martensitaushärtende Stähle

Entwickelt wurden Maragingstähle als Konstruktionswerkstoff für die Luft- und Raumfahrt. Die hohe Festigkeit der Stähle erlaubt es, diese als Leichtbauwerkstoffe einzusetzen. Das Anwendungsspektrum martensitaushärtender Stähle hat sich in den letzten Jahrzehnten um vieles erweitert. Aufgrund ihrer Eigenschaften sind sie ideal für den Anlagenbau, speziell für großformatige Druckbehälter aber auch im Werkzeugbau haben sie sich durch ihre einfache Wärmebehandlung und ihrer hohen Thermoschockbeständigkeit bewährt. Ursprünglich beschränkte sich der Einsatz von Maragingstählen im Werkzeugbau auf die Herstellung von Kaltarbeitswerkzeugen, da bei Anwendungstemperaturen von über 500°C mit verstärkter Austenitneubildung gerechnet werden muss, was einen Abfall der Festigkeit bedeutet. Um dem entgegenzuwirken gab es Anstrengungen, das Legierungskonzept zu modifizieren und damit auch die Möglichkeit zu schaffen, Maragingstähle als Warmarbeitswerkzeuge einzusetzen. Der neu entwickelte Warmarbeitsstahl X2 NiCoMoTi 12 8 8 unterscheidet sich von herkömmlichen martensitaushärtenden Stählen im wesentlichen durch einen abgesenkten Nickel- und einen erhöhten Molybdängehalt. Einsatzgebiete sind vor allem in

Bereichen zu erwarten, wo Thermoschockrisse das entscheidende Standzeitkriterium sind und wo die Bearbeitung im vergüteten Zustand Schwierigkeiten bereitet. Im Aluminiumdruckgussbereich findet diese Legierung bereits große Anwendung [5-7].

2.1.3 Probleme bei der Herstellung von Maragingstählen

Für die Herstellung von martensitaushärtenden Stählen gibt es zwei mögliche Verfahrensrouten. Es kann eine Erschmelzung an Luft im Elektrolichtbogenofen (ELBO) mit anschließendem Umschmelzen im Vakuumlichtbogenofen (VLBO) oder ein Zweifach-Vakuumschmelzen (VIM-VLBO) stattfinden. In beiden Fällen ist es wichtig die Zusammensetzung innerhalb der vorgeschriebenen Werte mit geringsten Gehalten an Spurenelementen zu gewährleisten, Seigerungen weitestgehend zu verringern und einen niedrigen Gasgehalt sowie einen hohen Reinheitsgrad zu erreichen. Diese Anforderungen sind mit einer "offenen" Erschmelzung kaum zu realisieren [1, 8].

Für die Warmformgebung steht ein relativ großer Temperaturbereich zwischen 700°C und 1300°C zur Verfügung. Ein feinkörniges Gefüge, welches die Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften wesentlich beeinflusst, wird durch hohe Umformgrade bei tiefen Verformungstemperaturen erreicht. Eine Gefahr bei der Warmformgebung stellt die thermische Versprödung dar. Thermische Versprödung und damit die Gefahr interkristalliner Risserweiterungsbrüche tritt dann ein, wenn Ausscheidungen zu einer starken Korngrenzenbelegung führen. Bei langsamer kontinuierlicher Abkühlung oder langsamer Abkühlung mit isothermem Halten (bei rd. 900°C) aus einem Temperaturbereich von 1100 bis 1200°C kommt es zur Bildung von Titankarbiden bzw. Titankarbonitriden, welche sich bevorzugt an den Korngrenzen ausscheiden [7, 9].

Bei den Wärmebehandlungen Lösungsglühen und Warmauslagern ist darauf zu achten, dass jeweils die Behandlungstemperatur nicht überschritten wird, da sonst ein Festigkeitsabfall und Zähigkeitsanstieg eintritt [4, 7].

2.2 Vakuumlichtbogenofen

Der Vakuumlichtbogenofenprozess (VLBO) ist ein Umschmelzverfahren, welches im Bereich der Edeltahlerzeugung heutzutage unentbehrlich ist. Ziel ist es, mit Hilfe dieses Prozesses Stähle und Legierungen mit wesentlich besseren Reinheitsgraden und technologischen Eigenschaften gegenüber konventioneller Herstellung zu erzeugen. Der Vakuumlichtbogenofen wurde bereits 1905 zum Umschmelzen von Tantal in Deutschland entwickelt. Später fand er auch für die Erzeugung hochschmelzender und sauerstoffaffiner

Metalle wie Molybdän, Titan oder Zirkon Verwendung. Zwischen 1950 und 1960 etablierte sich der VLBO-Prozess für das Umschmelzen von Stählen und Superlegierungen. Aufgrund der Kostenintensität dieses Verfahrens (zumindest zweifaches Erschmelzen notwendig) ist der Anwendungsbereich auf die Erzeugung von legierten Edelstählen, Nickel- Kobalt-Basislegierungen und Titanlegierungen beschränkt [10, 11].

2.2.1 Prinzip des Umschmelzens

Das Prinzip wie in **Abbildung 2-1** dargestellt aller Umschmelzverfahren besteht in einem Umschmelzen fester Einsatzstoffe, vorzugsweise von Abschmelzelektroden, in wassergekühlte Kokillen, in denen der umgeschmolzene Stahl in einem reaktiven Umschmelzmedium kontinuierlich zu einem meist gerichtet kristallisierten Gussblock oder Formstück erstarrt. Umschmelzverfahren speziell der Vakuumlichtbogenprozess hat zwei wesentliche Aufgaben zu erfüllen.

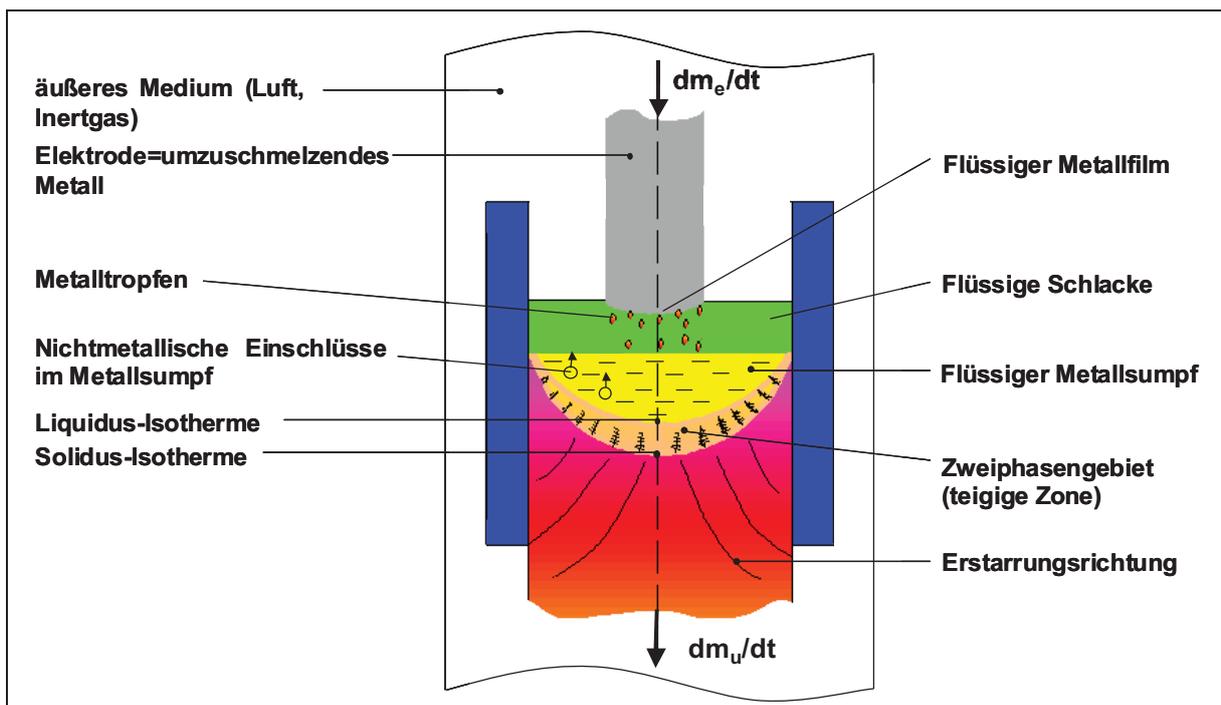


Abbildung 2-1: Prinzip eines allgemeinen Umschmelzvorganges in Anlehnung an [12]

Blockstruktur:

Ein bevorzugter Einsatzbereich für Umschmelzverfahren besteht in der Verbesserung der Blockstruktur und der Vergleichmäßigung der mechanischen Eigenschaften des Blocks in Längs- und Querrichtung. Durch die von unten nach oben verlaufende langsame Erstarrung werden Lunker und Seigerungen in Blockmitte vermieden und insgesamt eine hervorragende

Innenstruktur der Umschmelzblöcke erzielt, so dass meist nur eine relativ geringe Verformung für ein einwandfreies Endprodukt nötig ist [12].

Reinheitsgrad:

Durch das Umschmelzen werden schädliche Verunreinigungen aus dem Stahl entfernt. Dabei werden beim Vakuumumschmelzverfahren vorzugsweise Gase und Stahlbegleitelemente, aber auch Legierungselemente mit hohem Dampfdruck abgeschieden. Dadurch kommt es zu einer wesentlichen Verbesserung des Reinheitsgrades [10].

2.2.2 Anlagenbeschreibung

Ein Vakuumlichtbogenofen besteht im wesentlichen aus einem Vakuumkessel, an dessen unterem Ende eine wassergekühlte Kupferkokille angeflanscht ist. Weitere wichtige Anlagenkomponenten sind wie in **Abbildung 2-2** dargestellt der mehrstufige Vakuumpumpsatz mit Staubabscheider, die bewegliche Elektrodenstange, die Schmelzstromversorgung und Steuereinrichtung mit optischer Überwachung.

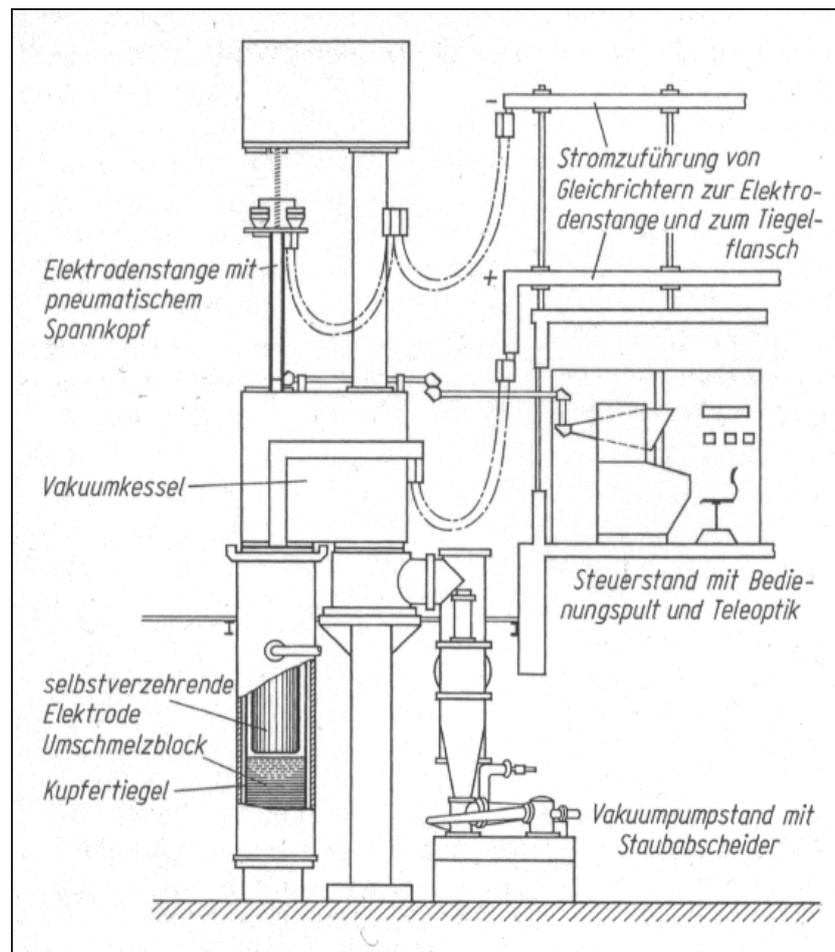


Abbildung 2-2: Aufbau eines Vakuumlichtbogenofens [10]

Vakuumkessel:

Unter dem Ofenkessel ist wie bereits erwähnt der Kristallisator (Kupferkokille) angeflanscht. Der Vakuumkessel ist über eine Absaugleitung und einen Staubabscheider mit dem mehrstufigen Vakuumpumpsatz verbunden. Die bewegliche Elektrodenstange wird über eine Vakuumdurchführung von oben in den Ofen eingefahren [12].

Wassergekühlte Kupferkokille:

Die wassergekühlte Kupferkokille dient als Kristallisator der abschmelzenden Metalltropfen sowie der Stromzufuhr zum Schmelzsumpf. Je nach Blockgewicht und Anlagengröße können die Kokillen Längen bis zu drei Metern und einen Durchmesser von 1,5 Metern haben. Sie sind meist leicht konisch ausgeführt, um den erstarrten umgeschmolzenen Block besser und ohne Beschädigung der Kokille strippen zu können. Aus Gründen der einfachen Bedienung, aber auch aus Sicherheitsgründen werden die Kokillen meist ganz oder teilweise unter Flur angeordnet, wobei ein Durchschmelzen der Kokillenwand durch die heute üblichen Warn- und Abschaltvorrichtungen nahezu ausgeschlossen ist. Im Kühlmantel, der die Kokille umgibt, wird ein geschlossener Kühlwasserkreislauf geführt, welcher ständig einer Durchfluss- und Temperaturüberwachung unterliegt. Überhitzungen der Kokille sind zu vermeiden, da sie zu einem instabilen Erstarrungsverhalten im Block und zur Beschädigung des Kristallisators führen können. Bei besonderen Anforderungen gibt es die Möglichkeit, die Kokille mit einer elektromagnetischen Rührspule zur Gefügebeeinflussung zu umschließen oder Helium in den Schrumpfungsspalt zwischen Umschmelzblock und Kokille zur Verbesserung des Wärmeübergangs zuzuführen [10, 12, 13, 14].

Mehrstufiger Vakuumpumpsatz mit Staubabscheider:

Um den geforderten Betriebsdruck von 10^{-3} mbar zu erreichen ist es notwendig, die Evakuierung des Ofenraums in mehreren Schritten durchzuführen. Von Atmosphärendruck bis ungefähr 27 mbar wird mit Drehschieberpumpen mechanisch evakuiert. Danach kommen Rootspumpen zum Einsatz welche einen Unterdruck von etwa 0,7 mbar erzeugen. Diffusions-Ejektor-Pumpen stellen den Betriebsdruck ein. Die Vakuumanlage muss so ausgelegt werden, dass entstehende Gase während des Umschmelzprozesses keine Störungen durch Druckunterschiede erzeugen oder den Lichtbogen destabilisieren. Im Bereich des Lichtbogens selbst ist keine Messung des Drucks möglich. Es wird aber ein höherer Druck von 0,1–1 mbar angenommen welcher durch Versuche abgeschätzt wurde [13].

Bewegliche Elektrodenstange:

Die Umschmelzelektrode wird vor dem Umschmelzen durch ein angeschweißtes, möglichst arteigenes Zwischenstück (stub) mit geringerem Durchmesser verlängert, welches die

Verbindung zur Elektrodenstange darstellt. Die Elektrodenstange besitzt am unteren Ende eine Spannvorrichtung, womit der mechanische und elektrische Kontakt zur Elektrode sichergestellt wird. Den größten Einfluss auf den Stromfluss, den Wärmeeinfluss, die Abschmelzrate und die Blockoberfläche hat der Abstand zwischen Abschmelzelektrode und Umschmelzblock. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass die Elektrodenstange schnell und präzise gesteuert werden kann. Heute werden für den Antrieb der Elektrodenstange meist zwei entgegengesetzt arbeitende Motore mit Differenzialgetriebe oder elektrisch-hydraulische Systeme verwendet. Zusätzlich gibt es noch eine x-y-Justiereinrichtung, um einen möglichst symmetrischen Lichtbogen erzeugen zu können [12, 14].

Schmelzstromversorgung:

Es wird angestrebt, den Umschmelzvorgang mit möglichst hoher Stromstärke und stabilen Lichtbogenverhalten zu fahren. Folgende Eigenschaften sollte eine Schmelzstromversorgung für einen einwandfreien Schmelzbetrieb aufweisen [13]:

- Es muss ein konstanter Schmelzstrom zur Verfügung stehen.
- Die Regelung sollte möglichst unabhängig von der Spannung erfolgen.
- Die Strombegrenzung sollte während eines Kurzschlusses möglichst schnell erfolgen.
- Bei großen Schwankungen des Scheinwiderstandes sollte die Stromversorgung möglichst schnell über eine Leistungsregelung erfolgen.
- Die Versorgung muss sicher gegen Lichtbogenrückschläge sein, welche meist vom Betriebspunkt abhängig ist.
- Die Welligkeit der Schmelzstromversorgung sollte möglichst gering sein.

Als Stromquelle werden wegen ihrer geringen Verluste und ihrer Robustheit heute vorzugsweise Siliziumgleichrichter verwendet. Sie besitzen eine Leerlaufspannung von etwa 60 bis 80 Volt und Betriebsspannungen bei Vollast zwischen 30 und 36 Volt, wobei die Spannung des Lichtbogens selbst noch um einige Volt niedriger liegt. Die optimale Stromstärke für das Umschmelzen von Stahl ist von der Stahlgüte und dem Blockdurchmesser abhängig. Die geforderte Stromstärke ist nicht proportional zum Elektrodenquerschnitt. Allgemein liegt sie im kA-Bereich [10].

2.2.3 Arbeitsablauf beim Vakuumumschmelzen

Die Herstellung der Abschmelzelektrode kann, was Stahl betrifft, unmittelbar durch Gießen zu einer fertigen Form oder durch Schmieden eines auf herkömmliche Art hergestellten Blocks erfolgen. Um gewünschte Blockgewichte zu erreichen, ist es auch möglich gegossene oder geschmiedete Stücke zusammenzuschweißen. Wichtige Voraussetzung für

einwandfreies Umschmelzen ist die Einhaltung eines über die gesamte Elektrodenlänge möglichst gleichmäßigen Abstands zwischen Elektrodenoberfläche und Kokillenwand. Dieser Abstand ist am leichtesten mit kreisrunden Querschnitten zu gewährleisten, wodurch sich zylindrische Elektroden oder im Falle gegossener Elektroden eine leicht konische Form ergeben. Die Oberfläche der Elektroden wird durch geeignete Verfahren z.B. durch Kugelstrahlen oder Beizen, von der Gushaut bzw. dem Zunder befreit, um den Sauerstoffeintrag in den Prozess so klein wie möglich zu halten. Eine spanabhebende Bearbeitung ist in den meisten Fällen nicht erforderlich. Der Elektrodendurchmesser ist um die Spaltbreite kleiner als der Innendurchmesser der Kupferkokille. Diese beträgt bei kleinen Blockdurchmessern 20 bis 25mm und erhöht sich bei großen bis zu 75mm. Die Elektrode muss am Fuß und Kopf eben sein, um einerseits ein einwandfreies Starten des Prozesses zu gewährleisten und andererseits den „stüb“ für die Elektrodeneinspannung anschweißen zu können [10, 12, 15].

Vor Schmelzbeginn wird der Ofen evakuiert, wobei alle Feuchtigkeitsreste entfernt werden müssen, die sich vor allem an allen wassergekühlten Teilen angesammelt haben können. Beim Erreichen des Betriebsdruckes von ungefähr 10^{-3} mbar wird zwischen der Abschmelzelektrode und einer arteigenen Platte („Startplatte“) am Kokillenboden der Lichtbogen gezündet. Die Bodenplatte aus dem Elektrodenwerkstoff wird vollkommen aufgeschmolzen. Die optimale Abschmelzgeschwindigkeit (dm_e/dt) ist werkstoffabhängig und wird empirisch ermittelt. Es wird ein möglichst flacher Sumpf angestrebt, um einen weitgehend achsparallelen gleichmäßig erstarrten, seigerungsarmen Block zu erhalten. Bei einer niedrigen Umschmelzstromstärke ist das Pool sehr flach und die Auftriebskräfte sind vorherrschend. Dadurch werden Verunreinigungen an die Pooloberfläche und weiter an die Kokillenwand transportiert. Eine schlechte Oberflächengüte des umgeschmolzenen Blockes wäre die Folge. Ein Kompromiss zwischen diesen beiden Anforderungen ist nur durch eine Elektrode mit sauberer Oberfläche und niedrigem Gasgehalt zu finden [10, 12, 16].

Am Ende des Abschmelzvorganges wird durch stetiges Absenken der Umschmelzstromstärke die Badtiefe verringert (Schopfheizen). Es ist darauf zu achten, dass noch genügend Material von der Elektrode abgeschmolzen wird, um die Volumensverminderung bei der Erstarrung auszugleichen und das Entstehen eines Kopflunkers zu vermeiden. Nach vollständiger Erstarrung des Blockes wird der Ofen geflutet, der Tiegel abgeflanscht und der Block gestrippt [10].

Abbildung 2-3 zeigt Schmelzrate und Schmelzstrom während des Anfahrens, während des normalen Umschmelzens und während des Schopfheizens. Anfahren und Schopfheizen werden in der Regel nach einem Zeitprogramm geregelt, das normale Umschmelzen dagegen auf Basis des Elektrodengewichts bzw. der Schmelzrate [12].

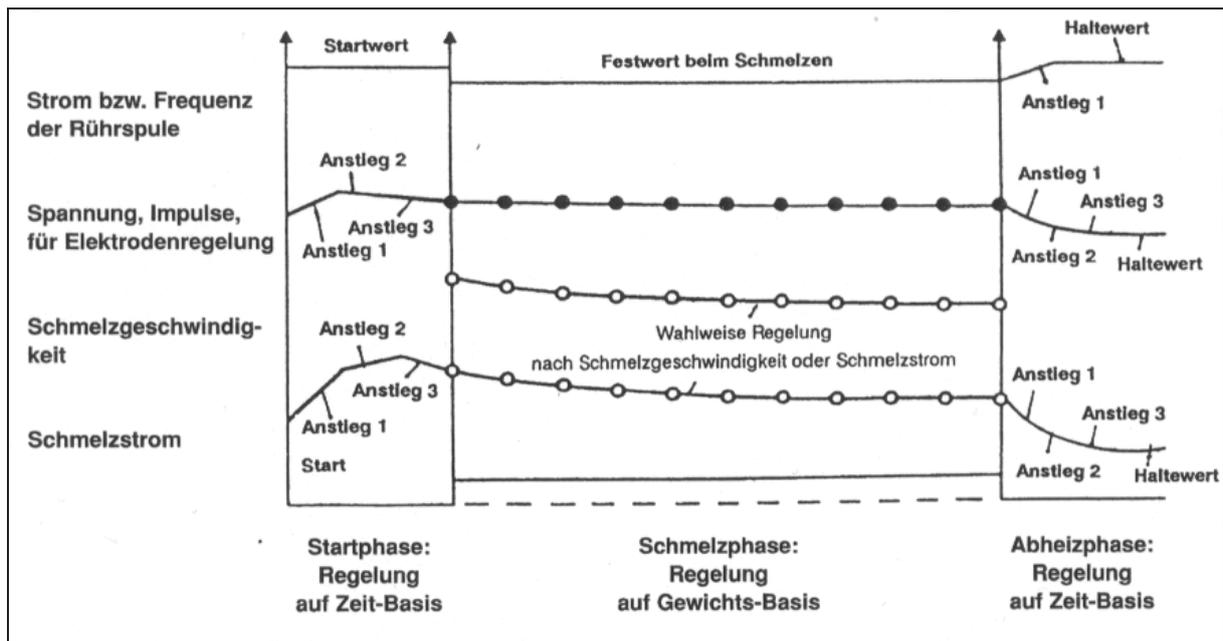


Abbildung 2-3: Regelparameter für das Vakuumlichtbogenschmelzen [12]

2.2.4 Metallurgische Aufgaben des Vakuumlichtbogenofens

Wie schon beim Prinzip des Umschmelzens erläutert besteht die metallurgische Aufgabe des Vakuumlichtbogenofens darin, die Blockstruktur sowie den Reinheitsgrad der Umschmelzelektrode wesentlich zu verbessern. Die verbesserte Blockstruktur ist auf die gerichtete Erstarrung im Kristallisator zurückzuführen. Der höhere Reinheitsgrad sowie die Verringerung der Gehalte an unerwünschten Spurenelementen und gelösten Gasen werden durch das tropfenweise Abschmelzen der Elektrode im Hochvakuum erzielt.

Gerichtete Erstarrung des Umschmelzblocks:

Gerichtete zellenförmig-dendritische oder dendritische Erstarrung ist eine wichtige Voraussetzung für einen homogenen, makroseigerungsreichen und mikroseigerungsarmen Umschmelzblock. Achsparallele Erstarrung ist aufgrund des Kompromisses zwischen flachen Sumpf und akzeptabler Blockoberfläche nur bei sehr kleinen Blockdurchmessern möglich. Mit größerem Durchmesser steigt auch die Pooltiefe und die Dendriten richten sich normal zur Erstarrungsfront aus, wodurch es zu verstärkter Mikroseigerung kommt, bis hin zur ungerichteten Erstarrung mit Mikrolunkebildung im Kernbereich [12, 17].

Verbesserung des Reinheitsgrades:

Eine Reinheitsgradverbesserung durch das Vakuumumschmelzen ist immer eine relative Verbesserung in Bezug auf den Reinheitsgrad der Elektrode. Das heißt je besser die Qualität der Umschmelzelektrode ist, desto höher ist auch der Reinheitsgrad des Blocks. Ein

nennenswerter Abbau der Schwefel- und Phosphorgehalte erfolgt im VLBO-Prozess nicht. Auch der Sauerstoffgehalt sollte schon in der Elektrode gering sein, da dieser als oberflächenaktives Element den Stickstoffabbau einschränken kann und die C-O-Reaktion im Umschmelzprozess möglichst auf ein Minimum reduziert werden muss. Der Abbau oxidischer Einschlüsse wird durch die kurzen Reaktionswege während des Aufschmelzens der heißen Elektrodenoberfläche und durch die feine Tropfenverteilung im Lichtbogenplasma begünstigt. Chemische und physikalische Vorgänge sind am Oxidabbau beteiligt. Weniger stabile Oxide werden thermisch dissoziiert bzw. durch Vakuum-Kohlenstoff-Desoxidation in Metall und CO-Gas umgewandelt. Stabile Oxideinschlüsse (z.B. Tonerde) und Nitrideinschlüsse (z.B. Titankarbid) werden dagegen vornehmlich durch Flotation im Schmelzsumpf abgeschieden, wobei zu beobachten ist, dass der oxidische Reinheitsgrad aufgrund der größeren Einschlüsse besser ist, als der Nitrid- und Karbonitridreinheitsgrad, welcher sich durch eine relativ kleine Einschlussgröße auszeichnet. Die im Stahl verbleibenden bzw. sich bei der Erstarrung ausscheidenden Oxide sind im Block gleichmäßig und feindispers verteilt und auch die Sulfidverteilung wird verbessert [10, 12, 13, 17].

Verringerung des Gehalts von unerwünschten Spurenelementen:

Elemente mit einem hohen Dampfdruck können durch das Hochvakuum ganz oder teilweise entfernt werden. Neben den unerwünschten Elementen, wie z.B. Blei, Wismut, Antimon und Zinn, sind von der Verdampfung auch Legierungselemente wie Mangan und Chrom betroffen. Diese müssen deshalb in der Elektrode dem erwarteten Abbrand gemäß überlegt werden oder das Legierungselement durch ein anderes geeignetes Element mit geringerem Dampfdruck ersetzt werden [12, 18].

Entfernung gelöster Gase wie Wasserstoff und Stickstoff:

Gase wie Wasserstoff und Stickstoff werden unter Vakuum über die Gasphase abgebaut, da die Löslichkeit dieser entsprechend dem Sieverts'schen Gesetz **Glg. 2.1** und **2.2** druckabhängig sind.

$$2[N] = \{N_2\} \quad K = \frac{p_{N_2}}{a_{[N]}^2} = \frac{p_{N_2}}{f_{[N]}^2 \cdot [\%N]^2} \quad (2.1)$$

$$2[H] = \{H_2\} \quad K = \frac{p_{H_2}}{a_{[H]}^2} = \frac{p_{H_2}}{f_{[H]}^2 \cdot [\%H]^2} \quad (2.2)$$

Die Wasserstofflöslichkeit folgt streng dem Sieverts'schen Gesetz und somit wird der Wasserstoff bis weit unter die zur Flockenfreiheit notwendige Grenze abgebaut. Der Stickstoffabbau ist bei Anwesenheit nitridbildender Elemente wie Chrom, Aluminium, Titan wesentlich geringer und abhängig davon, wie viel Stickstoff als Nitrid oder Karbonitrid gebunden vorliegt. Durch die hohe Oberflächenaktivität der Elemente Sauerstoff und Schwefel wird der Stickstoffabbau zusätzlich behindert [9, 12].

2.2.5 Strömungsverhalten im Vakuumlichtbogenofen

Das Strömungsverhalten im Pool während des Vakuumumschmelzens ist von großer Bedeutung, da viele charakteristische Merkmale eines umgeschmolzenen Blocks auf dieses rückzuführen sind. Daher gibt es Bemühungen dieses Strömungsverhalten zu beschreiben und es in Abhängigkeit des Umschmelzstromes zu bewerten.

Modellvorstellung:

Die Blockstruktur ist sehr stark von der Temperaturverteilung und den Strömungsbedingungen im Pool abhängig. Es gibt mindestens zwei unterschiedliche Ursachen für die Strömungsbewegungen im Schmelzsumpf. Auftriebskräfte, welche aufgrund der großen Temperaturdifferenz zwischen Lichtbogenplasma und Pooloberfläche entstehen. Diese bewirken eine Strömung, welche sich an der Erstarrungsfront entlang bis ins Blockzentrum bewegt und dann wieder in Richtung Pooloberfläche aufsteigt (**Abbildung 2-4**, linkes Teilbild). Die Lorentz-Kräfte, die durch den Stromfluss im schmelzflüssigen Bereich auftreten und die Auftriebskräfte bewirken unterschiedliche Strömungen im Schmelzsumpf. Die Lorentzkraft ist an der Oberfläche des Pools am größten, da dort die höchste Stromdichte auftritt. Werden die Auftriebskräfte nicht berücksichtigt strömt die Schmelze nahe der Oberfläche radial nach innen und beginnt nahe des tiefsten Punktes im Pool zu zirkulieren, da an dieser Stelle die Stromdichte am geringsten ist. Auftriebs- und Lorentzkraft sind beim VLBO-Prozess annähernd gleich groß. Kleine Änderungen der Arbeitsbedingungen können einen Wandel des Strömungsverhaltens hervorrufen, welche die Poolform ändern und die Erstarrungsstruktur des Blocks beeinflussen. Magnetische Felder B_{θ} und B_0 bedingt durch den Schmelzstrom spielen ebenfalls eine große Rolle. Verursacht werden diese Felder durch bewegte Ladungen. B_{θ} (selbstinduziert) und B_0 (fremdinduziert) äußern sich durch eine Kraftwirkung auf bewegte elektrische Ladungen. Im rechten Teilbild in **Abbildung 2-4** ist B_{θ} dargestellt, welches horizontal um die vertikale Hauptachse des Pools zirkuliert. In der Hauptachse entsteht meist B_0 welches den Lichtbogen stabilisiert und selbst ein schwaches Magnetfeld darstellt. Beeinträchtigt wird das vertikale Magnetfeld zusätzlich durch Induktionen, die den VLBO umgeben. B_0 ist damit die dritte Kraft, welche einen Einfluss auf die Bewegung der Schmelze im Pool hat. Der radiale Stromfluss im Pool

erzeugt zusammen mit B_0 eine scheinwinkelige Kraft, welche unerwünschte Wirbel verursacht. Bereits kleine magnetische Felder dieser Art können große Verwirbelungen erzeugen, welche aus metallurgischer Sicht unerwünscht sind, und somit weitgehend verhindert werden sollen [19].

