




Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Masterarbeit



Abkühlung von Stahl mit erhöhten
Spurenelementgehalten unter Wasserdampf
und Untersuchung der Auswirkung auf die
Rissbildung im IMC-Biegeversuch

Christoph Lex, BSc

November 2023



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN
www.unileoben.ac.at

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

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

Datum 15.11.2023

Unterschrift Verfasser/in
Christoph Lex

Danksagung

Ich bedanke mich bei meinen Betreuern, allen voraus Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Christian Bernhard für die Möglichkeit die vorliegende Masterarbeit am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie der Montanuniversität Leoben zu verfassen und seine versierte Betreuung der Arbeit. Besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Georg Gaiser für seine engagierte und umfangreiche Betreuung in allen Abschnitten der Masterarbeit. Ebenso danke ich Herrn Dipl.-Ing. Johann Winkler und seinem Team im Schmelzlabor für die erfolgreiche Durchführung der vielen Abgüsse und für seine hilfsbereite Betreuung. Des Weiteren Danke ich Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Peter Presoly und den beteiligten Mitarbeitern des Lehrstuhls für Ihre Unterstützung.

Kurzfassung

Gelangen Spurenelemente wie Kupfer, Zinn und Nickel über den Einsatz von Schrott in den Rohstahl, lassen sich diese aufgrund ihrer niedrigen Sauerstoffaffinität und Dampfdrücke nicht effektiv entfernen. Beim Vergießen im Stranggießverfahren kommt es anschließend, aufgrund der selektiven Oxidation von Eisen, zur Anreicherung der Spurenelemente an der Strangoberfläche. In der Folge können tiefschmelzende Phasen auftreten, welche die Austenitkorngrenzen infiltrieren und - in Kombination mit einer nachfolgenden mechanischen Belastung - zu Oberflächenschäden führen. Die vorliegende Masterarbeit untersucht die Auswirkungen unterschiedlicher Spurenelementgehalte auf die intergranulare Rissbildung in-situ vergossener Stahlproben und deren mögliche Ursache. Zu diesem Zweck wurde das am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie entwickelte „In-Situ Material Characterization – Bending“, kurz IMC-Biegeverfahren verwendet und in Summe 19 Biegeproben unterschiedlicher Spurenelementgehalte bei zwei Biegetemperaturen (900 und 1100 °C) untersucht. Im Verlauf dieser Arbeit fand eine Weiterentwicklung des IMC-Biegeversuchs statt, die es ermöglicht eine Abkühlung in wasserdampfhaltigen Atmosphären ähnlich jener der Sekundärkühlzone durchzuführen. Die als kritische Dehnung bewertete Rissbildungsneigung zeigt einen negativen linearen Zusammenhang mit dem als Kupferäquivalent beschriebenen Spurenelementgehalt, wenn Cu und Sn zusammen vorliegen. Bei einer Biegetemperatur von 1100 °C wird eine deutlich höhere kritische Dehnung bei gleichem Kupferäquivalent, im Vergleich zu 900 °C Biegetemperatur, festgestellt. Untersuchungen der Stahl-Oxid Grenzfläche am Rasterelektronenmikroskop bestätigen die Existenz von Kupferphasen mit tiefschmelzender Zusammensetzung, sowohl als okkludierte Partikel, wie auch an Austenitkorngrenzen. Diese Ergebnisse legen ein „Liquid Metal Embrittlement“ als plausible Ursache der Oberflächenheiduktilitätsminderung von spurenelementbehafteten Stählen bei 900 und 1100 °C nahe.

Abstract

An increased content of tramp elements like copper, tin and nickel in steel will in the future result from infiltrating the continuously growing use of steel scrap as raw material for steel production due to the ongoing decarbonization of steel production routes. Their removal from the melt is impeded by their low oxygen affinity and low vapour pressure. When cast in the continuous casting process, an enrichment of those tramp elements at the strand surface takes place due to the selective oxidation of iron, whereby low-melting copper phases can be formed at the strand surface and subsequently penetrate austenite grain boundaries, resulting in potential deterioration of the slabs surface quality. This master thesis studies the effects various tramp element contents exhibit on the intergranular fracture of in-situ cast steel samples and their possible cause. The “in-situ material characterization – bending” or IMC–B experiment, developed at the Chair of ferrous-metallurgy at Montanuniversitaet Leoben, was applied to do so. A total of 19 IMC–B samples representing various tramp element contents were examined at two different bending temperatures (900 °C and 1100 °C). Throughout this thesis, the IMC–B experiment was enhanced to conduct the cooling stage under a water vapour-rich atmosphere similar to the prevailing atmosphere in the secondary cooling zone of a continuous casting machine. The tendency of crack formation, assessed by the value of critical strain, exhibits a negative linear relationship to the tramp element content described by an equivalent measure, only if Cu and Sn are both present. When bending is carried out at a temperature of 1100 °C, a considerably higher critical strain is achieved, than at 900 °C bending for the same copper equivalent value. Further investigations of the steel–scale interface by scanning electron microscope reveal the existence of low-melting copper-rich phases, either occluded in the scale, as well as along the austenite grain boundaries. The present findings of this thesis suggest that liquid metal embrittlement LME is a plausible reason for the loss of hot ductility at the surface of tramp element contaminated IMC–B samples, for 900 °C and 1100 °C bending.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	II
Danksagung.....	III
Kurzfassung	IV
Abstract.....	V
Inhaltsverzeichnis	VI
Akronyme.....	IX
1 Einleitung	1
2 Literatur	2
2.1 Stranggießprozess.....	2
2.2 Hochtemperaturoxidation von Kohlenstoffstählen	3
2.2.1 Hochtemperaturoxidation von Eisen.....	3
2.2.2 Hochtemperaturoxidation von Kohlenstoffstählen.....	5
2.2.3 Einfluss von Silizium auf die Hochtemperaturoxidation von Stählen	7
2.2.4 Einfluss von Wasserdampf auf die Hochtemperaturoxidation von Stahl.....	9
2.3 Einfluss von Spuren- und Begleitelemente auf die Hochtemperaturoxidation.....	10
2.3.1 Einfluss von Spurenelementen auf die Hochtemperaturoxidation von Stahl	10
2.3.2 Okklusionsmechanismus	14
2.3.3 Isotherme Oxidation an Luft	16
2.3.4 Isotherme Oxidation an feuchter Luft	19
2.3.5 Kupferpenetration an den Austenitkorgrenzen und Einfluss der Austenitkorngröße	21

2.3.6	Kupferäquivalent.....	23
2.4	Oberflächenrissbildung im Stranggießprozess	24
2.4.1	Einflüsse innerhalb der Kokille und Bedeutung von Einziehungen (Depressions) ...	26
2.4.2	Heißzugversuch.....	26
2.4.3	Einfluss der Spurenelemente auf die Brucheinschnürung im Heißzugversuch	28
2.5	Zusammenfassung	30
3	Methodenentwicklung und experimentelle Durchführung	31
3.1	IMC–Biegeversuch	31
3.2	Methodenentwicklung: Simulation der Oxidationsbedingungen innerhalb der Sekundärkühlzone	33
3.3	Durchführung des IMC–Biegeversuchs mit simulierter Sekundärkühlzonenatmosphäre	35
3.4	Methodenentwicklung: Auswertmethode der kritischen Dehnung	39
4	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	42
4.1	IMC–Biegeversuche: Biegeproben	42
4.1.1	Biegetemperatur 900 °C: No_Tramp, LC_No_Tramp, 15Cu, 015Sn.....	43
4.1.2	Biegetemperatur 900 °C: Biegeproben mit Cu und Sn	44
4.1.3	Biegetemperatur 900 °C: Biegeproben mit Cu, Sn und Nickel.....	45
4.1.4	Biegetemperatur 1100 °C: Biegeproben mit Cu und Sn	46
4.2	IMC–Biegeversuch: Einfluss des Kupferäquivalentwerts	49
4.2.1	Kritische Dehnung in Abhängigkeit des Kupferäquivalent	49
4.2.2	Rissanzahl in Abhängigkeit des Kupferäquivalent	50
4.3	Dehnungsvariation 15Cu01Sn BT 900 °C.....	52
4.4	Einfluss der Spurenelemente auf die Austenitkorngröße.....	54
4.5	Untersuchung der Stahl–Oxid Grenzfläche am Rasterelektronenmikroskop	55
5	Diskussion.....	60
5.1	Bewertung des Kupferäquivalents als Signalwert für intergranulare Rissbildung im IMC–Biegeversuch	60
5.2	Einfluss der Wasserdampfatmosfera 55 % H ₂ O	63
5.2.1	Einfluss des Wasserdampfes auf die Rissverteilung von Medium Carbon IMC–Biegeproben.....	63
5.3	Duktilitätsminderung von CuSn–haltigen Stählen bei 900 °C Biegetemperatur ...	64
5.3.1	Phasenstabilität: 90 % Cu – 10 % Sn.....	66
5.3.2	Phasenstabilität: 80 % Cu – 10 % Sn – 10 % Fe	66
5.3.3	Kritische Betrachtung anderer Hypothesen der Literatur	67

5.4	Tiefe Austenitkorngrenzen DAGBs an Ni-legierten Biegeproben	68
6	Zusammenfassung	70
	Literaturverzeichnis	72
A	Anhang	77
A.1	Element Mappings der Interfaceuntersuchung am REM-EDX.....	77
A.1.1	25Cu03Sn BT 900 °C.....	78
A.1.2	25Cu03Sn BT 1100 °C.....	79
A.1.3	LC_25Cu03Sn BT 1100 °C	80
A.2	Chemische Analysen der Biegeproben	81
A.2.1	No_Tramp BT 900 °C.....	81
A.2.2	LC_No_Tramp BT 900 °C	82
A.2.3	15Cu BT 900 °C.....	83
A.2.4	015Sn BT 900 °C	84
A.2.5	15Cu01Sn BT 900 °C.....	85
A.2.6	15Cu01Sn_DV_3 BT 900 °C.....	86
A.2.7	LC_25Cu03Sn BT 900 °C	87
A.2.8	25Cu03Sn BT 900 °C.....	88
A.2.9	15Cu01Sn10Ni BT 900 °C	89
A.2.10	15Cu01Sn25Ni BT 900 °C	90
A.2.11	15Cu02Sn20Ni BT 900 °C	91
A.2.12	15Cu02Sn35Ni BT 900 °C	92
A.2.13	No_Tramp BT 1100 °C.....	93
A.2.14	15Cu01Sn BT 1100 °C.....	94
A.2.15	15Cu02Sn_I BT 1100 °C.....	95
A.2.16	15Cu02Sn_II BT 1100 °C.....	96
A.2.17	15Cu03Sn BT 1100 °C.....	97
A.2.18	LC_25Cu03Sn BT 1100 °C	98
A.2.19	25Cu03Sn BT 1100 °C.....	99
	Abbildungsverzeichnis	100
	Tabellenverzeichnis	104

Akronyme

AKG	Austenitkorngroße
BSE	Back Scattered Electrons, Rückstreuelektronen
BT	Biegetemperatur
DAGB	Deep Austenite Grain Boundaries
DIF	Dehnungsinduzierter Ferrit
DRX	Dynamische Rekristallisation
ECD	Equivalent Circular Diameter
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EDX	Energy dispersive X-ray Spectroscopy
IG	Intergranular
IMC-B	In-situ Material Characterization-Bending
LME	Liquid Metal Embrittlement
LC	Low Carbon
MC	Medium Carbon
RA	Reduction of Area, Bruchdehnung
RAZ	Gesamtrissanzahl einer Biegeprobe
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCZ	Secondary Cooling Zone

SKZ	Sekundärkühlzone
TGA	Thermogravimetrische Analyse

1 Einleitung

Mit einer weltweiten Rohstahlproduktion von 1,885 Mrd. Tonnen im Jahr 2022 [1], aus der 7 % der globalen CO₂-Emissionen resultieren [2], fällt der Stahlindustrie eine tragende Rolle in der Reduzierung des anthropogenen CO₂-Ausstoßes zu. Diese Rohstahlproduktion entfällt zu 71,5 % auf Sauerstoffblasverfahren und 28,2 % Elektrostahlerzeugungsverfahren, innerhalb der EU27 entfallen 43,7 % auf elektrisch erschmolzenen Rohstahl. Die Elektrostahlerzeugung bietet das Potential, die CO₂-Emissionen im Vergleich zur integrierten Route um 80 % zu mindern, wenn sie unter 100 % Schrotteinsatz betrieben wird [3]. Inhärent mit dem Einsatz von Stahlschrott, ist die Kontamination der Schmelze mit unerwünschten Spurenelementen, auch als „Tramp Elements“ bezeichnet, wie Cu, Sn, Mo, As, Sb und Ni. Im Rahmen der schmelzmetallurgischen Behandlung können diese Elemente nicht effektiv entfernt werden, womit sie zur unerwünschten Abweichung von Produkt-, aber auch Produktionseigenschaften führen [4]. Die Oberflächenqualität von flachgewalzten Erzeugnissen stellt dabei eine Produktqualität dar, welche unter anderem aus der Oberflächenheiße duktilität im Stranggießprozess, einer Produktionseigenschaft, resultiert. Hierbei fällt den Spurenelementen Cu, Sn und Ni besondere Bedeutung in der Bildung von intergranularen Rissen im Richtprozess der Stranggießanlage zu. Die Auswirkung ihrer Gehalte und Wechselwirkungen auf die Rissbildung im IMC-Biegeversuch und deren Entstehungsursachen werden im Rahmen der vorliegenden Masterarbeit untersucht.

2 Literatur

In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen der Hochtemperaturoxidation von Stahl beim Stranggießprozess erläutert werden, wobei besonderes Augenmerk auf dem Einfluss der Spurenelemente liegt. Des Weiteren soll der Einfluss der Spurenelemente auf die Duktilität bei erhöhten Temperaturen und damit auf die Neigung der Oberflächenrissbildung von Stählen in der Richtzone der Stranggießanlage erörtert werden.

2.1 Stranggießprozess

Der Stranggießprozess stellt das dominierende Verfahren im Vergießen von Kohlenstoffstählen zu Halbzeugen dar, 96,8 % der Weltrohstahlproduktion, sowie 97,1 % der EU-Stahlproduktion, wurden 2022 im Stranggießprozess vergossen [1]. Hierbei werden innerhalb einer Sequenz mehrere Chargen Flüssigstahl, ohne Gießabbruch, in einem oder mehreren Strängen zu Halbzeugen vergossen. Nach der Erstarrung der Strangschale in der wassergekühlten Kupferkokille erfolgt die weitere Wärmeabfuhr durch Sprühkühlung in der Sekundärkühlzone, siehe **Abbildung 2-1**. Dabei kommt es unweigerlich zu Oxidationsvorgängen an der Strangoberfläche, da diese einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre ausgesetzt ist. Aufgrund der hohen Wärmestromdichte kommt es im Bereich der Sprühdüsen auf der Strangoberfläche zum Filmsieden, dem Leidenfrost Effekt, wodurch die Strangoberfläche lokal mit einem Wasserdampffilm überzogen ist. Kommt es allerdings innerhalb der Kokille zur Luftspaltbildung zwischen Strangschale und Kokillenwand, können bereits vor dem Verlassen der Strangschale aus der Kokille Effekte der Hochtemperaturoxidation auftreten.

Neben der Zunderschichtbildung, der externe Oxidation, hat die intergranulare Oxidation als Teil der internen Oxidation einen bedeutenden Einfluss auf die Oberflächenduktilität und damit auf Neigung zur Oberflächenrissbildung während des Richtprozesses [5]. Im Nachfolgenden, soll detailliert auf den Einfluss der Spurenelemente auf Hochtemperaturoxidation, unter 2.3, und deren Auswirkung auf die Oberflächenduktilität im Stranggießprozess, unter 2.4, eingegangen werden.

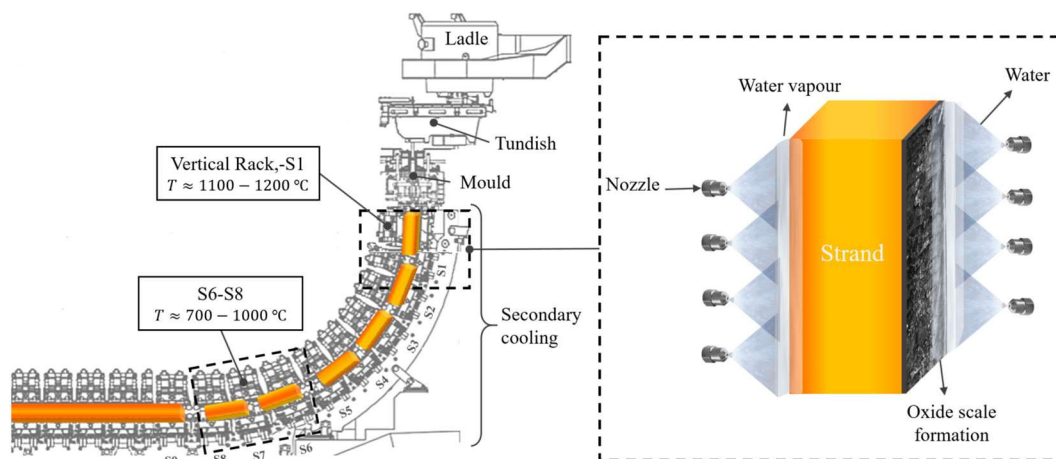


Abbildung 2-1: Links Darstellung der Sekundärkühlzone mit Strangschalentemperaturen, rechts Schemata der Strangschalenverzunderung unter einem stabilen Dampffilm [6]

2.2 Hochtemperaturoxidation von Kohlenstoffstählen

Der Begriff Hochtemperaturoxidation beschreibt im Folgenden die Reaktion zwischen einer oxidierenden Atmosphäre und der festen Strangoberfläche, unter der Bildung eines Oxidationsproduktes. Relevante Oxidationsmedien stellen im Fall der Hochtemperaturoxidation in der Sekundärkühlzone atmosphärischer Sauerstoff sowie Wasserdampf dar, womit sich diese deutlich von der Verbrennungsatmosphäre in Wiedererwärmöfen der subsequenten Warmumformung unterscheidet. Die untere Grenze des Hochtemperaturbereiches wird von Birks et al. [7] mit 500 °C beschrieben. Hauptaugenmerk der Untersuchung der Hochtemperaturoxidation von Stahl liegt jedoch in höheren Temperaturbereichen, welche jenen des Stranggießprozess, Wärmebehandlungsöfen und Warmumformprozessen entsprechen [6],[8]–[13].

2.2.1 Hochtemperaturoxidation von Eisen

Eisen bildet mit Sauerstoff, in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration, unterschiedliche Oxidphasen, siehe **Abbildung 2-2**. Daher sind bei der Oxidation des Eisens mehrere Oxidschichten, in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} stabil.

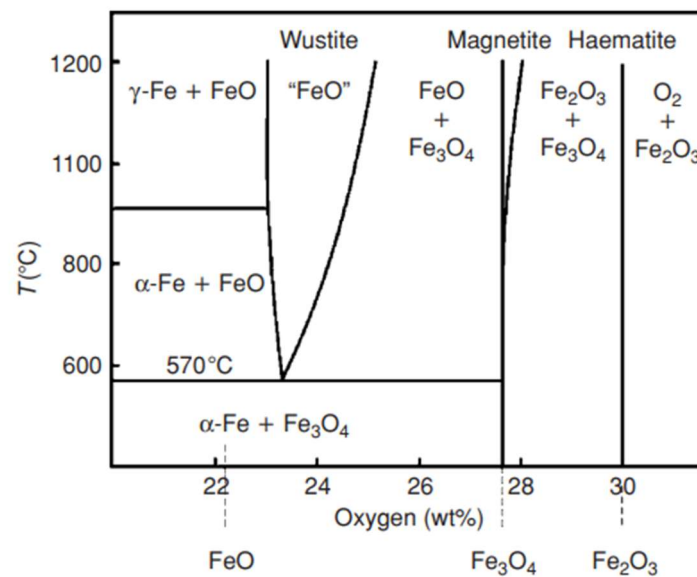


Abbildung 2-2: Eisen-Sauerstoff Phasendiagramm [7]

Grundlegend gilt für die Oxidation des Eisens [6]:



Mit zugehöriger Gleichgewichtskonstante $K_{\text{Fe}_x\text{O}_y}$ [6]:

$$K_{\text{Fe}_x\text{O}_y} = \frac{a_{\text{Fe}_x\text{O}_y}}{\text{Fe}^x \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{y}{2}}} \quad (2-2)$$

Für das Wachstum der einzelnen Oxidschichten ist die Diffusion von Eisenionen und Sauerstoffionen zu den Grenzflächen der Oxide der geschwindigkeitskontrollierende Prozess.