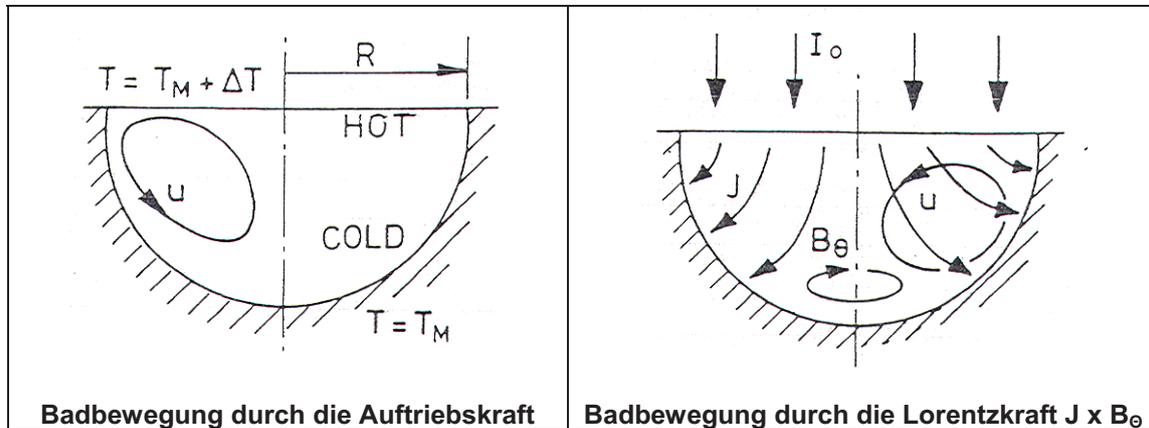


Abbildung 2-4: Strömungsursachen im Vakuumlichtbogenofen [19]

Um den Einfluss der Auftriebskräfte und der Lorentz-Kraft im VLBO besser zu verstehen, wurden numerische Simulationen auf Basis des $k-\epsilon$ Strömungsmodells mit Variation des Schmelzstromes durchgeführt. **Abbildung 2-5** zeigt das Ergebnis der Simulation.



Abbildung 2-5: Veränderung des Strömungsbildes mit zunehmenden Schmelzstrom [19]

Wird der Schmelzstrom mit Null angenommen folgt das Strömungsbild den Auftriebskräften (linkes Teilbild). Bis zu einem Schmelzstrom von 3,6kA bleibt der Einfluss durch die Auftriebskräfte dominant. Wird die Stromstärke weiter erhöht, verändert sich das Strömungsverhalten nahe der Pooloberfläche. Die Lorentz-Kraft dominiert, hingegen bleibt in tieferen Regionen des Pools die Auftriebskraft vorherrschend. Daraus ergibt sich eine

Mischströmung welche im mittleren Teilbild dargestellt ist. Ab einem Schmelzstrom von 10kA folgt das Strömungsbild rein der Lorentz-Kraft. Die Auftriebskräfte haben keinen Einfluss mehr auf das Strömungsverhalten (**Abbildung 2-5** rechtes Teilbild).

2.2.6 Fehler beim Umschmelzen im Vakuumlichtbogenofen

Obwohl durch den VLBO-Prozess die Blockstruktur wesentlich verbessert wird, können Defekte auftreten, welche Ausgangspunkte für Risse bei dynamisch hoch beanspruchten Teilen darstellen. Aus diesem Grund gibt es schon jahrelang Bemühungen der Industrie, Fehler, die durch das Umschmelzen entstehen, zu minimieren. Grundsätzlich sind drei Arten von Seigerungsdefekten bekannt, welche durch Fehler beim Umschmelzen entstehen können. Dies sind ringförmige Seigerungen (sogenannte Jahresringe), fleckenförmige Seigerungen (Freckles) und durch Ätzen sichtbare weiße Stellen (White-Spots). Allgemein muss zwischen positiven und negativen Seigerungen unterschieden werden. Positive Seigerungen sind mit Legierungselementen angereichert, hingegen sind negative Seigerungen an diesen verarmt. Freckles sind positiv geseigert, Jahresringe und White-Spots zählen zu den negativen Kristallseigerungen [12, 20].

Jahresringe:

Die gerichtete dendritische Erstarrung treibt einen Schmelzfilm mit Anreicherungen an Verunreinigungen und Legierungselementen vor der Erstarrungsfront der Stengelkristallisation her. Durch Störungen oder ungleichmäßige Energiezufuhr kann es zu einer starken Schmelzsumpfbewegung kommen. Dadurch bilden sich neue, aber ungerichtete Kristalle in dieser angereicherten Zone, welche das Wachstum der gerichteten Stengelkristalle abbrechen. Im Querschliff ergeben sich hieraus die Jahresringe welche in **Abbildung 2-6** abgebildet sind. Bei modernen Anlagen mit automatischer Schmelzführung lässt sich dieser Fehler großteils vermeiden. Sollte es trotzdem zur Bildung von Jahresringen kommen, kann der negative Einfluss dieser durch eine homogenisierende Glühbehandlung vor dem Umformprozess behoben werden [12, 13, 16].

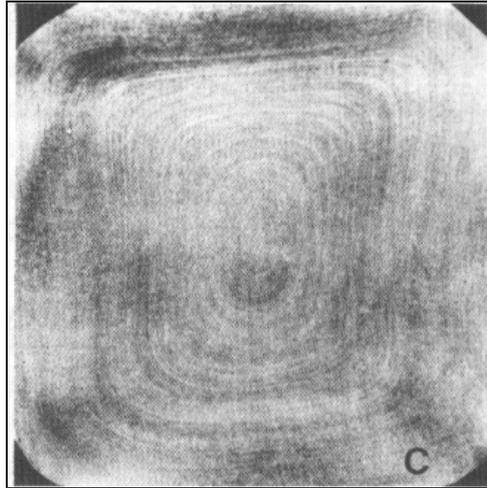


Abbildung 2-6: Jahresringe auf einer Quermakroätzscheibe eines umgeschmolzenen VLBO-Blocks [17]

Freckles:

Freckles (**Abbildung 2-7**) entstehen auf Grund von Strömungen, bedingt durch Auftriebskräfte, Dichteunterschiede und elektromagnetische Störfelder im Zweiphasengebiet des Pools (mushy zone). Es handelt sich um eindimensionale Seigerungen (Kanäle), die sich an der Erstarrungsfront orientieren, aber bei näherer Betrachtung flacher im Pool liegen und eine entgegengesetzte Wachstumsrichtung haben.

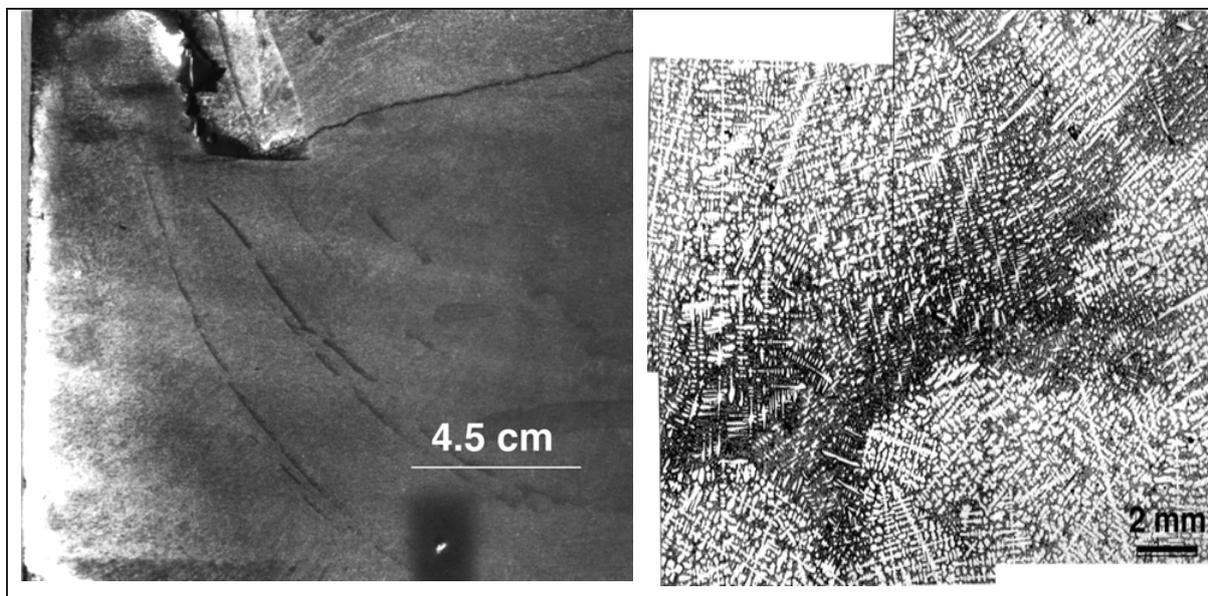


Abbildung 2-7: Fleckenförmige Seigerungen (Freckles) in einem Inconel 718 Block mit unterschiedlicher mikroskopischer Vergrößerung [21]

Abbildung 2-8 zeigt schematisch die Entstehung von Freckles. Die fleckenförmigen Seigerungen sind Bereiche von zuletzt erstarrter Restschmelze, die an Primärkarbiden oder

Karbidbildnern, niedrigschmelzenden Elementen und intermetallischen Verbindungen angereichert sind. Freckles treten häufig bei Legierungen und Stählen auf, die einen hohen Gehalt an stark seigernden Elementen wie z.B. Niob aufweisen. Umschmelzvorgänge mit langen Erstarrungszeiten bedingt durch hohe Umschmelzraten und/oder großen Blockdurchmessern (weites Zweiphasengebiet und tiefes Pool) fördern das Auftreten dieser Seigerungsart zusätzlich. Am wirkungsvollsten zur Vermeidung fleckenförmiger Seigerungen ist die konstante Einhaltung eines flachen Sumpfes und konsequent praktizierte koaxiale Stromzuführung, wodurch keine unerwünschten Rührkräfte mehr in den Sumpf eingekoppelt werden. Freckles können nicht durch eine Wärmebehandlung oder eine Warmumformung beseitigt werden [13, 17, 21].

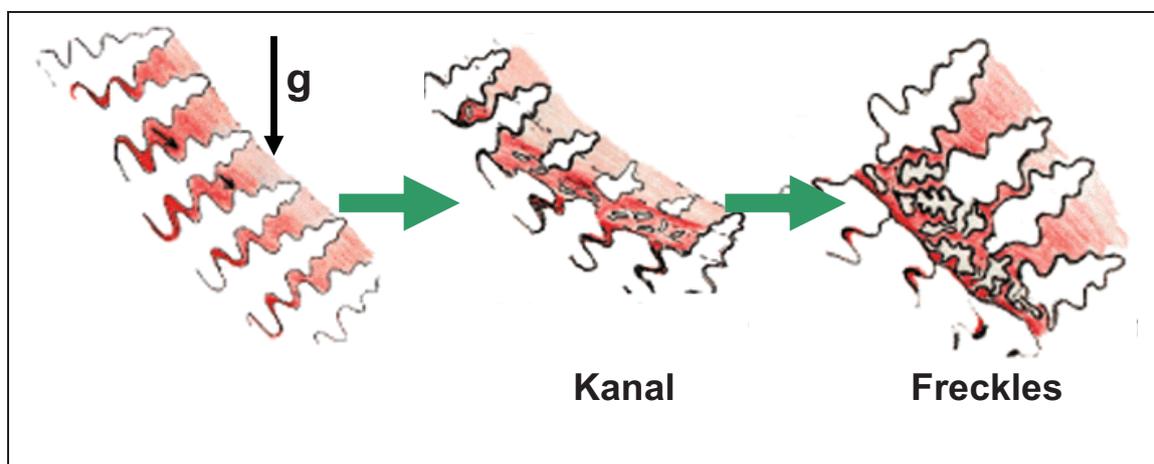


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Entstehung von Freckles [21]

White-Spots:

Weißer Stellen (White-Spots) sind für das Vakuumumschmelzen prozessinhärente Fehler und treten meist bei ausscheidungshärtbaren Nickel-Legierungen aber auch bei hochlegierten Stählen auf. Es handelt sich um Mischkristallbereiche, die an aushärtenden Legierungselementen wie z.B. Niob und Titan verarmt, aber auch an Nickel angereichert sind. Sie bilden sich aufgrund der Erstarrungsbedingungen als Dendriten im Kernlunker der Elektrode oder als Schelf beim Umschmelzen an der Tiegelwand. Daraus ergeben sich folgende drei verschiedene Arten von White-Spots:

- dendritische White-Spots
- diskrete White-Spots
- Erstarrungs-White-Spots

Während des Umschmelzens fallen sie in den Schmelzsumpf und schmelzen dort nicht mehr auf. In **Abbildung 2-9** sind die möglichen Ursachen für die Entstehung von weißen Stellen und deren Bezeichnung dargestellt [22, 23].

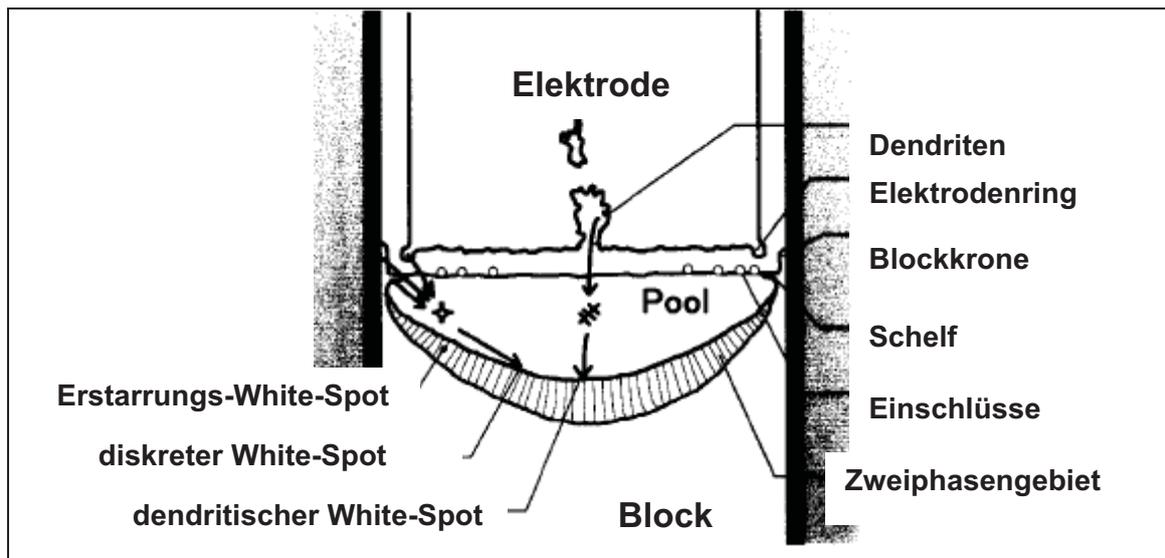


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Entstehung von White-Spots [20]

Dendritische White-Spots entstehen durch Dendriten aus einem Lunker der Elektrode, die abgebrochen werden, in den Pool fallen und nicht mehr aufschmelzen. Sie sind meist im Zentrum, in Form von Clustern des umgeschmolzenen Blocks zu finden und frei von Einschlüssen. Um diese negativ geseigerten Stellen vermeiden zu können, ist es notwendig, eine möglichst homogene Abschmelzelektrode, frei von Hohlstellen und Rissen einzusetzen. Mit stranggegossenen oder für höchste Anforderungen auch Elektroschlacke umgeschmolzene Elektroden, werden diese Ansprüche an das Elektrodenmaterial erreicht [23].

Diskrete White-Spots sind Teile, die vom Blockrand oder dem Elektrodenrand abbrechen. Aufgrund der Strömungsbewegung beim Umschmelzvorgang werden diese an die Erstarrungsfront des Pools gespült, und schmelzen dort nicht mehr vollständig auf. Sie treten meist in einem Bereich vom mittleren Radius bis zum Zentrum des Blocks auf und sind gleich oder größer als die Korngröße der Matrix. Manchmal sind diskrete weiße Stellen mit Ansammlungen von Primärkarbiden, Karbonitride oder Oxide vergesellschaftet. Diese „dirty“ diskreten White-Spots (**Abbildung 2-10**) sind besonders kritisch, da sie als Rissquelle bei dynamisch hoch beanspruchten Teilen wirken und damit die Lebensdauer der Bauteile drastisch verkürzen. Durch eine möglichst geringe Lichtbogenlänge, eine ideale Pooltiefe und einen möglichst großen Füllgrad können „dirty“ diskrete White-Spots vermieden werden [22, 23].

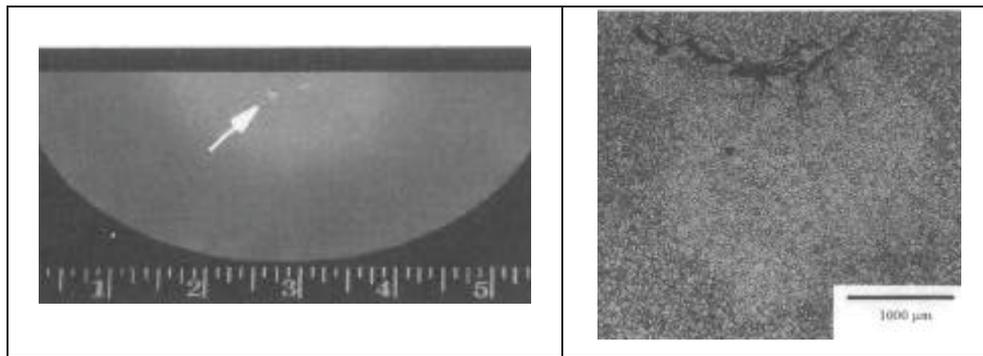


Abbildung 2-10: „Dirty“ diskrete White-Spots in einem Inconel 718 Schmiedeteil bei makroskopischer und mikroskopischer Betrachtung [23]

Erstarrungs-White-Spots sind Dendritenspitzen, die während der Erstarrung im Zweiphasengebiet abbrechen. Sie entstehen durch thermische Störungen und sind ausschließlich im Randbereich bis hin zum halben Radius des Blocks zu finden. Durch die kürzere Erstarrungszeit bedingt durch die thermischen Störungen vergrößern die Primärdendriten, wodurch mehr flüssige Phase verdrängt werden kann. Dadurch kommt es zu Konzentrationsunterschieden im Zweiphasengebiet, die nicht mehr ausgeglichen werden. **Abbildung 2-11** zeigt zwei Erstarrungs-White-Spots, sowie das Schema wie diese entstehen. Ein seichtes Pool, welches am Beginn und am Ende des Umschmelzvorganges vorliegt, begünstigen die Bildung von Erstarrungs- White-Spots [23].

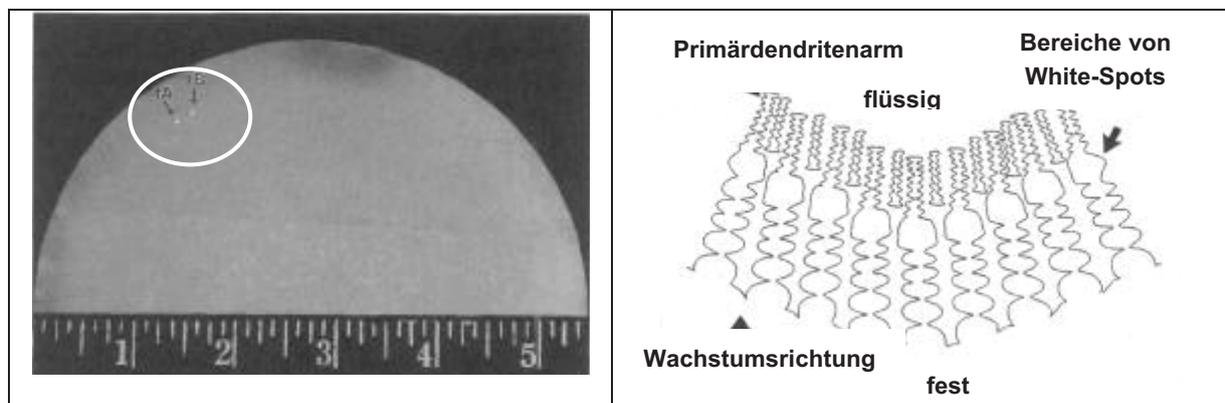


Abbildung 2-11: Erstarrungs- White-Spots in einem Inconel 718 Knüppel und deren Entstehung [23]

Hohe Umschmelzraten und ein tiefer Schmelzsumpf begünstigen die Bildung von Freckles, niedrige Umschmelzraten und ein flaches Pool ermöglichen die Entstehung von White-Spots. Dadurch ergibt sich ein Prozessfenster, welches durch die zwei Seigerungsarten begrenzt ist [21].

Die Blockoberfläche enthält häufig Einschlüsse und leicht verdampfbare Elemente, welche

an der Kokillenwand wieder kondensiert sind. Daher muss nach dem Umschmelzvorgang die Blockoberfläche in der Regel geputzt oder abgedreht werden, bevor eine Umformung erfolgt [12].

2.2.7 Steuerungsparameter des Vakuumumschmelzprozesses

Das Vakuumschmelzen muss so gesteuert werden, dass ein homogener gerichtet erstarrter und seigerungsfreier Umschmelzblock erzeugt wird. Beim VLBO-Prozess gibt es nur wenige Parameter, welche optimal eingestellt werden müssen. Diese Parameter sind Schmelzstrom und Spannung, Schmelzrate, Füllgrad, Lichtbogenlänge, Kühlrate, Ofenatmosphäre und Elektrodenqualität [24].

Schmelzstrom und Spannung:

Die Spannung ergibt sich aus dem Widerstand des Lichtbogenabstandes und soll möglichst konstant gehalten werden. Die Stromstärke ist ausschlaggebend für die Schmelzleistung. Daraus ergibt sich, dass die Schmelzrate über die Stromstärke eingestellt wird. Die Stromstärke ist sehr stark von der Legierung und vom Blockdurchmesser abhängig, liegt aber im kA-Bereich. Die Betriebsspannung liegt bei Vollast zwischen 30 und 36 Volt [10].

Schmelzrate:

Die Schmelzrate ist wie bereits erwähnt von der Schmelzstromstärke abhängig. Sie beeinflusst die Poolform und in weiterer Folge die Erstarrung. Eine hohe Schmelzrate bewirkt ein tiefes mehr V-förmiges Pool, was wiederum eine Voraussetzung zur Bildung von Freckles ist. Bei zu geringer Schmelzrate besteht die Gefahr, dass Randbereiche einfrieren und Elektrodenteile nicht vollkommen aufschmelzen und damit Ursache für White-Spots sind.

Die lokale Erstarrungszeit ist eine wesentliche Kenngröße für die Erstarrungsgeschwindigkeit. Sie sollte möglichst kurz sein und die Schmelzrate sollte weder zu hoch, noch zu niedrig gewählt werden, da beide Fälle die Erstarrungszeit verlängern.

Füllgrad:

Der Füllgrad ist das Verhältnis Durchmesser der Elektrode zu Durchmesser der Kokille, oder Querschnittsfläche der Elektrode zu Querschnittsfläche der Kokille. In den meisten Fällen ist die Umschmelzelektrode blockgegossen und daher gleich wie die Kupferkokille leicht konisch, wodurch der Füllgrad nicht konstant ist. Er bestimmt die Energieverteilung über der Badoberfläche, die möglichst gleichmäßig sein sollte. Der optimale Füllgrad liegt zwischen 0,8 und 0,9. Bei einem zu geringen Füllgrad kommt es zu einer Konzentration des Energieflusses im Zentrum, wodurch zu wenig Energie für das Aufschmelzen der Randzone

zur Verfügung steht. Im Randbereich bilden sich Anlagerungen und infolge dessen negativ geseigerte weiße Stellen. Ist der Füllgrad zu hoch, also der Spalt zwischen Elektrode und Kokille zu klein, sind Kurzschlüsse zur Kokillenwand die Folge. Diese Kurzschlüsse verringern den Energiefluss und es können dadurch wiederum White-Spots auftreten. Zusätzlich sind auch Kokillenschäden durch Überhitzung möglich. Es muss auch darauf geachtet werden, dass der Spalt Elektrode – Kokillenwand über den Umfang und die gesamte Elektrodenlänge konstant ist, da es sonst ebenfalls zu einer ungleichmäßigen Energieverteilung kommt.

Lichtbogenlänge:

Die untere Grenze für die Lichtbogenlänge ist bestimmt durch die Badbewegung. Der Lichtbogen darf nicht so kurz sein, dass durch die Amplituden der Badbewegung Kurzschlüsse gebildet werden. Dieser Abstand liegt bei etwa 6mm. Bei einem zu hohen Abstand zwischen Elektrode und Bad beginnt sich der Lichtbogen einzuschnüren, wodurch an der Kokillenwand das Pool einfriert. Die optimale Lichtbogenlänge liegt bei 6–10mm und sollte eine maximale Abweichung von +/-1mm haben, was wiederum hohe Ansprüche an die Regelung stellt. Die Kontrolle erfolgt bei modernen Öfen meist über die Tropfenrate und dem Elektrodengewicht.

Kühlrate:

Die durch den Lichtbogen eingebrachte elektrische Energie muss abgeführt werden. 80–90% dieser Energie wird über den Kühlwasserkreislauf abgebaut, der Rest ist in Form von Wärmeenergie im Block gespeichert. Durch eine zusätzliche Heliumkühlung im Schrumpfungsspalt zwischen Kokillenwand und erstarrtem Block kann die Schmelzrate um 15–25% erhöht werden, ohne ein tieferes Pool und damit die Gefahr der Bildung von Freckles zu riskieren. Helium ist ein Gas mit hoher thermischer Konduktivität und verstärkt die Wärmeabfuhr durch Konvektion. Durch eine Druckbeaufschlagung von mehreren hundert Pascal kann die Pooltiefe weiter verringert werden.

Gesteuert wird die Kühlrate über die Durchflussrate von Kühlwasser und Gas sowie der Kühlwassertemperatur.

Ofenatmosphäre:

Für den Umschmelzprozess wird ein Hochvakuum erzeugt, welches bei rund 10^{-3} mbar liegt. Dieses Vakuum entsteht durch einen mehrstufigen Vakuumpumpsatz. Aber nicht nur der Betriebsdruck an sich ist für ein störungsfreies Umschmelzen notwendig, sondern auch die Leckrate sollte möglichst klein sein, was viele Vakuumanlagen nicht erfüllen. Eine gute Leckrate liegt bei Industrieanlagen bei rund 0,01Pa/s. Schlechte Leckraten verursachen

keinen höheren Sauerstoff- oder Stickstoffgehalt im umgeschmolzenen Block, können aber zur Glimmentladung führen. Durch ionisierte Verunreinigungen wird der Energiefluss im Schmelzsumpf deutlich reduziert, Anlagerungen und ein zu flaches Pool sind die Folge.

Elektrodenqualität:

Der Gehalt an flüchtigen Elementen, nichtmetallischen Einschlüssen sowie Risse und Lunker sind Faktoren, die die Elektrodenqualität beschreiben.

- Leicht flüchtige Elemente allen voran Kalzium, dampfen während des Umschmelzens ab und erhöhen den Druck im Ofen. Dadurch wird der Lichtbogen eingeschnürt und die Energieverteilung ist ungleichmäßig
- Nichtmetallische Einschlüsse und Schlacken führen zu einer unterbrochenen Glimmentladung und stören den Schmelzratenverlauf
- Risse und Lunker sind der Grund für Abweichungen der Schmelzrate, bewirkt durch Entladungen zwischen den Rissen, die die Regelung stören

Allgemein sollte die Umschmelzelektrode dicht sein und bereits einen hohen Reinheitsgrad aufweisen.

2.3 Poolprofilbestimmung

Die schmelzflüssige Zone zwischen Lichtbogen der Abschmelzelektrode und Erstarrungsfront des umgeschmolzenen Blocks wird als Pool bezeichnet. Das Pool gleicht einem rotationssymmetrischen Paraboloid. Das hat den Vorteil, dass eine zweidimensionale Betrachtung des Schmelzbades für die Charakterisierung ausreicht. Beeinflusst wird Pooltiefe und Poolform vor allem durch die Umschmelzparameter, welche bereits in **Kapitel 2.2.7** erläutert wurden.

Um Schmelzbadtiefe und das Volumen der schmelzflüssigen Zone bestimmen zu können, ist es notwendig, die Lage der Erstarrungsfront und der Badoberfläche in einem gegebenen Augenblick zu kennen. Diese Lage lässt sich während des Umschmelzvorganges nicht ermitteln. Die Untersuchung kann erst am erstarrten Block durchgeführt werden. Aus diesen Gesichtspunkten haben sich einige verschiedene Verfahren entwickelt. Die Reproduzierung des Pools kann durch das Aussehen des Makrogefüges, den Zusatz eines Fremdstoffes während des Umschmelzvorganges oder durch radiographische Verfahren erfolgen [15].

Aussehen des Makrogefüges:

Bilden sich bei der Erstarrung lange Dendriten, welche senkrecht zur Erstarrungsfront wachsen, ist eine Poolprofilardarstellung mit Hilfe des Makrogefüges des umgeschmolzenen

Blocks möglich. Die Erstarrungsfront ergibt sich dadurch, dass eine Kurvenlinie senkrecht zur Längsachse der Dendriten gezogen werden kann. Probleme treten bei dieser Betrachtungsweise oft im Randbereich des Blocks auf, da direkt an der Kokillenwand keine gerichtete dendritische Erstarrung vorliegt. Deshalb lässt sich die Schmelzbadoberfläche nach diesem Verfahren im Allgemeinen nicht sicher genug ermitteln. Für die Messung des Schmelzbadvolumens ist es aber wichtig, dass die Lage der Schmelzbadoberfläche zu einem beliebigen Zeitpunkt festgelegt werden kann [15, 18].

Zusatz eines Fremdstoffes während des Umschmelzvorganges:

Möglich ist eine Zugabe eines Fremdstoffes, der das Verhalten des Stahles bei Makroätzungen verändert (z.B. Schwefel, Kupfer), oder höherschmelzende Metalle welche während des Umschmelzprozesses nicht aufschmelzen (z.B. Wolfram).

Der Zusatz von Schwefel, um einen Schwefelabdruck zu erstellen, ist eine einfache Variante ein Poolprofil zu reproduzieren. Hierfür werden die Umschmelzelektroden in definierten Abständen mit Bohrungen versehen, um in diese Schwefelpatronen einzuführen. Verschluss werden die Bohrungen mit arteigenem Elektrodenmaterial und dicht verschweißt. Da sich im Laufe des Schmelzens ein quasistationärer Zustand einstellt, genügen wenige Markierungen zur Festlegung der Erstarrungsfront. Der Schwefelzusatz zum Bad setzt ein, sobald die Elektrode bis zum unteren Rand der Schwefelpatrone abgeschmolzen ist. Der aus der Elektrode umgeschmolzene erstarrte und abgekühlte Block wird in der Längsachse zersägt und ein Schwefelabdruck (Baumannabzug) hergestellt. Zu beachten ist, dass der zu untersuchende Stahl einen entsprechend hohen Mn-Gehalt und einen niedrigen Gesamtlegierungsgehalt aufweisen soll. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass Werkstoffeigenschaften die unmittelbar vom Gehalt an Verunreinigungen abhängen (Reinheitsgradbestimmung) nicht gleichzeitig untersucht werden können [15, 18].

Die Präparierung der Umschmelzelektrode für den Zusatz von hochschmelzenden Metallen wie Wolfram erfolgt gleich wie die mit Schwefel. Die aus dem umgeschmolzenen Block längs geschnittenen Scheiben werden einer Makroätzung unterzogen und betrachtet. Wichtig bei dieser Art der Erstarrungsfrontermittlung ist, dass ein genügend hoher Dichteunterschied Stahl – Markierungsmetall besteht.

Radiographische Verfahren:

Bei radiographischen Verfahren sind zwei grundsätzlich verschiedene Wege möglich. Entweder werden zuvor aktivierte Präparate zugesetzt oder es wird ein inaktiver Stoff verwendet, der nach Bestrahlung im Reaktor die gewünschte Aktivität verursacht. Im ersten Fall spielt die Art des Grundwerkstoffs, was die Aktivität anbelangt, keine Rolle. Es ist nur zu beachten, dass spezifische und Gesamtaktivität, Strahlungsart und Halbwertszeit geeignet

gewählt werden.

Im zweiten Fall muss der Grundwerkstoff bezüglich der Aktivierbarkeit artverschieden zum Zusatzstoff sein, wenn der Zusatzstoff nachgewiesen werden soll. Der Grundwerkstoff soll also möglichst nicht zu aktivieren sein.

Die eigentliche Ermittlung der Erstarrungsfront erfolgt grundsätzlich gleich wie beim Schwefelverfahren. Wichtig ist, dass ein Präparat gewählt wird, dass sich genügend schnell im Bad auflöst und das sich vorzugsweise an der Erstarrungsfront ausbreitet. Die Scheiben werden nach dem Umschmelzvorgang entlang der Blockachse entnommen und wenn ein radioaktiver Stoff zugegeben wurde, direkt mit dem Autoradiogramm aufgenommen. Ist ein inaktiver Stoff verwendet worden, muss die Scheibe zuerst im Reaktor aktiviert werden. Auf die aktivierten Probenscheiben wird ein geeigneter Film aufgelegt und bis die gewünschte Schwärzung erreicht ist belichtet. Beide Verfahren verursachen bei Blöcken die im Betrieb erschmolzen wurden Probleme, die kaum oder gar nicht behoben werden können. Ist das Probenmaterial in einem Reaktor zu aktivieren kann es zu einer unerwünschten Aktivität im Grundwerkstoff kommen, bzw. sind die für die Untersuchung üblichen Mengen für eine gewöhnliche Reaktorgröße zu klein. Der Nachteil im Zusatz von aktivem Stoff liegt vor allem darin, dass die gesamte Schmelze eine gewisse Aktivität bekommt und auch eine gewisse Gefahr vorliegt, den Ofen zu kontaminieren. Durch Wahl geeigneter Präparate und Einschränkung ihrer Zahl, sowie durch eine wohl abgestimmte Arbeitsweise kann die Strahlung jedoch auf Werte verringert werden, die bezüglich des Strahlenschutzes voll annehmbar sind. Folgende Anforderungen werden an den radioaktiven Stoff gestellt:

- Der radioaktive Stoff darf nicht verdampfen und muss ein höheres spezifisches Gewicht als Stahl haben.
- Die erforderliche Aktivität muss dem Stahl in kürzester Zeit zugeführt werden. Die Menge des Präparats muss daher klein sein.
- Die Halbwertszeit ist so zu wählen, dass Messungen innerhalb eines oder mehrerer Monate, vom Zeitpunkt der Aktivierung an gerechnet, durchgeführt werden können.
- Eine hohe Detailerkennbarkeit im Radiogramm ist wünschenswert.
- Das Personal soll bei seiner Arbeit möglichst geringer Bestrahlung ausgesetzt sein.

Aufgrund dieser Forderungen gibt es drei Isotope, die ganz oder teilweise den gestellten Forderungen entsprechen. Diese sind ^{59}Fe , ^{185}W und ^{182}Ta , von denen ^{185}W ein reiner β -Strahler ist, während die übrigen beiden sowohl β - als auch γ -Strahlen aussenden [15].

In der **Abbildung 2-12** sind verschiedene Methoden der Poolprofilbestimmung gegenübergestellt. Im linken Teilbild ist das Makrogefüge eines im Vakuumlichtbogenofen umgeschmolzenen Rundblocks mit einem Durchmesser von 300mm abgebildet. Das rechte Teilbild zeigt eine radiographische Auswertung des Poolprofils.

Legierungszusammensetzung und Umschmelzbedingungen waren bei beiden Blöcken identisch. Im mittleren Teilbild sind die radiographisch und aus dem Makrogefüge ermittelten Erstarrungsfronten zu bestimmten Zeiten ausgewertet und verglichen.

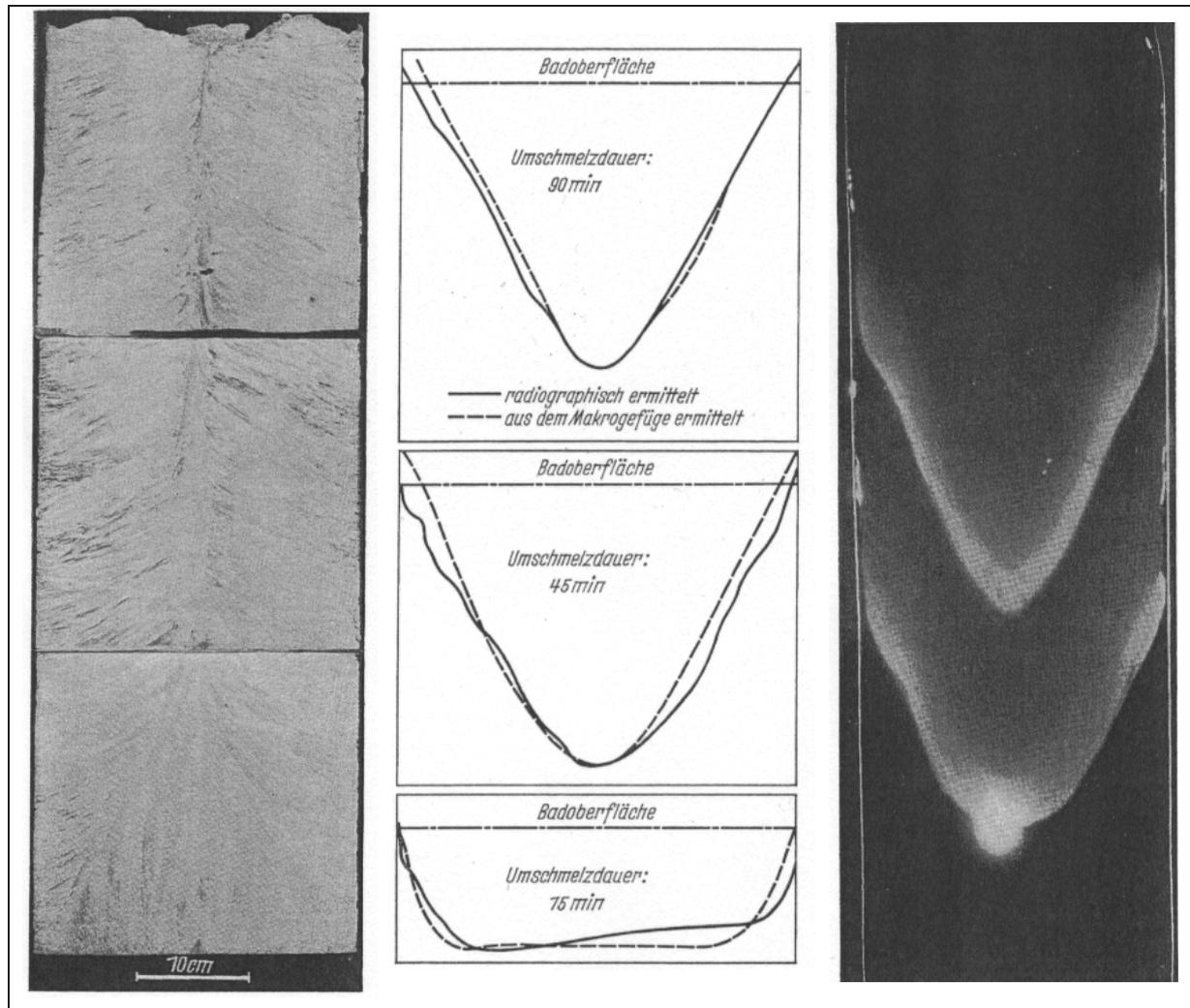


Abbildung 2-12: Aus dem Makrogefüge und mit dem Isotop ^{187}W radiographisch bestimmte Erstarrungsfronten zu bestimmten Zeitpunkten [15].

2.4 Differenzialthermoanalyse

Die Differenzialthermoanalyse (DTA) wurde 1899 erstmals von Roberts-Austen beschrieben. Er benutzte sie, um kleine Umwandlungswärmen bei Festkörperreaktionen qualitativ nachzuweisen. Heute wird die Differentialthermoanalyse zur Materialanalyse herangezogen. Es wird die Tatsache eines charakteristischen Energieumsatzes beim Phasenübergang ausgenutzt. Bei dieser Technik wird die Temperaturdifferenz zwischen einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen, während die Substanz und das Referenzmaterial einem geregelten Temperatur - Programm unterworfen werden [25].

2.4.1 Prinzip der Differentialthermoanalyse

Proben- und Referenztiegel befinden sich getrennt in einem Ofen und werden mit definierter Aufheizgeschwindigkeit gleichmäßig erwärmt. Thermoelemente messen die Temperatur von Ofen, Probe und Referenz. Die Temperatur der beiden Tiegel wird gemessen und die Differenz aufgezeichnet. Bei einer Probenreaktion zeigt die Temperaturdifferenz - Zeit Kurve charakteristische Änderungen. So wird etwa bei einem reinen Metall die Probentemperatur beim Erreichen der Schmelztemperatur solange konstant bleiben, bis sie vollkommen geschmolzen ist. Die Temperatur der Vergleichsprobe nimmt hingegen weiterhin mit der Ofentemperatur zu. Aufgrund der Tatsache, dass eine solche Temperaturdifferenz nur bei Phasenübergängen auftritt, können aus dem Kurvenverlauf die Liquidus- und Solidustemperatur der Probe bestimmt bzw. Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe gezogen werden.

Die Messgröße in der DTA ist, wie **Glg. 2.3** zeigt:

$$\Delta T(T) = T_p(T) - T_R(T) \quad (2.3)$$

T_R	Referenztemperatur
T_p	Probentemperatur
T	Bezugstemperatur (T_{Ofen} , T_{Probe} , T_{Referenz})

Ändert sich die Bezugstemperatur linear mit der Zeit (t), so kann diese nach **Glg. 2.4** berechnet werden:

$$T(t) = T_0 + \beta \cdot t \quad (2.4)$$

T_0	Anfangstemperatur
β	Heizrate

Die Temperaturdifferenz (ΔT) kann direkt an der Probe und an der Referenzprobe mittels eintauchender Temperaturfühler oder mit Thermoelementen an den Probenbehältern, gemessen werden. Als Bezugstemperatur (T) dient meist die Temperatur der Referenzprobe, da die Probentemperatur bei einer Reaktion im Allgemeinen inhomogen ist. Im Idealfall entspricht diese auch der Probentemperatur oder hat zumindest außer in den Reaktionsintervallen eine konstante Abweichung. **Abbildung 2-13** zeigt idealisierte Zeitverläufe beim Erschmelzen einer reinen Substanz [26].

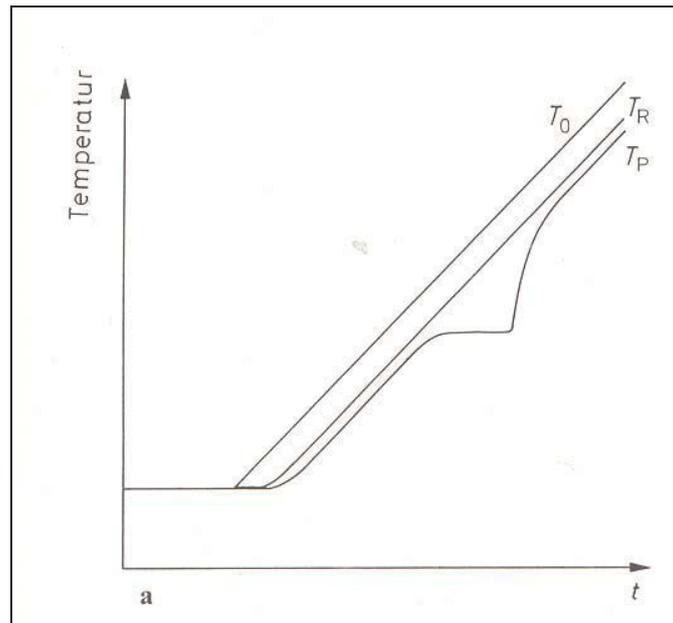


Abbildung 2-13: Idealisierte Zeitverläufe beim Schmelzen einer reinen Substanz [26]

Durch die Messung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz über die Zeit wird eine Reaktion viel empfindlicher registriert, wie in **Abbildung 2-14** dargestellt ist [26].

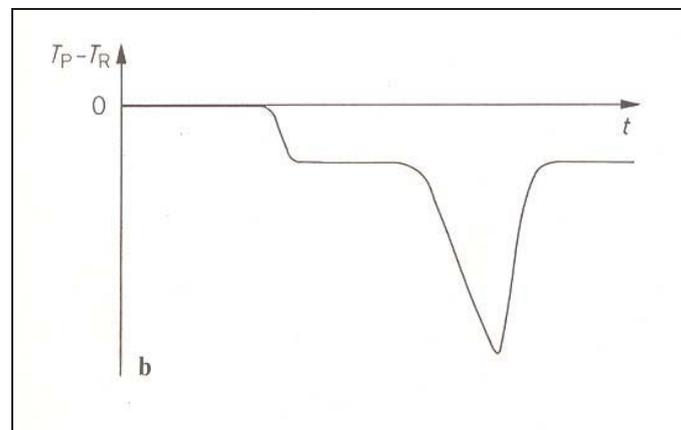


Abbildung 2-14: Messung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz [26]

2.4.2 Einflussgrößen auf die Messung

Da es sich bei der Differentialthermoanalyse im Gegensatz zur Thermogravimetrie um Relativverfahren handelt, beeinflussen auch die Eigenschaften der Vergleichsprobe den Verlauf der Messkurve.

Einflussgrößen, welche aufgrund der Wärmeleitung auftreten, sind z.B. der Unterschied der Wärmekapazitäten von Probe und Referenz und lokale Temperaturdifferenzen der Probe,

welche eine zeitliche „Verschmierung“ der Reaktion verursacht. Zu hohe Heizraten bewirken darüber hinaus eine Überlagerung aufeinander folgender Reaktionen, wodurch die Auswertung der Messung erschwert wird.

Die Ofenatmosphäre hat nur dann einen Einfluss, wenn die Modifikationsumwandlung mit der Beteiligung einer Gasphase in Verbindung steht. Bei thermischen Zersetzungen, Sublimationen oder Verdampfungen kann sich die Gleichgewichtstemperatur abhängig von der Ofenatmosphäre erheblich ändern, da bei diesen Reaktionen Gase freigesetzt oder verbraucht werden.

Bei der Probenhalterung muss berücksichtigt werden, dass poröse keramische Materialien im Gegensatz zu Metallen die Diffusion gasförmiger Zersetzungsprodukte gestatten. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Aspekt ist die Größe der Thermoelemente. Thermische Effekte werden umso stärker wiedergegeben, je geringer die spezifische Wärme und die Masse der Thermoelemente ist [26, 27].

2.4.3 Anwendungsgebiete der Differentialthermoanalyse

Die Differentialthermoanalyse dient schon seit langer Zeit zur Ermittlung von Phasendiagrammen und zur Identifizierung von Mineralien. So können z.B. natürlich und künstlich hergestellte Produkte wie Polymere, Silikate, Ferrite, Tone, Oxide, Mineralien, Keramiken, Katalysatoren oder Gläser analysiert werden. Heute dient die DTA unter anderem zur Messung von Verunreinigungen in Metallen. Dies beruht darauf, dass sich der Schmelzpunkt von Metallen oder von Legierungen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Verunreinigungen verschiebt. Aber auch die Bestimmung von Phasen- und Modifikationsumwandlungen bzw. die Messung von Liquidus- und Solidustemperatur bei Metallen sind Anwendungsgebiete dieser Messmethode [26, 28].

2.5 Reinheitsgradbestimmung

Je nach Werkstoffanforderungen gibt es verschiedene Abnahmekriterien, die vom Erzeuger gewährleistet werden müssen. Für Stähle und Legierungen die in der Anwendung hohen dynamischen Belastungen (z.B. Luftfahrtindustrie) ausgesetzt sind, ist die Reinheit des Stahles bzw. der Legierung ein wichtiges Kriterium, das erfüllt werden muss. Als Maß für die Reinheit steht der Reinheitsgrad, der je nach Stahl in Normen definiert ist. Für Edelstähle angewandte Normen sind z.B. die mikroskopische Prüfung auf nichtmetallische Einschlüsse mit Bildreihen nach DIN 50 602 oder die ASTM E45. Auf die ASTM E45 wird im **Kapitel 2.5.2** näher eingegangen, da diese das Abnahmekriterium für Maragingstähle darstellt.

2.5.1 Reinheitsgrad

Der Reinheitsgrad gibt Auskunft über Menge, Größe, Gestalt, chemische Zusammensetzung und Verteilung nichtmetallischer Einschlüsse (NME). Nichtmetallische Einschlüsse sind stahltypische Bestandteile sulfidischer oder oxidischer Zusammensetzung. Entstehen können diese bei der Erschmelzung im Kontakt mit der Feuerfestzustellung der Öfen, Pfannen und Gießsysteme, durch Oxidation an Luft oder Schlacken, aber auch als Folge der Desoxidation und absichtlicher Zugabe von Schwefel. Keimbildung und Wachstum sowie Anreicherung führen zu Einschlüssen von weniger als 1µm bis über 250µm Größe. Sehr große NME scheiden sich durch sekundärmetallurgische Prozesse ab, Einschlüsse mit einem Durchmesser <50µm bleiben meist in der Schmelze. Neben der Art, Größe, Gestalt und Menge hat auch die Verteilung dieser NME einen großen Einfluss auf das spätere Werkstoffverhalten in der Anwendung. Ihre Verteilung ist selbst in den aus einer Schmelze gefertigten Erzeugnissen niemals gleichmäßig [29, 30].

Der Reinheitsgrad kann wie bereits im **Kapitel 2.2.4** beschrieben durch Umschmelzverfahren weiter verbessert werden.

2.5.2 Reinheitsgradbestimmung nach ASTM E45

Mit Hilfe der Reinheitsgraduntersuchung nach ASTM E45 kann der Reinheitsgrad an umgeformten Stahlproben ermittelt werden. Bei diesem Verfahren werden NME ungeachtet ihrer chemischen Zusammensetzung nach ihrer Morphologie in Klassen eingeteilt. Die ASTM E45 wird in fünf Methoden (A-E) unterteilt. Bei allen fünf Methoden handelt es sich um lichtmikroskopische Vergleichsmethoden. Es wird jeweils eine 160mm² große Prüffläche bewertet. Die Auswertung erfolgt manuell, es ist keine Automatisierung vorgesehen [31].

Probenahme und Vorbereitung:

Die polierte auszuwertende Schlieffläche sollte parallel zur Längsachse (Verformungsrichtung) des Produktes liegen, um die Einschlüsse nicht in ihrer Längenausdehnung abzuschneiden. Bei flach gewalztem Material sollte die Schlieffläche senkrecht zur Walzebene liegen bei runden und röhrenförmigen Formaten in radialer Richtung. Es ist darauf zu achten, dass die Proben nicht zu stark oder zu lange poliert werden, um etwaiges Ausbrechen der NME zu vermeiden [31, 32].

Richtreihen:

Die ASTM E45 Norm sieht drei Richtreihen, die mit „Plate I“, „Plate II“ und „Plate III“ gekennzeichnet sind, als Vergleichstafeln vor.

Die Bildtafel „Plate I“ ist in vier Spalten mit den Einschlusstypen A (Sulfide), B (Oxide in

aufgelöster Form), C (Oxide in Strichform) und D (Oxide in globularer Form) eingeteilt. Jede dieser Gruppen ist noch einmal unterteilt in dünne (thin series) und in dicke (heavy series) Einschlüsse. Zusätzlich werden sie noch in fünf Zeilen unterteilt, womit bei den Typen B und C die Länge und bei den Typen A und D die Häufigkeit charakterisiert ist.

„Plate II“ ist in 2 Spalten eingeteilt und sieht nur eine Bewertung der oxidischen Einschlüsse in Strichform und oxidische Einschlüsse in aufgelöster Form vor. Die Bildreihe ist in acht Zeilen aufgeteilt, die die Längenausbildung wiedergeben.

„Plate III“ ist gleich wie „Plate I“ in vier Spaltengruppen mit den jeweils gleichen Typen A, B, C und D unterteilt. Die fünf Zeilen sind jedoch in Halbschritte unterteilt, die Charakterisierung der Typen durch die Zeilen (Grad) ist aber ebenfalls gleich wie bei Bildtafel „Plate I“.

Die Einschlussgröße liegt, abhängig von Reihe und Grad, zwischen 2 und 8µm für dünne Einschlüsse bzw. 4 bis 15µm für dicke NME. Der Anwendungsbereich dieser Vergleichsreihe ist in **Abbildung 2-15** dargestellt und ist speziell für die Beurteilung von vakuumerschmolzenen Stählen gedacht [31, 32].

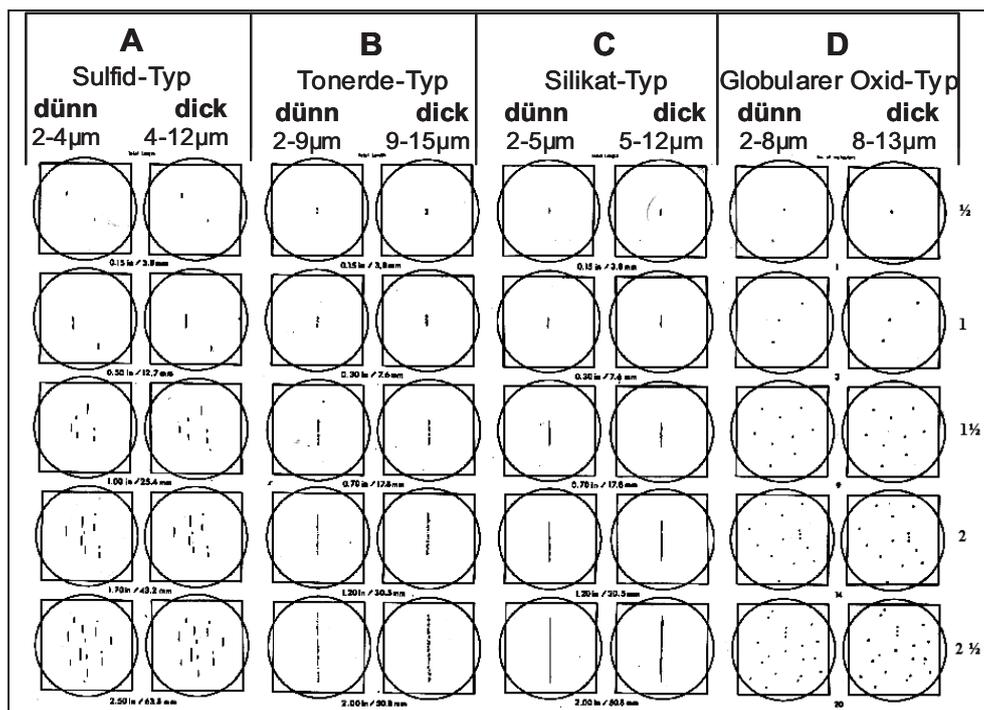


Abbildung 2-15: Vergleichstafel „Plate III“ für vakuumerschmolzene Stählgüten [7]

Methoden:

Bei der Methode A (Worst Fields) wird die 160mm² große Prüffläche in quadratische Gesichtsfelder mit einer Fläche von 0,50mm² eingeteilt. Bei 100-facher Vergrößerung wird jedes Gesichtsfeld wie in **Abbildung 2-16** schematisch dargestellt vom Metallograph bewertet. Zu jedem Einschlusstyp wird die maximal im Schliff vorzufindende Größe ermittelt

und nur das schlechteste Feld als Ergebnis ausgewiesen. Methode A ist das gebräuchlichste Prüfverfahren nach ASTM E45 und als Vergleichstafel wird „Plate I“ herangezogen [31].

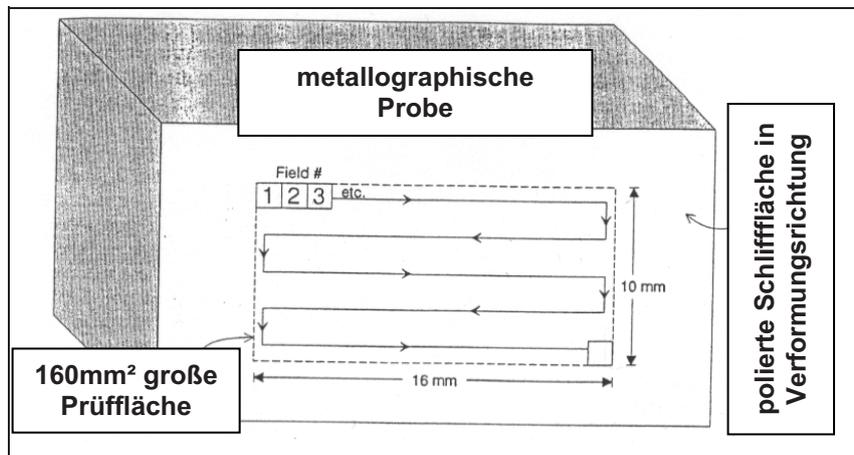


Abbildung 2-16: Prüffläche der Reinheitsgradbestimmung nach allen ASTM E45 Methoden [31]

Mit Hilfe der Methode B (Length) wird die Länge der auftretenden Einschlüsse bewertet. Die 160mm² große polierte Prüffläche wird in Abständen von 0,127mm durch parallele Linien in Bereiche eingeteilt. Alle Einschlüsse die eine Länge von 0,127mm oder länger aufweisen werden ermittelt. Der längste Einschluss wird als erstes ausgewiesen. Zusätzlich muss er noch als dünner (thin - T) oder größer (heavy - H) Einschluss definiert und dem entsprechend mit „T“ oder „H“ bezeichnet werden. Dünne NME haben über 50% der Länge eine Breite von <math><10\mu\text{m}</math>, große eine Breite von >math>>30\mu\text{m}</math>. Einschlüsse die größer als 10 μm und kleiner als 30 μm sind, werden mit keinem Buchstaben gekennzeichnet. Die Verteilung bzw. Cluster von NME werden mit einem oberen Index wie in **Abbildung 2-17** illustriert, gekennzeichnet. Weiters wird noch die durchschnittliche Länge aller Einschlüsse ermittelt.

d... unterbrochen vd... stark unterbrochen g... gruppiert	

Abbildung 2-17: Kennzeichnung der Länge von Einschlüssen nach ASTM Methode B [31]

Mit Methode C (Oxides & Silicates) können nur Oxide und Silikate bewertet werden. Die rechteckige Maske, welche für die Auswertung herangezogen wird, hat eine Länge von 1,05mm und eine Breite von 0,79mm und damit eine Fläche von 0,83mm². Die längere Seite des Rechteckes sollte in Verformungsrichtung liegen. Ermittelt wird jeweils nur der größte Einschluss pro Gesichtsfeld, der mit der Bildtafel „Plate II“ verglichen und ausgewiesen wird [31].

Die Auswertung nach Methode D (Low Inclusion Content) ist ähnlich der Methode A. Nur wird bei Methode D jedes Gesichtsfeld, welches Einschlüsse aufweist dem entsprechenden Vergleichsfeld von „Plate III“ zugeordnet [31].

Methode E (SAM Rating) bewertet die Art und Häufigkeit von großen Oxiden in gelöster Form und Oxiden in globularer Form. Die Gesichtsfelder haben die gleiche Fläche wie bei den Methoden A und B und sind ebenfalls quadratisch. Erfasst werden alle dünnen Einschlüsse des Typs B mit einem Grad gleich oder größer 1,5 und alle großen Einschlüsse mit einem Grad gleich oder größer 1. Große NME des Typs D werden ab dem Grad 0,5 ausgewertet. Die Einschlüsse werden summiert und die Gesamtfläche ausgewiesen [31].

2.5.3 Einschlussanalysator P-SEM

P-SEM ist eine Mikroeinheitengraduntersuchung, welche mit einer automatisierten REM/EDX-Einheit mit ansteuerbaren Probenstisch durchgeführt wird.

Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops (REM):

Beim Rasterelektronenmikroskop wird eine Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl Punkt für Punkt und Zeile für Zeile abgerastert. Der Vorteil eines REM liegt darin, dass die Schärfentiefe um vieles besser ist als bei einem Lichtmikroskop. Theoretisch sind mit einem REM Vergrößerungen bis zu 500000-fach und mehr möglich, hingegen ist die Lichtmikroskopie auf knapp 2000-facher Vergrößerung aufgrund physikalischer Gegebenheiten begrenzt [7].

Der bereits erwähnte fein gebündelte Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle erzeugt, die im Allgemeinen aus einer auf hohe Temperaturen geheizten (thermischen) Kathode – meist einem Wolframdraht – und einer Bündelungselektrode besteht. Die Elektronen werden durch ein zwischen Quelle und Anode liegendes elektrisches Feld (Spannung 200 bis 30.000V) auf eine den Abbildungs- und Analyseerfordernissen entsprechende Energie (Primärenergie) beschleunigt. Um einen möglichst feinen Strahl zu erzeugen, wird der kleinste Strahlquerschnitt im Bereich der Elektrodenquelle (Durchmesser einige 10µm) durch Elektronenlinsen verkleinert auf die Probenoberfläche abgebildet [33].

Der auf die Probe auftreffende Elektronenstrahl löst auf dieser eine Reihe von Signalen (Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen, Röntgenstrahlung) aus, die durch geeignete Detektoren registriert werden. Starke Signale erscheinen im Bild hell, schwache dunkel. Ein Punkt auf dem Leuchtschirm einer Bildröhre entspricht einem Punkt auf der Oberfläche der Probe. **Abbildung 2-18** zeigt das Funktionsschema eines Raster-Elektronenmikroskops [33].

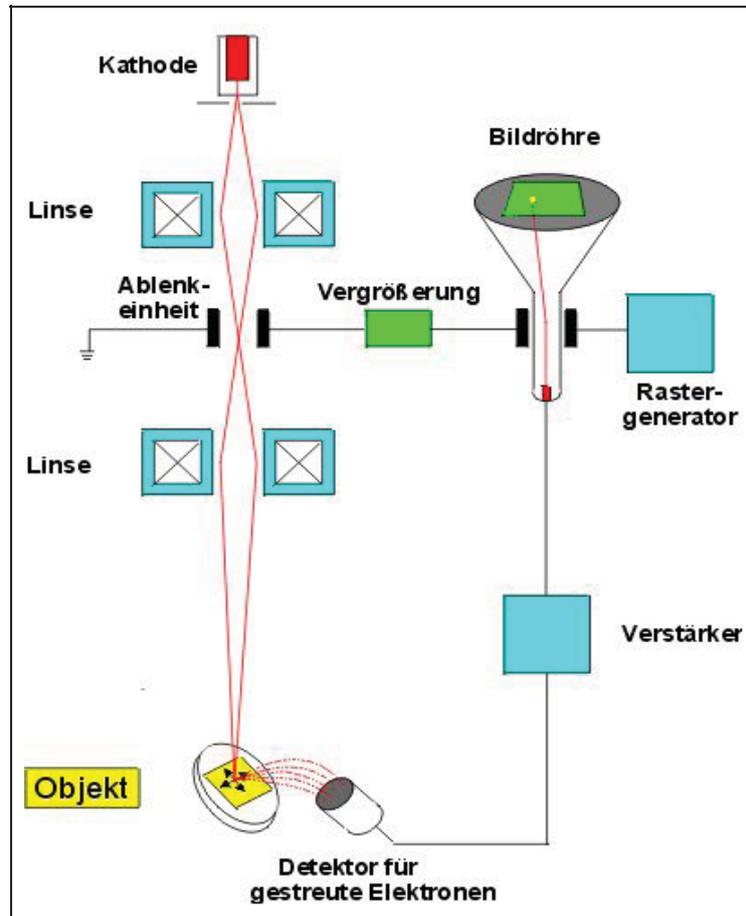


Abbildung 2-18: Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops [34]

Funktionsweise der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX):

Elektronen mit ausreichender Energie können, auch innere Schalen der Probenatome ionisieren, wobei die charakteristischen Röntgenlinien emittiert werden. Diese können für analytische Zwecke ausgenutzt werden. Je höher die Konzentration eines bestimmten Elementes ist, desto höher ist auch die Intensität seiner charakteristischen Röntgenstrahlung. Die Probe ergibt somit ein Spektrum von Röntgenlinien unterschiedlicher Energie und Intensität. Zur Ermittlung der lokalen Probenzusammensetzung muss das von der Probe abgegebene Röntgenspektrum zerlegt werden, d.h. es ist der Zusammenhang zwischen der Energie der Röntgenlinien und ihrer Intensität zu bestimmen und mit einem geeignetem Detektor zu registrieren [33].