Abbildung 2-3 stellt die ablaufenden Reaktionen und Diffusionsströme der Oxidschichten des Eisens dar. Das Verhältnis der Oxidschichtdicken von Wüstit (Fe_{1-x}O), Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit (Fe_2O_3) wird in der Literatur mit 95:4:1 für isotherme Oxidation bei einer Temperatur von 1000 °C angegeben [7]. Den überwiegenden Anteil von Wüstit an der Oxidschicht, ergibt sich aus dessen unterstöchiometrischen Zusammensetzung, welche nach Engell [14] bei 1000 °C im Bereich von $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ bis $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$ liegt. Durch die Kationenleerstellen und Elektronenfehlstellen im Kristallgitter ergibt sich eine sehr hohe Beweglichkeit der Fe^{2+} Ionen und Elektronen [7],[9],[14],[15].

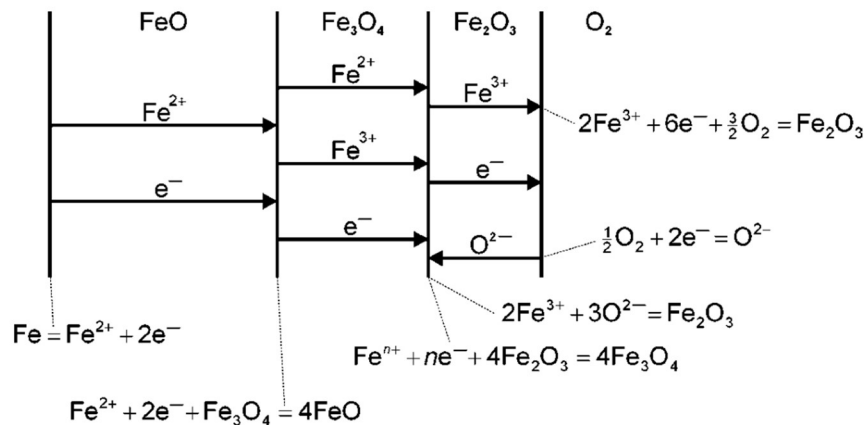


Abbildung 2-3: Diffusionsströme und Reaktionen an den Grenzflächen der Oxidschichten, Hochtemperaturoxidation von Eisen durch gasförmigen Sauerstoff über 570 °C [7]

Temperatur und Schichtdicke stellen die bedeutendsten Einflussgrößen auf Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen und damit auf die Geschwindigkeit der Oxidation dar. Unter isothermen Bedingungen zeigt diese lineares bzw. parabolisches Verhalten, wobei lineares Wachstum nur in der Anfangsphase, bzw. unter kurzen Oxidationszeiten auftritt und daher im Regelfall das parabolische Wachstum bei der isothermen Oxidation von reinem Eisen überwiegt [7],[9].

Lineares Wachstum [6]:

$$x = k_l \cdot t + x_0 \quad (2-3)$$

Parabolisches Wachstums nach Tamman [9]:

$$x^2 = k_p \cdot t + x_0^2 \quad (2-4)$$

Hierbei ist x die Oxidschichtdicke, k_l die lineare Konstante der Oxidationsrate, k_p die parabolische Konstante der Oxidationsrate und x_0 die Anfangsoxidschichtdicke.

2.2.2 Hochtemperaturoxidation von Kohlenstoffstählen

Die Oxidationsgeschwindigkeit von Stählen gilt im Allgemeinen als geringer verglichen mit Eisen und weicht hinsichtlich Kinetik und Morphologie der Zunderschicht von jener von Reineisen ab. Im Vergleich zu reinem Eisen, stellten Liu et al. [16] nach isothermer Oxidation über zwei Stunden bei 1100 °C ein Verhältnis der Oxidschichtdicken von Wüstit, Magnetit, Hämatit von 90:9:1 fest.

Ein zentraler Prozess, der zur Verringerung der Oxidationsrate führt, ist die Trennung der Oxidschicht von der Stahloberfläche durch Spaltbildung („gap formation“), wodurch es zu einer lokalen Unterbrechung der Grenzflächenreaktion Eisen–Wüstit (2-5) und somit des Fe^{2+} Diffusionsstroms kommt. Mehrere mögliche Ursachen dieser Spaltbildung werden in der Literatur aufgeführt, wobei die Bedingungen einer mechanischen Spannung an der Grenzfläche, genügende Plastizität der Wüstitphase und die Anwesenheit einer Gasphase zur Stützung des Spalts erfüllt werden müssen [6],[9],[17].



Baud et al. [18] und Huitron et al. [6] führt diese Spaltbildung auf die Kohlenstoffmonoxid Bildung durch Reduktion des Oxids an der Oxid–Stahl Grenzfläche durch Kohlenstoff im Stahl gemäß (2-6) zurück.



Mit Gleichgewichtskonstante $K_{\text{FeO-Fe}}$:

$$K_{\text{FeO-CO}} = \frac{a_{\text{Fe}} \cdot p_{\text{CO}}}{a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{C}}} \quad (2-7)$$

Dieser Effekt, der auch als „Blister“-bildung bezeichnet wird, führt bei der isothermen Oxidation von Stählen bei Temperaturen über 980°C zu einer Abnahme der durchschnittlichen Zunderdicke, im Vergleich zu blasenfreien Probenbereichen [9]. In **Abbildung 2-4** ist das Erscheinungsbild einer TGA-Probe, mit chemischer Zusammensetzung Nr. 2 in **Tabelle 2-I**, nach isothermer Oxidation an Umgebungsluft dargestellt. Hierbei wurde durch das Blistering der Transport der Eisenatome zur Oxidschicht unterbrochen, es entstehen erhöhte Bereiche der Stahloberfläche, der relative Anteil der Hämatit- und Magnetitschichtdicke in der Zunderschicht über den Blasen nimmt lokal zu [19].



Abbildung 2-4: Blasenbildung nach 20-minütiger isothermer Oxidation einer TGA-Probe mit chemischer Zusammensetzung Nr. 2 in **Tabelle 2-I** bei 980°C ; (a) Äußere Oberfläche der

Zunderschicht, (b) Oberfläche des Stahlsubstrates mit Erhebungen im Bereich der Blasenbildung, (c) Innenliegende Oberfläche der Zunderschicht; Probenmaße: 30x30x4,5mm [19].

2.2.3 Einfluss von Silizium auf die Hochtemperaturoxidation von Stählen

Ein weiteres Legierungselement mit großem Einfluss auf das Verzunderungsverhalten ist Silizium (Si), welches die zentrale Rolle bei der Ausbildung von „Klebezunder“ führt. Ab Gehalten von 0,2 – 0,3 wt.-% kommt es zu einer merklich erhöhten Bildung einer Fayalitphase (Fe_2SiO_4), welche einen Schmelzpunkt von 1205 °C aufweist und mit Wüstit ein niedrigschmelzendes Eutektikum bei ~1183 °C bildet, dies ist in **Abbildung 2-5** dargestellt [20],[21].

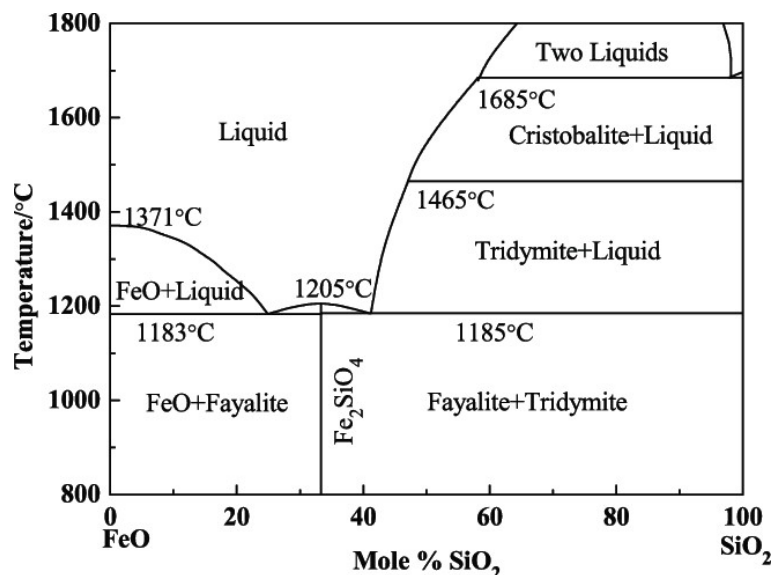


Abbildung 2-5: FeO – SiO₂ Phasendiagramm [20]

Bildet sich eine kontinuierliche Fe_2SiO_4 -FeO Schicht am Interface von Stahl und Wüstit aus, so wird die Verzunderungsgeschwindigkeit unterhalb von ~1180 °C stark herabgesetzt. Über 1180 °C kommt es zur Bildung einer schmelzflüssigen Phase, welche die Diffusion der Fe^{2+} Ionen stark beschleunigt und somit zu einer erhöhten Verzunderungsrate führt. **Abbildung 2-7** stellt die Massenzunahme eines hochsiliziumhaltigen Low-Carbon Stahl bei isothermer Oxidation für unterschiedliche Oxidationstemperaturen dar.

Die Infiltration der Austenitkorn Grenzen durch diese flüssige Phase stellt, aufgrund der erhöhten Fe^{2+} -Diffusivität, eine besonders ausgeprägte Form der intergranularen Oxidation dar. Diese Form der internen Oxidation ist, aufgrund der starken Erniedrigung der

Korngrenzkohäsion, für die Oberflächenheiduktilität und damit für diese Arbeit von großer Bedeutung. Ebenso führt diese Infiltration im Fall einer Fayalitphase zum Auftreten von „Klebezunder“ („red scale“), welcher aufgrund der erhöhten Haftung des Zunders an der Stahloberfläche zu Problemen beim Wasserstrahlentzundern führen kann, und Gegenstand diverser früherer Veröffentlichungen war, welche sich speziell mit der Thematik von Walzfehler befassten, siehe Okada und Fukagawa [22]–[24].

In **Abbildung 2-6** ist der Aufbau der Zunderschicht eines hochsiliziumlegierten Low-Carbon Stahls und die resultierende Infiltration der Fayalitphase dargestellt. Silizium führt im Weiteren, aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität, ebenfalls zum Auftreten von interner Oxidation [20],[21],[24],[25].

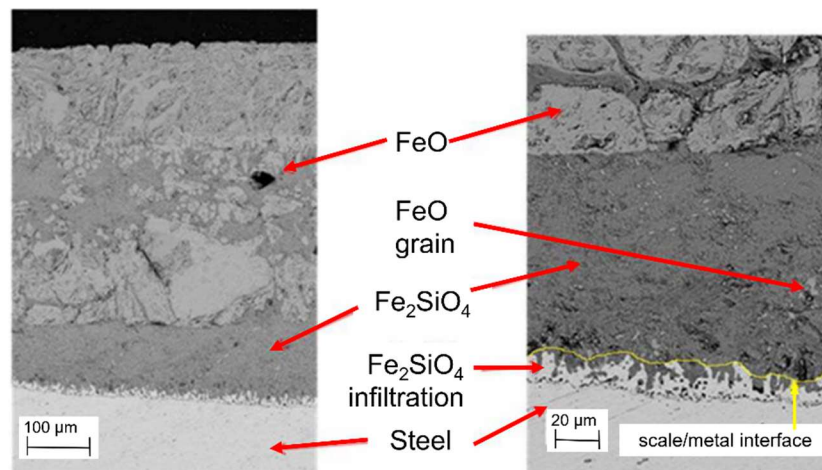


Abbildung 2-6: Aufbau der Zunderschicht und Infiltration der Fayalitphase eines hochsiliziumlegierten Low-Carbon Stahls mit 1,55 wt.-% Si, eine Minute oxidiert bei 1200 °C in 15% feuchter Luft [21]

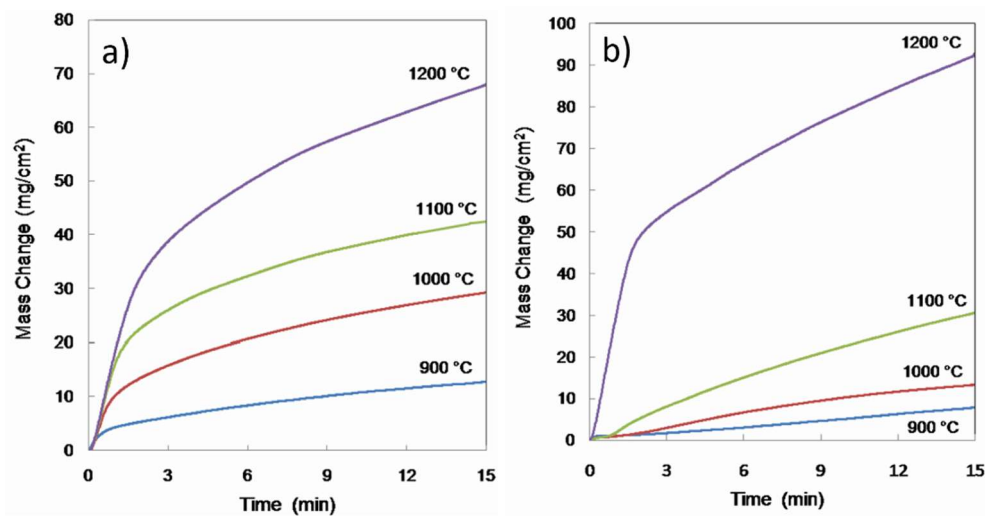


Abbildung 2-7: Massenzunahme bei der isothermen Oxidation in 15% feuchter Luft:
a) Reineisen, b) Low-Carbon Stahl mit 0,04 wt.-% C und 1,55 wt.-% Si [21]

2.2.4 Einfluss von Wasserdampf auf die Hochtemperaturoxidation von Stahl

Das Hochtemperaturoxidationsverhalten von Stählen unter wasserdampfhaltigen Atmosphären wurde in der Literatur detailliert untersucht und beschrieben [6],[7],[9]–[13],[17],[18],[26]–[29],[29]. Im Folgenden werden die bedeutendsten Erkenntnisse zusammengefasst. Generell lässt sich festhalten, dass die Anwesenheit von Wasserdampf zur stärkeren Haftung des Zunders an der Stahloberfläche führt, somit kommt es zur Minderung der Spaltbildung und es resultiert eine höhere Oxidationsgeschwindigkeit bei Oxidationstemperaturen über 750 °C. Rahmel und Tobolski [17] erklären die erhöhte Oxidationsrate über die Ausbildung von Oxidbrücken welche den Spalt zwischen Stahloberfläche und Oxidschicht überspannen. Die Bildung dieser Brücken wird mit der Anwesenheit von Wasserdampf im Interfacespalt erklärt, dieser oxidiert Eisen an der Stahloberfläche, der gebildete Wasserstoff reduziert anschließend an der gegenüberliegenden Seite das Oxid und regeneriert somit Wasserdampf. Durch diesen Effekt kann es in weiterer Folge zur Wanderung von Poren innerhalb der Oxidschicht kommen. Die Anwesenheit von Wasserdampf im Interfacespalt wird über die Zunahme des im Stahl gelösten Wasserstoffs vor und nach der isothermen Oxidation erklärt.

Verschiedene Veröffentlichung [9],[18] weisen für die Hochtemperaturoxidation von Stählen, im Vergleich zum Verhalten von Reineisen, eine Abweichung des Zunderwachstums vom parabolischen Verhalten, aufgrund der Blisterbildung für wasserdampfhaltige, aber auch wasserdampffreie Atmosphären aus, somit lässt sich die Ursache dieser Abweichung nicht

eindeutig auf die An- bzw. Abwesenheit von Wasserdampf zurückführen. Beispielsweise beobachtete Chen et al. [19] diese Abweichung bei der Oxidation von kupferhaltigen Stählen an Luft und führte sie auf die Blisterbildung zurück [6],[8],[9],[17],[18].

2.3 Einfluss von Spuren- und Begleitelemente auf die Hochtemperaturoxidation

In diesem Abschnitt soll auf das Verhalten der Spurenelemente bei der Hochtemperaturoxidation und deren Auswirkung auf die Ausbildung des Stahl–Oxidschicht Interfaces eingegangen werden.

2.3.1 Einfluss von Spurenelementen auf die Hochtemperaturoxidation von Stahl

Ein charakteristisches Verhalten von Spurenelementen mit einer geringeren Sauerstoffaffinität als Eisen (z.B. Kupfer, Zinn und Nickel) ist es, sich während der Hochtemperaturoxidation am Metall–Oxid Interface anzureichern, ohne dabei oxidiert zu werden und ohne in die Oxidphase überzugehen.

Wird die Löslichkeit von Kupfer (Cu), mit mehr als 9 % im Temperaturbereich von 1100–1200 °C [30],[31] im Austenit überschritten, kommt es zur Ausscheidung einer Kupferphase, welche bei genügend hoher Temperatur (Schmelzpunkt Cu 1083 °C) [32], flüssig vorliegt und entlang der Austenitkorngrenzen in den Stahl eindringen kann. Infolgedessen kommt es zur Ausbildung kleiner Mikrorisse und damit zu einer starken Verringerung der Oberflächenduktilität. Dies führt unter Zugbeanspruchung zum Auftreten von Spannungskonzentrationen an diesen Vorschädigungen und in weiterer Folge zu einem erleichterten Auftreten von Oberflächenrissen. Dieses Phänomen ist im Allgemeinen unter den Begriffen Warmsprödigkeit oder Rotbruch („hot-shortness“) bekannt. In der Gegenwart von Zinn (Sn) wird durch dessen starke Anreicherung der Schmelzpunkt der Kupferphase erniedrigt, womit dieser Effekt, der als „Liquid Metal Embrittlement“ (LME) bekannt ist, verstärkt wird. Diese Schmelzpunktniedrigung durch ein Cu–Sn Peritektikum bei 798 °C, siehe **Abbildung 2-10**, erhöht die Benetzbarkeit und Fließfähigkeit der flüssigen Cu-Sn Phase, wodurch die Penetration der Korngrenzen unterstützt wird. Kommt es zur Bildung einer kupferreichen Phase an der Stahloberfläche, so reichert sich Zinn überwiegend in dieser Phase an, wie Anhand der Konoden in **Abbildung 2-12** dargestellt. In **Abbildung 2-8** ist die

Austenitkorngrenzpenetration durch eine schmelzflüssige Kupferphase beispielhaft dargestellt [28],[33].

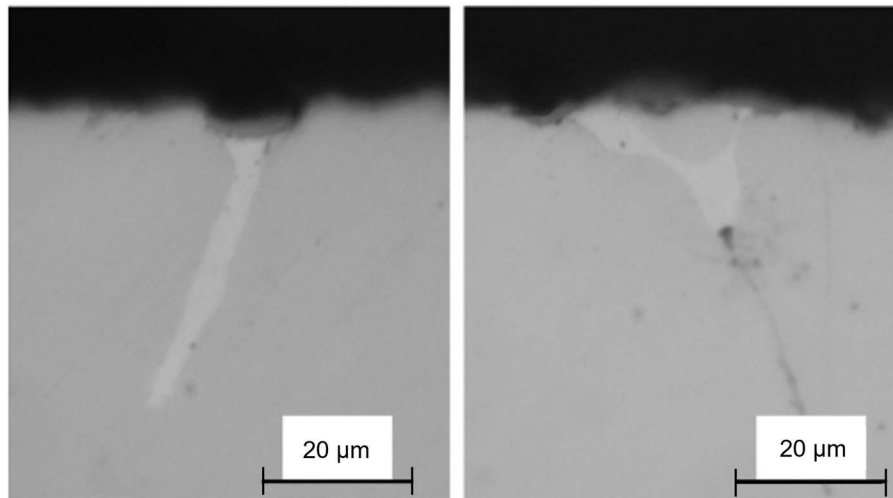


Abbildung 2-8: Austenitkorngrenzpenetration durch flüssige kupferreiche Phase, oxidiert durch Abkühlen an Umgebungsluft von 1375 °C mit Haltestufe bei 1150 °C für 5 min. Chemische Zusammensetzung: Stahl Nr. 2 aus **Tabelle 2-1**

Zinn und die weiteren Spurenelemente Arsen (As) und Antimon (Sb) sind Ferritbildner, womit diese die Löslichkeit des Cu im Austenit stark herabsetzen, dargestellt in **Abbildung 2-9**, und somit die Bildung einer kupferreichen Phase am Interface fördern. As und Sb führen somit ebenso wie Sn zur Erniedrigung der Solidustemperatur einer kupferreichen Phase [4].

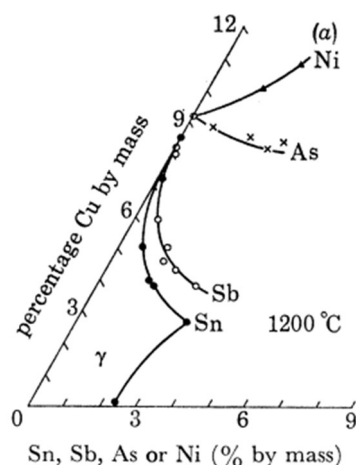


Abbildung 2-9: Einfluss der Spurenelemente Sn, Sb, As, Ni auf die Löslichkeit von Kupfer im Austenit bei 1200 °C, ternäres Phasendiagramm Fe-Cu-X [30]

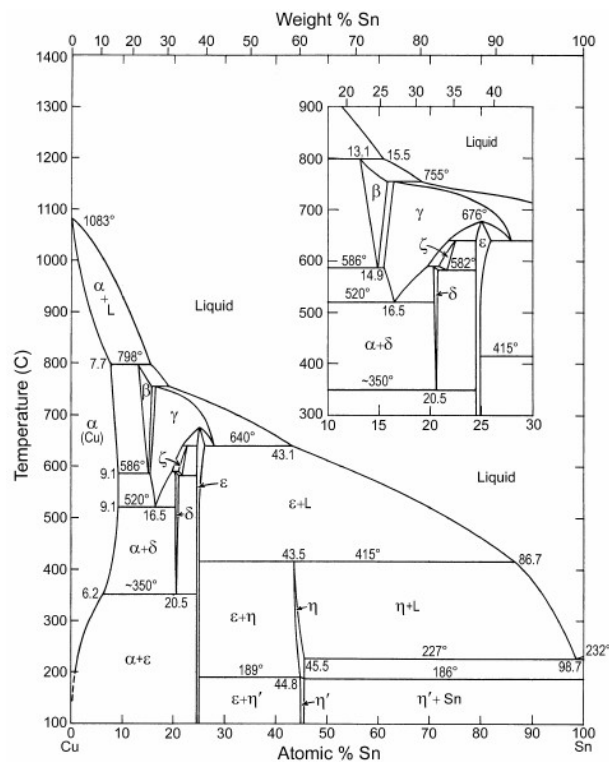


Abbildung 2-10: Binäres Cu–Sn Phasendiagramm [34]

Nickel (Ni) stellt das bedeutendste Element mit positivem Effekt auf LME durch Cu dar, da es mit Kupfer ein System mit vollständiger Mischbarkeit bildet und infolge seines höheren Schmelzpunktes von 1455 °C, die Solidus- und Liquidustemperatur der kupferreichen Phase erhöht. Noch bedeutender scheint jedoch die Erhöhung der Kupferlöslichkeit im Austenit zu sein. Durch die erhöhte Löslichkeit wird die Menge an ausgeschiedener kupferreicher Phase verringert oder ihre Bildung ganz unterdrückt. **Abbildung 2-11** zeigt den Verlauf der Anreicherung von Kupfer und Nickel einer Fe–Ni–Cu Legierung bei Oxidation an Luft bei 1200 °C, gemäß der Konoden in **Abbildung 2-12** reichert sich Nickel bei fortschreitender Oxidation stärker im Austenit an, bis ein Ni:Cu Verhältnis von 1 erreicht wird (Punkt C). Diese bevorzugte Anreicherung von Nickel im Austenit, führt dazu, dass sich in der ausgeschiedenen Kupferphase ein niedrigeres Ni:Cu Verhältnis als innerhalb der Stahlmatrix einstellt, womit wiederum die Schmelzpunkterhöhung dieser Phase durch Nickel vermindert ist. Kondo et al. [35] erklären die unterschiedlich starke Anreicherung an der Stahloberfläche aufgrund der Differenz der Diffusionskoeffizienten für Cu und Ni, diese betragen im Austenit bei 1200 °C $5,1 \cdot 10^{-15} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ für Cu und $2,3 \cdot 10^{-15} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ für Ni [28],[31].

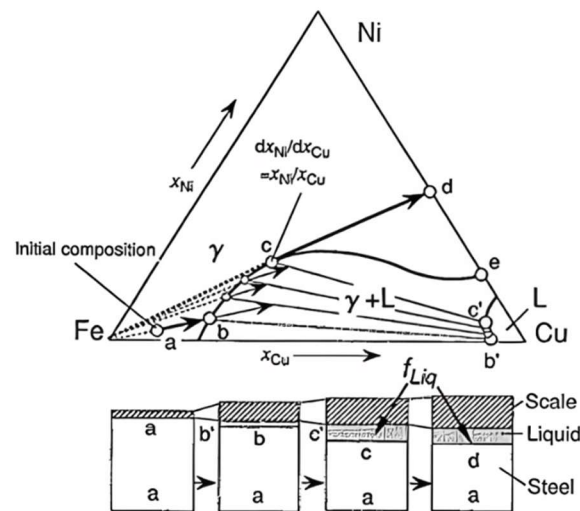


Abbildung 2-11: Verlauf der Anreicherung von Nickel und Kupfer in Austenit und kupferreicher Schmelze bei der isothermen Oxidation einer Fe-Ni-Cu Legierung, isotherm Schnitt bei 1200 °C [28]

Unter dem von Chen et al. [19] verwendeten Begriff „Okklusion“ ist im Zusammenhang mit der Oxidation von Spurenelement behaftetem Stahl die Ausbildung einer kupferreichen Phase in Form von innerhalb der Oxidschicht isolierter Partikel zu verstehen. Nickel zeigt einen bedeutenden Einfluss auf die Okklusion von Kupferpartikeln. Chen et al. [19] beobachteten für ein Ni:Cu Verhältnis von 0,2 eine beschleunigte Oxidation des Stahlsubstrates entlang der Austenitkorgrenzen. Somit werden Austenitkörner am Stahl-Zunder Interface, in welchen sich Kupfer, Nickel und Zinn anreichern, durch die Oxidschicht vom Stahlsubstrat isoliert, bevor es zur Bildung einer schmelzflüssigen Kupferphase kommt. **Abbildung 2-17** zeigt ein Beispiel eines durch intergranulare Oxidation okkludierten Austenitkorns. Das Eisen der isolierten Körner wird gemäß Gleichung (2-6) in die Oxidphase überführt, wodurch es zur Anreicherung und weiterer Folge Ausscheidung einer Cu-Sn Phase kommt, welche bei genügend hohen Temperaturen innerhalb der Zunderschicht aufschmelzen. Somit haben diese isolierten Cu-Sn Phasen durch ihre Okklusion keinen Einfluss auf die Heißduktilität des Stahlsubstrates. Die zentralen Einflussgrößen des Okklusionsmechanismus sind Ni:Cu Verhältnis, Oxidationstemperatur bzw. Temperaturverlauf und Zusammensetzung der Oxidationsatmosphäre. Zusätzlich zeigt Silizium einen fördernden Einfluss auf die Okklusion, durch eine verstärkte intergranulare Oxidation [19],[28],[36].

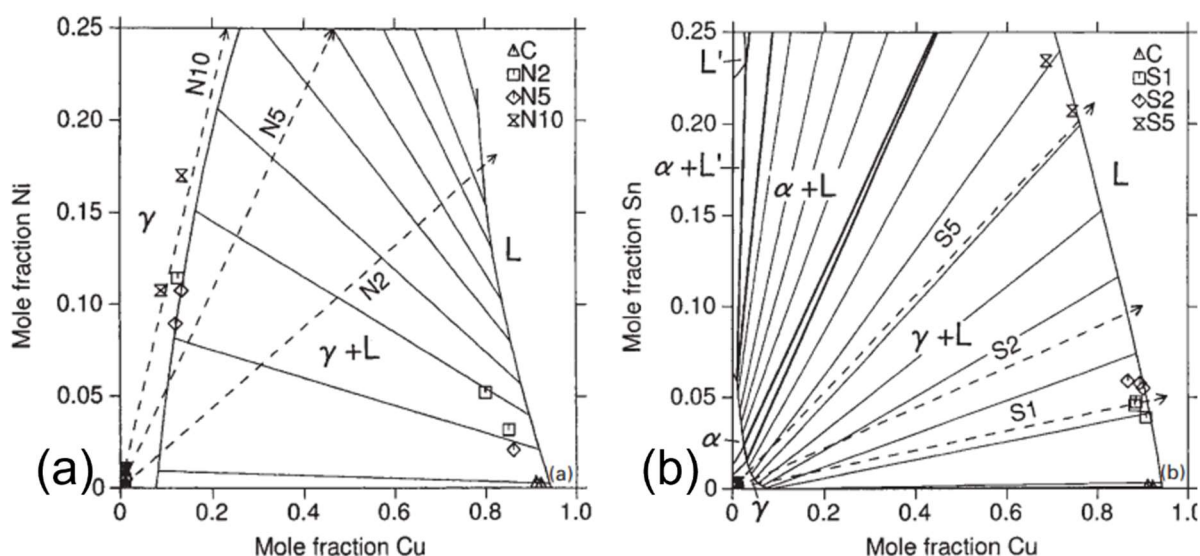


Abbildung 2-12: (a): Verlauf der Anreicherung von Nickel und Kupfer in Austenit und kupferreicher Schmelze bei der Isothermen Oxidation einer Fe–Ni–Cu Legierung, isothermer Schnitt bei 1200 °C, (b): Verlauf der Anreicherung von Sn im ternären Fe–Sn–Cu System, isothermer Schnitt bei 1200 °C [28].

2.3.2 Okklusionsmechanismus

Chen und Yuen [19],[37] formulieren zwei Bedingungen für die Okklusion der kupferreichen Phase in die Oxidschicht und der damit verbundenen Prävention der Minderung der Oberflächenheiduktilität. Einerseits ein bestimmter Mindestgehalt an Nickel und eine Mindestoxidationstemperatur, welche zusätzlich von der Oxidationsatmosphäre beeinflusst wird. Der Okklusionsmechanismus tritt in Verbindung mit einem rauen Stahl–Oxid Interface auf, welches sich ausbildet, wenn die Oxidationsrate des Eisens so sehr steigt, dass es zu einer signifikanten Anreicherung mit Kupfer und Nickel in der oberflächennahen Schicht kommt. Die Diffusität des Eisens im Stahlsubstrat wird kleiner als die Diffusität des Eisens im Wüstit [9],[37]–[40]. Zur erfolgreichen Okklusion der Kupferphase müssen oberflächennahe Regionen, beispielsweise ganze Austenitkörner, durch lateral wachsende Oxide vom Stahlsubstrat isoliert werden. Innere und intergranulare Oxide unterstützen diesen Mechanismus, indem sie diese lateralen Oxide miteinander verbinden, siehe **Abbildung 2-17**. Hierbei Vermindern die sich anreichernden Elemente Nickel und Kupfer die Aktivität des Eisens bei der Oxidation gemäß (2-8).



Mit zugehöriger Gleichgewichtskonstante $K_{\text{FeO}\cdot\text{O}}$:

$$K_{\text{FeO-O}} = \frac{a_{\text{Fe}} \cdot p_{\text{O}}}{a_{\text{FeO}}} \quad (2-9)$$

Bei konstantem Sauerstoffpartialdruck kommt es somit im thermodynamischen Gleichgewicht zur Erhöhung der Sauerstoffaktivität in der kupfer- und nickelreichen Oberflächennahen Schicht des Stahlsubstrates. Wird durch die erhöhte Sauerstoffaktivität das Löslichkeitsgleichgewicht in (2-8), unterhalb der Substratoberfläche überschritten, kommt es zur Bildung von internen Eisenoxiden. Zusätzlich führt die nahe der Stahloberfläche erhöhte Sauerstoffaktivität zur Verstärkung der internen Oxidation des sauerstoffaffineren Siliziums. Die erhöhte Diffusivität des Sauerstoffs an den Austenitkorngrenzen fördert hierbei die Okklusion ganzer Austenitkörner. Dieser Okklusionsmechanismus verhindert die Bildung einer flüssigen kupferreichen Phase an der Stahloberfläche und damit die Verminderung der Oberflächenheiduktilitt durch LME, es muss jedoch aufgrund der internen Oxidation mit Entzunderungsproblemen und klebezunderhnlichem Verhalten gerechnet werden. Die für den Okklusionsmechanismus notwendige intergranulare Oxidation, ist jedoch für sich in der Lage die Oberflächenheiduktilitt zu vermindern und somit die Rissanfälligkeit im Richtprozess kritisch zu erhöhen [37],[41].

Shibata et al. [29] zeigte die teilweise Okklusion einer kupferhaltigen Phase bei der Oxidation eines nickelfreien, kupferhaltigen Stahls, nach Oxidation an Luft bei 1100 °C für 30 Minuten, aufgrund der internen Oxidation des Siliziums, dargestellt in **Abbildung 2-13** [29],[37]. Kajitani et al. [42] zeigten weiters für einen 0,25 wt.-% Silizium legierten Stahl mit 0,5 wt.-% Cu, dass Silizium bei Temperaturen über ~1180 °C, jener des Wüstit-Fayalit Eutektikums, die flüssige kupferreiche Phase umschließen und somit nach fortschreitender Oxidation, in die Zunderschicht überführen kann.

Ist die Oxidationsgeschwindigkeit größer als die Diffusionsgeschwindigkeit des Cu im Substrat, so wird dieses in der Oxidschicht eingeschlossen und es kommt zur Okklusion [28],[37].

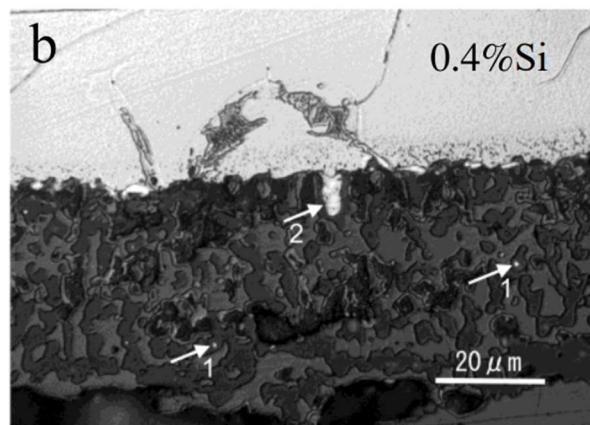


Abbildung 2-13: Teilweise Okklusion der kupferhaltigen Phase, aufgrund von interner Oxidation eines Stahls mit chemischer Zusammensetzung (in wt.-%): 0,1 % C; 0,5 %Mn; 0,4 %Si; 0,5 %Cu; 0,02 %P [29]

Die Okklusion von Kupfer in die Zunderschicht wird weiters durch die Bildung und Ausscheidung von Kupfersulfat Cu_2S , am ausgeprägtesten bei 900 °C, in Schwefeldioxid-haltigen Ofenatmosphären unterstützt [4].

2.3.3 Isotherme Oxidation an Luft

Chen und Yuen [19] führten isotherme und mehrstufige isotherme Oxidationsversuche unter Luft mittels TGA an gezielt mit Kupfer verunreinigten Stählen durch, mit der Zusammensetzung laut **Tabelle 2-I**. Bei einer isothermen Oxidation verhält sich die kupferreiche Phase in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur wie folgt: Bei niedrigen Temperaturen von 950 °C bis 1000 °C dispergiert die feste Kupferphase in der inneren Oxidschicht, LME wird nicht beobachtet. Für Temperaturen von 1100 °C bis 1150 °C ist davon auszugehen, dass eine schmelzflüssige kupferreiche Phase am Interface von Stahlsubstrat und Oxidschicht vorliegt, wodurch LME und eine starke Minderung der Oberflächenheiduktilitt auftreten können. Bei Temperaturen über 1200 °C besteht die Möglichkeit der Isolation dieser Phase durch Okklusion in der Oxidschicht, ebenso steigert die erhöhte Temperatur die Rückdiffusion von Kupfer ins Substrat durch die erhöhte Diffusität [19].

Tabelle 2-I: Stahlzusammensetzung [wt.-%] der TGA-Proben von Chen und Yuen [19]

Nr.	C	Mn	Si	Al	Cu	Sn	Ni	Cr	P	S	N
1	0,049	0,24	0,020	<0,001	0,16	0,010	0,084	0,0008	0,010	0,010	0,0102
2	0,045	0,14	0,016	0,0029	0,24	0,015	0,066	0,0024	0,013	0,010	0,0089
3	0,053	0,20	0,025	0,0340	0,34	0,023	0,072	0,0020	0,012	0,010	<0,0006
4	0,050	0,17	0,025	0,0087	0,30	0,020	0,017	0,0007	0,010	0,010	0,0030

Bei einer Oxidationstemperatur von 980 °C weisen alle Stähle in **Tabelle 2-I** eine verringerte nicht parabolische Massenzunahme und damit Abweichung vom idealen parabolischen Verhalten des Zunderwachstums auf, woraus die Autoren schließen, dass die Anwesenheit von Kupfer einen gewissen Oxidationswiderstand bietet. Ebenso zeigt der Vergleich der Stähle 3 und 4 eine geringere Massenzunahme bei höherem Nickelgehalt (0,072 wt.-% Ni in Stahl 3) womit auch Nickel den Oxidationswiderstand bei 980 °C steigert. Stahl 3 und Stahl 4 bilden eine kupferreiche Phase im planaren Interface Bereich zwischen Stahlsubstrat und Oxidschicht aus, welche bei der gegebenen Oxidationstemperatur als fest angenommen wird. Die Anwesenheit einer festen kupferreichen Phase zwischen Oxidphase und Stahloberfläche führt zur Verminderung der Oxidationsrate. Dies gründet sich einerseits in der Verminderung der Aktivität des Eisen an der Grenzfläche zur Oxidschicht und damit verminderter Triebkraft der Oxidation, wie auch durch eine erleichterte Blasenbildung durch Verminderung der Adhäsion zwischen Oxidphase und Stahloberfläche durch Anwesenheit einer kupferreichen Phase, womit der Diffusionsstrom der Fe^{2+} Ionen bezogen auf die Probenfläche abnimmt [19].

Bei einer isothermen Oxidationstemperatur von 1120 °C bilden alle bei dieser Temperatur untersuchten Stähle (Nr. 1, 3 und 4) eine kupferhaltige Phase im planaren Interface aus, wobei ein höherer Kupfergehalt im Stahl zu einer größeren Menge der kupferreichen Phase führt. Der Nickelgehalt scheint bei dieser Temperatur keinen signifikanten Einfluss auf die Menge der Kupferphase zu haben. Kommt es zur Bildung einer schmelzflüssigen Kupferphase an der Oberfläche des Stahlsubstrates, so bildet sich aufgrund der hohen Diffusivität des Eisens in der flüssigen Phase, eine planare Substratoberfläche aus [19],[43].

Isotherme Oxidation bei 1220 °C führte bei Stahl Nr. 4 (niedriger Nickelgehalt) zur Ausbildung einer erhöhten Menge kupferreicher Phase an der planaren Stahloberfläche. Die nickelreichen Stähle Nr. 1 und Nr. 3 weisen im Gegensatz dazu ein raues Interface auf, wobei

eine kupfer- und nickelreiche Phase in die innere Oxidschicht ausgeschieden wurde, wie in **Abbildung 2-14** dargestellt.

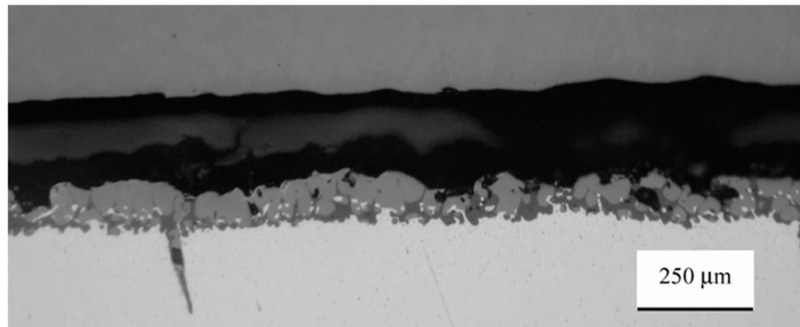


Abbildung 2-14: Raue Stahl-Oxidschicht Grenzfläche und Okklusion der Cu-reichen Phase, nach Oxidation von Ni-Cu haltigen Stählen bei 1220 °C [37].

Bei der mehrstufigen isothermen Oxidation des niedrig nickelhaltigen Stahls Nr. 4 bildete sich in jedem Fall eine planare kupferhaltige Phase im Interface aus, bei abnehmenden Haltestufen Temperaturen (1220 °C – 1120 °C – 980 °C) nimmt die Menge dieser Phase jedoch ab, woraus die Autoren schließen, dass die Rückdiffusion des Kupfers in die Stahlmatrix der weiteren Oxidation überwiegt. Im Vergleich dazu führt eine zweistufige Oxidation der nickelreichen Stähle Nr. 3 und Nr. 4 mit den Oxidationsstufen 1120 °C – 980 °C zur vollständigen Eliminierung der planaren Kupferphase, die sich bei 1120 °C auch bei den nickelreichen Stählen bildet. Wird zusätzlich eine Oxidationsstufe bei 1220 °C vorgeschaltet, wie oben beschrieben, überwiegt der Okklusionsmechanismus und die kupferreiche Phase wird in die Oxidschicht ausgeschieden. Voraussetzungen für die Okklusion der Kupferphase im Zuge der Oxidationsversuche von Chen und Yuen sind somit ein erhöhter Nickelgehalt (min. Ni:Cu-Verhältnis von 0,21 bei Stahl Nr. 3) und eine Oxidationstemperatur von 1220 °C bei Oxidation an Luft. Die Bildung von internen Oxiden einer Fe-Si-O Zusammensetzung unterstützt dabei das Einschließen der kupferreichen Grenzflächennahen Zone des Stahlsubstrates [19],[37].