Funktionsweise von P-SEM:

Ein gewöhnliches Raster-Elektronenmikroskop mit Wolframdraht rastert die mit 100mm² genau definierte Schlißfläche Bildfeld für Bildfeld automatisch im Back Scattered Electron (BSE)-Abbildungsmodus ab. Aufgrund des Materialkontrastes in der BSE-Darstellung werden NME von der Stahlmatrix unterschieden. Ändert sich bei der Abrasterung der Grauwert signifikant, so wird diese Stelle im Bild nach Position und Dimension vermessen. Die chemische Mikroanalyse dieses NME erfolgt mit Hilfe eines Lithium dotierten energiedispersiven Röntgenstrahlendetektors, wobei der Detektorkristall selbst aus Silizium besteht (EDX-Einheit). Auf diese Weise wird die gesamte Fläche abgerastert und die Daten aller Partikel werden nach Größe, Form, Zusammensetzung und Position gespeichert. Für die Auswertung werden alle Einschlüsse mit einem Durchmesser von mindestens 1µm herangezogen. Außerdem können Fehlmessungen durch das REM anhand der nachgeschalteten EDX-Analyse korrigiert werden, wenn die Zusammensetzung eines vermeintlichen Einschlusses doch der Matrix entspricht (z.B. Pore).

Mithilfe einer entwickelten Auswerteroutine werden die gefundenen Partikel entsprechend ihrer Elementzusammensetzung nach exakt definierten Einschlussklassen kategorisiert, sowie Anzahl, Form, Fläche und durchschnittliche Einschlusszusammensetzung je Typ ermittelt. Weiters werden die Größenverteilung, die örtliche Verteilung der Einschlüsse, sowie die chemische Zusammensetzung der Einschlüsse in Diagrammen grafisch dargestellt [35, 36].

2.6 Stickstoff und Schwefel in Maraginggüten

Stickstoff:

Das Element Stickstoff kann sowohl Stahlschädling als auch Legierungsbestandteil in Edelstählen sein. Schädlich wirkt er wenn sich der gelöste Stickstoff an den Korngrenzen anreichert und durch Ausscheiden von Nitriden die Korngrenzenkohäsion herabsetzt. Es können Alterungseffekte und Blausprödigkeit auftreten. Bei kritischer Zusammensetzung eines Korrosionsmittels und bei mechanischer Beanspruchung kann ein solcher Gefügestand zum Aufreißen der Korngrenzen führen, welche als interkristalline Spannungsrissskorrosion bekannt ist. Positiv wirkt Stickstoff bei austenitischen Stählen durch die Erweiterung des γ -Gebietes und der damit verbundenen Stabilisierung des austenitischen Gefüges, steigert die Festigkeit und Streckgrenze sowie die mechanischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen. Stickstoff lässt durch Nitridbildung hohe Oberflächenhärte erreichen und ist besonders wirksam gegen Lochfraß [4, 37].

Schwefel:

Schwefel ist allgemein als Stahlschädling bekannt und wird nur bei speziellen Anwendungen (Automatenstähle: Schwefel verbessert die Zerspanbarkeit) bewusst zulegiert. Schwefel ist das am stärksten seigernde Element und Eisensulfid führt zu Rotbruch bzw. Heißbruch. Abgebunden wird Schwefel meist mit Mangan, da Mangansulfide für gewöhnlich die ungefährlichsten NME darstellen und sich verformen lassen. Zusätzlich verstärkt das Element Schwefel noch die Schweißrissanfälligkeit [4].

Beide Elemente Stickstoff und Schwefel sind bei Maragingstählen unerwünscht und müssen deshalb auf geringste Gehalte eingestellt werden.

Bildung von Titanitriden:

Wie in **Abbildung 2-19** dargestellt beeinflussen Drittelemente die Löslichkeit von Stickstoff im Eisen unterschiedlich.

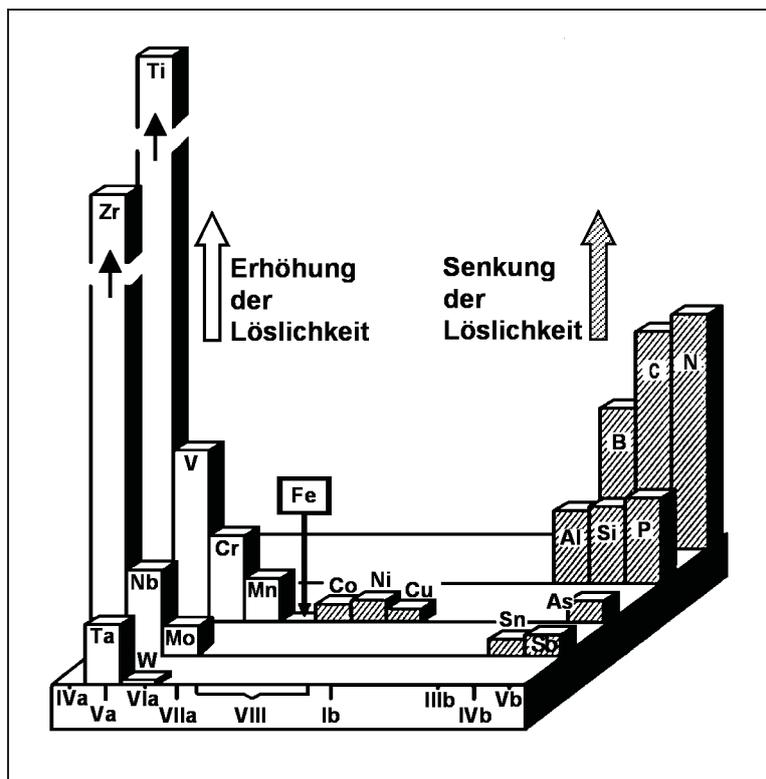


Abbildung 2-19: Qualitative Darstellung des Einflusses von Drittelementen auf die Löslichkeit von Stickstoff im Eisen [38]

Allgemein ist festzustellen, dass die Elemente die im Periodensystem links vom Eisen stehen die Stickstofflöslichkeit erhöhen, während Elemente rechts davon diese absenken. Titan und Zirkon erhöhen die Löslichkeit von Stickstoff, sind aber gleichzeitig auch starke Nitridbildner. Die starke Affinität von Titan zu Stickstoff führt schon im Schmelz- und Gießprozess zu einer

TiN-Bildung. Diese Titanitridbildung senkt die Stickstofflöslichkeit wieder ab, da bei gegebener Temperatur und einem bestimmten Stickstoffpartialdruck das Löslichkeitsprodukt **Glg. 2.5** überschritten wird. Die Ausscheidung von Titanitriden ist temperaturabhängig, wobei eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zu höheren Titangehalten verschiebt [38, 39].

Aufgrund der erläuterten Tatsachen ist die Bildung von Titanitriden in Maragingstählen nicht zu verhindern. Solange diese Ausscheidungen in feiner Verteilung vorliegen, stören sie die Weiterverarbeitung nicht. Kommt es jedoch zur Anhäufung dieser Nitride in Form von Nestern, so führen diese bei einer sehr verformungsintensiven Weiterverarbeitung zu Rissbildung. Titanitridnester sind undeutlich begrenzte Bereiche im Mikrogefüge, mit starken Anhäufungen von Titanitriden und Oxiden, welche im Block die Ausgangsform für Porosität bzw. Titanitridzeiligkeit im umgeformten Material darstellen [40-43].

$$L = [\%N] \cdot [\%Ti] \quad (2.5)$$

Thermodynamische Beständigkeit von Nitriden und Sulfiden:

In **Abbildung 2-20** ist die freie Standardbildungsenthalpie von Nitriden in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Wie bereits erläutert erhöhen die Elemente Titan und Zirkon nicht nur die Löslichkeit von Stickstoff, sondern bilden auch besonders stabile Nitride. Allgemein ist zu bemerken, dass die Diagramme in den **Abbildungen 2-20** und **2-21** für die Gase N_2 und S_2 gelten und nicht dem gelösten Zustand im Bad entsprechen. Hierzu wären die Aktivitäten und Lösungswärmen zu berücksichtigen. Für eine tendenzielle Abschätzung der Stabilitätsverhältnisse der Nitride und Sulfide kann der Unterschied zwischen den Gasphasen und den im Stahlbad gelösten Zustand von Stickstoff und Schwefel vernachlässigt werden.

Die Reaktionen und freien Standardbildungsenthalpien der wichtigsten Sulfide in Abhängigkeit von der Temperatur, wurden in **Abbildung 2-21** mit Hilfe thermodynamischer Daten nachgezeichnet. Sehr stabile Sulfide bildet neben Kalzium und Magnesium auch Titan.

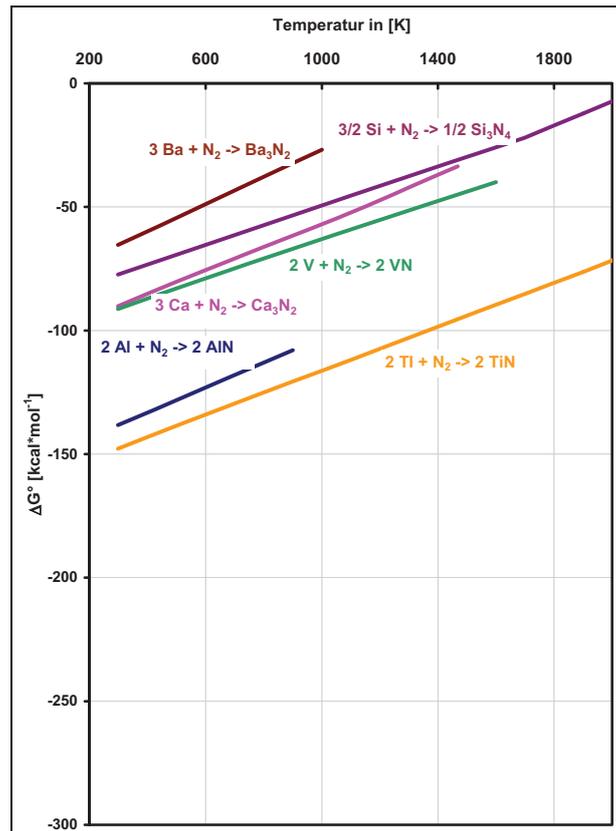


Abbildung 2-20: Freie Standardbildungsenthalpie der Nitride in Abhängigkeit der Temperatur [44]

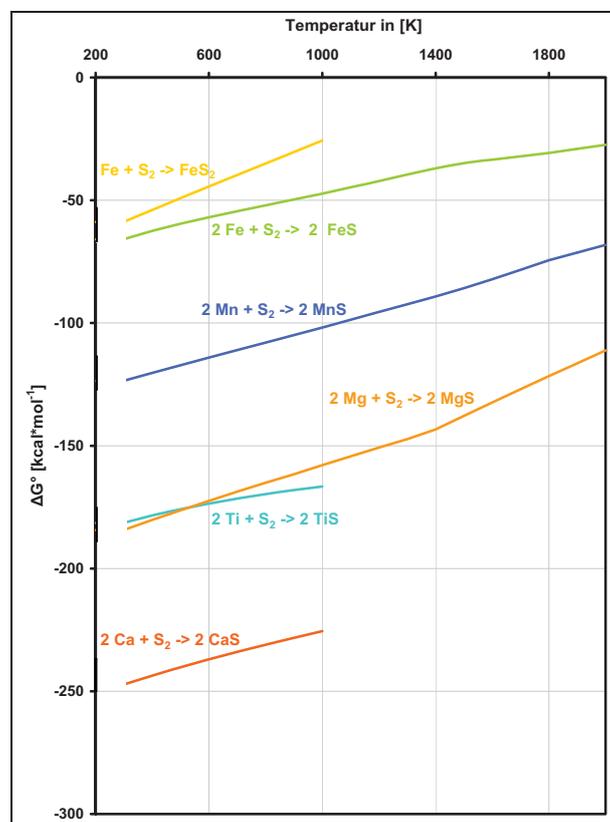


Abbildung 2-21: Freie Standardbildungsenthalpie der Sulfide in Abhängigkeit der Temperatur [44]

3 Praktischer Teil

Im praktischen Teil wird die Erzeugung von Maragingstählen bei Böhler Edelstahl GmbH beschrieben, sowie der Versuchsumfang, Beprobung und Analysemethoden am umgeschmolzenen Block erläutert.

3.1 Herstellung von Maragingstählen im Vakuumlichtbogenofen bei Böhler Edelstahl GmbH

Damit die hohen Anforderungen an die Werkstoffeigenschaften eines Maragingstahles erfüllt werden können, ist es notwendig die Technologie des Vakuumumschmelzens anzuwenden. Die Umschmelzelektrode wird bereits unter Vakuum im Vakuuminduktionsofen (VIDP) erschmolzen und die chemische Analyse eingestellt. Im Vakuumlichtbogenofen (VLBO) können verschiedenste Blockdimensionen umgeschmolzen werden, welche je nach Kundenwunsch anschließend umgeformt, nachbearbeitet und geprüft werden. Die gesamte Herstellroute eines Maragingstahles bei Böhler Edelstahl ist in **Abbildung 3-1** dargestellt.

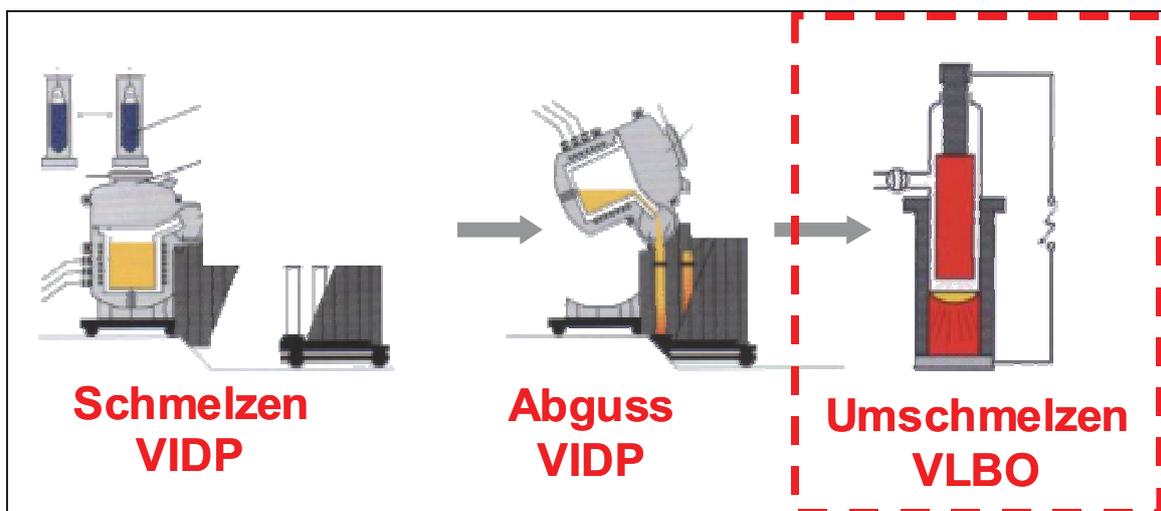


Abbildung 3-1: Verfahrensschritte zur Erzeugung von einem Maragingblock bei Böhler Edelstahl GmbH [45]

Ein im VLBO umgeschmolzener Block der Marke V720 ist Gegenstand der praktischen Untersuchungen dieser Arbeit. Temperaturmessungen an der Kokille während des Umschmelzprozesses, sowie Reinheitsgraduntersuchungen, Poolprofildarstellungen und Rückschlüsse auf das Erstarrungsverhalten wurden am erstarrten Block durchgeführt.

3.1.1 Anlagendaten des Vakuumlichtbogenofens

Der Vakuumlichtbogenofen im Sonderstahlwerk bei Böhler Edelstahl GmbH (BEG) wurde von der Anlagenbaufirma ALD im Jahre 2002 errichtet. Durch zwei, um 90° versetzte Schmelzstationen und einem schwenkbaren Elektrodenhalter kann die Rüstzeit deutlich verkürzt und die Produktivität gesteigert werden. **Tabelle 3-1** zeigt die wesentlichen technischen Daten des VLBO, worin der Versuchsblock umgeschmolzen wurde.

Tabelle 3-1: Anlagendaten eines Vakuumlichtbogenofens bei der BEG

Jahreskapazität:	~1700t
Betriebsdruck:	10 ⁻³ mbar
Ausstattung:	2 Schmelzstationen 1 schwenkbarer Elektrodenhalter Mikroprozessorgesteuerte Regelung der Abschmelzrate
Spannung:	<50V
Stromstärke:	24kA
Schmelzleistung:	3500kW
Blockdimensionen:	Ø310 Ø410 Ø510 Ø610 Ø810 Ø950 Blockgewichte bis 16 Tonnen sowie Längen bis 2600mm

3.1.2 Umschmelzen von Maraginggüten im Vakuumlichtbogenofen

Nach dem Abgussvorgang im VIDP und der vollständigen Erstarrung der Umschmelzelektroden wird die Charge gestriipt. Der Schopfbereich, wo die Isolierhaube eingesetzt ist, wird abgetrennt. Anschließend werden die Elektroden Sand gestrahlt, um eine möglichst oxidfreie Oberfläche zu erhalten. Eine hohe Oberflächenreinheit ist aufgrund der Strömungsbewegungen beim Vakuumumschmelzprozess von großer Bedeutung, wobei an dieser Stelle auf **Kapitel 2.2.5** verwiesen wird. Am Boden der selbstverzehrenden Elektroden werden Pins angeschweißt, an der die Elektrodenstange befestigt wird. Eine möglichst gleichmäßige und saubere Schweißung wird durch eine vertikale oder horizontale Schweißstation gewährleistet. Je nach gewünschter Blockdimension wird die Standkokillen in die Umschmelzstation eingesetzt. Die Umschmelzelektrode wird in den Elektrodenhalter eingespannt und in die Umschmelzstation eingefahren.

Abbildung 3-2 zeigt den Vakuumlichtbogenofen und dessen prinzipiellen Aufbau sowie die Beschreibung der einzelnen Anlagenteile.

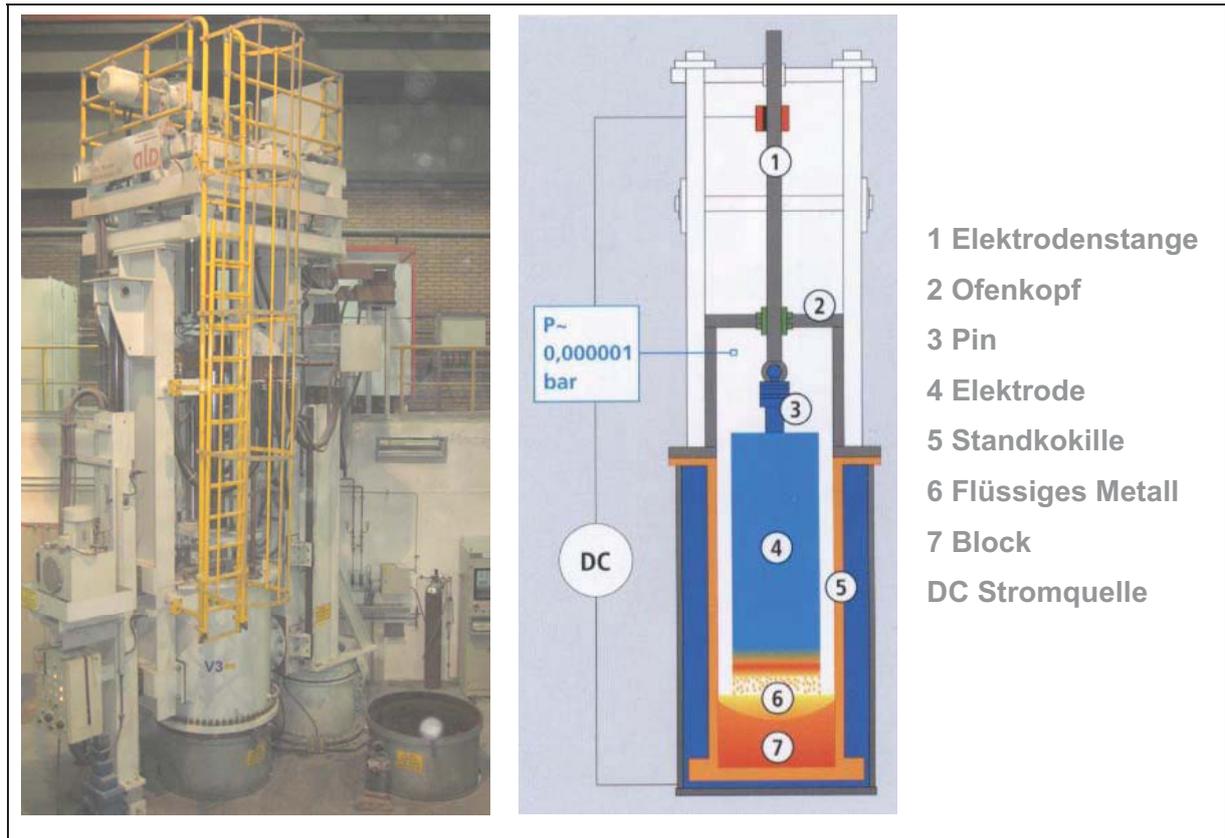


Abbildung 3-2: Vakuumlichtbogenofen mit Prinzipbild [45]

3.2 Temperaturmessung an der Kokille während des Umschmelzprozesses

Abbildung 3-3 zeigt die für den Umschmelzversuch verwendete konische Kupferkokille, welche einen mittleren inneren Durchmesser von 400mm hatte.

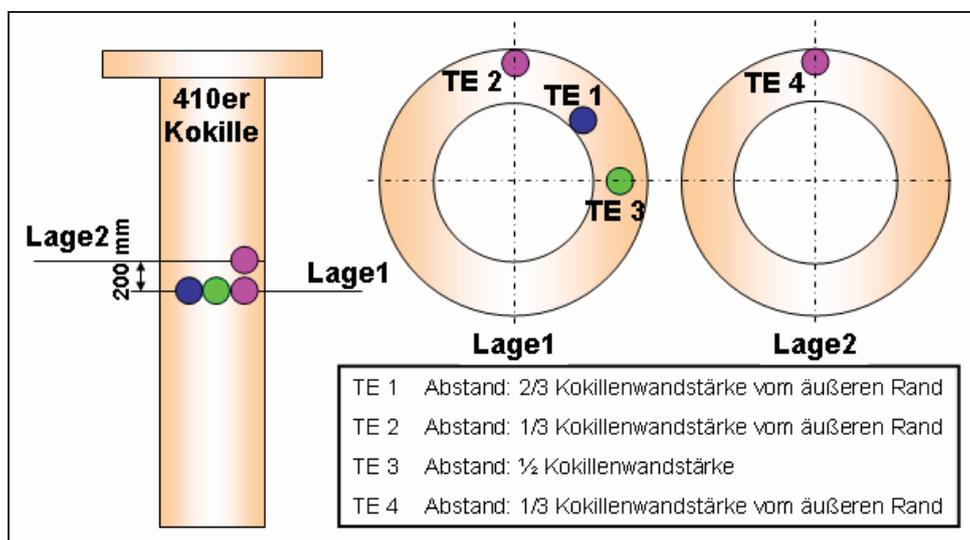


Abbildung 3-3: Anordnung der vier TE bei der Versuchskokille

Die Kokille wurde an zwei verschiedenen Höhen sowie unterschiedlichen Querschnittspositionen mit insgesamt 4 Thermoelementen (TE) instrumentiert. Die Thermoelemente wurden wie in dargestellt, angeordnet. Die mit Hilfe der TE ermittelten Temperatur-Zeit Verläufe liefern wichtige Daten für die Berechnung des Erstarrungsverhaltens des Blockes beim Umschmelzen.

3.3 Erprobungsplan

Der praktische Teil dieser Arbeit umfasst die bereits beschriebene Temperaturmessung an der Kokille sowie die Charakterisierung des erstarrten umgeschmolzenen Blockes. Hauptaugenmerk ist hier die Form des Metallsumpfs (Pooltiefe und -form), der Reinheitsgrad und das Erstarrungsverhalten des VLBO-Blocks. Für die Reproduzierung des Pools werden Markierungen mit Wolfram und Pyrit herangezogen, welche noch im Detail besprochen werden. In **Tabelle 3-2** ist das zur Verfügung stehende Probenmaterial und Probenbezeichnung sowie deren Verwendungszweck aufgelistet.

Tabelle 3-2: Probenmaterial, -bezeichnung und Zweck

Versuchscharge		
Probenmaterial	Probenbezeichnung	Zweck
Makroätzscheibe in axialer Richtung	11,12,13,14 21, 22, 23, 24 31, 32, 33, 34	Bestimmung der Pooltiefe und -form
Makroätzscheibe in radialer Richtung	C11, C12, C21, C22, C31, C32 1ZA, 1RA, 2ZA, 2RA, 3ZA, 3RA P11, P12, P21, P22, P31, P32	Reinheitsgraduntersuchung
Makroätzscheibe in radialer Richtung	11A, 12A, 13A, 14A 21A, 22A, 23A, 24A 31A, 32A, 33A, 34A	Erstarrungsverhalten
Stabmaterial (V720)	DTA 171, DTA 187, DTA 189	

3.4 Probenahme der Längs- und Quermakroätzscheiben

Der Block hat einen durchschnittlichen Durchmesser von 400mm und eine Länge von 2210mm. Dem Block wurde gemäß **Abbildung 3-4**, drei Probenscheiben in axialer, sowie drei Scheiben in radialer Richtung in den angegeben Abständen herausgeschnitten. Die in grüner Farbe dargestellten Makroätzscheiben werden für die Ermittlung des Poolprofils herangezogen. Die in Rot gekennzeichneten Scheiben dienen der Bestimmung des Reinheitsgrades und der Reproduzierung des Erstarrungsverhaltens des umgeschmolzenen Blocks. Diese werden in der weiteren Arbeit als Quermakroätzscheiben bezeichnet. Die

genaue Probenaufbereitung der Probenscheiben wird in **Kapitel 3.5** erläutert.

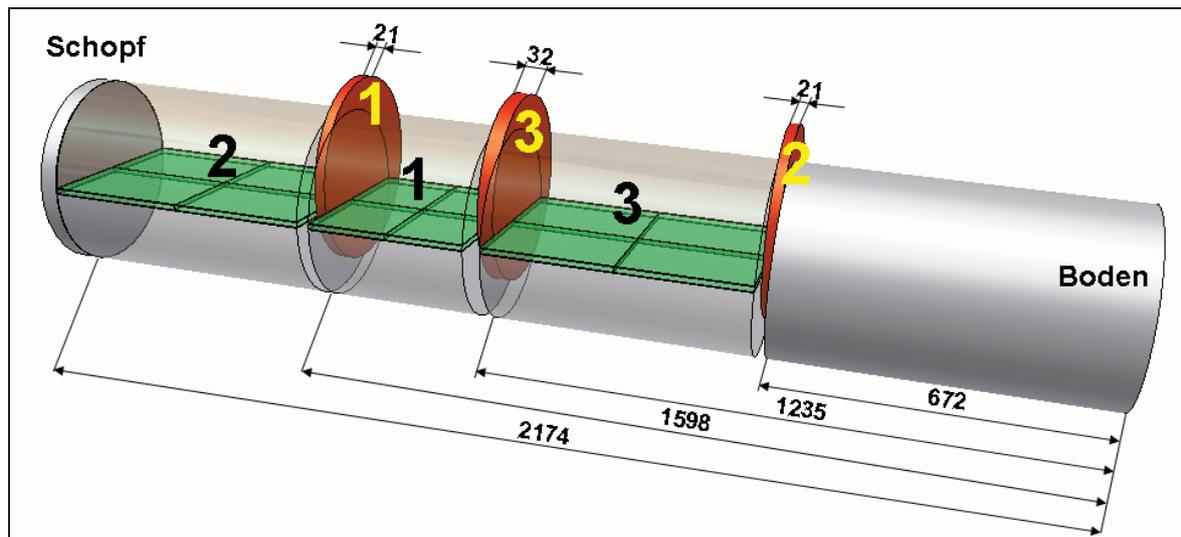


Abbildung 3-4: Darstellung der Probenscheiben im umgeschmolzenen Block

3.5 Probenaufbereitung

Um eine ausführliche Beprobung am umgeschmolzenen Block durchführen zu können, musste der Block zersägt und das Probenmaterial für die jeweiligen Auswertemethoden aufbereitet werden.

3.5.1 Längsmakroätzscheiben

Dem umgeschmolzenen Block wurden wie in **Abbildung 3-4** ersichtlich, drei Längsmakroätzscheiben entnommen. Die Scheiben hatten eine Dicke von ungefähr 10mm. Für spätere Untersuchungen wurden die Scheiben jeweils symmetrisch entlang der Hauptachse und normal auf diese, in vier kleinere Scheiben geteilt. **Abbildung 3-5** zeigt diese und deren Bezeichnung.



Abbildung 3-5: Lage und Bezeichnung der Längsmakroätzscheiben

3.5.2 Lage der Proben in den Quermakroätzscheiben

Die aus dem umgeschmolzenen Block entnommenen Quermakroätzscheiben wurden gemäß **Abbildung 3-6** für die Beprobung weiter aufbereitet. Die Probenbezeichnung entspricht der Probenscheibe 1 und ist stellvertretend für die Scheiben 2 und 3. Die erste Zahl ist die Scheibenbezeichnung und die Zweite gibt die Position der Probe an. Der Großbuchstabe „P“ steht für P-SEM Proben und „C“ für die Proben, welche für die chemische Analyse herangezogen wurden.

Die Proben 11A, 12A, 13A und 14A wurden für die Messung der Sekundärdendritenarmabstände (λ_2) herangezogen. Mit Hilfe der λ_2 -Messung kann auf das Erstarrungsverhalten des umgeschmolzenen Blocks rückgeschlossen werden. Die P-SEM Proben wurden zur Analyse an die voestalpine Stahl Linz geschickt. Für die chemische Analyse wurden die Proben C11 und C12 herangezogen. Die Probe mit der Bezeichnung „ASTM E45“ wurde für die Reinheitsgraduntersuchung nach ASTM E45 Methode D verwendet.