Imai et al. [31] untersuchten den Einfluss einer vorhergegangenen mehrstündigen isothermen Oxidation an Luft auf die Warmumformbarkeit von kupferhaltigen Stählen, im Heißzugversuch. Hierzu wurden drei Stähle, 0,3 wt.-% Cu legiert, sowie 0,3 wt.-% Cu und 0,15 wt.-% Ni legiert und eine unlegierte Vergleichsgüte, jeweils bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1200 °C zwei bis drei Stunden oxidiert und nachfolgend unter Argon Atmosphäre im Heißzugversuch bis 40 % Dehnung verformt. Ausschließlich der 0,3 wt.-% Cu legierte Stahl weist eine deutlich verschlechterte Oberflächenheißduktilität, durch Bildung einer flüssigen 87 wt.-% Cu haltigen Metallphase am Interface auf, wie in **Abbildung 2-15**

dargestellt. Dem gegenüber zeigte der kupfer- und nickellegierte Stahl mit einem Ni:Cu-Verhältnis von 0,5 keine signifikante Zunahme der Warmsprödigkeit. In diesem Fall führte Nickel zur Okklusion der festen 66 wt.-% Cu und 15 wt.-% Ni haltigen Phase in die Zunderschicht. Ebenso führte der auf 16 wt.-% angereicherte Nickelgehalt im Stahl zum Anstieg der Cu-Löslichkeit des Austenits von 9 wt.-% auf 16 wt.-%.

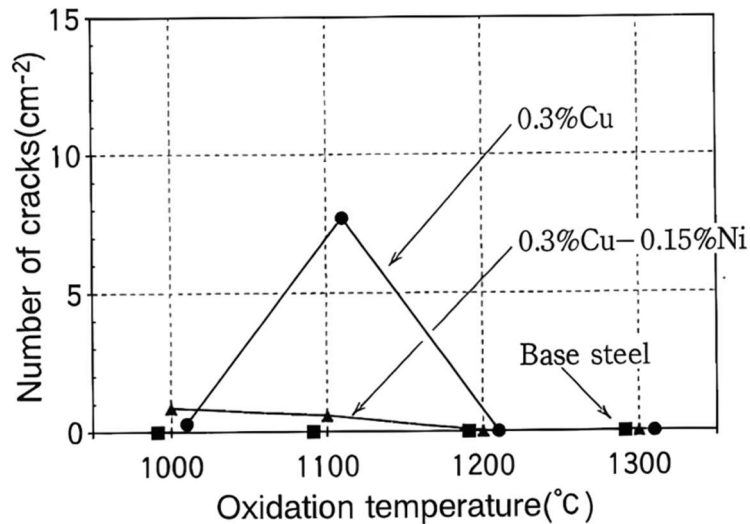


Abbildung 2-15: Einfluss des Ni:Cu-Verhältnisses auf die Rissdichte nach 40 % Dehnung im Heißzugversuch, nach mehrstündiger (zwei bis drei Stunden) isothermer Oxidation an Luft [31]

2.3.4 Isotherme Oxidation an feuchter Luft

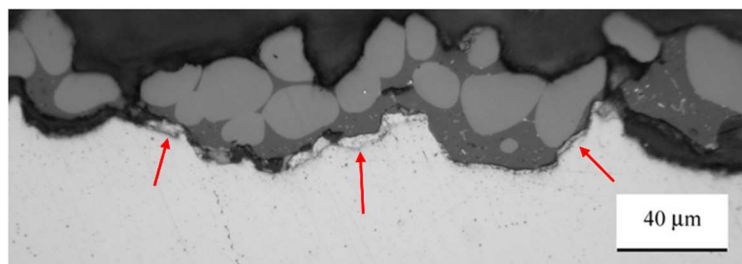


Abbildung 2-16: Ausscheidung einer kupferreichen Phase an der Oberfläche des niedrig nickelhaltigen Stahlsubstrates (Stahl Nr. 4 in **Tabelle 2-I**) nach Oxidation an feuchter Luft bei 1150 °C [37].

Chen und Yuen [37] führten ebenfalls isotherme Oxidationsversuche an feuchter Luft nach Luftabkühlung von 1375 °C, wie in 2.3.2 beschrieben, bei 1050 °C, 1150 °C und 1230 °C

durch. Alle getesteten Stähle, siehe **Tabelle 2-I** bildeten nach 20-minütiger Oxidation bei 1050 °C eine planare Stahl-Oxid Grenzfläche, an welcher sich eine kupferreiche Phase ausscheidet.

Bei den höheren Oxidationstemperaturen 1150 °C und 1230 °C bildeten alle Stähle eine raue Grenzfläche zwischen Stahl und Oxidschicht aus. Ein niedriger Nickelgehalt im Stahlsubstrat führt dabei zur Bildung einer kupferreichen Phase an der Substratoberfläche, siehe **Abbildung 2-16**. Im Gegensatz dazu tritt bei diesen Oxidationstemperaturen für die höher nickelhaltigen Stähle, Nr. 1 – Nr. 3 in **Tabelle 2-I**, keine Ausscheidung einer kupferreichen Phase auf, es kommt zu Okklusion der an Kupfer und Nickel angereicherten Stahlschicht. Unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre erniedrigt sich die zur Ausbildung des Okklusionsmechanismus notwendige Oxidationstemperatur im Bereich von 1100 °C – 1150 °C. Die in **Abbildung 2-17** dargestellte Okklusion wird dabei durch die Bildung tiefer Oxide an den Austenitkorn Grenzen begleitet. Per energiedispersiver Röntgenspektroskopie EDS wurde die Zusammensetzung dieser Phase zu Sauerstoff, Silizium, Eisen, Phosphor und ggf. Schwefel und Kupfer bestimmt. Hierbei könnte es sich laut Autoren um eine aufgeschmolzene Fayalitphase handeln [37].

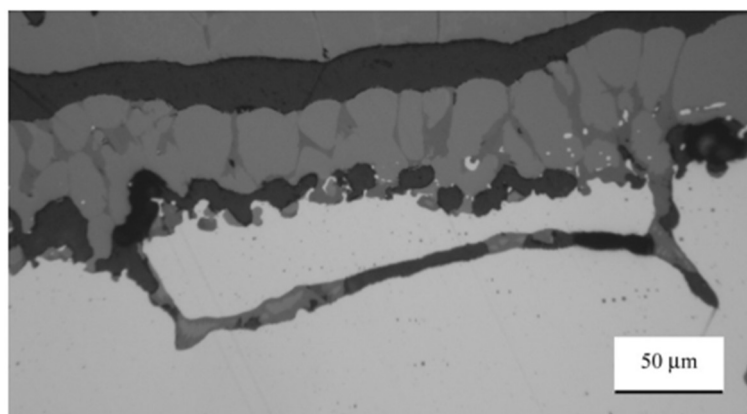


Abbildung 2-17: Stahl-Oxid Grenzschicht Stahl Nr. 2 nach Oxidation an feuchter Luft bei 1150 °C für 30 Minuten. Okklusion der kupfer- und nickelreichen Phase, sowie Oxidation entlang der Austenitkorn Grenzen [37]

Im Gegensatz zu Chen und Yuen [37], beschreibt Wolf [4] einen negativen Einfluss einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre durch eine mögliche Minderung des in die Oxidschicht okkludierten Kupfers und damit einer Förderung der Oberflächenrissbildung, siehe **Abbildung 2-18**.

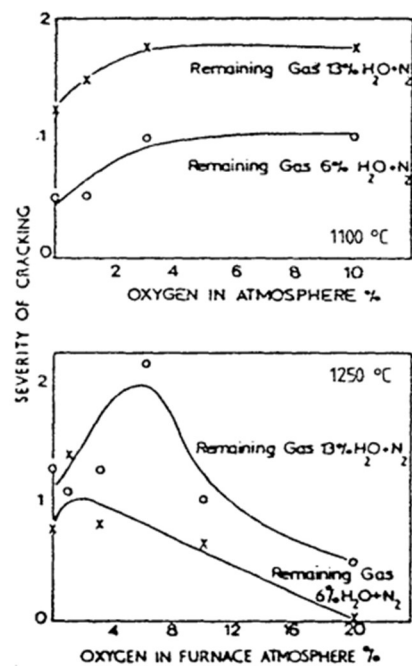


Abbildung 2-18: Einfluss von Ofenatmosphäre auf die Oberflächenrissbildung nach einstündiger Oxidation, gebogen bei 1125 °C, 0,1 % C, 0,16 % Cu und 0,015 % Sn [4] mit den Daten aus [44]

2.3.5 Kupferpenetration an den Austenitkorngrenzen und Einfluss der Austenitkorngroße

Takemura et al. [45] untersuchte den Einfluss der Austenitkorngroße auf die Rotbrüchigkeit eines Cu–Sn–haltigen Stahls, mittels unterschiedlicher Abkühlstopp-Temperaturen, gemäß **Abbildung 2-19**, vor einer 50% Heißkompression mit einer Kompressionsrate von 10^{-2} s^{-1} . Hierbei führten Temperaturverläufe mit Abkühlstoptemperaturen über Ar₃, 743 °C siehe **Abbildung 2-20**, zu einer Vergrößerung des Austenits aufgrund der verlängerten Wärmebehandlungsdauer im Vergleich zum direkten Abkühlen auf die Haltetemperatur von 1100 °C [37],[45].

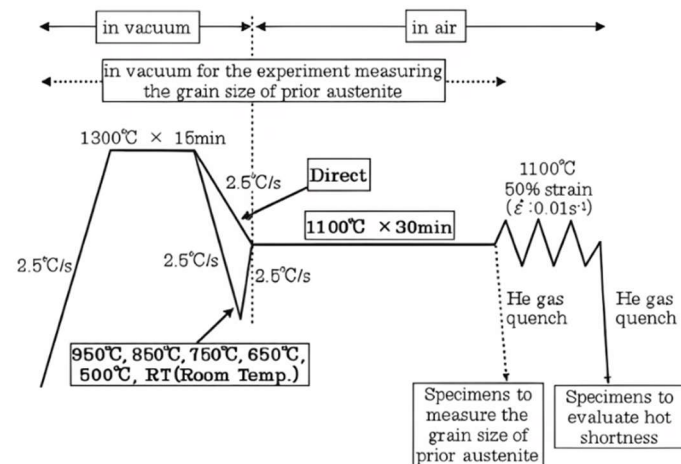


Abbildung 2-19: Wärmebehandlungsprogramm der Heißkompressionsversuche von Takemura [45]

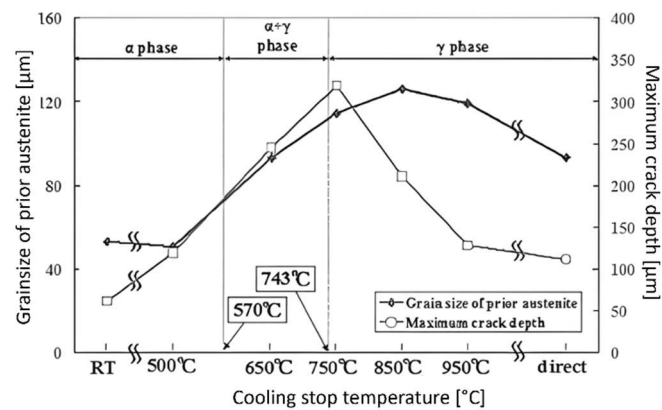


Abbildung 2-20: Austenitkorngröße vor Umformung und maximale gemessene Risstiefe [45]

Die verringerte Austenitkorngröße wirkt sich positiv auf die Duktilität des Stahls aus. Erreicht wird diese durch teilweise oder vollständige Rekristallisation nach Abkühlung und Wiedererwärmung unter A_{r3} bzw. A_{r1} . Die Austenitkornfeinung vergrößert die Korngrenzfläche und mindert somit die Infiltrationstiefe durch eine flüssige kupferreiche Phase wie in **Abbildung 2-21** dargestellt.

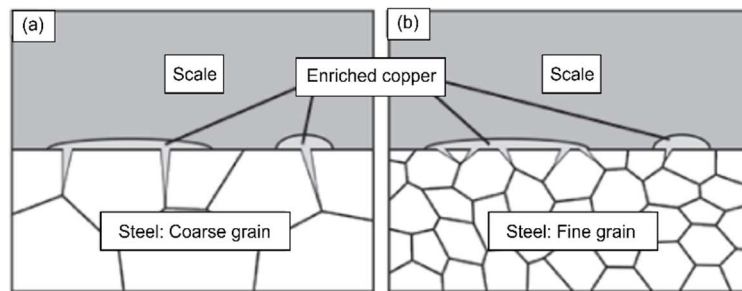


Abbildung 2-21: Illustration des Einflusses der Austenitkorngröße auf die Rotbrüchigkeit infolge der Penetration der Austenitkorn Grenzen durch eine flüssige Kupferphase [45]

2.3.6 Kupferäquivalent

Um die in diesem Abschnitt beschriebenen Wechselwirkungen der Spuren- und Legierungselemente zusammenzufassen, schlägt Wolf [4] ein Kupferäquivalent Cu_{Eq} gemäß (2-10) vor.

$$Cu_{Eq-Wolf} [\text{wt.}\%] = [\text{wt.}\%Cu] + 10 \cdot [\text{wt.}\%Sn] - [\text{wt.}\%Ni] - 2 \cdot [\text{wt.}\%S] \quad (2-10)$$

Durch den Koeffizienten von Sn soll die Wirkung von As und Sb mitberücksichtigt werden, auch wenn deren Gehalte gegebenenfalls nicht bestimmt werden. Ihr typischer Gehalt im schweren Stahlschrott liegt im Bereich von 0,02 [wt.-% As] und 0,004 [wt.-% Sb] und ist damit deutlich höher als im Roheisen mit 0,003 [wt.-% As] und 0,001 [wt.-% Sb]. Zur Bestätigung der verallgemeinerten Gültigkeit des von Wolf vorgeschlagenen $Cu_{Eq-Wolf}$ ist gemäß Autor eine Verifizierung durch umfangreiche Versuche ausständig. Die Gültigkeit dieses Kupferäquivalents und etwaige Einschränkungen werden im Rahmen der Diskussion der experimentellen Ergebnisse unter 5.1 genannt. Dieses Cu_{Eq} [wt.-%] bezieht sich auf das Auftreten von intergranularen Oberflächenrissen, wobei deren Ursprung laut Wolf im „Liquid Metal Embrittlement“ liegt. Als Grenzwerte des Cu_{Eq} [wt.-%], für das Vergießen mit definiertem Crackindex, leitet Wolf 0,29 [wt.-% Cu_{Eq}] bei der Verwendung von Gießpulver und 0,6 [wt.-% Cu_{Eq}] für Gießen mit Kokillenölschmierung, aus Betriebsversuchen an einer 260-260 [mm²] Vorblockstranggussanlage mit Gießgeschwindigkeiten ≤ 1 [m·min⁻¹], ab. Für Stähle welche ausschließlich Kupfer als Spurenelement aufweisen, zeigt sich laut Wolf allerdings ein Grenzwert von 0,2 [wt.-% Cu] [4].

Neben Wolf [4] quantifiziert auch Melford [30] die Wechselwirkung anderer Spurenelemente mit Kupfer hinsichtlich der Bildung einer schmelzflüssigen Phase bei Temperaturen über 1100 °C. Als Approximation schlägt Melford: $k_1 = [\text{wt.-%Cu}] + 8 \cdot [\text{wt.-%Sn}]$, oder $k_2 = [\text{wt.-%Cu}] + 6 \cdot [\text{wt.-%Sn}] + 6 \cdot [\text{wt.-%Sb}]$, vor und definiert k_1 bzw. $k_2 \leq 0,4$ als Grenzwert der Ausscheidung einer metallischen Phase aus dem Austenit. Melford betrachtet den Einfluss von Nickel nicht innerhalb des Kupferäquivalent, zitiert allerdings Fisher [46] wonach ein Ni:Cu-Verhältnis von 1,5:1 bzw. 2:1 die Bildung einer schmelzflüssigen Phase bei 1150 °C verhindert. Bezüglich der Wechselwirkung von Sn und Ni bei 1000 °C bis 1050 °C, erwähnt Melford Salter [47] demnach ein sehr geringer Anteil von Sn die löslichkeitssteigernden Effekte von Ni für Cu aufhebt. Somit fasst Melford den wissenschaftlicheren Zugang als Wolf, allerdings folgt diesem ein weniger umfassendes Kupferäquivalent das als Abschätzung dienen soll.

2.4 Oberflächenrissbildung im Stranggießprozess

Oberflächenrisse stellen ein zentrales Qualitätskriterium bei stranggegossenen Halbzeugen dar, da die Rissoberfläche oxidiert und somit im anschließenden Warmwalzprozess nicht verschweißt werden kann, wodurch eine Reparatur der betroffenen Bramme durch Flämmen erforderlich ist [48].

Eine Art von Oberflächenrissen, die sich vorwiegend mit dem Spurenelement Cu in Verbindung bringen lässt, sind sogenannte Netzwerkrisse oder star cracks. Die zur Rissbildung notwendige Zugspannung an der Strangoberfläche wird unter anderem durch thermische Spannungen hervorgerufen, welche aufgrund des Temperaturgradienten durch die Sekundärkühlung der Strangschale auftreten. Weiters unterliegt die erstarrte Strangschale in der Richtzone an der Oberseite (loose side) Zugspannungen, welche im Zusammenwirken mit den Spurenelementen zu Oberflächenrissen führen können. Die Temperatur der Strangoberfläche liegt hierbei im Bereich von 700 °C bis 1000 °C und dementsprechend, im Gebiet des zweiten bzw. dritten Duktilitätstiefs, siehe **Abbildung 2-22** [49],[50].

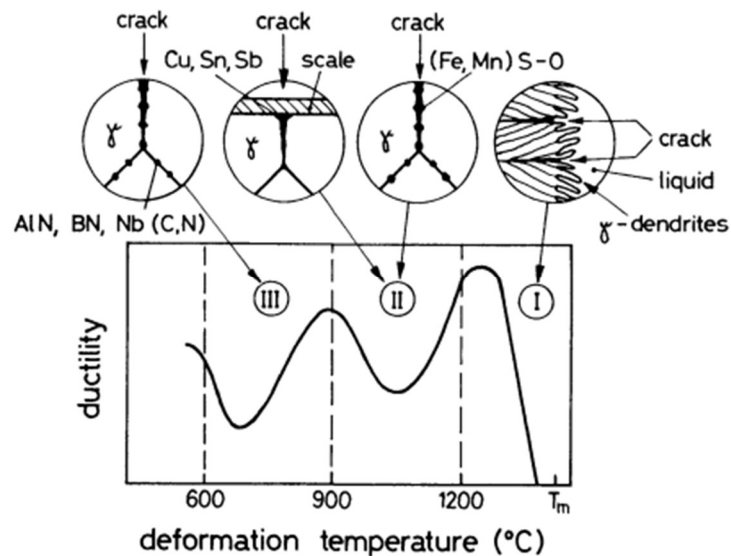


Abbildung 2-22: Zonen der Hochtemperaturversprödung und Duktilitätstief I,II & III, [51] adaptiert aus [52]

Eine schematische Darstellung des Duktilitätsverhaltens von Stahl im Hochtemperaturbereich mit dem ersten, zweiten und dritten Duktilitätstief sowie den zugehörigen Ursachen der Duktilitätsminderung lässt sich **Abbildung 2-22** entnehmen. Das erste Duktilitätstief, im Bereich 1340 °C bis Solidustemperatur T_s , entsteht durch die Ausbildung einer interdendritischen Restschmelze infolge lokaler T_s -Absenkung stark seigernder Elemente wie P und S, was die Ursache für den überwiegenden Teil der Risse im Strang, einschließlich aller internen Risse ist.

Brimacombe [48] nennt die Warmsprödigkeit, im Englischen „hot shortness“ genannt, aufgrund von kupferreichen Schmelzphasen als Ursache der Netzwerkkrisse, welche in **Abbildung 2-22** dem Duktilitätstief II zugeordnet ist. Eine weiterer bedeutender Oberflächenfehler sind Querrisse in Oszillationsmarken, welche an der Breitseitenmitte wie auch der Brammenkante auftreten können. Diese Risse entstehen durch eine Zugspannung in Strangrichtung in der Richtzone oder der Sekundärkühlzone. Als Ursache für diese Fehler gilt unter anderem die Ausscheidung von Aluminiumnitriden (AlN) an den Austenitkorngrenzen, wie in **Abbildung 2-22** im Bereich III dargestellt. Dieser negative Effekt wird durch Titangehalte zwischen 0,02–0,04 wt-% vermindert, da es dadurch zur Ausscheidung von TiN bei höheren Temperaturen und in weiterer Folge zu einer Absenkung der AlN-Ausscheidung kommt. Auch hohe Konzentrationen von P und S gelten als Ursache der Querrissbildung beim Richten von Knüppeln.