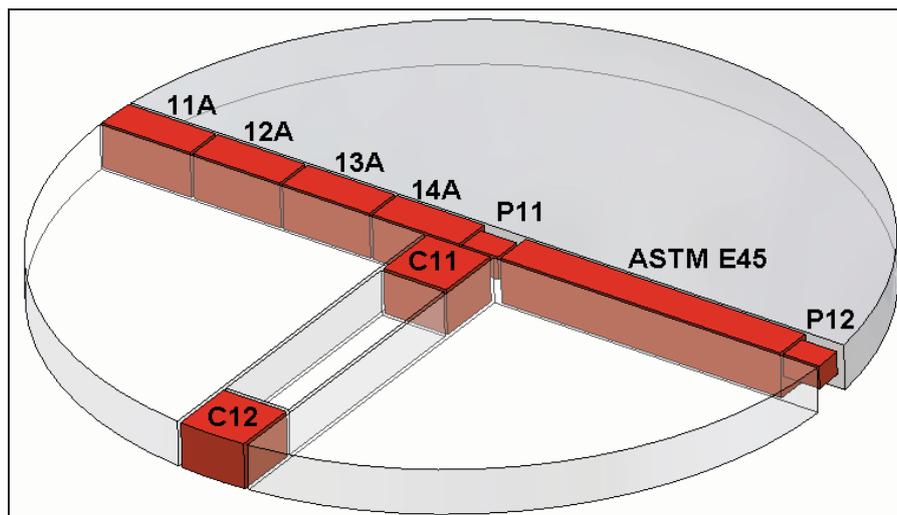


Abbildung 3-6: Lage und Bezeichnung der einzelnen Proben in den Quermakroätzscheiben

3.5.3 Probenaufbereitung für die Reinheitsgraduntersuchung nach ASTM E45

Laut der ASTM E45 Norm muss das Probenmaterial vor der Reinheitsgraduntersuchung einer Umformung unterzogen werden. Es muss ein Mindestumformgrad von $\varphi=1$ erreicht werden. Aus diesem Grund wurde die in **Abbildung 3-6** dargestellte Probe zu einem Stab mit einer Querschnittsfläche von 12x12mm ausgeschmiedet. Das Probenmaterial wurde jeweils an den beiden Enden des Stabes entnommen. Sie wurden mit 1ZA bzw. 1RA bezeichnet. Die Zahl „1“ steht wiederum für die Scheibe, aus der das Material stammt, „Z“ steht für

Zentrum und „R“ für Rand. Der Buchstabe „A“ diente als Kennzeichnung, dass die Proben für die Reinheitsgraduntersuchung nach ASTM E45 verwendet wurden.

3.6 Ermittlung des Poolprofils am erstarrten VLBO-Block

Die Poolprofilardarstellung des Blocks beim Umschmelzen im VLBO ist von großer Bedeutung, da es mit diesem möglich ist, Rückschlüsse auf das Erstarrungsverhalten und den damit verbundenen auftretenden Seigerungen zu treffen. Aus diesem Grund werden verschiedenste Methoden angewandt, um das Poolprofil möglichst authentisch reproduzieren zu können.

3.6.1 Poolmarkierung mit Hilfe von Pyrit und Wolframgranulat

Für die Poolprofilardarstellung wurde eine Markierung mittels Pyrit und Wolframgranulat gewählt. Bei der Anwendung von Wolframgranulat wird dessen hohe Dichte und Schmelzpunkt ausgenutzt. An der Versuchselektrode wurden an zwei definierten Stellen, welche in **Abbildung 3-7** zu sehen sind, Bohrlöcher angebracht. Die Bohrlöcher hatten eine Tiefe von ~170mm und einen Durchmesser von ~30mm. Das Bohrloch 1 wurde mit 115,21g Pyrit (Fe_2S) und 508,60g Wolfram gefüllt und das Bohrloch 2 mit 149,79g Pyrit und 500,17g Wolfram. Beide Löcher wurden mit Stoppeln aus arteigenem Material verschlossen.

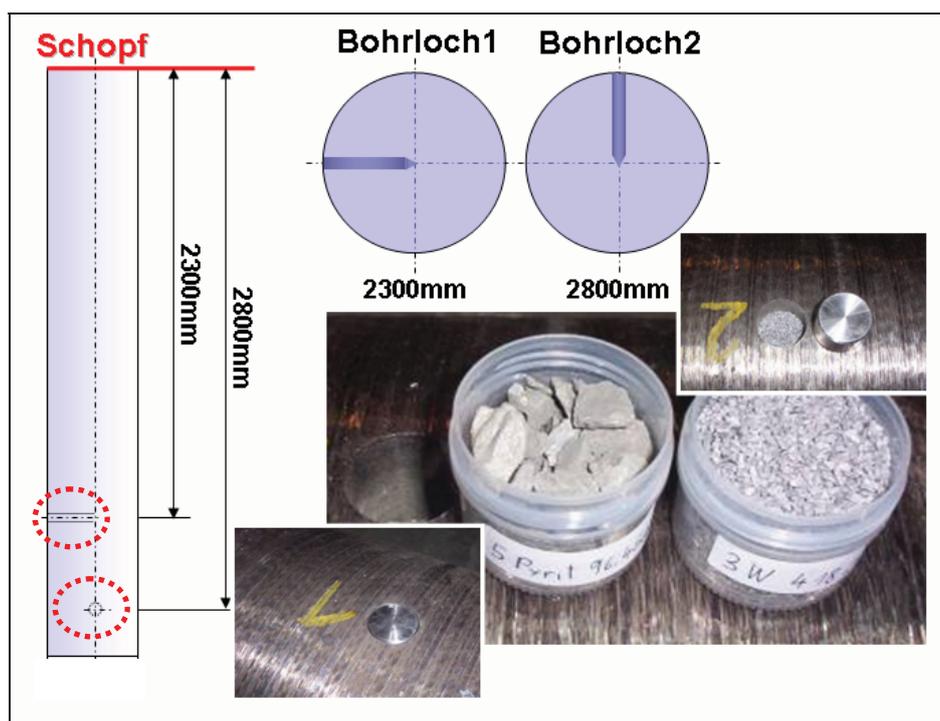


Abbildung 3-7: Position der Poolmarkierungen

Wird während dem Umschmelzvorgang die Bohrung, wo sich das Granulat befindet erreicht, sinkt es aufgrund des hohen Dichteunterschiedes bis fast an die Erstarrungslinie des umgeschmolzenen Blockes ab. Durch den hohen Schmelzpunkt von Wolfram wird ein Aufschmelzen des Granulats verhindert.

3.6.2 Poolprofildarstellung an den Längs-Makroätzscheiben

Eine weitere Möglichkeit, ein Poolprofil abbilden zu können, besteht, indem auf geätzten Makroscheiben Poollinien händisch konstruiert werden. Hierfür wurden die in **Kapitel 3.5.1** beschriebenen Längsscheiben geschliffen, poliert und mit einer Makroätzung (Ätzlösung: 50% Wasser, 50% HCl bei 70°C) aufbereitet. Um Poollinien konstruieren zu können, war es notwendig, die Primärkörner einzuzeichnen. Deshalb wurde auf die aufbereitete Ätzfläche eine durchsichtige Folie aufgelegt und die Primärdendriten nachgezeichnet. In zwei Zentimeter Abständen von der Unterkante der Makroätzscheibe, wurden dann ausgehend vom Zentrum, Normalen von Primärkorn zu Primärkorn eingezeichnet. Somit entstanden Poollinien, welche bis einen Zentimeter zum Rand hin konstruiert wurden (**Abbildung 3-8**). Direkt in den Randzonen ist aufgrund der globalen Erstarrung keine Darstellung der Poollinie möglich. Die Poollinien wurden dann vermessen und im Softwareprogramm Origin 7.5 statistisch ausgewertet.

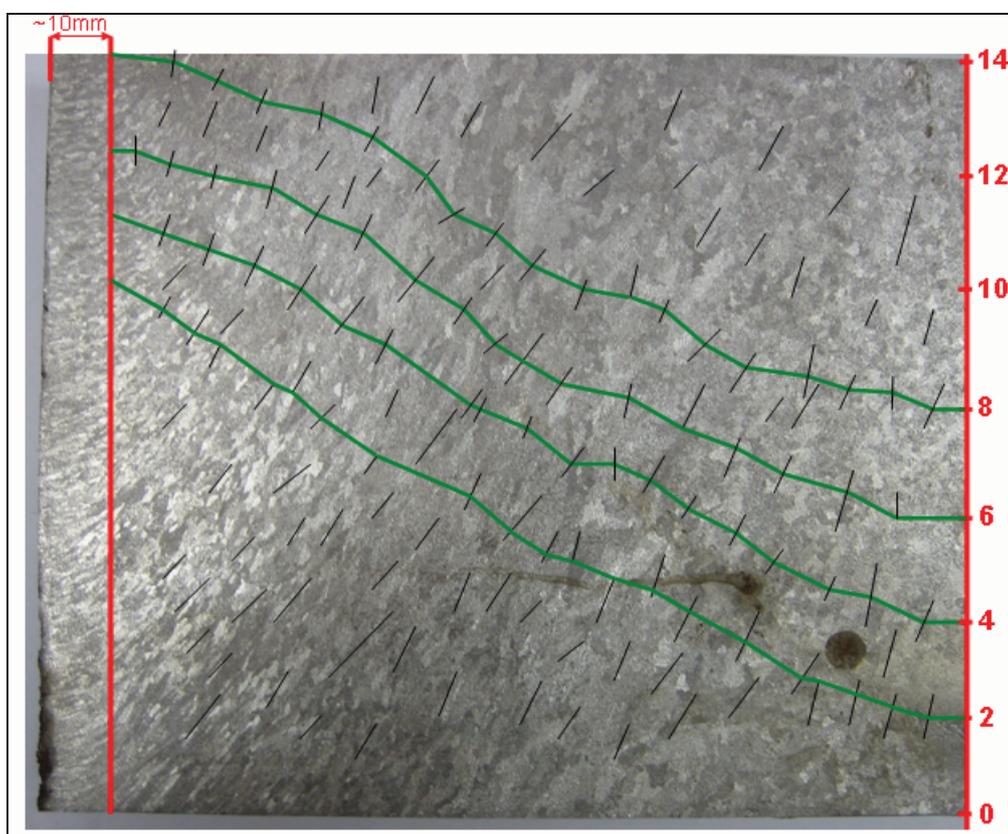


Abbildung 3-8: Poollinienkonstruktion an der Längsmakroätzscheibe 11

3.6.3 Berechnung der Tiefe des flüssigen Sumpfs

Um Rückschlüsse auf das Poolprofil treffen zu können, ist es notwendig den Zweiphasenbereich zu betrachten. Für die mathematische Berechnung der Pooltiefe stehen die **Glg. 3.1, 3.2, 3.3** und **3.4** zur Verfügung [46, 47]:

$$\lambda_2 = a \cdot LST^b \quad (3.1)$$

Der Sekundärdendritenarmabstand (λ_2) ist durch die lokale Erstarrungszeit (LST) und den Faktor a bzw. den Exponent b charakterisiert.

$$LST = \frac{T_L - T_S}{\dot{T}} \quad (3.2)$$

Die LST kann durch die Liquidustemperatur (T_L), Solidustemperatur (T_S) und durch die Abkühlrate (\dot{T}) ermittelt werden.

$$LST = \frac{h_{TL} - h_{TS}}{v_{ingot}} \quad (3.3)$$

Weiters kann die Temperaturdifferenz Liquidus - Solidus durch die Höhendifferenz der Liquiduslinie–Soliduslinie ($h_{TL} - h_{TS}$) und die Abkühlrate durch die Wachstumsgeschwindigkeit des Blocks (v_{ingot}) ersetzt werden.

$$v_{ingot} = \frac{mr}{A \cdot \rho} \quad (3.4)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit des Blocks ist durch die Schmelzrate (mr), den Blockquerschnitt (A) und dessen Dichte (ρ) definiert.

Die lokale Erstarrungszeit wird mittels Differenzialthermoanalyse (DTA) und metallographischen Untersuchungen der DTA-Proben (λ_2 -Messung) ermittelt [48]. Die Messung der Sekundärdendritenarmabstände sowie die Berechnung des flüssigen Sumpfs wird im **Kapitel 3.8** und **Kapitel 4.2** noch genauer erklärt.

3.7 Verwendete Methoden zur Bewertung der Stahlreinheit

Hochreine Stähle sind durch wenige gleichmäßig verteilte NME und einem geringen Gehalt an unerwünschten Eisenbegleitern (Spurenelemente) gekennzeichnet. Neben der chemischen Analyse der Blockproben stand vor allem die Reinheitsgradbestimmung nach ASTM E45 Methode D und die Auswertung der NME durch das automatisierte REM-EDX-System (P-SEM) im Vordergrund.

3.7.1 Chemische Analyse

Alle chemisch analysierten Proben werden im Labor der BEG untersucht. Standardmäßig stehen für die qualitative und quantitative Analyse verschiedenste Geräte bzw. Methoden zur Verfügung, welche in **Tabelle 3-3** aufgelistet sind.

Tabelle 3-3: Analysierte Elemente und verwendete Verfahren

Chemische Analyse		
Verfahren	Kurzzeichen	Elemente
Trägergas-Heißextraktion	LECO	C; S; N; O
Funkenspektroskopie	OES	Al
Röntgenfluoreszenzanalyse	RFA	Ti; Si; Co; Cr; Mo; Ni; Cu; Mn; V; W; Nb; As; Sn; Zr; Sb
nasschemisch		Ca; Mg; Al _{gel.} ; Al _{ungel.}

3.7.2 P-SEM Analyse und Reinheitsgraduntersuchung nach ASTM E45

In **Tabelle 3-4** sind alle Klassen und deren Beschreibung für die Reinheitsgraduntersuchung mit der automatisierten REM-EDX Analysemethode (P-SEM), welche bei der voestalpine Stahl GmbH in Linz durchgeführt wurde, aufgereiht. Methode und Arbeitsweise wurde bereits erklärt. Die in Linz definierten Einschlussklassen sind aufgrund der Legierungszusammensetzung der Maragingstählen günstig und damit die Analyse sehr repräsentativ.

Die lichtmikroskopische Bestimmung des Reinheitsgrades erfolgte nach der Norm ASTM E45 Methode D, da diese eine Standardmethode ist und für Maragingstähle das Abnahmekriterium darstellt. Die Untersuchungen wurden in der Metallographie bei Böhler Edelstahl GmbH in Kapfenberg durchgeführt.

Tabelle 3-4: Beschreibung der Einschlussklassen [35]

Klasse	Einschlusstyp	Beschreibung
1	Al ₂ O ₃	Tonerdeeinschluss
2	CA	Kalziumaluminat
3	CA-CaS	Kalziumaluminat mit Kalziumsulfid
4	CA-(Ca,Mn)S	Kalziumaluminat mit Kalziumsulfid
5	MgO . Al ₂ O ₃	Magnesiumspinnell
6	MnO . Al ₂ O ₃	Manganspinnell (Galaxit)
7	Mn-Silikat	Mangansilikat
8	Al-Silikat	Aluminiumsilikat
9	Mn-Al-Silikat	Mangan-Aluminiumsilikat
10	CaO-CaS	Kalziumoxid oder Kalziumoxid mit Kalziumsulfid
11	(Mn,Fe)S	Mangan-Eisensulfid
12	TiS	Titansulfid
13	(Mn,Fe,Ti)S	Mangan-Eisen-Titansulfid
14	CaS	Kalziumsulfid
15	(Mn,Fe,Ca,Ti,Mg)S	Mangan-Eisen-Kalzium-Titan-Magnesiumsulfid
16	OS	Oxisulfid (endogenes Oxid mit Sulfid)
17	OCN	Oxi-Karbonitrid
18	OCN-S	Oxi-Karbonitrid mit Sulfid
19	CN	Karbonitrid
20	CN-S	Karbonitrid mit Sulfid
21	Exogen+Na	Exogener Einschluss mit Natrium
22	Exogen	Exogener Einschluss
23	Unidentifiziert	Partikel nicht klassifiziert

3.8 Ermittlung der Sekundärdendritenarmabstände

Die Messung der λ_2 -Abstände über den Blockquerschnitt soll Aufschluss über die Art der Erstarrung eines Blockes im VLBO geben. Um diese Messung durchführen zu können ist eine entsprechende Probenvorbereitung, eine mikroskopische Bildaufnahme und eine Auswertung erforderlich. In den nächsten Unterkapiteln sollen die einzelnen Arbeitsschritte genauer erläutert werden.

3.8.1 Probenvorbereitung

Für die Messung der Sekundärdendritenarmabstände wurden Proben aus den Quermakroätzscheiben herangezogen. **Abbildung 3-9** zeigt die Proben, beispielhaft aus der Quermakroätzscheibe 1, welche anschließend eingebettet, geschliffen, poliert und geätzt

wurden. Für die Beschichtungsätzung ist eine gewöhnliche Beraha-Ätzung (Ätzlösung: 1g Na_2MoO_4 in 100ml H_2O) in modifizierter Form angewendet worden.

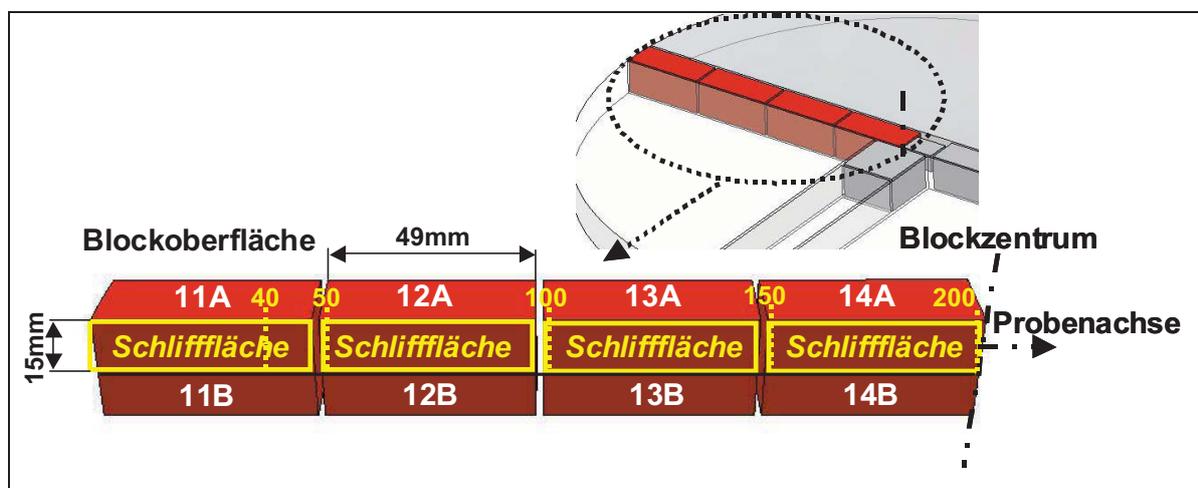


Abbildung 3-9: Probenlage für die Ermittlung der λ_2 -Abstände

3.8.2 Mikroskopische Bildaufnahme–Bildanalyse

Für die Aufnahme der Schliiffbilder stand ein Lichtmikroskop der Marke Olympus BX 50 zur Verfügung. Das Mikroskop ist mit dem Softwareprogramm a4i-Analysis gekoppelt. Bei der Untersuchung der einzelnen Probenserien wurde eine Bildaufnahme senkrecht zur Probenachse in 40/50/100/150/200mm Abständen, ausgehend von der Blockoberfläche durchgeführt. Die senkrechte Bildaufnahme erfolgte mit einer 2,5 fachen Objektivvergrößerung.

3.8.3 Auswertung

Für die Auswertung der Sekundärdendritenarmabstände wurden die Aufnahmen senkrecht zur Probenachse in den Abständen 40/50/100/150/200mm genommen. Das Softwareprogramm a4i-Analyses bietet die Möglichkeit der interaktiven Längenmessung, wodurch die händische Messung der Sekundärdendritenabstände deutlich vereinfacht wird. Zur statistischen Absicherung, wurden möglichst viele λ_2 -Abstände vermessen, die als Objektdatentabelle abgespeichert und in das Softwareprogramm Origin 7.5 exportiert wurden. Im Origin 7.5 erfolgte die statistische Auswertung der Sekundärdendritenarmabstände über den Blockquerschnitt, welche in **Abbildung 3-10** beispielhaft zu sehen ist.

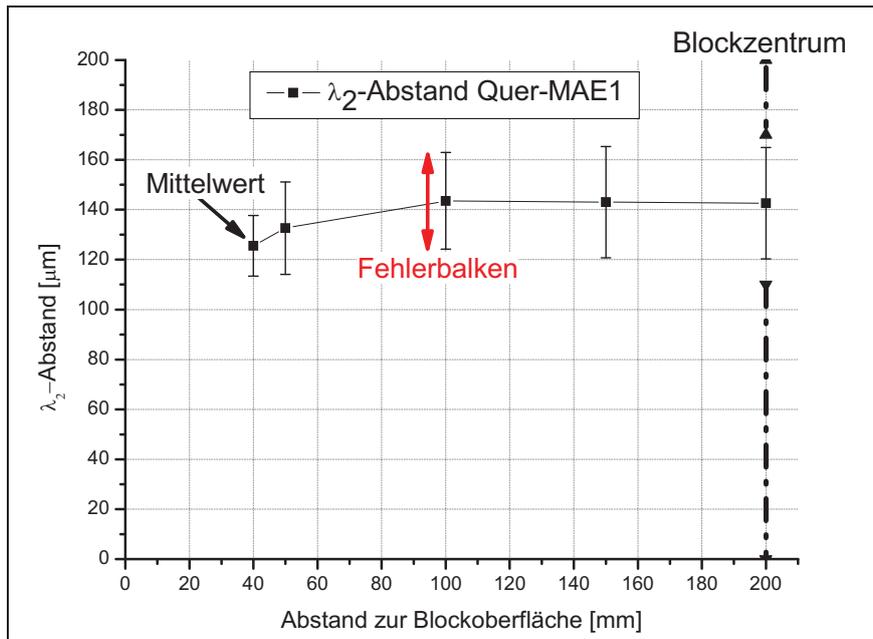


Abbildung 3-10: Auswertung der λ_2 -Abstände über den Blockquerschnitt

4 Auswertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen am umgeschmolzenen Block, sowie über den gesamten Herstellungsprozess sind in den folgenden Unterkapiteln erläutert.

4.1 Ergebnisse der Temperaturmessung an der Umschmelzkokille

Wie im **Kapitel 3.2** beschrieben wurde die Umschmelzkokille mit insgesamt vier Thermoelementen (TE) instrumentiert. **Abbildung 4-1** zeigt die gemessenen Temperaturverläufe der einzelnen Thermoelemente. Die Elemente 1-3 befanden sich auf gleicher Kokillenhöhe auf verschiedenen Querschnittspositionen und TE 4 war über den anderen drei Thermoelementen angebracht. Aus diesem Grund ist das Temperaturmaximum von TE 1-3 bei einer Prozesszeit von rund 4½ Stunden und das von TE 4 bei rund 5½ Stunden. Bei Prozessstart lag die gemessene Temperatur von allen Elementen bei ungefähr 29°C. Nach zwölf Minuten sinkt diese spontan um 5°C ab und steigt je nach Position und Höhe des Thermoelementes kontinuierlich bis zum Temperaturmaximum an. Nach Erreichen dessen sinkt die Temperatur sehr bald gleichmäßig wieder ab.

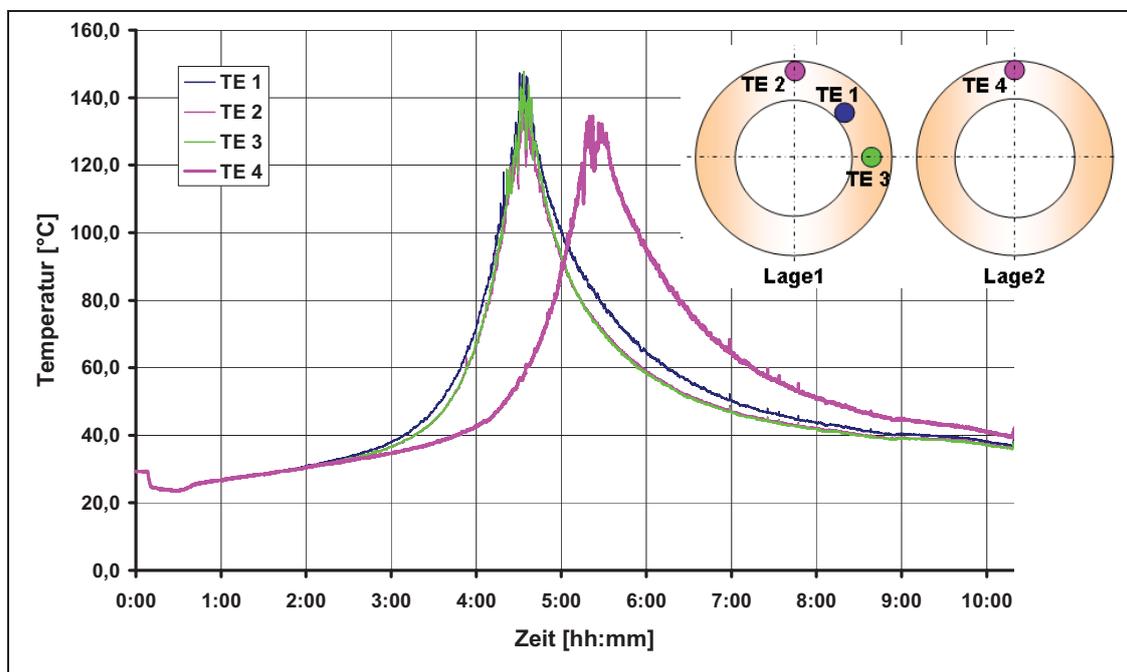


Abbildung 4-1: Temperatur-Zeit Verläufe der an der Umschmelzkokille instrumentierten Thermoelemente 1 bis 4

Die TE 1 und 3 registrierten nahezu zur gleichen Zeit das gemessene Temperaturmaximum der Kokille, welches bei ungefähr 147°C lag. In **Abbildung 4-2** werden die

Temperaturverläufe der Thermoelemente 1 bis 3 zwischen vierter und fünfter Stunde des Umschmelzprozesses, wo jeweils deren Temperaturmaxima liegen, gezeigt. Auffällig ist, dass generell über den betrachteten Zeitraum die Kurvenverläufe der TE 1-3 deren Querschnittsposition entsprechend unterschiedliche Temperaturen aufweisen, aber beim Temperaturmaximum enger zusammenrücken bzw. die Linien der TE 1 und 2 nahezu gleich sind.

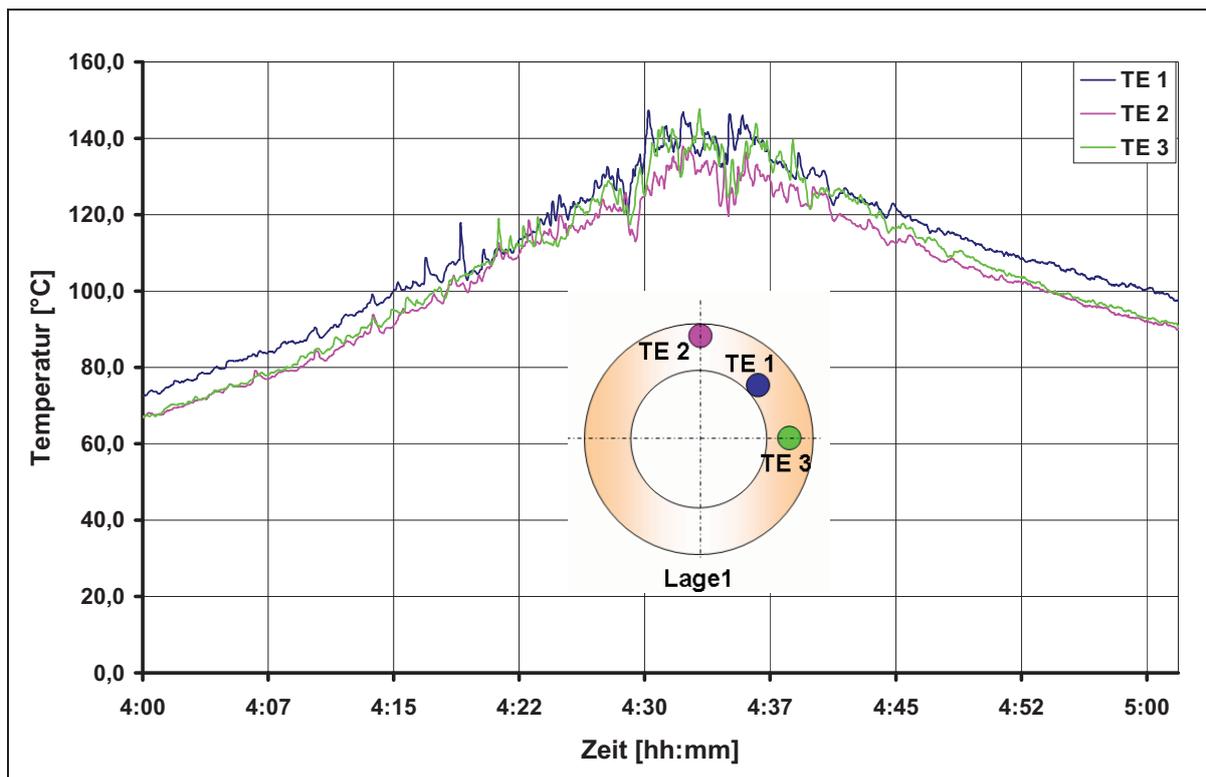


Abbildung 4-2: Temperaturverläufe der Thermoelemente 1 bis 3 der Lage 1 zwischen vierter und fünfter Stunde

Abbildung 4-3 zeigt die Temperatur-Zeit Verläufe der TE 2 und 4, welche sich auf gleicher Querschnittsposition, aber in unterschiedlichen Lagen befanden. Die gemessenen Temperaturverläufe sind sehr ähnlich, nur zeitlich verschoben. Die Temperaturdifferenz zwischen TE 2 und 4 am Ende des Umschmelzprozesses beträgt 3,5 °C.

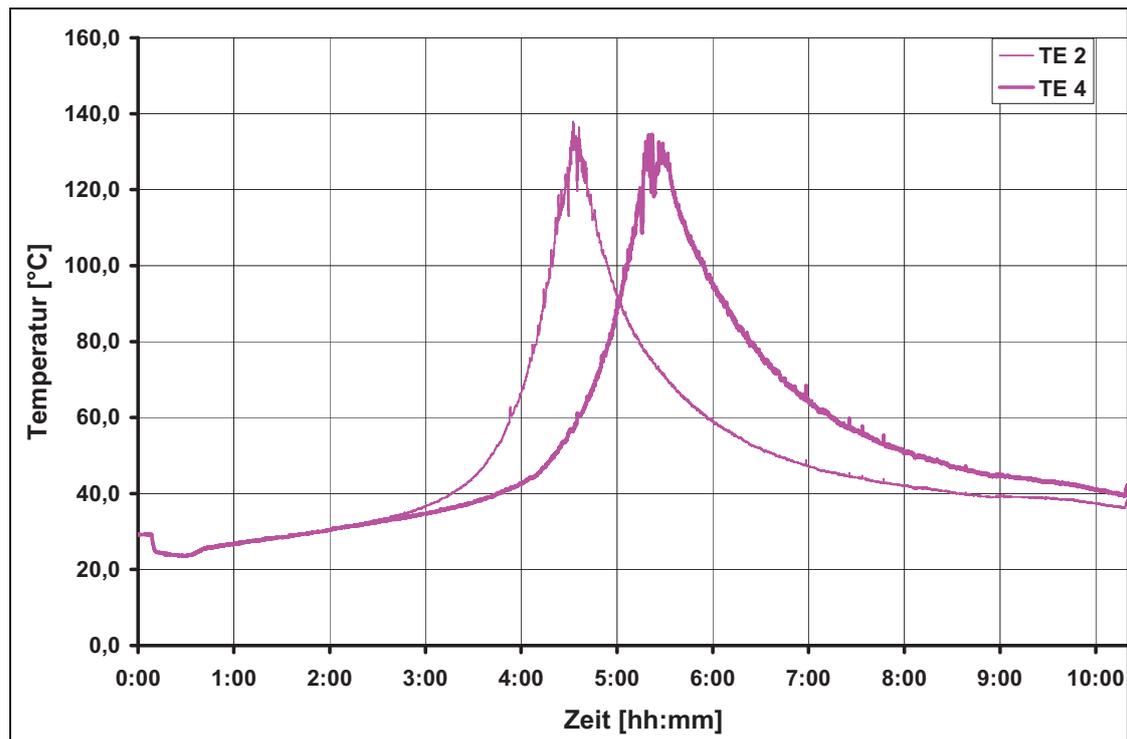


Abbildung 4-3: Temperatur-Zeit Verläufe der TE 2 (Lage 1) und TE 4 (Lage 2) mit gleicher Querschnittsposition während des Umschmelzens

4.2 Poolprofildarstellung im umgeschmolzenem Block

Die Poolprofildarstellung am Block wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden durchgeführt. Zusätzlich wurde noch eine Berechnung der Tiefe des flüssigen Sumpfs (Zweiphasengebiet) durchgeführt.