2.4.1 Einflüsse innerhalb der Kokille und Bedeutung von Einziehungen (Depressions)

Bei Betriebsversuchen an einer 260·260 mm Vorblock Stranggussanlage stellte Wolf [4],[51] feine intergranulare Risse permanent im Bereich der Einziehungen, welche auch als „Depressions“ bezeichnet werden, an der Strangoberfläche fest. Die Versuche erfolgten an einer Kreisbogenstranggießmaschine mit acht Meter Gießbogenradius, basierend auf schrottbasierend hergestelltem Stahl eines Elektrostahlwerks. Dabei stellte der Autor bei optimalen Gießbedingungen ein maximaler Grenzwert von 0,22 wt.-% Cu feststellen. Der Kohlenstoffgehalt bei den Untersuchungen belief sich auf 0,09 – 0,42 wt.-%, wobei sich aber der überwiegende Anteil der Versuche im Bereich 0,09 – 0,25 wt.-% bewegte. Zum Auftreten von überwiegend regelmäßigen Einziehungen kommt es, wenn Festigkeit und Dicke der Strangschale ausreichend sind, um dem ferrostatischen Druck der Flüssigstahlsäule so weit entgegenzuwirken, dass ein Abheben der Strangoberfläche von der Kokillenwand auftritt. Dadurch stellt sich eine Luftspaltbildung und weiterführend eine starke Absenkung der Wärmestromdichte im Bereich der Einziehung ein. Es entsteht in der Strangschale ein lokaler „Hot Spot“, wodurch es zur Vergrößerung der Erstarrungsstruktur kommt, welche in ein vergrößertes austenitisches Gefüge umwandelt. Diese unregelmäßige Erstarrungsstruktur stellt eine Voraussetzung für Oberflächenrissbildung infolge der kupferbedingten Oberflächenwarmsprödigkeit dar. Diese Gefügevergrößerung führt einerseits zur Duktilitätsminderung aufgrund der Verringerung der Korngrenzfläche und zugleich zur Erhöhung der Cu-Konzentration an den Korngrenzen. Die erste intergranulare Rissbildung findet in diesem Fall bereits in der Kokille statt und die thermischen Spannungen an der Strangoberfläche innerhalb der Sekundärkühlzone führen zum Wachstum der Risse. Damit stellt die Kontrolle der Einziehungen und dementsprechend eine feine, gleichmäßige Erstarrungsstruktur eine bedeutende Voraussetzung zur Vermeidung von intergranularen Oberflächenrissen dar [4],[51].

2.4.2 Heißzugversuch

Der Heißzugversuch ist die am häufigsten verwendete Prüfmethode zur Charakterisierung der Heißduktilität von Metallen. Bei dieser Untersuchung wird eine Stahlprobe unter kontrollierten Temperatur- und Atmosphärenbedingungen bis zum Bruch gedehnt, wobei als Kenngröße des Versuchs die Brucheinschnürung, Reduction of Area, in Prozent dient. Bei diesem Testverfahren lassen sich aufgrund der Verformung des Prüfkörpers bis zum Bruch keine direkten Rückschlüsse auf die Bildung von Oberflächenrissen beim Stranggießen

treffen, da die maximale Dehnung an der Strangoberfläche, während des Richtens mit etwa 2 % [53] deutlich niedriger ist als die Bruchdehnungen, die im Heißzugversuch auftreten. Konkret wird zur Beurteilung der Querrissneigung von mikrolegierten Stählen der Wert der Brucheinschnürung zur Quantifizierung der Oberflächenduktilität herangezogen. Der Ablauf des Heißzugversuchs versucht dabei die Bedingungen des Stranges in der Richtzone zu simulieren. Eine beispielhafte Prozessbeschreibung liefert Mintz [54], in welcher die Stahlprobe zuvor bei 1350 °C, zur Nachbildung des groben Gussgefüges, lösungs- und grobkorngeglüht wird und anschließend mit der Dehnrates des Richtprozesses, 10^{-3} bis 10^{-4} s^{-1} , bis zum Bruch verformt wird. Imai et al. [31] kommentiert den Heißzugversuch als nicht effektiv für die Bewertung der Warmumformbarkeit eines 0,3 wt.-% Cu legierten Stahls, da dieser trotz Oxidation bei 1100 °C eine Brucheinschnürung von 100 % aufweist.

Allgemein gilt jedoch, dass zur Vermeidung von Querrissen beim Richten des Strangs eine RA von mindestens 40 % notwendig ist [49],[50].

Ein möglicher Versagensmechanismus im zweiten Duktilitätstief entsteht durch die Bildung von dehnungsinduziertem Ferrit an den Korngrenzen des Austenits. Ferrit weist bei hohen Temperaturen eine niedrigere Festigkeit als Austenit auf, wodurch es zur Lokalisierung der Dehnung im Korngrenzenferrit kommt. Die RA im zweiten Duktilitätstief wird durch Anzahl und Größe der Ausscheidungen an den Austenitkorngrenzen bestimmt, wo es an den Karbiden, Nitriden und Carbo-Nitriden zur Hohlräumbildung kommt, bis sich diese Hohlräume schließlich zu einem intergranularen Riss verbinden [49].

Die **Abbildung 2-23** zeigt den Verlauf der Brucheinschnürung im Heißzugversuch eines „medium-carbon“ (MC) Stahls. Hierbei wird das zweite Duktilitätstief in Richtung hoher Temperaturen, bei circa 900 °C von der dynamischen Rekristallisation (DRX) und zu tiefen Temperaturen, bis 650 °C, von einem überwiegend ferritischen Gefüge begrenzt. Aufgrund der niedrigen plastischen Dehnung an der Strangoberfläche, im Bereich von 1 – 2 %, tritt beim Richtprozess keine dynamische Rekristallisation auf. Des Weiteren lässt sich **Abbildung 2-23** entnehmen, dass im Temperaturbereich von 800 °C bis 900 °C eine Steigerung der RA um 10–15 % durch Korngrenzgleiten des Austenits stattfindet, wenn bei diesen Temperaturen kein dehnungsinduzierter Ferrit gebildet wird. Aus dem Heißzugversuch lassen sich kritische Temperaturen ableiten, die im Stranggießprozess an der Oberfläche vermieden werden sollen um die Querrissbildung zu vermeiden. Bei Temperaturen welche im Heißzugversuch zu DRX führen, sind die Ausscheidungen im Stahl grob genug bzw. überwiegend in Lösung, wodurch ihr Einfluss auf die Heißduktilität minimal wird [49],[49],[50].

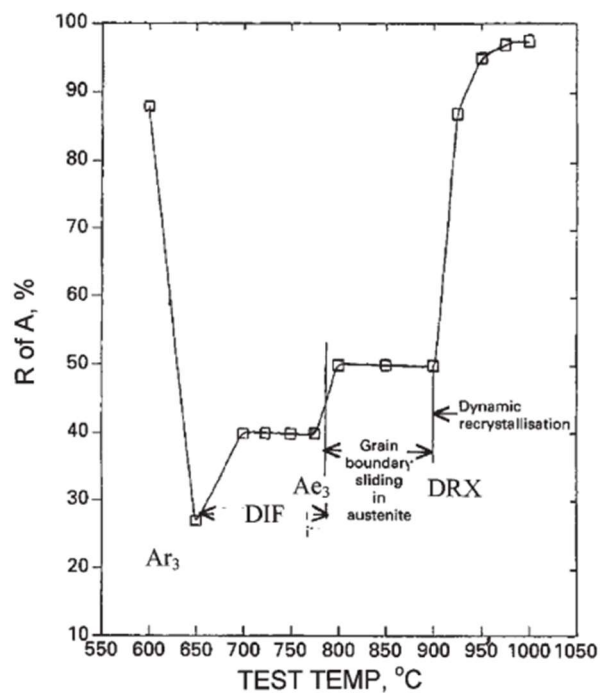


Abbildung 2-23: Heißduktilitätsverlauf eines 0,4 wt.-% C Stahls, Dehnrate $3 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}]$ [55]

2.4.3 Einfluss der Spurenelemente auf die Brucheinschnürung im Heißzugversuch

Gelöstes Kupfer führt zu einer ausgeprägten Korngrenzensegregation im Austenit, wodurch sich an den Austenitkorngrenzen Cu_2S -Ausscheidungen bilden können. Durch Oxidation, Dehnung und langsame Abkühlgeschwindigkeiten erhöht sich diese Cu-Korngrenzenseigerung. Zusätzlich bewirkt der sogenannte „Solute drag“, darunter ist die notwendige Mitdiffusion der Kupferatome mit der Bewegung der Austenitkorngrenzen zu verstehen, eine Minderung der Korngrenzenmobilität. Beide genannten Effekte führen zu einer Abnahme der RA im Heißzugversuch [50].

Cominelli et al. [50] führten Heißzugversuche an kupfer- und nickelhaltigen Stählen durch, wobei die Stahlproben lufterschmolzen, bei 1540 °C für fünf Minuten gehalten und anschließend mit einer Kühlrate von $60 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis zur Prüftemperatur zwischen 750 °C und 1000 °C abgekühlt wurden. Nach einer fünfminütigen Haltephase erfolgte die Prüfung mittels Heißzugversuch bei einer Dehnrate von $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Hierbei zeigten die kupferlegierten Stähle eine Abnahme der Brucheinschnürung um 5–10 % im Vergleich zu kupferfreien Stählen die bei 800 °C eine geringfügig höhere Tieflage der RA von 20–30 % aufweisen. Damit ist der Heißzugversuch für eine quantitative Beurteilung unterschiedlicher Kupfergehalte nicht

zweckmäßig. Dieselben kupferlegierten Stähle wiesen bei 1000 °C eine Brucheinschnürung in der Nähe von 100 % auf. Bei der Untersuchung der Bruchflächen mittels energiedispersiver Rasterelektronenmikroskopie wurde keine kupferreiche Phase aufgefunden, weshalb die Autoren in diesem Fall den Einfluss des Kupfers auf die Ausscheidung von Kupfersulfiden (Cu_2S) an den Austenitkorngrenzen und an Mangansulfiden MnS zurückführen und somit Rotbrüchigkeit aufgrund der Penetration der Austenitkorngrenzen durch eine flüssige Kupferphase ausschließen. Bei Heißzugversuchen unter inerter Atmosphäre in dieser Veröffentlichung zeigte Kupfer keinen eindeutig negativen Einfluss auf die Hochtemperaturduktilität. Wenn aber genügend Cu und S im Austenit gelöst sind, kann es auch unter inerter Atmosphäre zur Cu_2S -Ausscheidung kommen. Durch die selektive Oxidation des Eisens, welche in weiterer Folge eine Anreicherung von Cu bewirkt, wird die Ausscheidung von Cu_2S begünstigt. In Heißzugversuchen mit erhöhten Kühlraten von $180 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ führt die Anwesenheit von 0,02 wt.-% Sn, aufgrund von Korngrenzenseigerung, zu einer Abnahme der RA von 10%. Nickel hat einen positiven Einfluss auf die Duktilität von Stählen bei hohen Temperaturen, da es das zweite Duktilitätstief zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, wodurch die DRX unterstützt wird und führt weiters zu gröberen $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ und $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ Ausscheidungen. Allerdings senkt Ni die Löslichkeit des Phosphors im Austenit [49],[50],[37].

Im Unterschied zu Mintz und Cominelli führen Nachtrab und Chou [56],[57] die Duktilitätsminderung spurenelementbehafter Proben, im Rahmen von Heißzugversuchen bei 900 °C und 10 % aufgebrachter Dehnung, auf die dehnungsinduzierte Korngrenzseigerung von Sn zurück, welche mittels Untersuchung der Korngrenzen der abgeschreckten Proben mit Auger Elektronenmikroskopie, mit bis zu 6,75 wt.-% an diesen festgestellt wurde. Sie schließen darauf, dass Kupfer die Korngrenzseigerung von Sn verstärkt.

Rana et al. [51],[58] führten Heißzugversuche an kupferlegierten und kupferfreien IF-Stählen, die Zusammensetzungen lassen sich **Tabelle 2-II** entnehmen, für unterschiedliche Wärmebehandlungsstrategien nach Oxidation an Luft jeweils bei 1273 K, 1373 K und 1473 K durch. In allen Fällen wiesen, die bei 1373 K geprüften Proben die höchste Empfindlichkeit für Warmsprödigkeit auf und in der metallografischen Untersuchung, wurde eine große Menge Kupferphase an den Korngrenzen der Proben festgestellt.

Tabelle 2-II: Chemische Zusammensetzung [wt.-%] der von Rana untersuchten IF-Stählen [58]

Stahl	C	Mn	Si	Al	Cu	S	P	Ti	Nb	N
IF	0,003	0,50	0,008	0,014	0,02	0,008	0,013	0,065	<0,005	0,0034
IF-Cu	0,008	0,12	0,0065	0,013	1,24	0,0065	0,011	0,062	<0,005	0,0019

2.5 Zusammenfassung

Wie im Kapitel 2.3 ausführlich diskutiert, steht die negative Wirkung von Spurenelementen auf die Bildung von Oberflächenrissen im Stranggießprozess in Zusammenhang mit Korngrenzensegregation aber auch deren Verstärkung durch intergranulare Oxidation. Üblicherweise wird die Wirkung von Spurenelementen in einem Kupferäquivalent zusammengefasst, das die Elemente Sn, As, Ni, S und Sb berücksichtigen kann. Sn, As und Sb verursachen ein LME durch Schmelzpunktabsenkung der ausgeschiedenen Kupferphase, womit die Penetration der Austenitkorngrenzen erleichtert wird und in weiterer Konsequenz eine erhöhte Neigung zur Oberflächenrissbildung resultieren kann. Nickel zeigt einen positiven Effekt auf das Vergießen von spurenelementhaltigen Stählen, da es die Löslichkeit des Kupfers im Austenit erhöht und dadurch die Neigung zu Cu-LME verringert. Auch eine feine Erstarrungsstruktur wirkt vorteilhaft, da diese zu einer feineren Austenitkorngröße führt, wodurch die Korngrenzfläche erhöht wird und in weiterer Folge die Penetration durch eine flüssige Phase, aber auch die lokale Konzentration von korngrenzseigernden Elementen, verringert wird. Weiters muss berücksichtigt werden, dass in jedem Abschnitt einer Stranggießanlage Zugspannungen an der Strangoberfläche auftreten können, welche bei unzureichender Oberflächenduktilität zur Ausbildung von feinen intergranularen Oberflächenrissen führen.

Wolf [4],[51] betont die Voraussetzung eines feinkörnigen Gefüges an der Strangoberfläche, um Stähle mit erhöhten Gehalten an Spurenelementen mit zufriedenstellender Oberflächenqualität vergießen zu können. Eine zentrale Bedeutung kommt hierbei den metallurgischen Aspekten bei der Erstarrung der Strangschale in der Kokille, wie Kokillenkonzentration, Gießpulverauswahl und Gießspiegelregelung und generell stabilen Gießbedingungen zu.

Aufgrund der unter 2.4.2 behandelten Rahmenbedingungen für den Heißzugversuch, ist die negative Wirkung der Spurenelemente an den Austenitkorngrenzen, die erst durch Segregation und Oxidation ausgelöst wird, nicht ausreichend sichtbar. Es wird daher für den experimentellen Teil dieser Arbeit der am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie entwickelte IMC-B Versuch, welcher Erstarrung, Abkühlung und Verformung an oxidierender Atmosphäre in einer einzigen experimentellen Methode kombiniert, zur Bestimmung der Oberflächenrissbildung unter simulierten Stranggießbedingungen herangezogen.

3 Methodenentwicklung und experimentelle Durchführung

Zur Beurteilung des Einflusses erhöhter Spurenelementgehalte auf die Bildung von Oberflächenrissen beim Stranggießen wurden 22 Biegeproben unterschiedlicher Gehalte an Spurenelementen, Kohlenstoff und bei zwei Biegetemperaturen, mittels des am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie entwickelten In Situ Material Characterization–Bending, IMC–Biegeversuch untersucht. Um den Einfluss der wasserdampfhaltigen Atmosphäre in der Sekundärkühlzone auf die Oxidation und Anreicherung der Spurenelemente an der Stahl–Oxid Grenzfläche zu simulieren, wurde der IMC–Biegeversuch im Rahmen dieser Masterarbeit auf die Anwendung einer praxisnahen, wasserdampfhaltigen Ofenatmosphäre erweitert, siehe 3.2. Infolgedessen sind zukünftig noch aussagekräftigere Untersuchungen der Oberflächenrissbildung im Stranggießprozess möglich. Zur Bestimmung der kritischen Dehnung bei streuender Rissverteilung, wurde weiters eine neue Auswertmethode, siehe 3.4, entwickelt.

3.1 IMC–Biegeversuch

Der IMC–Biegeversuch stellt eine experimentelle Simulation der Verformung der Strangoberfläche dar, Ziel ist die Beurteilung der Oberflächenduktilität durch Auswertung der Rissverteilung an der Probenoberfläche [59].

Zur Ausbildung des grobkörnigen Erstarrungsgefüges, welches jenem des Industrieprozesses entspricht, werden die Biegeproben mit einer Größe von $180 \times 58 \times 24 \text{ mm}^3$ aus einem Induktionsschmelzofen in eine beschichtete Stahlkokille abgegossen. Dort erstarren sie und werden bis zum Ausformen aus der Kokille gemäß der Verweilzeit des Strangs innerhalb der Kupferkokille, rund 45 s gehalten. Die Ausformtemperatur beträgt im Mittel 1175 °C . Anschließend wird die Biegeprobe zur Darstellung des Oberflächentemperaturverlaufes einer industriellen Brammenstranggießanlage über einen oder mehrere Halte- bzw. Abkühlofen, siehe **Abbildung 3-3**, geführt. Ziel ist hierbei das Einstellen der Biegetemperatur im nachfolgenden 3. Ofen, dem Biegeofen, zu diesem Zweck wird die Oberflächentemperatur mittels Strahlungspyrometer vom Zeitpunkt des Ausformens bis zum Entnehmen der Probe aus dem Abkühlofen gemessen. Die Variation der Biegetemperatur dient der Abbildung des Temperaturverlaufs entlang der Brammenbreite, wobei bekannte kritische Temperaturbereiche wie dem zweiten Duktilitätstief und dem entsprechenden Bereich der Bramme besondere Bedeutung zukommt. Die hier erläuterte Versuchsdurchführung ist in **Abbildung 3-1** dargestellt. Im Anschluss an die 700 s dauernde kontrollierte Abkühlung wird in einem weggesteuertem Dreipunktbiegeversuch im Biegeofen eine Dehnungsverteilung entlang der Probenlängsachse aufgebracht. Dabei wird eine maximale Dehnung von etwa 6,3 % bei 5 mm Stempelweg innerhalb von 125 s eingebracht. Die Stempelgeschwindigkeit beträgt, unabhängig vom Stempelweg, $0,04 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ für alle IMC-Biegeversuche dieser Arbeit. Abhängig vom Abstand der auftretenden Risse von der im Zentrum der Probe liegenden Biegeachse und deren Anzahl lässt sich anschließend in der Auswertung die Rissanfälligkeit im Stranggießverfahren über Kennwerte wie die kritische Dehnung bestimmen. Das im Rahmen dieser Arbeit angewandte Auswerteverfahren wird unter 3.4 erläutert. In Halteofen und Abkühlofen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine wasserdampfhaltige Atmosphäre von etwa 55 % erzeugt, welche die Oxidationsbedingungen innerhalb der Sekundärkühlzone simuliert, die Wasserdampfbereitstellung wird in 3.2 erklärt. Für eine ausführlichere Beschreibung des Biegeversuchs sei an dieser Stelle an Krajewski und Krobath [53], sowie Krobath und Bernhard [59] verwiesen.