4.2.1 Tiefe des flüssigen Sumpfs

Die Tiefe des flüssigen Sumpfs (Zweiphasengebiet) kann wie in **Kapitel 3.6.3** erläutert mit den **Glg. 3.2, 3.3** und **3.4** berechnet werden. Nach den Berechnungen zur Folge gibt es im Zentrum des Blocks bei konstanten stabilen Umschmelzbedingungen eine Höhendifferenz zwischen Liquidus- und Soliduslinie von 12 mm.

4.2.2 Poolprofildarstellung anhand der Primärstruktur

Beispielhaft zeigt die **Abbildung 4-4** das Ergebnis der händischen Auswertung des Poolprofils an der Längsmakroätzscheibe 21 (Längs-MAE 21). Jede einzelne Linie wurde an der Scheibe konstruiert und ausgewertet. Die Pooltiefen müssen relativ betrachtet werden, da im Randbereich keine eindeutige gerichtete Erstarrung vorliegt, somit die

Linienkonstruktion in diesem Bereich nicht aussagekräftig ist, und die absolute Pooltiefe größer ist als die in der Abbildung dargestellt.

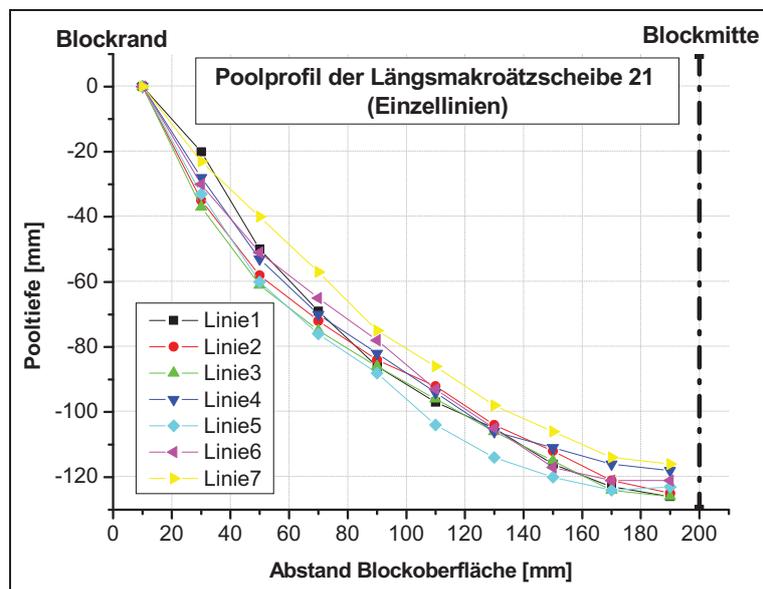


Abbildung 4-4: Auswertung der auf der Längs-MAE 21 händisch konstruierten Poollinien

Um die Poollinien der einzelnen Längsmakroätzscheiben (Längs-MAE) besser miteinander vergleichen zu können, wurde für jede Scheibe eine Summenkurve mit Standardabweichung wie in **Abbildung 4-5** dargestellt konstruiert.

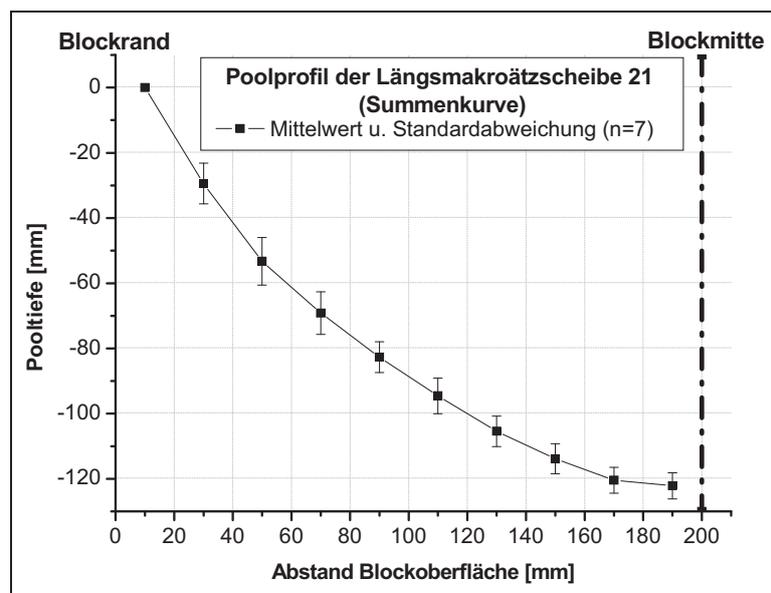


Abbildung 4-5: Summenkurve der konstruierten Einzellinien auf der Längs-MAE 21

4.2.2.1 Vergleich der einzelnen Poollinienkonstruktionen einer Längsmakroätzscheibe

Aufgrund der Größe der einzelnen Längsmakroätzscheiben wurden sie in vier gleich große Scheiben geteilt. Jede einzelne Scheibe wurde wie bereits beschrieben ausgewertet. Durch den Vergleich der Poollinienauswertungen der einzelnen Teilscheiben sollte eine Aussage über die Qualität der Auswertemethode getroffen werden können. **Abbildung 4-6** zeigt den Vergleich der Poollinien der Längs-MAE 2. Die Linien der Scheiben 23 und 24 sind um die Blockzentrumsachse gespiegelt, um den Vergleich der Linien zu erleichtern. Aufgrund der Übersichtlichkeit sind darin nur die Mittelwerte dargestellt. Die Scheiben 21, 22, 23 und 24 sind im Linienverlauf und der Pooltiefe sehr ähnlich. Bei den Längsmakroätzscheiben 1 und 3 konnten ähnlich gute Ergebnisse wie bei der Längs-MAE 2 erzielt werden

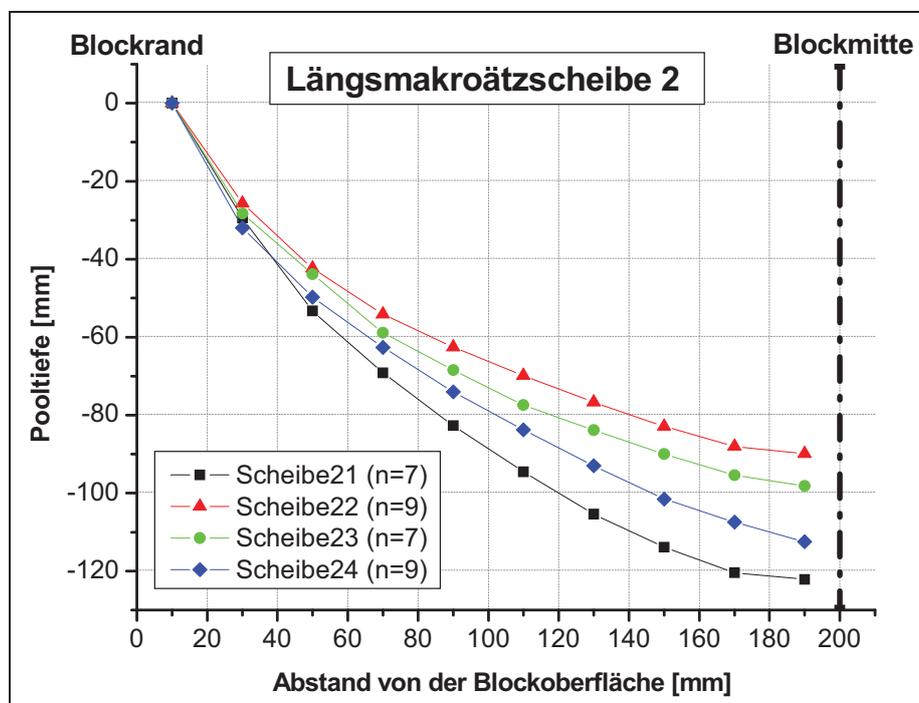


Abbildung 4-6: Vergleich der Linienkonstruktionen der Teilscheiben der Längsmakroätzscheibe 2

4.2.2.2 Vergleich der Poollinienkonstruktionen an den Längsmakroätzscheiben 1, 2 und 3

In **Abbildung 4-7** sind alle konstruierten Einzellinien einer Längsmakroätzscheibe auf eine Summenkurve mit Standardabweichung zusammengefasst und mit den anderen Längs-MAE verglichen. Die Abbildung zeigt, dass die Linienverläufe der Längs-MAE 1 und 3 nahezu ident sind und auch die Linie der Längs-MAE nur gering abweicht.

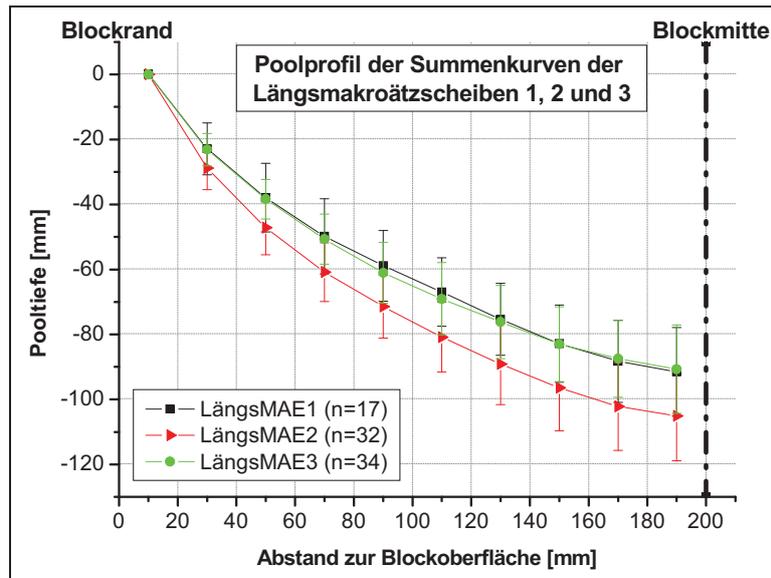


Abbildung 4-7: Vergleich der Summenkurven der Längsmakroätzscheiben 1, 2 und 3

4.2.3 Poolprofildarstellung anhand einer Poolmarkierung mit einem Fremdstoff

Für die Poolmarkierung wurde Wolframgranulat und Pyrit herangezogen. Durch die Umrechnung des Elektrodenquerschnittes auf den Blockquerschnitt konnte die Höhe, in der das Wolframgranulat während des Umschmelzens in das Pool fiel, errechnet werden und mit den Längs-MAE, an denen die Wolframmarkierung ersichtlich war, verglichen werden. Aus der Differenz ergab sich die absolute Pooltiefe zu den gegebenen Umschmelzeitpunkten. Die auf Basis der Wolframmarkierungen ausgewerteten Poolprofile zeigt **Abbildung 4-8**.

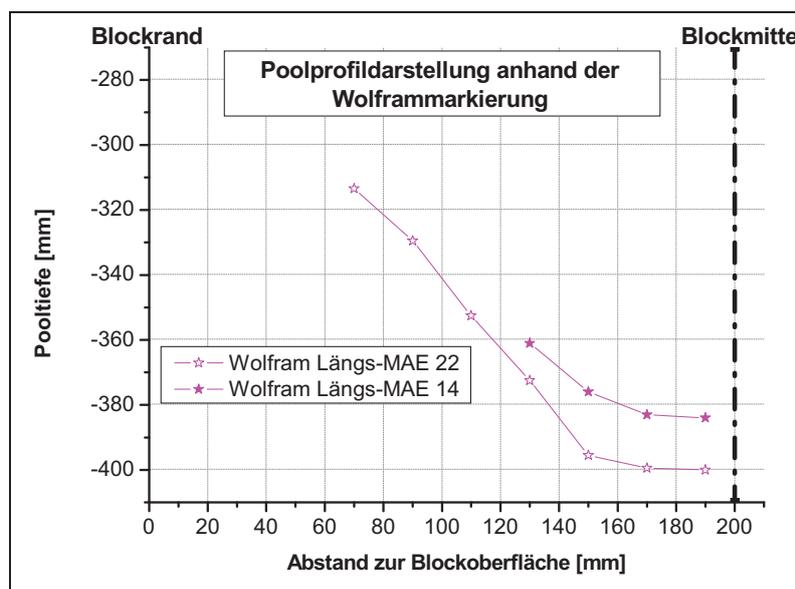


Abbildung 4-8: Poolprofildarstellung anhand der Wolframpoolmarkierung

4.2.4 Gesamtbetrachtung der erstellten Poollinien über den gesamten Block

Alle konstruierten Summenkurven je Teilscheibe und die Poollinien, die auf Basis der Wolframmarkierung erstellt wurden, sind in der **Abbildung 4-9** über den gesamten Block dargestellt.

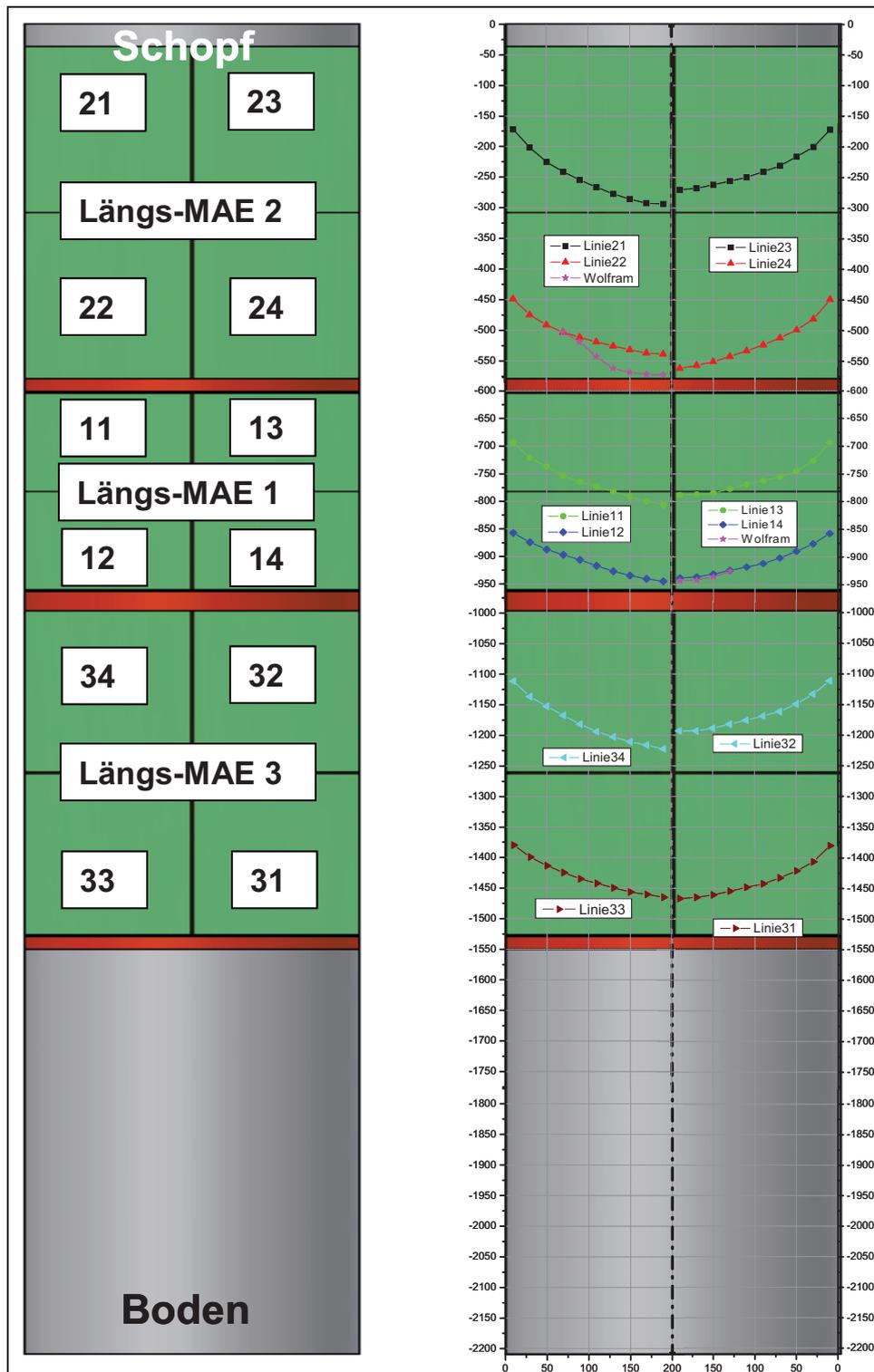


Abbildung 4-9: Gesamtbetrachtung der konstruierten Poollinien

4.3 Verhalten der Elemente im Block und über den gesamten Herstellungsprozess

Elemente, welche die Qualität von Maragingstählen entscheidend beeinflussen wurden über Blockhöhe und Querschnitt sowie über den gesamten Prozess analysiert.

4.3.1 Verteilung der Elemente über die Blockhöhe und Querschnitt

Bei der Betrachtung der Massenverteilung der Elemente (Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Aluminium und Titan) über die Blockhöhe und den Blockquerschnitt wurden aus drei verschiedenen Höhen jeweils eine Rand- und eine Zentrumsprobe für die chemische Analyse herangezogen. **Abbildung 4-10** zeigt die Verteilung der Elemente Kohlenstoff und Stickstoff. Das linke Teilbild stellt den umgeschmolzenen erstarrten Versuchsblock dar, welchem der Nummerierung entsprechend drei Quermakroätzscheiben (Quer-MAE) entnommen wurden. Jeder Quer-MAE wurde, wie im linken unteren Teilbild gezeigt, die Rand- und Zentrumsproben entnommen.

Beim Probenvergleich zeigen sich keine Tendenzen hinsichtlich einer einheitlichen Zu- oder Abnahme der Gehalte der Elemente Kohlenstoff und Stickstoff. Die Schwankungsbreite ist bei beiden Elementen sehr gering. Wird die mögliche Abweichung welche durch die Analysenmethode selbst entsteht beachtet, so kann von einem sehr homogenen Umschmelzblock mit nur geringen lokalen Konzentrationsunterschieden über Höhe und Querschnitt ausgegangen werden. Die Kohlenstoffgehalte vom Schopf bis zum Boden bzw. vom Rand bis ins Zentrum liegen innerhalb 10-30ppm, die des Stickstoffes innerhalb von 15-17ppm.

Die Elemente Aluminium und Titan zeigen ein sehr ähnliches Verhalten wie Kohlenstoff und Stickstoff. Der Aluminiumgehalt schwankt nur um 0,001% und auch Titan weist nur geringe Konzentrationsunterschiede über Blockhöhe und Querschnitt auf.

Die grundsätzlich schon sehr niedrigen Sauerstoffgehalte im umgeschmolzenen Block weisen zusätzlich noch eine sehr kleine Schwankungsbreite auf (7-9ppm).

Der Schwefelgehalt der Proben aus der Quer-MAE 2 liegt für Rand- und Zentrumsprobe bei 5ppm und steigt bei den Proben aus den Quermakroätzscheiben 3 und 1 eklatant bis zu 120ppm Schwefel bei der Randprobe von Quer-MAE 3 an. Zusätzlich ist ein großer Konzentrationsunterschied zwischen den Rand- und den Zentrumsproben der Scheiben 3 und 1 ersichtlich. Auffällig ist auch, dass es jeweils bei beiden Proben wieder zu einer Schwefelgehaltsabnahme zwischen Quer-MAE 3 und 1 kommt.

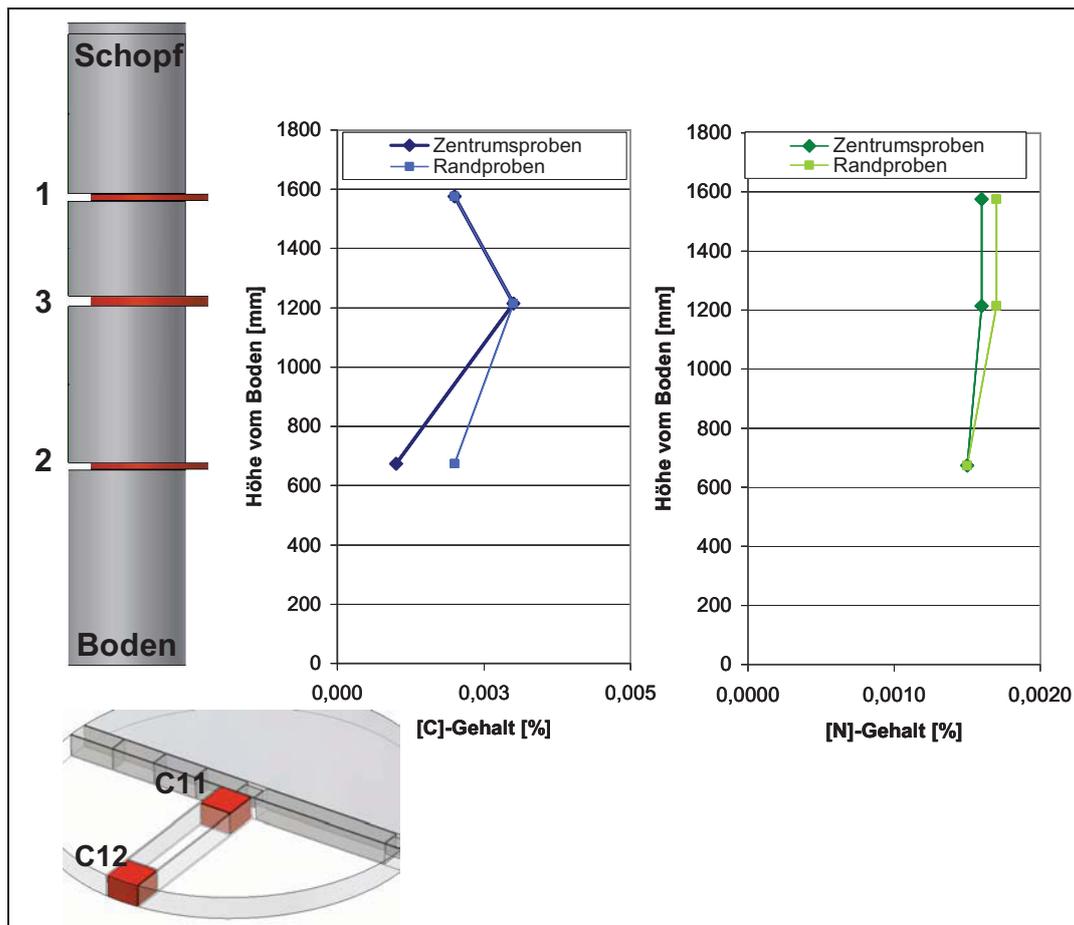


Abbildung 4-10: Verteilung der Elemente Kohlenstoff und Stickstoff über Blockhöhe und Querschnitt

4.3.2 Verteilung der Elemente über den gesamten Erzeugungsprozess

Die Daten für die Betrachtung der Elemente über den Erzeugungsprozess bis hin zum erstarrten umgeschmolzenen Block erfolgte mit den chemischen Analysen einer dieser Arbeit vorhergehenden Bakkalaureatsarbeit [10] und den Daten die im Zuge dieser Arbeit ermittelt wurden. Während der Erschmelzung der Muttercharge im VIDP wurden 6 Proben zu bestimmten metallurgisch interessanten Zeitpunkten entnommen. Weitere 4 Proben wurden beim Abguss der Schmelze sichergestellt. Der Mittelwert dieser 4 Proben ist für die Betrachtung ausreichend. Aus der erstarrten Umschmelzelektrode wurden 3 Quer-MAE mit jeweils einer Rand- und einer Zentrumsprobe herangezogen. Wie die **Abbildung 4-11** zeigt sind aus der Elektrode jene 3 Quer-MAE für den Vergleich mit dem umgeschmolzenen Block verwendet worden, welche durch die Umrechnung der verschiedenen Durchmesser von Elektrode und Block ungefähr der gleichen Zone entsprechen. Zu beachten ist, dass der Schopf der Elektrode zuerst umgeschmolzen wird. Die für den Umschmelzprozess verwendete Elektrode stammt von derselben Muttercharge ist aber nicht ident mit der in der Abbildung dargestellten.

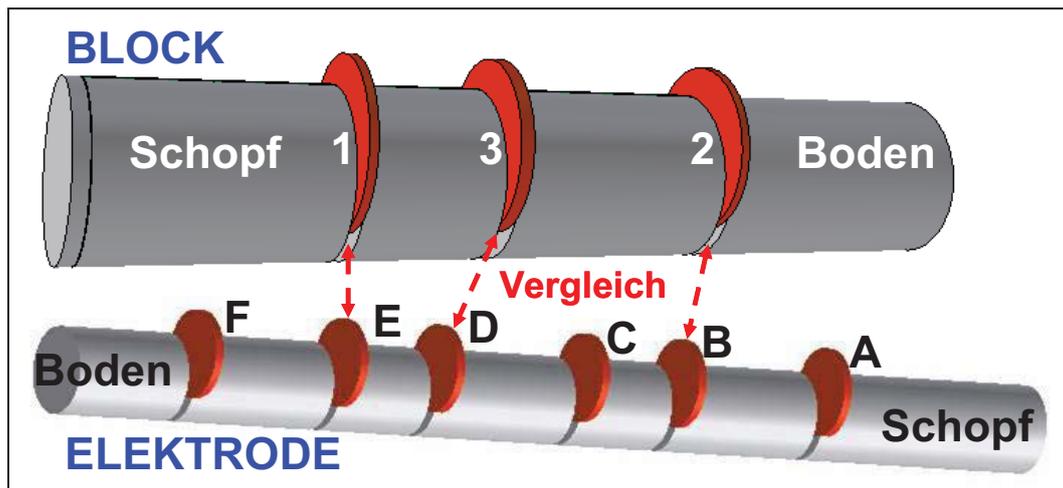


Abbildung 4-11: Vergleich der Quermakroätzscheiben von Elektrode und umgeschmolzenen Block

Abbildung 4-12 zeigt den Konzentrationsverlauf der Elemente Kohlenstoff und Stickstoff über den gesamten Schmelzvorgang im VIDP, den Abguss der Schmelze zur Umschmelzelektrode, die Verteilung in der Elektrode selbst, bis hin zum VLBO-Block. Bei der Elektrode bzw. beim Block wird zusätzlich zwischen Rand- und Zentrumsproben unterschieden. Bei Beachtung der Analyseschwankungen, sowie geringe Konzentrationsunterschiede in Elektrode und Block so kann festgestellt werden, dass sich die Gehalte der Elemente Kohlenstoff und Stickstoff kontinuierlich bis zu sehr geringen Massenprozentgehalt im Block verringern. In dieser Abbildung werden die Gehalte der Proben B1 und B5 der Umschmelzelektrode mit den Analysen der Proben C21 und C22 aus dem VLBO –Block gegenübergestellt. Beim Element Stickstoff ist die Analyse der Rand- und Zentrumsproben fast gleich. Im Block ist hingegen ein Konzentrationsunterschied für Kohlenstoff von 0,001% zwischen den Proben C21 und C22 ermittelt worden.

Der Vergleich der Proben D1, D5 sowie E1, E5 aus der Elektrode, mit den Proben C31, C32 und C11, C12 des umgeschmolzenen Blocks ergab generell ein ähnliches Ergebnis wie das in **Abbildung 4-12**. Es kommt jeweils zu einer Verringerung der Gehalte der Elemente Kohlenstoff und Stickstoff bis zum erstarrten umgeschmolzenen Block.

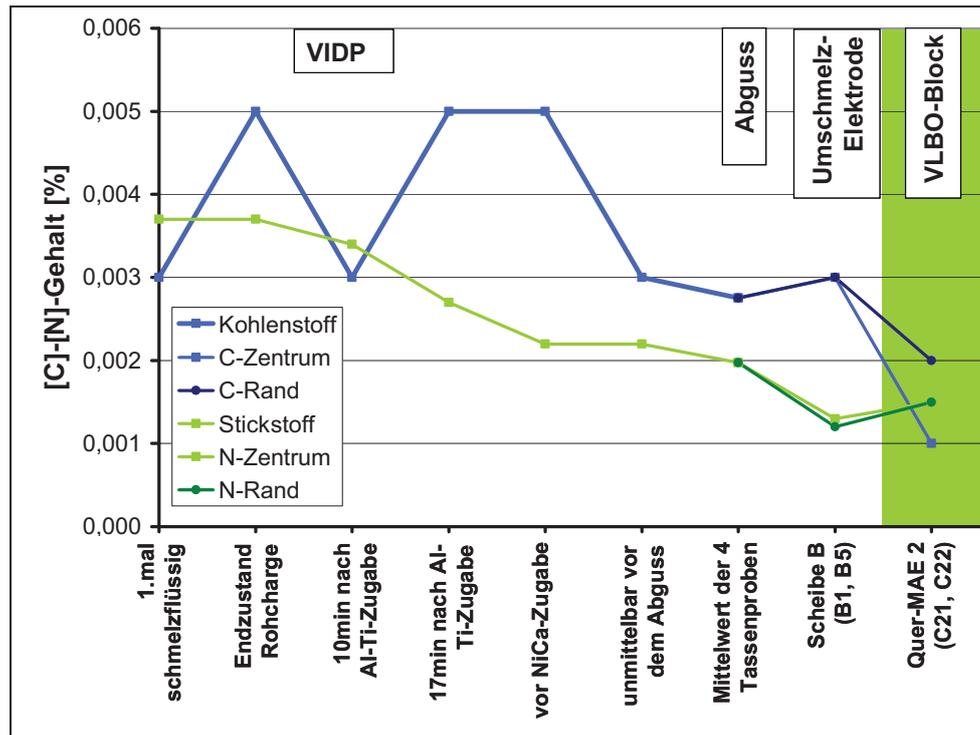


Abbildung 4-12: Chemische Analyse der Elemente Kohlenstoff und Stickstoff im Erzeugungsprozess

Bei der Auswertung von Sauerstoff und Schwefel zeigte sich, dass die Gehalte beider Elemente während des Schmelzprozesses im VIDP kontinuierlich verringert werden. Während der Schwefelgehalt während des Abgussvorganges weiter sinkt, steigt der Sauerstoffgehalt in der Schmelze wieder leicht an. In der Umschmelzelektrode sowie im Block wird kein weiterer Schwefelabbau erreicht. Auffällig ist, dass es jeweils zu einer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes zwischen Elektrode und Block kommt. Die Konzentrationsverläufe der Elemente Sauerstoff und Schwefel ist in **Abbildung 4-13** dargestellt. Zu erwähnen ist noch, dass bei den Quermakroätzscheiben 3 und 1 des umgeschmolzenen Blocks keine Schwefelanalyse durchgeführt wurde, da durch die Pyritzugabe für die Poolprofilbildung, die Schwefelgehalte dieser Quer-MAE nicht repräsentativ sind.

Die Kurven der Massengehalte von Aluminium und Titan zeigen einen sprunghaften Anstieg nach dem jeweiligen Legieren und Auflösen der Elemente im VIDP. Nach der Nickel-Kalzium-Zugabe ist noch eine Erhöhung beim Titan- und Aluminiumgehalt zu registrieren. Im fortlaufenden Prozess, in der Elektrode und auch im VLBO-Block sind nur noch geringe Schwankungen der Konzentrationen festzustellen (**Abbildung 4-14**).