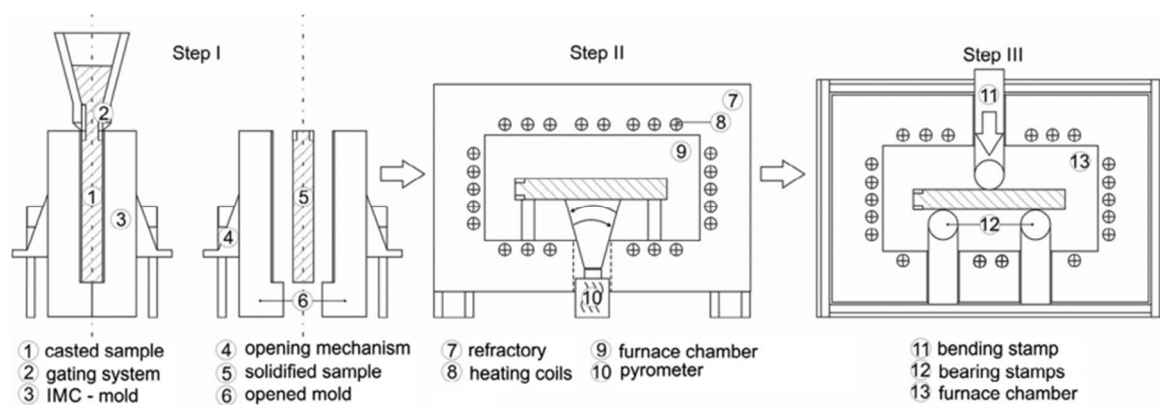


Abbildung 3-1: Aufbau und Ablaufschritte des IMC-Biegeversuchs, Step II stellt dabei Halte- sowie auch Abkühlöfen dar, in welchen die SKZ Atmosphäre simuliert wird [59]

3.2 Methodenentwicklung: Simulation der Oxidationsbedingungen innerhalb der Sekundärkühlzone

Zur Nachbildung der Sekundärkühlzone in Halte- und Abkühlöfen wurde ein mit Wasserdampf angereicherter Gasstrom über die gesamte Versuchszeit über eine dazu umgebaute Ofenatmosphärenversorgung eingeleitet. Aufgrund der Undichtheit der Kammeröfen, wie auch der zur Probenmanipulation notwendigen Öffnung der Ofentüren, kommt es zu einem Eintrag von Falschluff, weshalb im Zeitraum der Probenmanipulation mit einem kurzfristig abweichendem Wasserdampfgehalt in der Ofenatmosphäre zu rechnen ist. Voruntersuchungen zeigten, dass die Oxidationsbedingungen reproduzierbar und der Zunderaufbau sehr ähnlich jenem aus einer parallel durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchung ist.

Die Bereitstellung der Wasserdampfatmosphäre wurde durch Anreicherung eines Druckluftstroms im beheizten Wasserbad realisiert. Die Ermittlung des Wasserdampfanteils des Gasstroms erfolgte durch fortlaufendes Differenzwiegen der Wasserkessel über die Verweilzeit der Biegeproben in den jeweiligen Kammeröfen. Hierzu werden Paketwagen mit einer Ablesegenauigkeit von 10 g eingesetzt, um die Atmosphärenzusammensetzung möglichst genau zu bestimmen.

Ein Druckluftvolumenstrom für beide Kammeröfen, der vor der Anreicherung in den Wasserkesseln (Füllmenge: ~15 l, eingestellte Temperatur: ~85 °C) 20 l·min⁻¹ beträgt, stellt dabei den Austausch der 16,4 Liter großen Ofenatmosphäre abhängig von der verdampften

Wassermasse alle 9 Sekunden sicher, ohne signifikante Strömungsverhältnisse an der Probenoberfläche hervorzurufen. So führt eine Verdampfungsleistung von $550 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ pro Kessel zu einem Volumenstrom von $110 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ mit 55 vol.-% Wasserdampf, neben 9 vol.-% Sauerstoff und 36 vol.-% Stickstoff. Die Verdampfungsleistung wird dabei über die Temperaturregelung der Kessel eingestellt. Um ein Kondensieren des Wasserdampfes zu verhindern wird der befeuchtete Gasstrom ab dem Kessel über einen temperaturregulierten Heizschlauch (eingestellte Temperatur: $220 \text{ }^\circ\text{C}$) bis zum Gasanschluss des Ofens geführt und die Anschlussrohrleitung des Kammerofens zusätzlich mittels widerstand geregelter Heizkabel ($\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$) auf Temperatur gehalten. Die Verschraubungen und freien Edelstahlrohrleitungen sind zusätzlich isoliert.

In **Abbildung 3-2** ist der Aufbau der Wasserdampfbereitstellung ab der Gasstromzuleitung durch den Getterofen a) ersichtlich. Die Schaltreihenfolge der Komponenten ist wie folgt: Druckluftversorgung => Druckminderer inkl. Öl- und Wasserabscheider => Volumenstromregler mit Schwebekörper => a) Getterofen (nicht in Betrieb) => b) Gasstromteilung => c) Verdampfungskessel mit d) Waage => e) Heizschlauch => f) und g) Gasanschluss des Kammerofens.

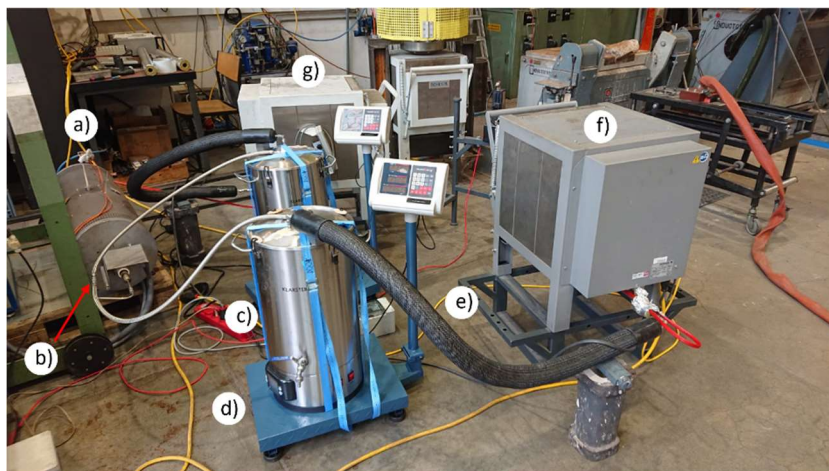


Abbildung 3-2: Aufbau der Wasserdampfversorgung von f) Abkühlöfen und g) Halteöfen

3.3 Durchführung des IMC-Biegeversuchs mit simulierter Sekundärkühlzonenatmosphäre

Um die Auswirkung der Hochtemperaturoxidation während der simulierten Sekundärkühlzone auf die Rissbildung im Biegeversuch zu untersuchen, wurden 22 Biegeproben mit unterschiedlichen Gehalten der Spurenelemente Kupfer, Zinn und Nickel, jeweils für einen „Low Carbon (LC)“ Stahl mit 0,04 wt.-% C und einen „Medium carbon (MC)“ Stahl mit 0,17 wt.-% C bei zwei Biegetemperaturen, 900 °C und 1100 °C, im adaptierten IMC-Biegeversuch untersucht. Die höhere gewählte Biegetemperatur von 1100 °C liegt über dem Schmelzpunkt von Kupfer, 1083 °C, um die Bildung einer schmelzflüssigen Kupferphase auch ohne Schmelzpunktniedrigung durch Zinn zu ermöglichen. Jedoch ist diese Biegetemperatur deutlich unter der eutektischen Temperatur des Fayalit–Wüstit Eutektikums, womit eine Beeinflussung der Oberflächenduktilität durch flüssige FeO-SiO₂-Oxidphasen ausgeschlossen werden kann. In der Wahl der niedrigeren Biegetemperatur wurden 900 °C als Erfahrungswert zur Vermeidung des zweiten Duktilitätstiefes durch AlN Ausscheidungen der verwendeten Basislegierungen gewählt, beide Temperaturverläufe sind in **Abbildung 3-3** wiedergegeben. Die Zielzusammensetzung der MC-Basislegierung ist in **Tabelle 3-I** gegeben.

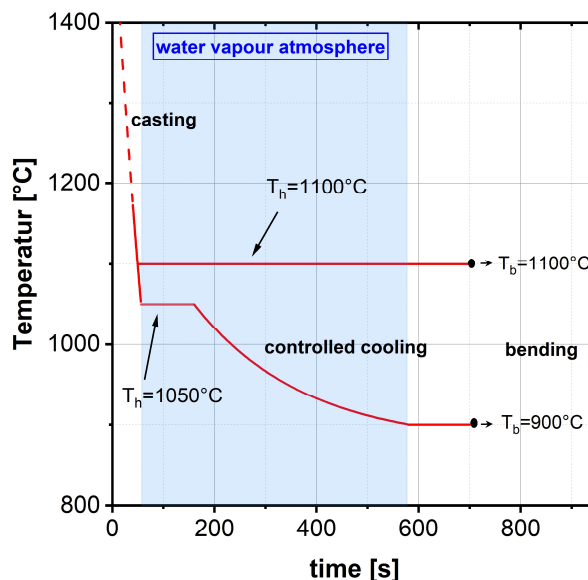


Abbildung 3-3: Abkühlkurven der beiden Biegetemperaturen dieser Arbeit mit eingezeichneter Wasserdampf-atmosphäre in Abkühl- und Biegeöfen.

Tabelle 3-I: Chemische Zusammensetzung der Basislegierung des MC Stahls [wt.-%] [59]

C	Mn	Si	S	P	Al	N
0,17	1,55	0,40	<0,004	0,01	0,03	<0,008

Auf dieser Basislegierungen aufbauend wurden 22 Biegeproben abgegossen, von diesen Proben wurden 19 Proben als MC Legierung erzeugt, sowie 15 der 22 Proben bei einer Biegetemperatur von 900 °C verformt. Von diesen 15 Proben wiederum wurde ein Versuch zweimal wiederholt, womit 13 ausgewertete Proben zur Untersuchung herangezogen werden. In **Tabelle 3-II** ist eine Übersicht der untersuchten Biegeproben für eine Biegetemperatur von 900 °C gegeben. Diese Darstellung unterteilt die 13 Biegeproben bei 900 °C gemäß deren Kohlenstoff und Nickelgehalt und erlaubt einen Überblick der Spurenelementgehalte mittels Kupferäquivalent nach Wolf, siehe 2.3.6, im Weiteren vereinfacht als Cu-Eq._{Wolf} bezeichnet. **Tabelle 3-III** stellt dieselbe Probenübersicht für die sieben Biegeproben mit Biegetemperatur von 1100 °C dar. Die Proben wurden mit einem Stempelweg von 5 mm verformt, mit Ausnahme einer Probe welche im Kurznamen, siehe **Tabelle 3-II**, mit dem Kürzel DV, für Dehnungsvariation, und dem angewandten Stempelweg in mm bezeichnet wurde. Diese Dehnungsvariation diente der Beurteilung des Einflusses der aufgetragenen Dehnung auf die intergranulare Rissbildung unter dem Einfluss der Spurenelemente und wird in 4.3 diskutiert.

Tabelle 3-II: Bezeichnungen und Gehalte an Spurenelementen [wt.-%] der 900 °C Biegeproben

	Probenbezeichnung intern	Kurzname	Cu-Eq.:	Cu	Sn	Ni	
Low Carbon 0,04 [wt.-%C]	LC_NoTramp_900_5_H2O	LC_NoTramp	0	0,02	0	0,01	
	LC025Cu900-5-H2O	LC_25Cu03Sn	0,57	0,24	0,03	0,01	
Medium Carbon 0,17 [wt.-%C]	Ohne Nickel	MC_NoTramp_900_5_H2O	NoTramp	0	0,01	0	0,01
		MCC015Cu_900_5_H2O	15Cu	0,15	0,15	0	0,01
		MC0015Sn_900_5_H2O	015Sn	0,16	0,02	0,02	0,01
		MC015Cu001Sn_900_5_H2O_WH	15Cu01Sn	0,28	0,16	0,01	0
		MC015Cu001Sn_900_3_H2O	15Cu01Sn_DV_3	0,24	0,16	0,01	0,01
		MCC025Cu900-5-H2O	25Cu03Sn	0,51	0,25	0,03	0,01
Nickellegiert	MCC015Cu001Sn01Ni_900_5_H2O	15Cu01Sn10Ni	0,12	0,15	0,01	0,1	
	MCC015Cu001Sn025Ni_900_5_H2O	15Cu01Sn25Ni	0,02	0,17	0,01	0,26	
	MC015Cu002Sn020Ni_900_5_H2O	15Cu02Sn20Ni	0,05	0,15	0,01	0,2	
	MC015Cu002Sn035Ni_900_5_H2O	15Cu02Sn35Ni	-0,01	0,16	0,02	0,36	

Tabelle 3-III: Bezeichnungen und Gehalte an Spurenelementen [wt.-%] der 1100 °C Biegeproben

	Probenbezeichnung intern	Kurzname	Cu-Eq.:	Cu	Sn	Ni	
Low Carbon 0,04 [%C]	LC025Cu1100-5-H2O_NEU	LC_25Cu03Sn	0,55	0,24	0,03	0,01	
Medium Carbon 0,17 [%C]	Ohne Nickel	MC_NoTramp_1100_5_H2O	NoTramp	0	0,02	0	0,01
		MCC015Cu001Sn_1100_5_H2O	15Cu01Sn	0,25	0,16	0,01	0,02
		MC015Cu002Sn_1100_5_H2O	15Cu02Sn_I	0,39	0,16	0,03	0,01
		MC015Cu003Sn_1100_5_H2O	15Cu03Sn	0,43	0,16	0,03	0,01
		MC025Cu002Sn_1100_5_H2O	15Cu02Sn_II	0,33	0,15	0,02	0,01
		MC025Cu1100-5-H2O_NEU	25Cu03Sn	0,6	0,27	0,03	0,01

3.4 Methodenentwicklung: Auswertmethode der kritischen Dehnung

Die Auswertung der Biegeproben erfolgt durch Auszählen der Risse am Lichtmikroskop. Hierzu wird auf die zuvor entzünderte Biegeprobe ein Raster aus $5 \cdot 14,5 \text{ mm}^2$ großen Feldern, wie schematisch in **Abbildung 3-4** dargestellt, aufgezeichnet und anschließend Anzahl und Typ der Risse pro Flächenelement gezählt. Hierbei werden maximal 60 Risse pro Feld gewertet, da über dieser Anzahl eine eindeutige Unterscheidung der Risse nichtmehr möglich ist, da dann etwa ein Riss pro Quadratmillimeter auftritt. Die in der Rissampel abgebildete Farbe repräsentiert die Anzahl der intergranularen Risse innerhalb des Feldes, dabei entsprechen weiß keine Risse, gelb 1 bis 5 Risse und rot >5 Risse. Zusätzlich stellt eine einfache Schraffur eines Feldes einen Risscluster, sowie eine doppelte Schraffur ein Rissnetzwerk dar. Der bewertete Bereich erstreckt sich 40 mm symmetrisch der Biegeachse in beide Richtungen, sowie über die gesamte Breite der Biegeprobe. Die möglichen Erscheinungsformen von IG Rissen sind in **Abbildung 3-5** dargestellt.

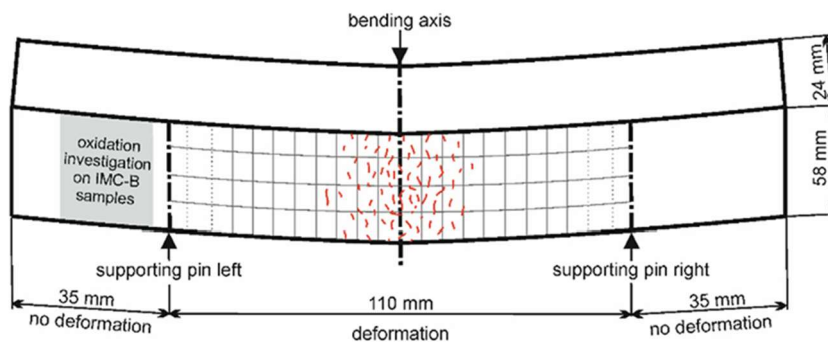


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der verformten IMC-Biegeprobe mit eingezeichnetem Raster und Risspositionen [60]

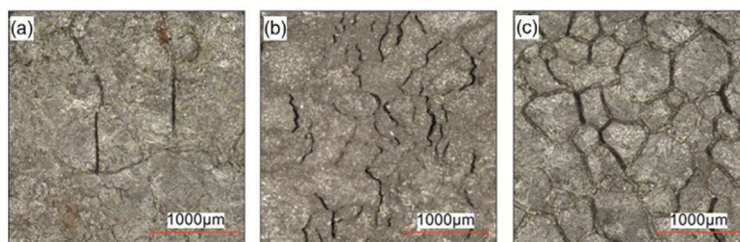


Abbildung 3-5: Mögliche Erscheinungsformen intergranularer Risse: a) einzelne orientierte IG Risse, b) Risscluster, c) Netzwerkrisse [59]

Die kritische Dehnung, $\epsilon_{crit.}$ dient als Kennzahl der Bewertung der Oberflächenduktilität der Biegeprobe. Sie stellt jene Dehnung dar, bei der es zur Bildung von intergranularen Rissen im Zuge des IMC-Biegeversuchs kommt. Sie fasst die Rissverteilung auf der Biegeprobe zu einem Kennwert zusammen und erlaubt somit den einfachen Vergleich der Vergeißbarkeit unterschiedlicher Legierungen.

Ausgehend vom nichtlinearen Verlauf der Dehnung an der Biegeprobenoberfläche, für 900 °C Biegetemperatur in **Abbildung 3-6** dargestellt, beruht die Auswertemethode auf der Annahme, dass die Rissverteilung entlang der Längsachse der Biegeprobe einer Normalverteilung folgt, was die Betrachtung der Rissverteilungen über Biegeachse nahelegt. Mithilfe dieser Annahme ist es möglich Biegeproben, bei welchen die Rissverteilung um die Biegeachse stark streut über die Position des 2. Risses gemäß Normalverteilung festzustellen und somit die Gewichtung von Ausreißer-Rissen zu mindern.

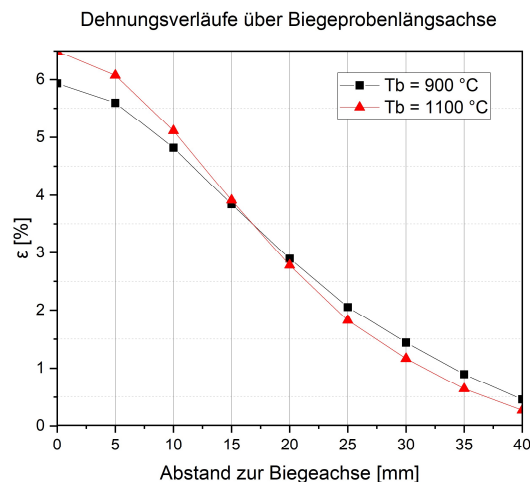


Abbildung 3-6: Verlauf der Dehnung an der Biegeprobenunterseite für einen Stempelweg von 5 mm für die Biegetemperaturen 900 °C und 1100 °C

Zur Bestimmung von $\epsilon_{crit.}$ wird die Rissverteilung einer Biegeprobe als Histogramm der einzelnen Risspositionen ermittelt und die normalverteilte Fitt-Funktion der Rissverteilung bestimmt. Anschließend wird die Position des 2. Risses innerhalb der Normalverteilung bestimmt, indem diese bei einer Rissanzahl von Zwei geschnitten wird und die Positionen im positiven und negativen Abstand der Biegeachse eruiert und diese Positionen anschließend gemittelt werden. Eine Rissverteilung inkl. normalverteiltem Fitt und ermittelten Risspositionen

ist in **Abbildung 3-7** eingezeichnet. Mithilfe der mittleren Position des zweiten Risses gemäß Normalverteilung kann aus dem zugehörigen Dehnungsverlauf in **Abbildung 3-6** die kritische Dehnung ausgewertet werden.

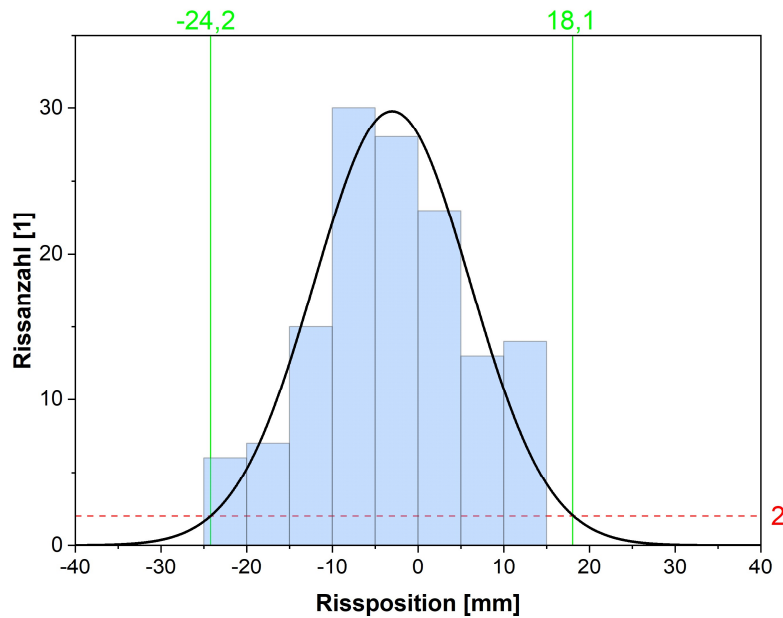


Abbildung 3-7: Rissverteilung der Biegeprobe Kurzname: **15Cu01Sn10Ni BT 900 °C**, mit normalverteilter Fitfunktion und eingezeichneten Risspositionen laut Normalverteilung in Grün

Die Erstellung der jeweiligen Rissverteilungen erfolgt mit einem Python Skript. Dieses baut auf der Ausgabedatei des am Lehrstuhl verwendeten Auswerteprogrammes auf und standardisiert somit die Auswertung zukünftiger IMC-Biegeversuche.