Die Elemente Kobalt, Molybdän und Nickel haben bereits bei der ersten Probe, welche aus dem VIDP mittels Rohrprobe entnommen wurde, Massengehalte die der Zielanalyse entsprechen. Diese verändern sich über den weiteren Herstellungsweg kaum.

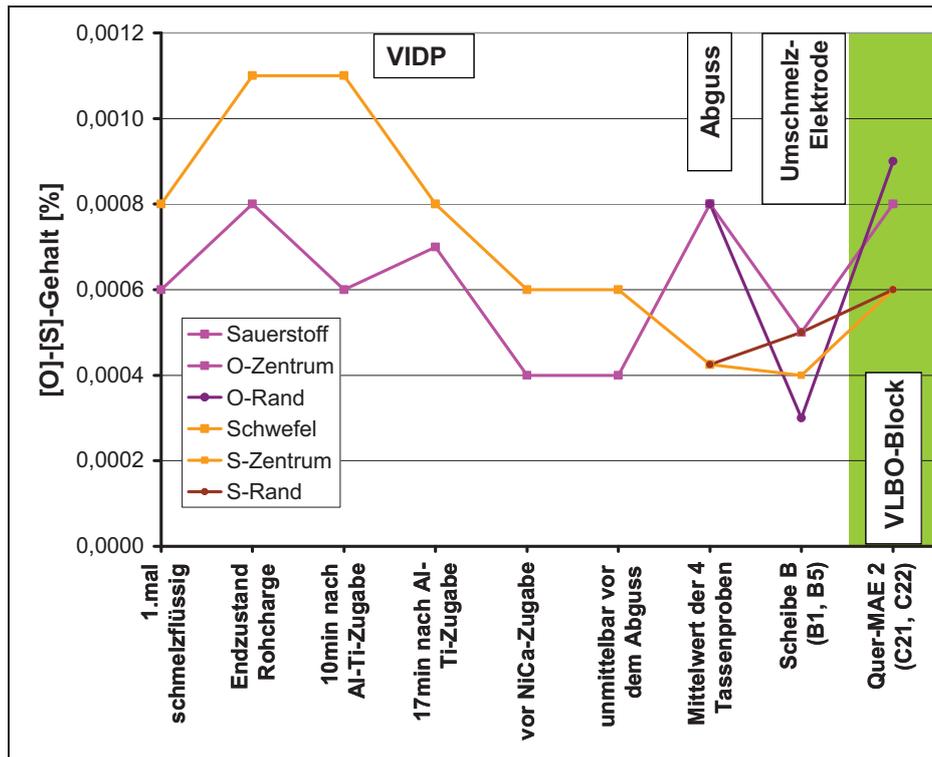


Abbildung 4-13: Chemische Analyse der Elemente Sauerstoff und Schwefel im Erzeugungsprozess

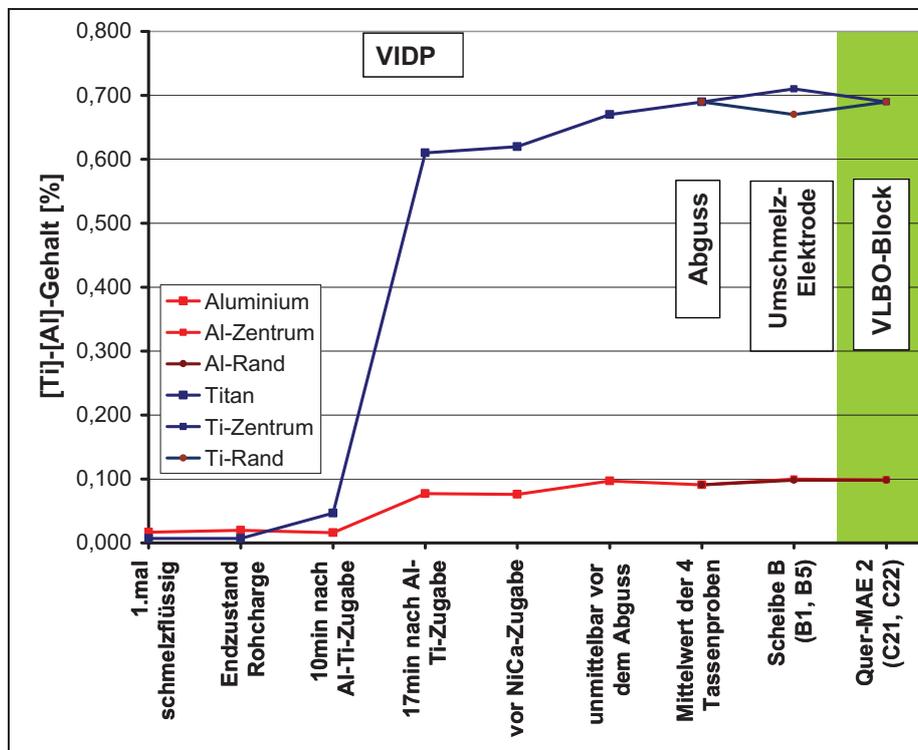


Abbildung 4-14: Chemische Analyse der Elemente Aluminium und Titan im Erzeugungsprozess

4.4 Reinheitsgrad und Beurteilung nichtmetallischer Einschlüsse

Durchgeführt wurde eine Reinheitsgradbestimmung nach ASTM E45 Methode D und eine Beurteilung nichtmetallischer Einschlüsse mit dem automatisierten REM-EDX-System (P-SEM). Mittels P-SEM ist ähnlich wie bei der Betrachtung des Verhaltens der Elemente auch eine Bestimmung der NME über den gesamten Erzeugungsprozess, bis zum umgeschmolzenen Block durchgeführt worden. Die Daten für die Auswertung stammten wiederum aus der dieser Arbeit vorhergehenden Bakkalaureatsarbeit [10] und den Daten die im Zuge dieser Diplomarbeit ermittelt wurden.

4.4.1 Reinheitsgradbestimmung nach ASTM E45

Die Reinheitsgraduntersuchung nach ASTM E45 Methode D konnte nur an zwei der sechs Proben durchgeführt werden. Die Proben 2ZA (Zentrumsprobe) und 2RA (Randprobe) aus der Quer-MAE 2 waren sehr rein und wiesen nur wenige dünne oxidische Einschlüsse in globularer Form mit einem Grad von 0,5 auf. Die Rand- und Zentrumsproben der Quermakroätzscheiben 3 und 1 konnten nicht nach Methode D ausgewertet werden.

4.4.2 Bewertung der Nichtmetallischen Einschlüsse im Block anhand des P-SEM

Allgemein:

Analysiert wurde jeweils eine Zentrums- und eine Randprobe der drei Quermakroätzscheiben, welche aus dem umgeschmolzenen Block stammten. Die Proben P21 und P22 sind in der Übersichtstabelle **Tabelle 4-1** zusammengefasst. In dieser Tabelle sind zusätzlich zu den wesentlichsten Ergebnissen noch die wichtigsten Geräteeinstellungen, Datum und Probenbezeichnungen angeführt. Jeder der detektierten Einschlüsse wird einer der 23 Einschlussklassen zugeteilt. Die Tabelle besteht aus zwei Teilbereichen. Die Spalten in der linken Tabelle enthalten die bildanalytische Daten wie Anzahl, durchschnittlicher Durchmesser, Geometriefaktor (größter zu kleinster Durchmesser) und Flächenanteil pro Quadratmillimeter für alle Einschlussklassen. Daneben sind im rechten Bereich die Durchschnittsanalysen (EDX) aller Partikel dieser Klassen angegeben.

Tabelle 4-1: Übersichtstabelle der Blockproben P21 und P22

Summary											Analysis Info									
Raw Data File: P21.xls Sample Name: P21											Client Name Schützenhöfer/Graf Client Number 2006-1398 Operator Winkler Analysis Date ##### Runtime 4,1 h Acc. Voltage 15 keV Magnification 600 x									
Scanned Area Total			Total # Particles			Avg Part. Sizes														
Area / mm² 102,7			3399			Area / µm² 9,5														
Content / µm²/mm² 314,0			462			Dcircle / µm 3,5														
			2937																	
	Results of Image Analysis						Results of EDX-Analysis (without C, N and O)													CaO/Al2O3 m-%/ m-%
	Num ptcls	Num %	Area %	Dcirc µm	D-ratio µm/µm	Content µm²/mm²	Al m-%	Ca m-%	Mg m-%	Si m-%	S m-%	Mn m-%	Ti m-%	Co m-%	K m-%	Cr m-%	Mo m-%	Ni m-%		
Excl	462																			
A	8	0,3	0,3	3,8	1,6	0,9	85	0	0	1	0	1	2	5	1	0	4	0		
CA	1	0,0	0,0	1,9	1,4	0,0	55	22	16	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0,29	
CA+CaS	5	0,2	0,1	2,8	1,8	0,3	37	37	3	0	19	0	3	1	1	0	0	0	0,32	
CA+(Ca,Mn)S	5	0,2	0,1	2,7	1,2	0,3	27	30	10	0	20	3	5	0	4	0	0	0	0,30	
MgO.Al2O3	2	0,1	0,0	2,7	1,2	0,1	68	0	19	0	1	2	6	1	0	0	2	1		
MnO.Al2O3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Mn-Silicate	5	0,2	0,3	4,6	1,5	0,8	0	0	0	70	0	17	3	2	1	1	5	0		
Al-Silicate	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
(Mn,Al)-Silicate	1	0,0	0,0	2,1	1,3	0,0	7	0	0	60	0	11	6	0	16	0	0	0		
CaO-CaS	1	0,0	0,0	1,6	1,5	0,0	0	51	0	4	6	0	6	0	0	5	27	0		
(Mn,Fe)S	2	0,1	0,0	1,4	2,2	0,0	0	0	0	0	36	24	0	11	18	12	0	0		
TiS	147	5,0	4,6	3,6	3,2	14,4	0	0	0	0	30	1	59	3	1	1	3	2		
(Mn,Fe,Ti)S	58	2,0	2,0	3,7	4,8	6,1	0	0	0	0	28	15	37	6	3	1	3	6		
CaS	5	0,2	0,1	3,5	1,9	0,5	1	42	0	1	53	1	1	1	0	0	0	0		
(Mn,Fe,Ca,Ti,Mg)S	125	4,3	3,0	3,1	1,9	9,4	0	9	12	0	40	2	28	2	1	0	3	2		
OS	169	5,8	5,2	3,6	2,7	16,4	5	7	1	20	18	8	19	4	3	3	8	4		
CN	1686	57,4	54,8	3,7	1,5	172,1	0	0	0	0	1	0	96	0	0	0	2	0		
CNS	422	14,4	17,1	4,1	3,3	53,6	0	0	0	1	10	4	69	3	1	1	7	3		
OCN	9	0,3	1,2	7,3	2,5	3,6	24	1	5	0	1	1	62	1	2	0	3	0		
OCNS	33	1,1	0,7	2,9	2,1	2,1	23	7	3	4	20	3	29	3	2	1	4	2		
Exogenous+K	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Exogenous	5	0,2	0,2	4,4	1,4	0,7	21	35	4	23	9	3	4	1	1	0	1	0		
Unid	248	8,4	10,4	4,1	3,6	32,6	2	2	0	9	0	8	29	6	2	3	35	3		
Σ	2937	100,0	100,0			314,0														

Summary											Analysis Info									
Raw Data File: P22.xls Sample Name: P22											Client Name Schützenhöfer/Graf Client Number 2006-1398 Operator Winkler Analysis Date ##### Runtime 4,6 h Acc. Voltage 15 keV Magnification 600 x									
Scanned Area Total			Total # Particles			Avg Part. Sizes														
Area / mm² 102,4			measured 4021			Area / µm² 7,8														
Content / µm²/mm² 305,0			excluded 593			Dcircle / µm 3,1														
			evaluated 3428																	
	Results of Image Analysis						Results of EDX-Analysis (without C, N and O)													CaO/Al2O3 m-%/ m-%
	Num ptcls	Num %	Area %	Dcirc µm	D-ratio µm/µm	Content µm²/mm²	Al m-%	Ca m-%	Mg m-%	Si m-%	S m-%	Mn m-%	Ti m-%	Co m-%	K m-%	Cr m-%	Mo m-%	Ni m-%		
Excl	593																			
A	10	0,3	8,5	18,4	1,8	25,8	83	0	1	0	1	1	2	1	1	0	9	0		
CA	1	0,0	0,0	1,6	1,5	0,0	86	3	0	0	0	3	0	7	0	0	0	0	0,03	
CA+CaS	2	0,1	0,0	2,1	1,3	0,1	37	30	3	4	9	0	6	0	3	2	6	0	0,49	
CA+(Ca,Mn)S	2	0,1	0,0	2,3	1,2	0,1	22	34	1	0	27	0	6	0	0	0	10	0	0,18	
MgO.Al2O3	1	0,0	0,1	4,6	1,2	0,2	67	2	23	0	0	0	7	0	1	0	0	0		
MnO.Al2O3	2	0,1	0,0	1,1	1,4	0,0	57	0	0	0	2	9	2	0	7	0	20	2		
Mn-Silicate	1	0,0	0,0	2,3	1,1	0,0	0	0	0	65	0	10	9	0	0	0	15	0		
Al-Silicate	1	0,0	0,0	4,1	1,2	0,1	40	7	2	37	0	0	2	0	5	0	3	3		
(Mn,Al)-Silicate	1	0,0	0,0	1,5	1,5	0,0	7	0	0	66	0	9	8	0	9	0	0	0		
CaO-CaS	4	0,1	0,1	2,7	1,5	0,2	2	77	1	1	0	0	6	1	1	1	10	0		
(Mn,Fe)S	2	0,1	0,0	1,0	1,5	0,0	0	0	0	0	22	0	0	48	6	0	22	2		
TiS	113	3,3	2,0	2,7	3,4	6,2	0	0	0	0	26	1	56	4	1	2	8	2		
(Mn,Fe,Ti)S	26	0,8	0,5	2,7	2,5	1,4	0	0	0	0	28	20	28	11	2	3	6	3		
CaS	7	0,2	0,1	2,2	1,5	0,3	1	37	0	0	38	1	2	2	1	0	16	1		
(Mn,Fe,Ca,Ti,Mg)S	115	3,4	1,1	2,0	1,8	3,4	0	10	9	0	35	2	29	1	1	1	10	1		
OS	94	2,7	2,1	3,0	2,4	6,4	10	6	0	16	17	7	17	5	3	3	10	5		
CN	2119	61,8	61,8	3,4	1,7	188,6	0	0	0	0	1	0	96	0	0	0	2	0		
CNS	424	12,4	9,6	3,0	2,7	29,2	0	0	0	0	8	2	77	2	1	1	7	1		
OCN	30	0,9	1,2	4,0	2,3	3,6	25	3	7	0	1	0	56	1	1	0	5	1		
OCNS	27	0,8	0,6	3,0	2,6	1,9	27	6	2	4	17	4	28	2	2	1	8	0		
Exogenous+K	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Exogenous	8	0,2	0,2	3,3	2,3	0,7	11	22	16	11	12	4	18	4	0	1	0	0		
Unid	438	12,8	12,0	3,3	3,0	36,7	2	1	0	9	0	5	24	6	3	4	43	3		
Σ	3428	100,0	100,0			305,0														

Auswertung:

Die **Abbildungen 4-15** und **4-16** zeigen die qualitative sowie quantitative Auswertung der sechs Blockproben. Aufgetragen sind jeweils die 23 Einschlussklassen auf der Abszisse sowie der Flächenanteil in $\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$ und der mittlere Durchmesser der Einschlüsse in μm auf der Ordinate. **Abbildung 4-15** zeigt das Ergebnis der Auswertung von der Zentrumsprobe der Quermakroätzscheibe 2. Den größten Flächenanteil haben hier die Karbonitride, welche bei Betrachtung der EDX-Analyse als Titankarbonitride ausgewiesen werden können, mit $172\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$. Alle weiteren Einschlussklassen liegen unter $55\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$ und auch die mittleren Einschlussdurchmesser sind mit 4 bis maximal $7\mu\text{m}$ sehr klein. Die Probe P22 ist die Randprobe der Quer-MAE 2 und hat ebenfalls Titankarbonitride als flächenmäßig größte Einschlussklasse mit $189\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$ vorzuweisen (**Abbildung 4-16**). Auffällig sind bei dieser Probe die Tonerdeinschlüsse welche mit einem mittleren Durchmesser von $18\mu\text{m}$ sehr groß sind und dadurch einen ungewöhnlich hohen Flächenanteil aufweisen.

Abbildungen 4-17 und **4-18** zeigen die Auswertung der Zentrumsprobe (P11) sowie die Randprobe (P12) von der Quermakroätzscheibe 1. Der Einfluss durch den Pyrit, welcher für die Poolprofilbestimmung zugegeben wurde, ist so groß, dass der Flächenanteil der Titansulfide eklatant ansteigt und ein qualitativer sowie quantitativer Vergleich mit den Proben P21 und P22 (ohne Pyriteinfluss) nicht möglich ist. Zu beachten ist bei diesen Proben, dass die Zentrumsprobe nur einen halb so großen Flächenanteil an TiS aufweist wie die Randprobe. Alle weiteren Einschlussklassen sind nicht auffällig.

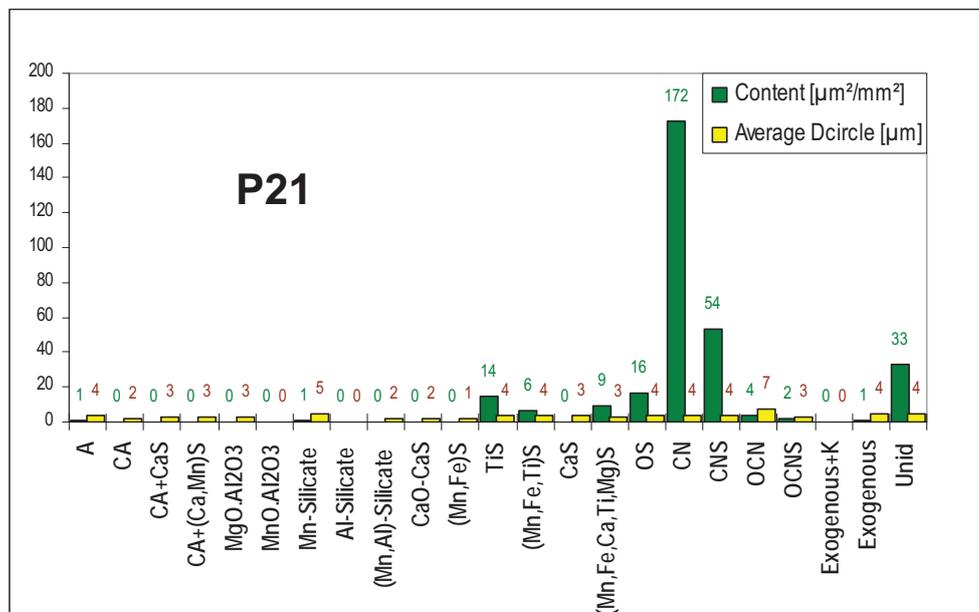


Abbildung 4-15: Flächenanteil sowie durchschnittliche Größe der Einschlüsse der Zentrumsprobe von Quer-MAE 2

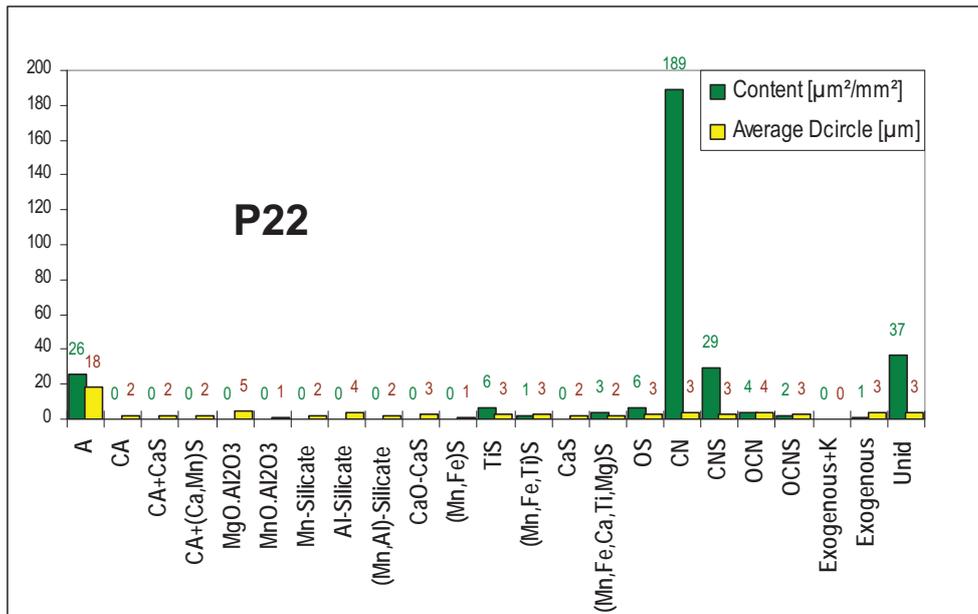


Abbildung 4-16: Flächenanteil sowie durchschnittliche Größe der Einschlüsse der Randprobe von Quer-MAE 2

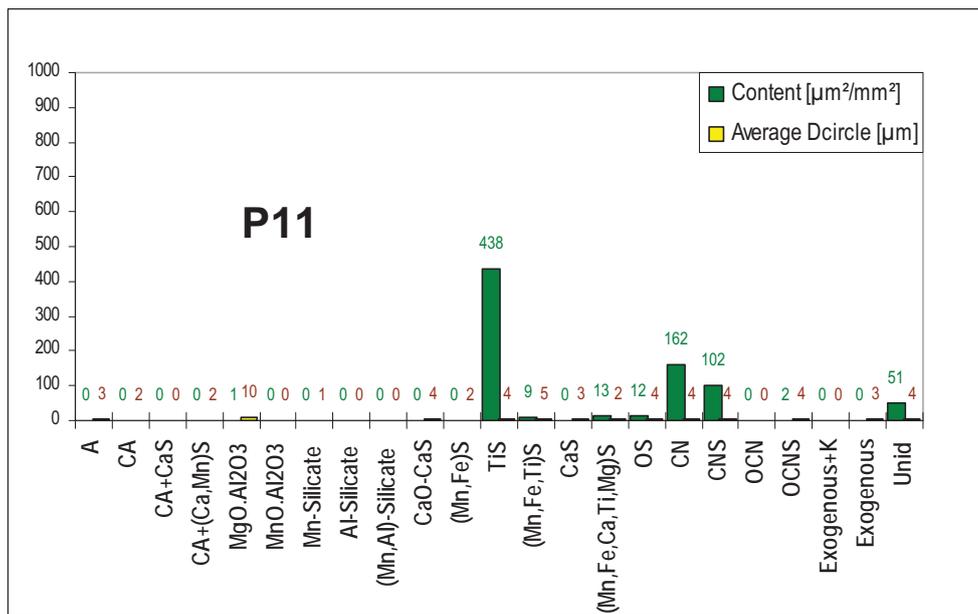


Abbildung 4-17: Flächenanteil sowie durchschnittliche Größe der Einschlüsse der Zentrumsprobe von Quer-MAE 1

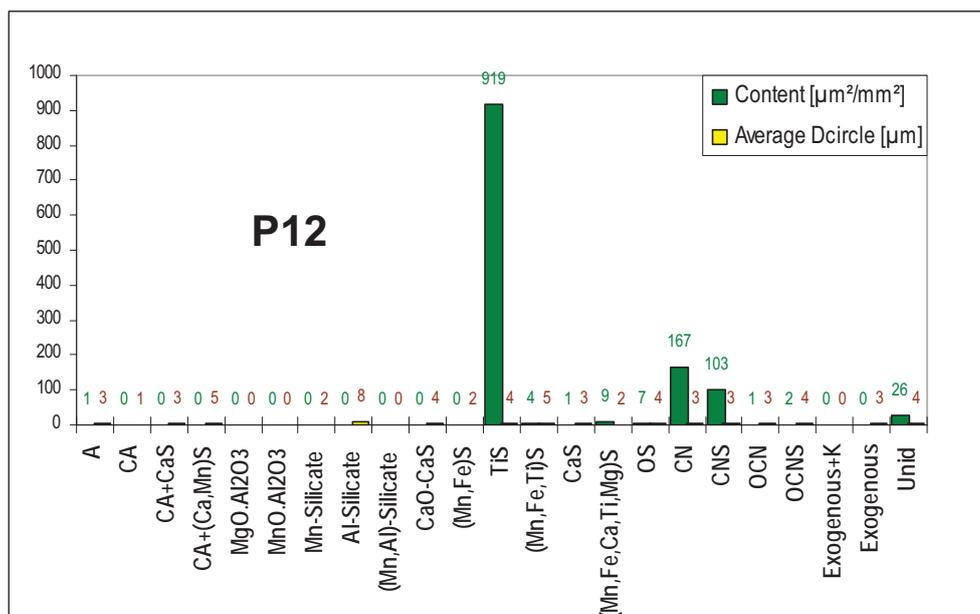


Abbildung 4-18: Flächenanteil sowie durchschnittliche Größe der Einschlüsse der Randprobe von Quer-MAE 1

4.4.3 Betrachtung der Nichtmetallischen Einschlüsse über den gesamten Erzeugungsprozess anhand der P-SEM Ergebnisse

Für die Reproduzierung des Reinheitsgrades der Versuchscharge wurde dasselbe Erprobungskonzept wie für die chemischen Analysen herangezogen. Als repräsentatives Probenmaterial wurde die Rand- und Zentrumsprobe der Quer-MAE 2 herangezogen, da deren P-SEM Ergebnis nicht durch die Pyritzugabe verfälscht wurde. Verglichen sind wiederum die Blockproben P21 und P22 mit den Elektrodenproben B10 und B7 worden.

Für die grafische Darstellung wurde ein gemittelter Wert der Ergebnisse der 4 Tassenproben aufgetragen. **Abbildung 4-19** zeigt die Summe aller Nichtmetallischen Einschlüsse der einzelnen Proben. Die ersten beiden Proben aus dem VIDP zeichnen sich durch ihre geringe Einschlussfläche aus. Erst nach dem Legieren von Aluminium und Titan steigt der Flächenanteil der NME stark an. Danach sinkt die Gesamteinschlussfläche wieder, bevor sie nach der Nickel-Kalzium Zugabe das Maximum erreicht. Ab dem Abguss im VIDP bleibt der Flächenanteil der NME nahezu konstant. Eine wesentliche Reduzierung der Einschlussfläche durch den Umschmelzvorgang im VLBO ist nicht erkennbar und es gibt auch nur geringfügige Unterschiede zwischen Rand- und Zentrumsproben bei Elektrode und Block.

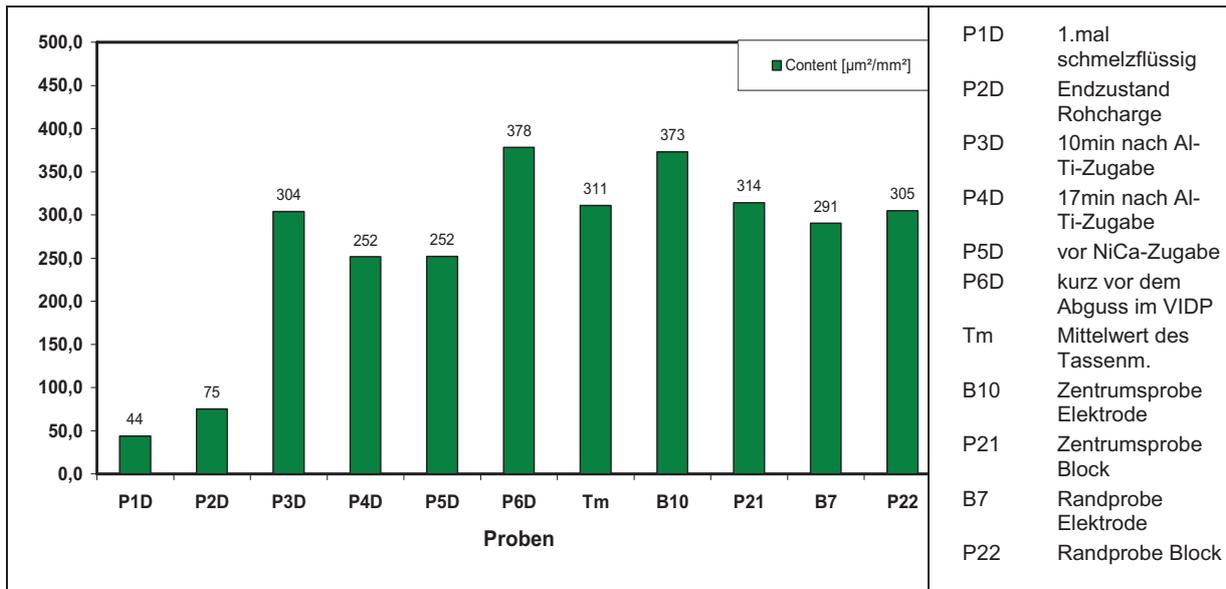


Abbildung 4-19: Gesamtfläche der NME der einzelnen Proben während des Herstellungsprozesses

Abbildung 4-20 zeigt die Entwicklung der Einschlussfläche der Titankarbonitride während der Erzeugung. Der geringe TiCN-Flächenanteil steigt nach den ersten zwei Proben sprunghaft an. Der Flächenanteil von rund $219\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$ sinkt zwar bei den folgenden Proben wieder ab, bleibt aber nach dem Abguss der Elektrode bis hin zum umgeschmolzenen Block mit durchschnittlich $185\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$ relativ konstant. Interessant ist, dass sich bei gleichbleibender Einschlussfläche die Anzahl der TiCN zwischen den Proben aus der Flüssigphase und den Proben aus Elektrode und Block halbiert. Der mittlere Durchmesser verdoppelt sich bei den Elektroden- und Blockproben.

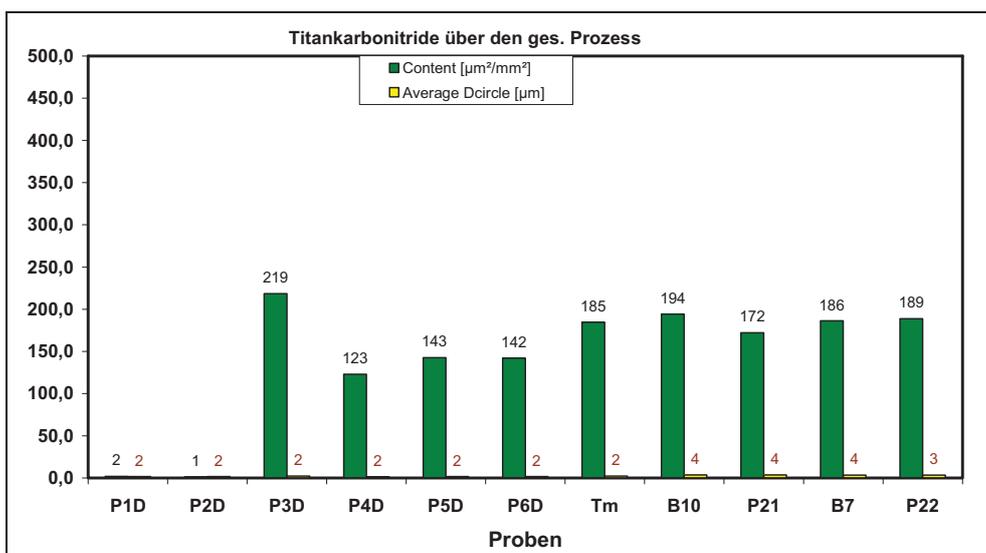


Abbildung 4-20: Gesamtfläche der Titankarbonitride der einzelnen Proben während des Herstellungsprozesses

Die Betrachtung der Oxisulfide in **Abbildung 4-21** zeigt, dass der Flächenanteil bei allen Proben außer bei P6D in einem Bereich von 6 - 34 $\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$ liegt. Die Einschlussfläche von 145 $\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$ und der überdurchschnittlich große mittlere Durchmesser von 7 μm kurz vor dem Abguss im VIDP, liegt bereits bei der gemittelten Probe aus dem Tassenmaterial der Flächenanteil wieder bei 26 $\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$. Die Durchmesser der OS nach dem Abgussvorgang bleiben aber größer, wie die bei den Proben, die vor der Nickel-Kalzium Zugabe im Vakuuminduktionsofen analysiert wurden. Beim Vergleich der Elektrodenproben B10, B7 mit den Blockproben P21, P22 ist jeweils eine Abnahme des Flächenanteils der OS ersichtlich, wobei sich der mittlere Durchmesser aber nur geringfügig ändert.