4 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen ausführlich dargelegt werden, weshalb die ausgewerteten Biegeproben nach Biegetemperatur und Legierungssystem zusammengefasst unter 4.1 beschrieben sind und anschließend in 4.2, hinsichtlich Einflusses der Spurenelementgehalte miteinander verglichen werden. Unter 4.3 wird der Einfluss der maximal aufgebrauchten Verformung im Rahmen der Dehnungsvariation diskutiert. Des Weiteren sind die Ergebnisse der durchgeführten Austenitkorngröße-Messungen in 4.4, sowie die Ergebnisse der REM-EDX Untersuchung unter 4.5 angeführt.

4.1 IMC-Biegeversuche: Biegeproben

Für jede der Biegeprobe werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der Auswertung, bestehend aus den Kenngrößen kritische Dehnung und Gesamtrissanzahl RAZ der Probe, sowie der graphischen Darstellung der Rissverteilung als Rissampel dargestellt. Die chemischen Analysen der Biegeproben finden sich im Anhang unter A.2. Die Biegeproben der Biegetemperatur 900 °C werden nach ihrem legierten Spurenelementgehalt unterteilt in 4.1.1 bis 4.1.3 und jene mit Biegetemperatur unter 4.1.4 behandelt. Die Biegeproben werden im Folgenden mit ihrem Kurznamen, siehe **Tabelle 3-II** und **Tabelle 3-III**, bezeichnet. Alle

Angaben der chemischen Zusammensetzung des Ergebnisteils beziehen sich auf wt.-%, wenn nicht explizit anders angegeben.

4.1.1 Biegetemperatur 900 °C: No_Tramp, LC_No_Tramp, 15Cu, 015Sn

Die Biegeproben No_Tramp und LC_No_Tramp repräsentieren mittel- und niedrigkohlige spurenelementfreie Vergleichsproben für die Biegetemperatur 900 °C. Die Biegeproben 15Cu und 015Sn dienen der Untersuchung des Einflusses von erhöhten Kupfer- oder Zinngehalten ohne Wechselwirkung. Diese beiden Proben ermöglichen eine Diskussion möglicher Ursachen der Duktilitätsminderung von CuSn-haltigen Stählen, durch den Vergleich der Wirkung der einzelnen Elemente. Deutlich zeigt sich im Vergleich der kritischen Dehnungen und Rissanzahlen in **Tabelle 4-I** ein duktilitätssteigernder Effekt, durch das Zulegieren von Cu oder Sn bei der Biegetemperatur von 900 °C. Die Darstellung der Rissampeln in **Abbildung 4-1** visualisiert die erhöhte Duktilität und niedrigere Rissdichte von 15Cu und 015Sn gegenüber der Vergleichsproben.

Tabelle 4-I: Cu-Eq._{Wolf}, krit. Dehnung und Rissanzahl der Biegeproben: No_Tramp, 15Cu, 015Sn

Biegeprobe	Cu-Eq. _{Wolf} [%]	$\epsilon_{crit.}$ [%]	RAZ [1]
No_Tramp	0,00	2,93	94
LC_No_Tramp	0,00	3,24	131
15Cu	0,15	>5,90	10
015Sn	0,16	3,92	30

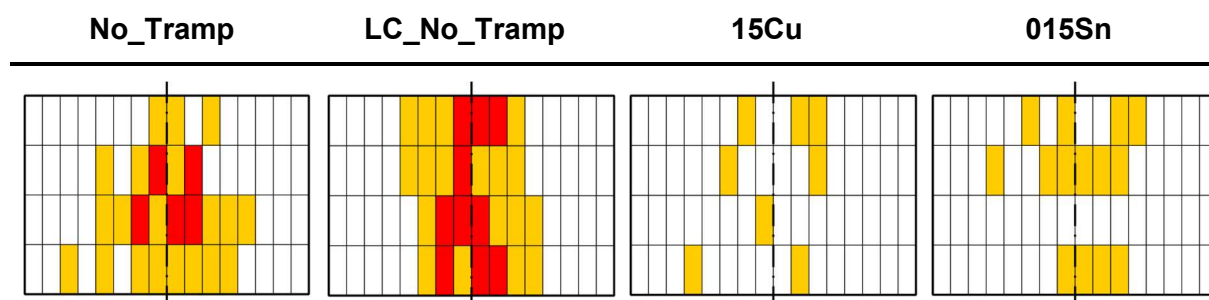


Abbildung 4-1: Rissampeln der Biegeproben BT 900 °C: No_Tramp, LC_No_Tramp, 15Cu, 015Sn

4.1.2 Biegetemperatur 900 °C: Biegeproben mit Cu und Sn

Die erzielten kritischen Dehnungen der 900 °C Biegeproben, welche kupfer- wie auch zinnlegiert wurden, sind in **Tabelle 4-II** zusammengefasst. Hierbei ist hervorzuheben, dass die kritischen Dehnungen von 25Cu03Sn und der korrespondierenden niedrigkohligen Biegeprobe, LC_25Cu03Sn, den Minimalwert des IMC-Biegeversuchs repräsentieren. Beide Proben weisen Risse am maximalen Abstand von der Biegeachse auf, siehe **Abbildung 4-2**. Diese Biegeproben weisen mit freiem Auge erkennbare Rissnetzwerke auf, wie beispielhaft in **Abbildung 4-3** dargestellt.

Auch $\epsilon_{crit.}$ von 15Cu01Sn liegt mit 0,64 % nur knapp über dem Minimum der Methode, damit repräsentiert diese Biegeprobe mit $Cu-Eq_{.Wolf} = 0,28 \%$ den Übergang vom linearem Zusammenhang von ϵ_{crit} über $Cu-Eq_{.Wolf}$ zur Tieflage der kritischen Dehnung, dies wird unter 4.2.1 genauer diskutiert.

Tabelle 4-II: Cu-Eq._{Wolf}, krit. Dehnung und Rissanzahl CuSn legierter Biegeproben, BT 900 °C

Biegeprobe	Cu-Eq. _{Wolf} [%]	$\epsilon_{crit.}$ [%]	RAZ [1]
15Cu01Sn	0,28	0,64	1700
15Cu01Sn_DV_3	0,24	1,18	165
25Cu03Sn	0,51	0,46	>2000
LC_25Cu03Sn	0,57	0,46	>2000

Beim Vergleich der Rissampeln ist darauf zu achten, dass im Fall der Dehnungsvariation 15Cu01Sn_DV_3, eine geringere eingebrachte Dehnung an der Biegeachse vorliegt und somit der Dehnungsverlauf von den anderen Biegeproben abweicht, ausführlich wird die Dehnungsvariation unter 4.3 erörtert.

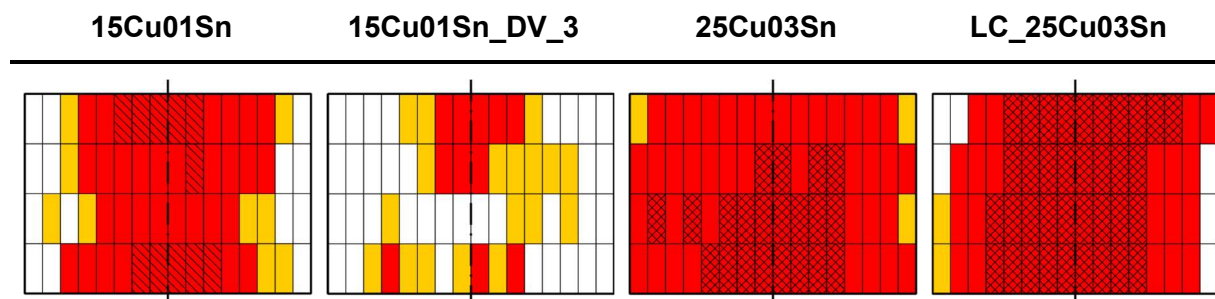


Abbildung 4-2: Rissampeln der CuSn haltigen Biegeproben BT 900 °C

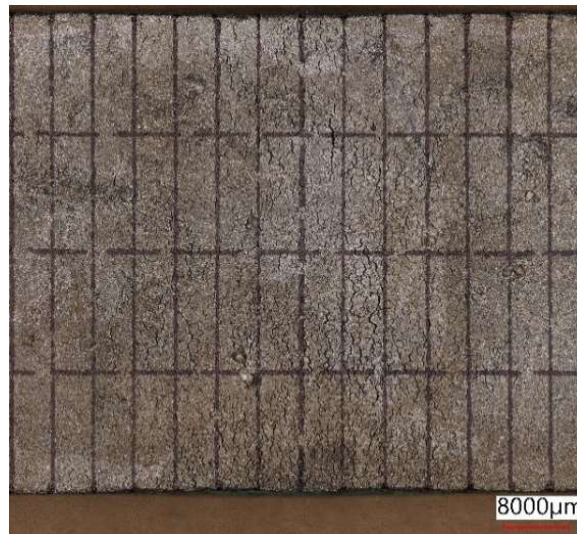


Abbildung 4-3: Panoramaaufnahme Probe 25Cu03Sn Biegetemperatur: 900 °C

4.1.3 Biegetemperatur 900 °C: Biegeproben mit Cu, Sn und Nickel

Die in **Tabelle 4-III** nach zunehmender kritischer Dehnung aufgelisteten Biegeproben, die zusätzlich zu Kupfer und Zinn auch mit Nickel legiert wurden, bilden den oben erwähnten linearen Bereich der Beziehung von $\epsilon_{crit.}$ und $Cu-Eq_{Wolf}$ für die Biegetemperatur von 900 °C. Dieser Zusammenhang wird im Rahmen der Diskussion unter 5.1 ausführlich analysiert. Diese Biegeproben weisen kritische Dehnungen deutlich über dem als kritisch angesehenem Wert von 2 % auf. Ihre nahe der Biegeachse konzentrierten Rissverteilungen sind in **Abbildung 4-4** dargestellt.

Tabelle 4-III: $Cu-Eq_{Wolf}$, krit. Dehnung und Rissanzahl CuSn und Ni-legierter Biegeproben, BT 900 °

Biegeprobe	$Cu-Eq_{Wolf}$ [%]	$\epsilon_{crit.}$ [%]	RAZ [1]
15Cu01Sn10Ni	0,12	2,71	136
15Cu02Sn20Ni	0,05	3,01	109
15Cu01Sn25Ni	0,02	3,40	91
15Cu02Sn35Ni	-0,01	3,77	76

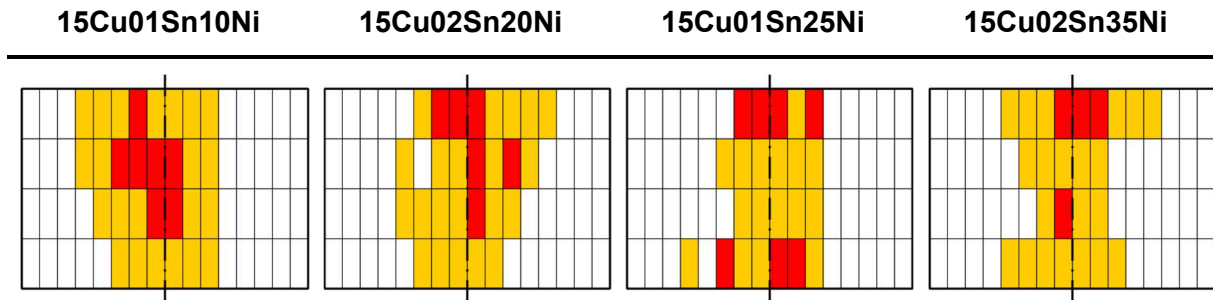


Abbildung 4-4: Rissampeln der CuSn und Ni haltigen Biegeproben BT 900 °C

4.1.4 Biegetemperatur 1100 °C: Biegeproben mit Cu und Sn

Für die Biegetemperatur 1100 °C wurden neben einer spurenelementfreien Vergleichsprobe: No_Tramp BT 1100 °C, sechs Cu und Sn behaftete Biegeproben untersucht. Die bestimmte kritische Dehnung und Rissanzahl der jeweiligen Biegeprobe sind nach aufsteigendem Kupferäquivalent in **Tabelle 4-IV** gegeben. Die Rissampeln der Biegeproben mit einem Kupferäquivalent <0,40 % sind in **Abbildung 4-5** und jene mit Kupferäquivalent >0,40 % in **Abbildung 4-6** dargestellt.

Tabelle 4-IV: Cu-Eq._{Wolf}, krit. Dehnung und Rissanzahl CuSn legierter Biegeproben und Vergleichsprobe, BT 1100 °C

Biegeprobe	Cu-Eq. _{Wolf} [%]	$\epsilon_{crit.}$ [%]	RAZ [1]
No_Tramp	0,00	>6,50	1
15Cu01Sn	0,25	5,13	24
15Cu02Sn_I	0,39	4,40	28
15Cu02Sn_II	0,33	4,80	31
15Cu03Sn	0,43	3,23	86
25Cu03Sn	0,60	0,79	1400
LC_25Cu03Sn	0,55	1,52	730

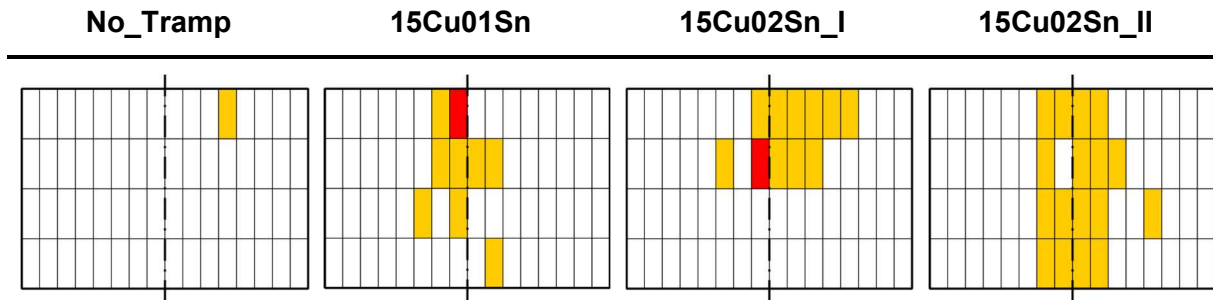


Abbildung 4-5: Rissampeln der Biegeproben BT 1100 °C, Cu-Eq._{Wolf} <0,40 %

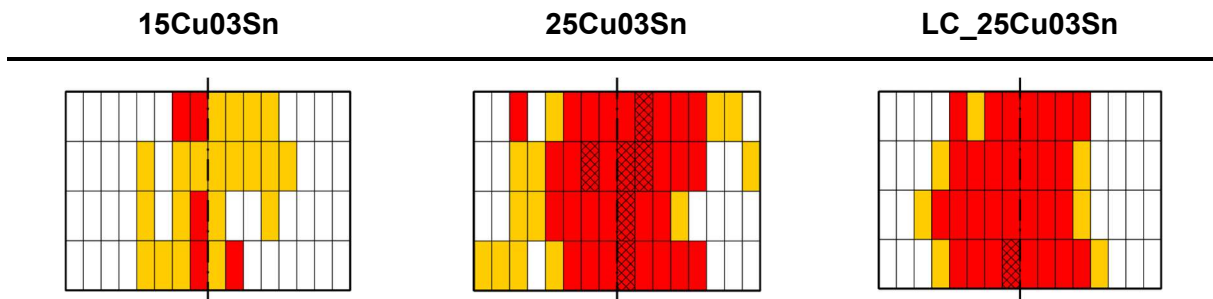


Abbildung 4-6: Rissampeln der Biegeproben BT 1100 °C, Cu-Eq._{Wolf} >0,40 %

Die Rissverteilung der Biegeprobe LC_25Cu03Sn in **Error! Reference source not found.** ist durch eine unvollständig entzunderter Oberfläche, siehe **Error! Reference source not found.**, beeinträchtigt. Es ist davon auszugehen, dass bei vollständig entzunderter Oberfläche die tatsächliche kritische Dehnung noch niedriger ausfallen würde. Da die ermittelte kritische Dehnung aber ohnehin mit 1,52 % deutlich unter dem als kritisch betrachteten Wert von 2 % liegt, kann diese Abweichung als nicht problematisch betrachtet werden.

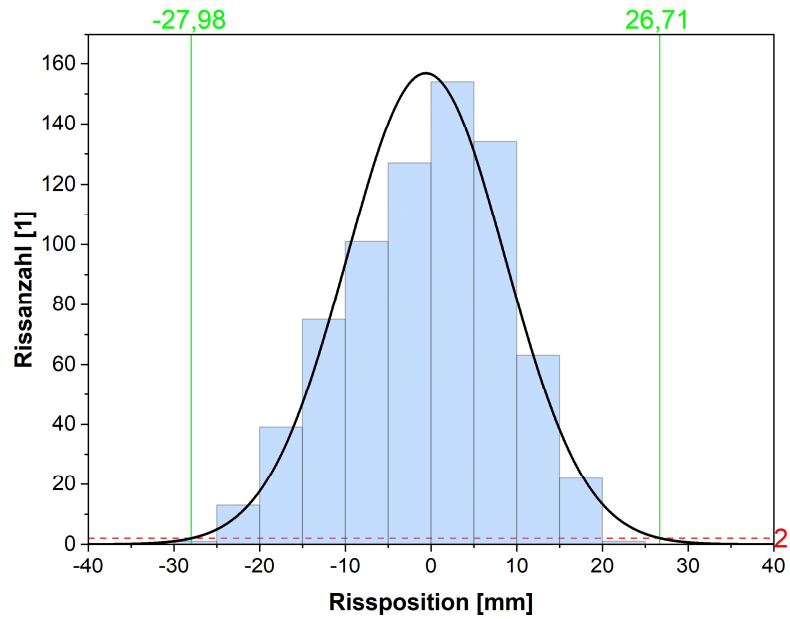


Abbildung 4-7: Rissverteilung der Biegeprobe LC_25Cu03Sn BT 1100 °C mit normalverteilter Fitt-Funktion, sowie Rissampel links oben



Abbildung 4-8: Panoramaaufnahme Probe LC_25Cu03Sn Biegetemperatur: 1100 °C

4.2 IMC–Biegeversuch: Einfluss des Kupferäquivalentwerts

Zur Bewertung des Kupferäquivalents nach Wolf, beschrieben in 2.3.6, als Indikator für die intergranulare Rissbildung im IMC–Biegeversuch wurden die bestimmten kritischen Dehnungen und die Gesamttrissanzahl über Cu_{eq} dargestellt.

4.2.1 Kritische Dehnung in Abhängigkeit des Kupferäquivalent

In **Abbildung 4-9** sind die kritischen Dehnungen der Biegeproben über dem zugehörigen Kupferäquivalent für beide untersuchten Biegetemperaturen aufgetragen. Der Bereich unterhalb des Benchmark-Wertes von 2 %, als ungefährem Maximalwert der im Stranggießprozess auftretenden Dehnung, ist als rote schraffierte Fläche gekennzeichnet. Die Biegeprobe 15Cu ist nicht dargestellt, da ihre kritische Dehnung mit $\epsilon_{crit.} > 5,90$ % nicht als Punktwert quantifiziert ist.

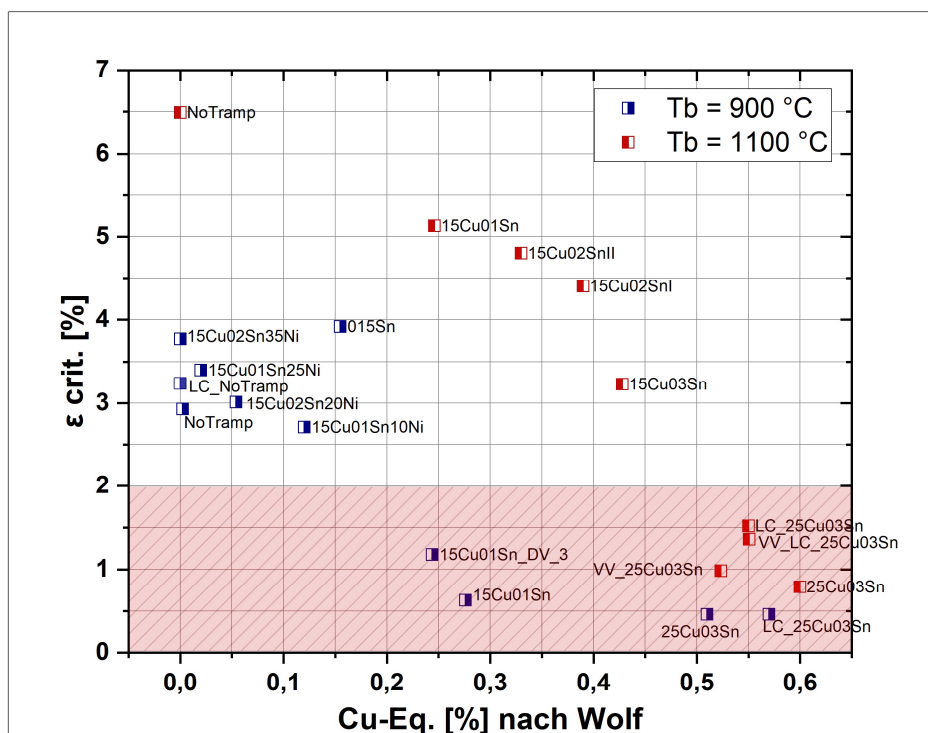


Abbildung 4-9: Abhängigkeit der kritischen Dehnung von $Cu-Eq_{Wolf}$ der IMC–Biegeproben aus **Tabelle 3-II** und **Tabelle 3-III**.