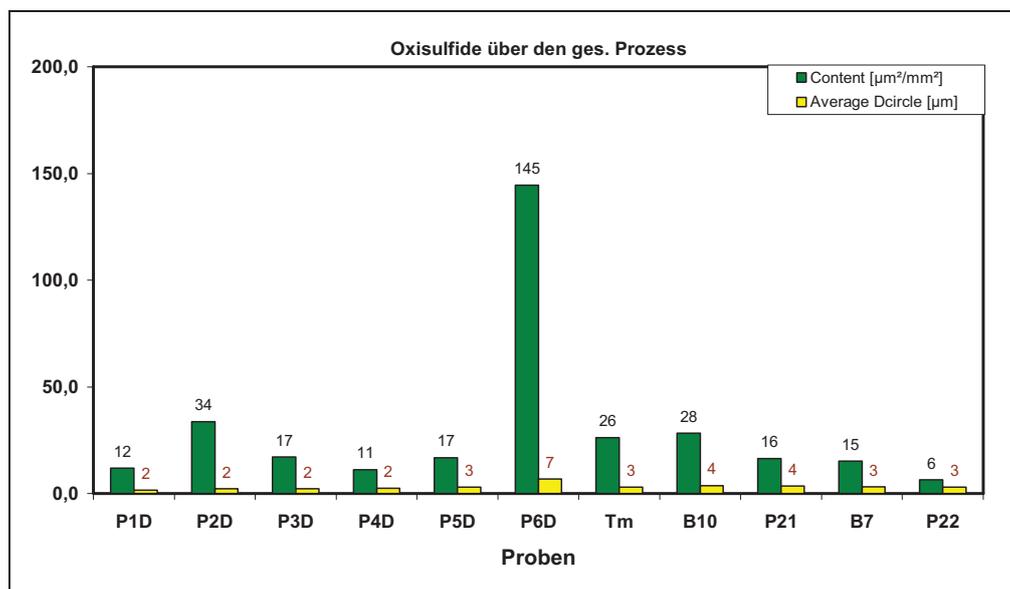


Abbildung 4-21: Gesamtfläche der Oxisulfide der einzelnen Proben während des Herstellungsprozesses

4.5 Messung der Sekundärdendritenarmabstände

Die Messung der Sekundärdendritenarmabstände erfolgte an den drei Quermakroätzscheiben 1, 2 und 3 jeweils vom Rand bis ins Zentrum in definierten Abständen. Die **Abbildung 4-22** zeigt die Auswertung der Quer-MAE 2. Die gemessenen λ_2 -Abstände 40, 50, 100, 150 und 200mm von der Blockoberfläche entfernt, zeigen, dass sich die Sekundärdendriten-armabstände von 120 μm in Randnähe bis hin ins Zentrum auf rund 147 μm nur geringfügig vergrößern. Die Messergebnisse bei den Quer-MAE 1 und 3 lieferten sehr ähnliche Ergebnisse wie die **Abbildung 4-23** zeigt.

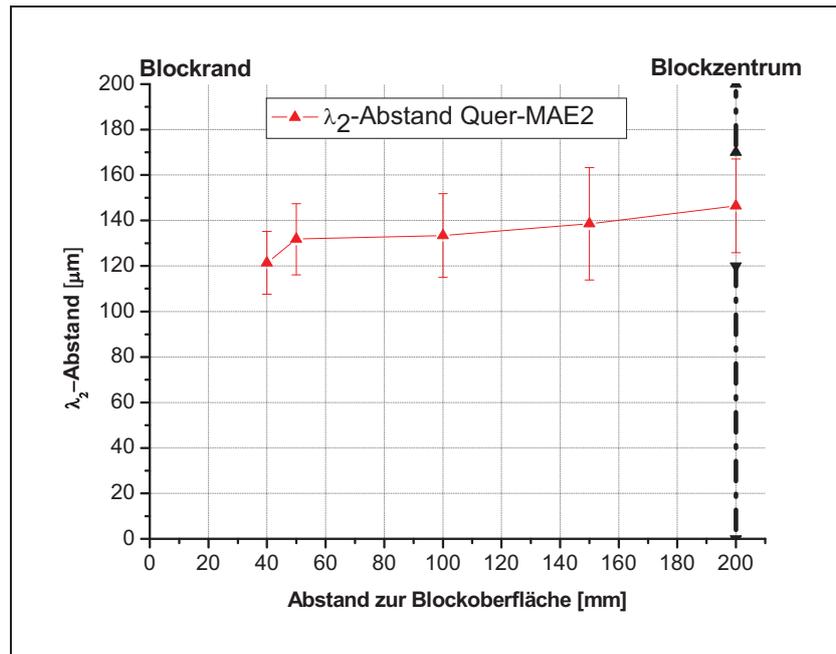


Abbildung 4-22: Sekundärdendritenarmabstände der Quermakroätzscheibe 2

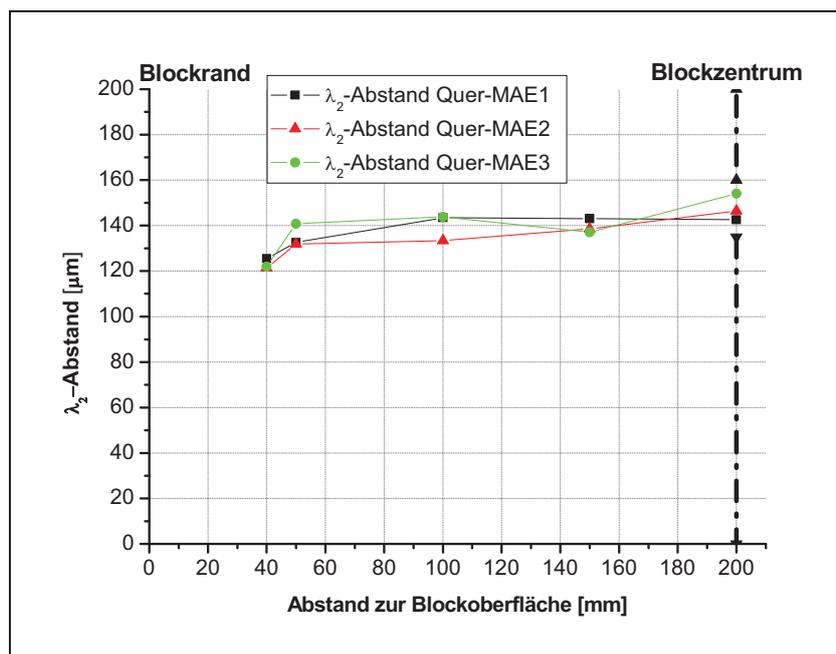


Abbildung 4-23: Vergleich der Sekundärdendritenarmabstände der Quermakroätzscheibe 1, 2 und 3

5 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus dem Auswerteteil kritisch hinterfragt, mit der Literatur verglichen und Ursachen für Art und Weise der erzielten Resultate erläutert.

5.1 Erkenntnisse aus der Temperaturmessung

Die vier Thermoelemente (TE), welche in der Kupferkokille positioniert waren, lieferten die entsprechend ihrer Lage zu erwarteten Ergebnisse. Wie **Abbildung 4-1** zeigt, weist das TE 1, welches sich am nächsten an der Kokilleninnenwand befand, die höchsten Temperaturen hingegen TE 2 welches sich nahe an der Kokillenaußenwand lag, die niedrigsten Werte auf. Durchschnittlich wurde eine Temperaturdifferenz von 10°C gemessen. Auch die positionsgleichen Thermoelemente 2 und 4, welche in verschiedenen Kokillenhöhen angebracht waren, zeigen analoge Temperaturprofile, wenngleich es auch geringe Unterschiede gibt. Der in **Abbildung 4-1** ersichtliche und in **Kapitel 4.1** beschriebene Temperaturabfall nach zwölf Minuten, sowie der Temperaturanstieg am Prozessende, ist auf die Kühlwasserbeaufschlagung bzw. auf das Ende der Kokillenkühlung rückzuführen. Die geringen Temperaturunterschiede der TE sind Hinweis auf eine gleichmäßige Wärmeabfuhr infolge der hohen Wärmeleitfähigkeit von der Kupferkokille. Die Überlagerung der Zeit-Temperaturkurven von den TE 1 und 3 im Bereich des Temperaturmaximums sind messtechnisch nicht erklärbar. Deshalb wird von einer Messungenauigkeit ausgegangen. Diese kann durch die Überlagerung der Messfehler der TE oder aufgrund thermischer Spannungen, auftretende Kontaktverluste erklärt werden.

5.2 Ergebnisse der Poolprofildarstellung

Durch die Auswertung des Primärgefüges der Quermakroätzscheiben 1, 2 und 3 konnte gezeigt werden, dass das Poolprofil im betrachteten Bereich sehr gleichmäßig ist, was aufgrund der gleich bleibenden Umschmelzbedingungen (stabiler Bereich) nicht anders zu erwarten war. Die hohe Gleichmäßigkeit der ermittelten Poollinien an den vier Teilscheiben einer Quer-MAE begründet die Empfehlung diese Art der Poolprofilbestimmung anzuwenden. Wie bereits im **Kapitel 2.3** erwähnt, erwies sich jedoch eine Betrachtung der Pooltiefe als Absolutwert mit Hilfe dieser Methode als nicht repräsentativ. Die Ergebnisse sind vielmehr relativ zu den anderen methodengleich bestimmten Ergebnissen zu betrachten.

Wolfram als Fremdstoffzusatz als Poolmarkierung an der Umschmelzelektrode war sehr

effektiv und ermöglichte eine absolute Pooltiefenbestimmung. Diese ergab im Blockzentrum einen Abstand zur Pooloberfläche von ungefähr 390mm. Die Auswertung der beiden Wolframpoolmarkierungen, welche an unterschiedlichen Positionen (unterschiedliche Höhen und um 90° versetzt) der Umschmelzelektrode durchgeführt wurden, lieferten eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Die Wolframmarkierung zeigt sich im Block bis maximal $\frac{2}{3}$ des Durchmessers. In Randnähe konnte kein Wolfram gefunden werden. Dies zeigt, dass das Absinken des Wolframgranulats aufgrund seiner hohen Dichte von den Strömungsbewegungen im VLBO während des Umschmelzens nicht beeinflusst wurde. Die ermittelte Pooltiefe und die parabolische Form des Pools ist daher als gegeben anzusehen.

5.3 Betrachtung der Verteilung der Eisenbegleiter über Blockhöhe, Querschnitt und gesamten Herstellungsprozess

Die geringen Konzentrationsunterschiede der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff, Aluminium, Titan, Kobalt, Molybdän und Nickel über Blockhöhe und Querschnitt sind ein Zeichen für die hohe Homogenität des Blocks ohne nennenswerte Zentrumsseigerungen.

Der Gehalt der Eisenbegleiter in den einzelnen Prozessschritten zeigt, dass nur noch die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff über die Gasphase abgebaut werden. Eine Absenkung des Schwefelgehaltes im VLBO wurde wie in der Literatur beschrieben nicht erreicht. Der höhere Sauerstoffgehalt in den VLBO-Proben aus dem umgeschmolzenen Block im Vergleich zu den Proben aus der Elektrode, ist wahrscheinlich auf die Elektrodenbehandlung vor dem Umschmelzprozess (Sandstrahlen, Liegezeit, Schweißstation) im VLBO rückzuführen. Ein Abdampfen der restlichen Elemente wurde nicht festgestellt. Gründe hierfür sind niedrige Dampfdrücke und moderate Gehalte an Spurenelementen, welche bereits im VIDP eingestellt wurden.

5.4 Erkenntnisse aus den Reinheitsgraduntersuchungen

Bei der Reinheitsgraduntersuchung am umgeschmolzenen Block konnten nur die Proben der Quermakroätzscheibe 2 nach ASTM E45 Methode D ausgewertet werden, da bei allen weiteren Proben durch die Pyritzugabe für die Poolprofilbestimmung die Auswertemethode D nicht durchführbar war. Die Proben der Quer-MAE 2 zeigten einen sehr hohen Reinheitsgrad. Es wurden lediglich Einschlüsse des Typs D (globulare Oxid-Typ) dünn mit einem Grad von 0,5 ermittelt.

Die Auswertung am Einschlussanalysator P-SEM erfolgte an insgesamt sechs Proben aus

den drei Quer-MAE 1, 2 und 3. Die Proben P21 und P22 (Zentrums- und Randprobe) repräsentieren die Qualität des umgeschmolzenen Blocks. Tonerdeeinschlüsse treten sehr selten auf und wenn, dann bevorzugt am Rand. Sie weisen aber einen sehr großen mittleren Durchmesser ($18\mu\text{m}$), wie die Probe P22 in **Abbildung 4-16** zeigt, auf. Zu erklären ist dies durch die in **Kapitel 2.2.4** beschriebene Flotation stabiler oxidischer Einschlüsse. Die Tonerdeeinschlüsse schmelzen bzw. lösen sich während des VLBO-Prozesses nicht mehr auf, verbleiben im Schmelzsumpf und werden durch die Strömungsbewegung im Vakuumlichtbogenofen an die Kokillenwand gespült, wo sie von der Erstarrungsfront des Blockes erfasst werden. Durch die Pyritzugabe zum Zweck der Poolmarkierung ist der Anteil der Titansulfide bei den Auswertungen der Proben P11, P12, P31 und P32 extrem hoch angestiegen. Durch die Pyritzugabe steigt das Schwefelangebot, was eine verstärkte TiS-Bildung zur Folge hat und gleichzeitig sinkt die Anzahl der Titanitride. Das bekräftigt die Annahme das TiS stabiler sind als TiN. Weiters konnte festgestellt werden, dass es bei der Flächenverteilung der TiS einen deutlichen Unterschied zwischen Rand- und Zentrumsproben gibt. Dies bestätigt ebenfalls die Strömungsverhältnisse im VLBO, die NME an der Pooloberfläche zur Kokillenwand transportieren.

Beim Vergleich der P-SEM Analysen der Elektrodenproben mit den Blockproben ist festzustellen, dass es zu keiner wesentlichen Verringerung des Flächenanteils der NME durch den Umschmelzprozess im VLBO kommt. Verbessert wird der Reinheitsgrad nur dadurch, dass sich wenig stabile NME vollständig oder nur teilweise auflösen und sich andererseits Nichtmetallische Einschlüsse mit kleinerem mittleren Durchmesser wieder ausscheiden.

Die einzelnen P-SEM Ergebnisse der Proben aus dem VIDP, dem Abgussvorgang, der Umschmelzelektrode und dem Block ermöglichten eine Reinheitsgradbeurteilung über den gesamten Herstellungsprozess, bis hin zum fertigen Block. Wie **Abbildung 4-19** zeigt, ist der Reinheitsgrad der ersten beiden Proben im VIDP sehr gut. Dies ist mit der hohen Reinheit des Einschmelzmaterials zu begründen. Nach der Zugabe von Titan und Aluminium steigt der Flächenanteil der NME sprunghaft an und erhöht sich nach der Nickel-Kalziumzugabe erneut. Ab der Probe P3D (Probe aus dem VIDP nach Al-Ti Zugabe) bis zu den Blockproben P21 und P22 bleiben die Titankarbonitride die flächenmäßig mit Abstand größte Einschlussklasse. Bei den Proben aus der Flüssigphase wurden mengenmäßig sehr viele TiCN mit kleinem mittleren Durchmesser detektiert. Die Prüfflächen der Elektroden- und Blockproben wiesen deutlich weniger, aber viel größer TiCN auf. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Titankarbonitride bei der Erstarrung in der Umschmelzelektrode agglomerieren. Der Vergleich der TiCN-Auswertung aus den Elektrodenproben mit den Ergebnissen aus den Blockproben zeigt, dass sich die Titankarbonitride in Menge und Größe kaum verändern. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich die stabilen TiCN während des

Umschmelzprozesses nicht mehr auflösen. Der in der Probe P6D (nach der Nickel-Kalzium Zugabe unmittelbar vor dem Abguss) sehr hohe Flächenanteil an Oxisulfiden und deren relativ großen mittleren Durchmesser von $7\mu\text{m}$ konnten in den folgenden Proben weder die Größe noch Fläche in ähnlicher Art analysiert werden. Ausschlaggebend dafür ist die metallurgische Arbeit im Gießrinnen-Verteiler System bzw. der Abguss des Vorblocks, wodurch große NME frühzeitig abgeschieden werden.

5.5 Ergebnisse der Untersuchung des Erstarrungsverhaltens des VLBO-Blocks

Die durch die wassergekühlte Kokille bedingte globulitische Erstarrung in Randnähe ist stark ausgeprägt. Ab einem Abstand von 40mm zur Blockoberfläche ist eine eindeutig gerichtete dendritische Erstarrung erkennbar. Die Ermittlung der Sekundärdendritenarmabstände zeigte, dass ab dieser Position bis hin zum Blockzentrum die Erstarrung gleichmäßig erfolgt. Die geringe Abweichung der λ_2 -Abstände bei der Auswertung der Quermakroätzscheiben ist wiederum ein Hinweis dafür, dass beim Umschmelzen stabile und gleichmäßige Bedingungen herrschten.

6 Zusammenfassung

Die Charakterisierung des umgeschmolzenen Versuchsblockes erfolgte durch die thermische Datenerfassung an der Kupferkokille während des Umschmelzvorganges, durch die Poolprofilbestimmung in verschiedenen Zonen des Blocks und durch die Ermittlung des Erstarrungsverhaltens eines Maragingstahles im VLBO. Die chemische Analyse und eine Reinheitsgradbestimmung mit zwei unterschiedlichen Methoden waren wesentliche Bestandteile der Auswertungen in dieser Arbeit. Speziell das Verhalten der Eisenbegleiter und die Bewertung der nichtmetallischen Einschlüsse über entlang der Prozessfolge lieferten einen besseren Einblick in die einzelnen Arbeitsschritte und deren Auswirkung auf die Qualität des umgeschmolzenen Blocks.

Die Aufzeichnung des Temperaturprofils während des Umschmelzprozesses wurden mit vier Thermoelemente, welche an unterschiedlichen Positionen in der Kokille angebracht waren. Das Poolprofil wurde anhand des Primärgefüges und zweier Poolmarkierungen mit Wolframgranulat + Pyrit an den Längsmakroätzscheiben konstruiert. Durch die Ermittlung der Sekundärdendritenarmabstände über den Blockquerschnitt wurde die Bestimmung des Erstarrungsverhaltens durchgeführt. Die chemische Analyse erfolgte im Labor der BEG, für die Reinheitsgradbestimmung wurde die Norm ASTM E45 und eine automatisierte REM-EDX-Analyse (P-SEM) bei der Firma voestalpine Stahl GmbH in Linz gewählt.

Die ermittelten Zeit- Temperaturkurven der vier Thermoelemente zeigten keine außergewöhnlichen Verläufe und bestätigten die hohe Wärmeabfuhr über die Kupferkokille in den Kühlwasserkreislauf.

Eine relative Poolprofilbestimmung erfolgte durch die Poollinienkonstruktion anhand des Primärgefüges. Beim Vergleich der einzelnen Längsmakroätzscheiben konnte festgestellt werden, dass die Erstarrung im stabilen Bereich des Blocks gleichmäßig und homogen ist. Die absolute Pooltiefe konnte mit Hilfe der Poolmarkierungen mittels Wolfram ausgewertet werden. Ein direkter Vergleich dieser zwei unterschiedlichen Methoden war nicht möglich.

Die Auswertung der chemisch analysierten Proben aus dem Block zeigten nur geringe Konzentrationsunterschiede über Blockhöhe und Querschnitt. Einzig das Element Schwefel weist durch die Pyritzugabe einen deutlichen Konzentrationsunterschied zwischen Rand- und Zentrumsprobe auf. Bei der Betrachtung der Eisenbegleiter über den Herstellungsprozess konnte festgestellt werden, dass die Massengehalte der Elemente Kohlenstoff und Stickstoff kontinuierlich bis hin zum umgeschmolzenen Block abgebaut werden. Aluminium und Titan verändern sich nach ihrer Zugabe im Vakuuminduktionsofen in den weiteren Erzeugungsprozessen kaum. Kobalt, Molybdän und Nickel sind bereits bei der

ersten Probe im VIDP (gesamter Einsatzschrott aufgeschmolzen) die Endanalysewerte eingestellt und verändern sich folgend nicht mehr.

Die Bewertung der Nichtmetallischen Einschlüsse nach ASTM E45 Methode D war nur an zwei der sechs Proben aus dem Block möglich. Beide Proben sind sehr rein, was auch durch die Ergebnisse der P-SEM Auswertung bestätigt wurde. Besonders die P-SEM Analyse über den gesamten Herstellungsweg lieferte wichtige Informationen über Art, Größe und Menge der NME während der einzelnen Erzeugungsschritte, sowie deren Veränderung im Fortlauf des Prozesses. Titankarbonitride sind ab dem Zulegieren von Aluminium und Titan im VIDP die flächenmäßig mit Abstand größte Einschlussklasse. Die Anzahl an TiCN reduzierte sich in der erstarrten Umschmelzelektrode um die Hälfte, gleichzeitig vergrößert sich der mittlere Durchmesser durch Agglomeration, dass in Summe die Einschlussfläche der TiCN nahezu gleich bleibt. Während des VLBO-Prozesses lösen sich die Titankarbonitride nicht mehr auf. Relativ große Oxisulfide welche nach der Zugabe von Nickel-Kalzium unmittelbar vor dem Abguss analysiert wurden, scheiden sich bereits im Gießrinnen-Verteiler System bzw. im abgegossen Vorblock wieder ab. Über den gesamten Herstellungsprozess konnten keine cluster- oder zeilenförmigen Einschlussgebilde detektiert werden. Die NME, welche in den einzelnen Proben ausgewertet wurden, sind bis auf wenige Ausnahmen (Tonerdeinschlüsse) mit einem mittleren Einschlussdurchmesser von 1-7µm sehr klein und über die Prüffläche homogen und gleichmäßig verteilt.

Die untersuchten und dokumentierten Daten, wie Temperaturverlauf in der Kokille während der stabilen Prozessphase, Poolprofilverlauf, lokale Erstarrungszeit bestimmt mit DTA-Messungen und Verteilung der NME sind eine wichtige Datenbasis für numerische Modellentwicklungen, welche beim Umschmelzen von Maragingstählen eine Unterstützung liefern sollen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] *INCO-Europe-Limited: 18 percent nickel maraging steels - Engineering properties.* INCO databooks, (1976), 3-29.
- [2] *Scheidl, H. und E. Krainer: Grundlagen und technologische Besonderheiten von Maraging-Stählen.* RADEX-RUNDSCHAU, 4 (1977), 310-327.
- [3] *Jha, A.-K., K. G. Reddy, K. M. John, et al.: Wasserstoffversprödung eines Spannbolzens aus Maraging-Stahl.* Prakt.Metallogr., 31 (1994), 411-421.
- [4] *Böhler: Edelstahl-Handbuch* (2005).
- [5] *Brandis, H., E. Haberling, H. Hellmonds, et al.: Entwicklung eines martensitahärtbaren Warmarbeitsstahles.* Thyssen Edelst. Techn. Ber., 2 (1981), 176-189.
- [6] *Becker, H.-J., D.-K. Fuchs, und E. Haberling: Martensitahärtbare Werkzeugstähle.* Thyssen Edelst. Techn. Ber., 2 (1989), 82-89.
- [7] *Hasenhündl, R.: Bewertung der metallurgischen Praxis im Böhler-Sonderstahlwerk mit neuen Probennahme- und Analysemethoden am Beispiel der Maraginggüten X2 NiCoMo18 9 5, X3 NiCoMoTi18 9 5 und X2 NiCoMo 18 8 5* Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, (2005).
- [8] *Loidl, A. und R. Breitler: Maraging-Stähle im Werkzeugbau und ihre Wärmebehandlung.* Fertigung Autorensonderdrucke, (1979), 9-13.
- [9] *Graf, A.: Charakterisierung der Primärstruktur einer im Vakuuminduktionsofen (VIM) erschmolzenen X2 NiCoMo18 9 5 (V720) - Elektrode.* Bakkalaureatsarbeit, Montanuniversität Leoben, (2006).
- [10] *Plöckinger, E. und O. Ettrich: Elektrostahl-Erzeugung.* 3. Auflage, Düsseldorf (1979), ISBN 3-514-00230-4.
- [11] *Choudhury, A.: State of the Art of Superalloy Production for Aerospace and Other Application Using VIM/VAR or VIM/ESR.* ISIJ International, 32 (1992), 563-574.
- [12] *Heinen, K.-H.: Elektrostahl-Erzeugung.* 4. Auflage, Düsseldorf (1997), ISBN 3-514-00446-3.
- [13] *Holzgruber, W. und G. Holzgruber: The Vakuum Arc Remelting Process.* in: Gmelin-Durrer 9a (1988), ISBN 3-540-93558-4.
- [14] *Mitchell, A.: Electroslag and Vacuum Arc Remelting Processes.* in: Electric Furnace Steelmaking, Chelsea (1985), ISBN 0-89520-165-8.
- [15] *Sperner, F. und G. Persson: Vorgänge beim Umschmelzen von Stahl im Vakuum-Lichtbogenofen* Stahl und Eisen, 82 (1962), 1099-1105.
- [16] *Peter, W. und H. Spitzer: Stahl für Schmiedestücke aus dem Vakuum-Lichtbogenofen.* Stahl und Eisen, 86 (1966), 1383-1393.
- [17] *Choudhury, A.: Vacuum Metallurgy.* (1990), ISBN 0-87170-398-X.

- [18] *Eckstein, H.-J.*: Das Umschmelzen von Stahl unter Vakuum und schützenden Medien. *Neue Hütte*, 12 (1967), 449-459.
- [19] *Davidson, P.-A., X. He, und A. J. Lowe*: Flow Transitions in Vacuum Arc Remelting. *Materials Science and Technology*, (2000), 699-711.
- [20] *Takachio, K. und T. Nonomura*: Improvement in the Quality of Superalloy VAR Ingots. *ISIJ International*, 36 (1996), 85-88.
- [21] *Van Den Avyle, J.-A., Brooks, J.-A and Powell, A.-C.*: Reducing Defects in Remelting Processes for High-Performance Alloys *JOM*, 50 (1998), 22-25.
- [22] Vakuum- und Elektroschlacke- Umschmelzverfahren. Online im Internet: URL: www.metaltimes.de (Stand August 2000; Abruf 19.11.2001).
- [23] *Jackman, L.-A., G.-E. Maurer, und S. Widge*: White Spots in Superalloys. *The Minerals, Metals & Materials Society* (1994).
- [24] *Williamson, R.-L., M.-E. Schlienger, C.-L. Hysinger, et al.*: Modern Control Strategies for Vacuum Arc Remelting of Segregation Sensitive Alloys. *The Minerals, Metals & Materials Society* (1997).
- [25] *Lombardi, G.*: For Better Thermal Analysis. 2nd ed.: published by the International Confederation for Thermal Analysis (ICTA) (1980).
- [26] *Hemminger, W.-F. und H.-K. Cammenga*: Methoden der thermischen Analyse. Berlin, Heidelberg (1989), ISBN 3-540-15049-8.
- [27] *Schultze, D.*: Differentialthermoanalyse. 2.Auflage, Weinheim (1972).
- [28] *Otto, M.*: Analytische Chemie. Weinheim (1995), ISBN 3-527-28691-8.
- [29] *Garbracht, K., A.-K. Bolbrinker, M. Feurer, et al.*: Stahl Lexikon. 26. Auflage, Düsseldorf (2004), ISBN 3-921457-61-0.
- [30] Mikroskopische Prüfung von Edelstählen auf nichtmetallische Einschlüsse mit Bildreihen. *Deutsche Norm*, (1985), 1-12.
- [31] ASTM E45-97 Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. *Annual Book of Standards Volume 03.01*, ASTM (1997), 163-177.
- [32] *Lober, D.*: Informationen über Stahl für Metallographen. Online im Internet: URL: www.metallograph.de (Stand 26.09.2004; Abruf 03.02.2007).
- [33] *Golob, P.*: Rasterelektronenmikroskopie & Elektronenstrahlmikroskopie. Online im Internet: URL: <http://www.felmi-zfe.tugraz.at/sem.html> (Stand 01.03.2001; Abruf 04.02.2007).
- [34] *Frings, S. und A. Baumann*: Darstellung kleiner Strukturen - Rasterelektronenmikroskopie. Online im Internet: URL: <http://www.zoologie-skript.de/methoden/mikros/rem.htm> (Stand Dezember 2000; Abruf 04.02.2007).
- [35] *Nuspl, M., W. Wegscheider, J. Angeli, et al.*: Qualitative and quantitative determination of micro-inclusions by automated SEM/EDX analysis. *Anal. and Bioanalytical Chemistry*, 379 (2004), 640-645.

- [36] *Nuspl, M., W. Posch, J. Angeli, et al.:* Einfluss der sekundärmetallurgischen Behandlung auf den Reinheitsgrad von Stahl. BHM, 149 (2004), 401-404.
- [37] *Thiemann, E., W. Dropmann, J. Flock, et al.:* Spektrometrische Stickstoffbestimmung in Stählen. Stahl und Eisen, 115 (1995), 115-121.
- [38] *Feichtinger, H. und X. Zheng:* Thermodynamik und Verfahrenstechnik der Herstellung von Stickstoff-Stählen. Band 4, Zürich (1991).
- [39] *Morita, Z. und K. Kunisiada:* Solubility of Nitrogen and Equilibrium of Titanium Nitride Forming Reaktion in Liquid Fe-Ti Alloys. Transactions ISIJ Vol., 18 (1978), 648-654.
- [40] *Fischer, W.-A., H. Frye, H.-J. Fleischer, et al.:* Die Stickstoffsättigung in hochchromhaltigen Stahlschmelzen in Gegenwart von Titan. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 43 (1972), 1-5.
- [41] *Skuin, K.:* Stickstoffgehalt rost- und säurebeständiger Stähle in Abhängigkeit von der Erschmelzungsart und vom Titangehalt. Neue Hütte, 35 (1990), 249-255.
- [42] *Siegel, U., J. Lambrecht, und D. Stoyan:* Titaninhomogenität in Gussblöcken titanstabilisierter korrosionsbeständiger Stähle. Neue Hütte, 35 (1990), 81-89.
- [43] *Trenkler, H. und W. Krieger:* Metallurgie des Eisens. Band5, 4.Auflage, Berlin Heidelberg New York (1978), ISBN 3-540-93361-1.
- [44] *Barin, I. und O. Knacke:* Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Düsseldorf (1973), ISBN 3-514-00125-1.
- [45] Sonderstahlwerk Böhler-Edelstahl GmbH: Werbebroschüre VMR. (2006),
- [46] *Schützenhöfer, W., G. Reiter, R. Rabitsch, et al.:* Modelling of the protective gas Electro Slag Remelting process and its validation. 7TH Tooling Conference (2000).
- [47] *Zinner, S.:* Untersuchung der Gussstruktur und der Erstarrungsbedingungen beim Vakuum-Lichtbogen-Umschmelzen der Ni-Basis-Legierung Alloy 718. Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, (2006).
- [48] *Schützenhöfer, W., G. Reiter, R. Rabitsch, et al.:* Modelling of the protective gas Electro Slag Remelting process and its validation. 7TH Tooling Conference (2006), Turino.
- [49] *Jernkontoret:* A Guide to the Solidification of Steels. Stockholm (1977).