Offensichtlich ist dabei die abnehmende $\epsilon_{\text{crit.}}$ bei steigendem Kupferäquivalent für beide Biegetemperaturen. Alle Proben mit Biegetemperatur 1100 °C, rote Symbole, weisen eine höhere kritische Dehnung auf, als die in Blau dargestellten Proben mit 900 °C Biegetemperatur. Insbesondere sind hier die Biegeproben 15Cu01Sn BT 900 °C mit $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf}}$ 0,28 % und 15Cu01Sn BT 1100 °C mit $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf}}$ 0,25 % hervorzuheben, bei denen die höhere Biegetemperatur zu einer Zunahme der kritischen Dehnung $\Delta\epsilon_{\text{crit.}}$ von 4,49 % führt. Die Tatsache, dass jene Biegetemperatur über dem Schmelzpunkt von Kupfer zu einer signifikant höheren kritischen Dehnung führt, als die Biegetemperatur von 900 °C welche deutlich unterhalb des Kupferschmelzpunktes allerdings noch über dem Minima des zweiten Duktilitätstiefs der Basislegierung liegt [59], ist eine zentrale Erkenntnis dieser Arbeit und wird im Weiteren unter 5.3 diskutiert.

Die Biegeproben 15Cu BT 900 °C und 015Sn BT 900 °C weisen mit kritischen Dehnungen von >5,90 % und 3,92 % eine erheblich höhere Duktilität auf als jene Biegeproben, welche sowohl Kupfer als auch Zinn enthalten, sowie nickellegierte CuSn-haltige Proben mit niedrigerem Kupferäquivalent.

Eine weitere Erkenntnis zeigt sich beim Vergleich folgender Biegeproben mit BT 900 °C: NoTramp, 15Cu01Sn25Ni und 15Cu02Sn35Ni. Bei gleichem, bzw. geringfügig unterschiedlichem $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf}}$ führt ein Legieren mit Nickel für die Spurenelement behafteten Biegeproben zu einer höheren $\epsilon_{\text{crit.}}$ als im Fall der der spurenelementfreien NoTramp Probe.

Die Möglichkeit das $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf}}$ zur Beurteilung der intergranularen Rissbildung im IMC-Biegeversuch und damit der kritischen Dehnung heranzuziehen wird im Rahmen der Diskussion unter 5.1 erörtert.

4.2.2 Rissanzahl in Abhängigkeit des Kupferäquivalent

Abbildung 4-10 gibt die Gesamttrissanzahl der einzelnen Biegeproben über deren Kupferäquivalent an. Die Ergebnisse der ermittelten $\epsilon_{\text{crit.}}$ in **Abbildung 4-9** spiegeln sich in der Größenordnung der RAZ der einzelnen Biegeproben wie auch dem erkennbaren linearen Zusammenhang wider, weshalb hier eine logarithmische Darstellung zur Abbildung hoher Rissanzahlen gewählt wurde. Wobei die Rissanzahl durch die Neubildung von Rissen bei fortlaufender Dehnung grundsätzlich ansteigt, aber auch durch und das Zusammenwachsen einzelner Risse abnehmen kann, wenn zwei vereinigt Risse als ein langer Riss ohne Gabelung erscheinen.

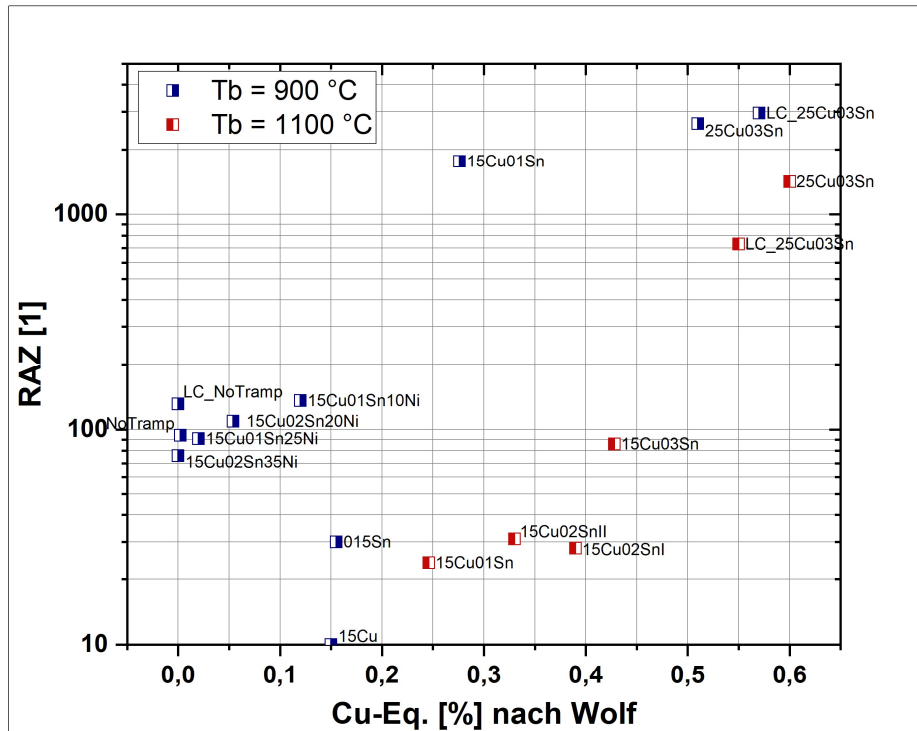


Abbildung 4-10: Gesamttrissanzahl der IMC–Biegeproben über dem jeweiligen Kupferäquivalent

Neben der kritischen Dehnung und der Gesamttrissanzahl auf der Biegeprobe, dient die Rissanzahl in Abhängigkeit der aufgetragenen Dehnung ϵ als weitere Kennzahl zur Beurteilung der Oberflächenduktilität im IMC–Biegeversuch. In **Abbildung 4-11 a)** sind zu diesem Zweck die Rissverläufe der nickellegierten Biegeproben mit Biegetemperatur 900 °C aufgetragen. Für ein $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf}}$ dieser Biegeproben (–0,01 % bis 0,12 %) ist hier ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Rissanzahl bei bestimmter Dehnung ϵ und dem jeweiligen $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf}}$ der betrachteten Probe gegeben.

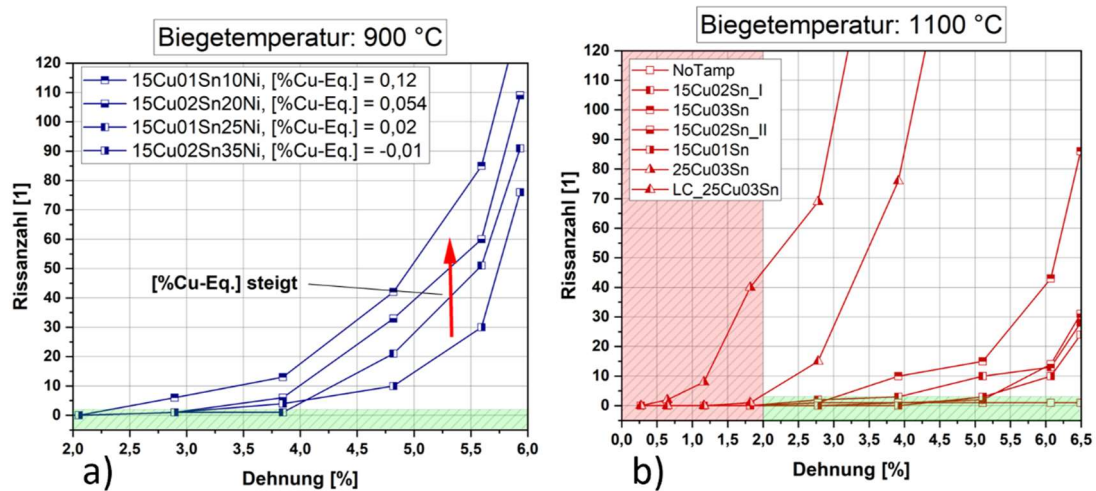


Abbildung 4-11: Rissanzahl in Abhängigkeit der aufgetragenen Dehnung: a) nickellegierte CuSn-haltige Biegeproben mit BT 900 °C, b) Biegetemperatur 1100 °C, für unterschiedliche Legierungssysteme: NoTramp, CuSn-haltig, LC CuSn-haltig

Für die bei einer Biegetemperatur von 1100 °C verformten Proben sind die Verläufe der Rissanzahl über Dehnung ϵ in **Abbildung 4-11 b)** dargestellt. Auch in diesem Fall zeigen die Proben mit höchstem Cu-Eq._{Wolf}, 0,60 % für 25Cu03Sn und 0,55 % für LC_25Cu03Sn, den frühesten Anstieg in der Rissanzahl.

4.3 Dehnungsvariation 15Cu01Sn BT 900 °C

Um den Einfluss der maximalen aufgetragenen Dehnung auf die intergranulare Rissbildung zu untersuchen wurde eine Probe als Dehnungsvariation mit einem Stempelweg von 3 mm anstelle der standardmäßigen 5 mm verformt und ausgewertet. Die maximale aufgetragene Dehnung an der Probenoberfläche die direkt über der Biegeachse liegt beträgt für eine Biegetemperatur von 900 °C: 5,90 % bei 5 mm Stempelweg, bzw. 3,50 % für 3 mm Stempelweg, wie in **Abbildung 4-12** dargestellt.

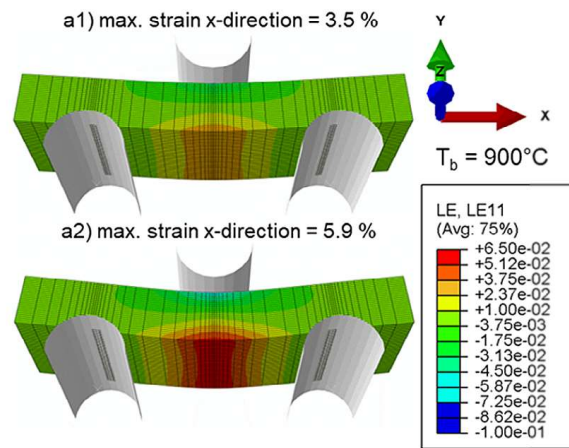


Abbildung 4-12: Dehnungsverteilung für IMC-Biegeversuche mit Biegetemperatur 900 °C: oben 3 mm Stempelweg, unten 5 mm Stempelweg. LE, LE11 beschreibt hier die Dehnung in X-Richtung [59]

Die Dehnungsverteilung wurde für die Biegeprobe 15Cu01Sn BT 900 °C durchgeführt, wobei aufgrund der genauen chemischen Zusammensetzung ein $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf}}$ von 0,28 % für 15Cu01Sn BT 900 °C, sowie ein geringeres $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf}}$ von 0,24 % für 15Cu01Sn_DV_3 BT 900 °C gegeben ist. Für diese Biegeproben, deren Versuchsparameter und -ergebnisse im Detail unter **Error! Reference source not found.** und **Error! Reference source not found.** beschrieben wurden, ergibt sich eine $\epsilon_{\text{crit.}}$ von 0,64 % bei 5 mm Stempelweg, bzw. 1,18 % bei 3 mm Stempelweg. Die Abweichung von $\epsilon_{\text{crit.}}$ begründet sich im unterschiedlichen $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf}}$, wie in der linearen Regression in **Abbildung 5-1** deutlich erkennbar ist. Die ungeplante Variation des $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf}}$ wirkt so signifikant auf die Versuchsergebnisse, da 0,24 % im eher noch unkritischen, aber 0,28 % im eindeutig kritischen Bereich liegen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse lässt sich jedoch an Hand der bereits beschriebenen Versuchsergebnisse ganz eindeutig erkennen. Des Weiteren muss erwähnt werden, dass in beiden Fällen eine kritische Dehnung deutlich unterhalb des Benchmark Wertes von 2 % erreicht wird, womit die Bewertung beider Proben im Bereich kritisch niedriger Oberflächenduktilität und damit erwarteter intergranularer Rissbildung liegt, wie in **Abbildung 4-9** dargestellt. Ein Vergleich der Gesamtrisszahl, Rissampel bzw. Häufigkeitsverteilung der Risse ist aufgrund der unterschiedlichen Dehnungsverteilung, nicht zweckmäßig.

4.4 Einfluss der Spurenelemente auf die Austenitkorngröße

Im Rahmen der Arbeit wurde die Austenitkorngröße AKG, als flächenäquivalenter Kreis ECD, von zwei Spurenelement behafteten und zwei spurenelementfreien Biegeproben gemessen, um einen etwaigen Einfluss von Cu und Sn auf das Austenitkornwachstum und damit eine Beeinflussung der IMC-B Ergebnisse durch Änderung der Austenitkorngröße auszuschließen. In **Abbildung 4-13** ist diese AKG-Vermessung dargestellt.

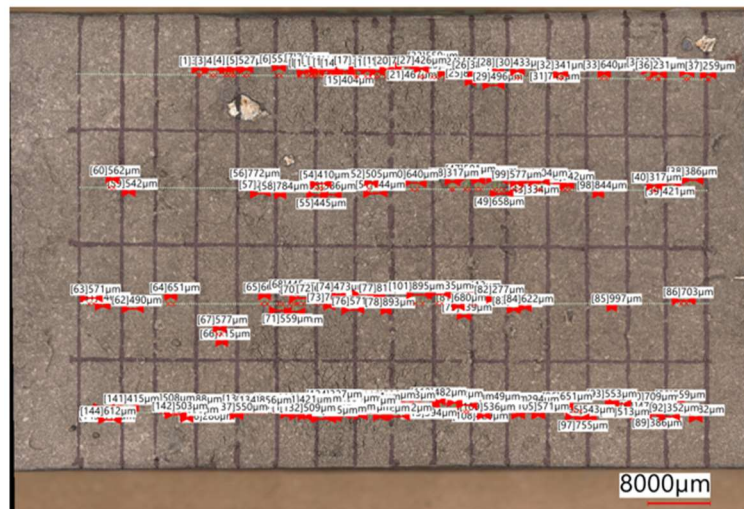


Abbildung 4-13: Vermessung der AKG am Panoramabild der Biegeprobe 15Cu01Sn BT 900 °C

In **Tabelle 4-V** sind die gemessenen AKG angegeben, dabei liegt der ECD der Biegeproben bei rund 550 µm unabhängig davon ob Spurenelemente im Stahl sind oder nicht. Daher ist der Einfluss von Spurenelementen auf die Austenitkorngröße als nicht signifikant für die vorliegende Arbeit anzusehen. Die Biegeprobe 003Al BT 900 °C stellt das Äquivalent zur Biegeprobe NoTramp BT 900 °C ohne Wasserdampf-atmosphäre in Halte- und Abkühlöfen dar. Im Rahmen der Masterarbeit wurde diese Probe ausschließlich zur Beurteilung der AKG herangezogen, wozu diese erneut vermessen wurden.

Tabelle 4-V: Austenitkorngröße der vermessenen Proben mit Biegetemperatur 900 °C

Biegeprobe	ECD [µm]
003Al	589
NoTramp	539
15Cu01Sn	582

4.5 Untersuchung der Stahl-Oxid Grenzfläche am Rasterelektronenmikroskop

Die vier spurenelementhaltigen Biegeproben der ersten Versuchsserie: 25Cu03Sn BT 900 °C, 25Cu03Sn BT 1100 °C, LC_25Cu03Sn BT 900 °C und LC_25Cu03Sn BT 1100 °C, wurden mittels Rasterelektronenmikroskop inkl. energiedispersiver Röntgenspektroskopie, kurz REM-EDX, einer Interfaceuntersuchung unterzogen. Hier bietet die Untersuchung per REM-EDX die Möglichkeit etwaige erwartete kupferreiche metallische Phasen am Interface im Rückstreuelektronenbild (BSE-Image), eindeutig darzustellen und die Zusammensetzung dieser, bei genügend großer Akkumulation der Phase, per EDX zu bestimmen. In weiterer Folge kann aufgrund der bestimmten chemischen Zusammensetzung die thermodynamische Stabilität einer flüssigen Phase und damit das Potential für LME unter 5.3 diskutiert werden. In diesem Abschnitt werden die Erkenntnisse der Interfaceuntersuchung anhand von vier repräsentativen BSE-Images mit den zugehörigen Element Mappings für Cu, Sn und Ni, sowie der EDX-Analyse aufgetretener Kupferphasen diskutiert. Die vollständigen Element Mappings sind im Anhang unter A.1 zu finden.

Abbildung 4-14 zeigt das Interface der Biegeprobe 25Cu03Sn BT 900 °C, an welcher sich eine kupferreiche Metallphase einerseits okkludiert in der Oxidschicht befindet, andererseits in geringerer Menge an der Korngrenze auftritt. Die Element Mappings zeigen ein vermehrtes Vorkommen von Sn in den okkludierten Teilchen und eine, im Vergleich zu Sn niedrigere, lokale Konzentration von Ni in den okkludierten Teilchen und an der Korngrenze. Dieses Verhalten der Anreicherung von Sn in der Kupferphase findet sich auch in den weiteren Sn-Mapping.

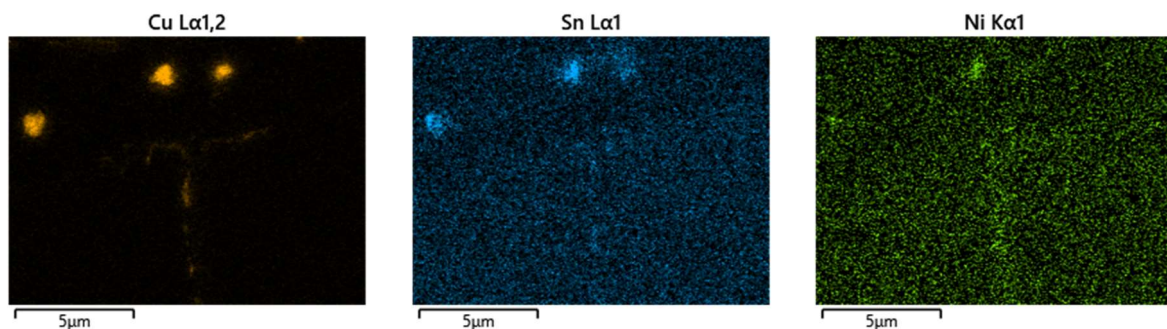


Abbildung 4-14: BSE-Image einer Korngrenze mit Kupferanreicherung der Biegeprobe 25Cu03Sn BT 900 °C mit zugehörigen Mappings für Cu, Sn und Ni

In **Abbildung 4-15** ist ein teilweise okkludierter, kupferreicher Partikel mit noch vorhandenem Steg zum Stahlsubstrat der Biegeprobe 25Cu03Sn BT 1100 °C dargestellt. Wiederum ist eine eindeutige Sn Anreicherung in der Kupferphase, wie auch eine Anreicherung der Spurenelemente an der Korngrenze zu erkennen. Die Zusammensetzung dieser Partikel wurde mittels EDX-Linescan, dargestellt in **Abbildung 4-16**, zu 78 % Cu, 12 % Sn und 6 % Fe bestimmt.

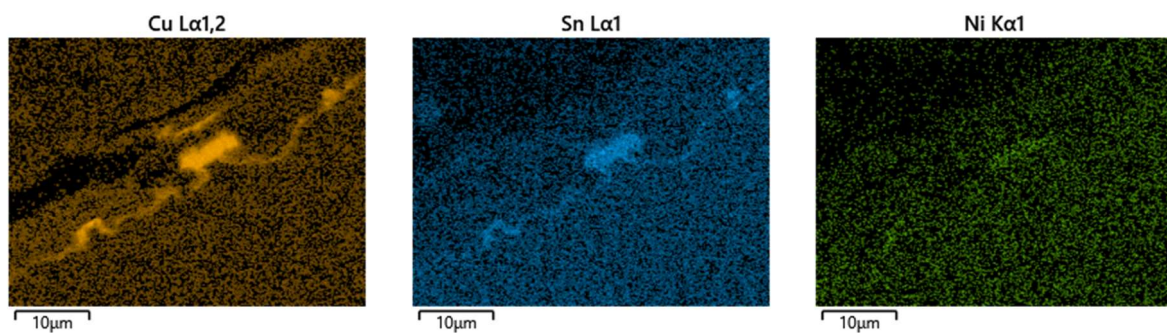


Abbildung 4-15: BSE-Image eines teilweise okkludierten Korns mit starker Kupferanreicherung, Biegeprobe 25Cu03Sn BT 1100 °C mit zugehörigen Mappings für Cu, Sn und Ni

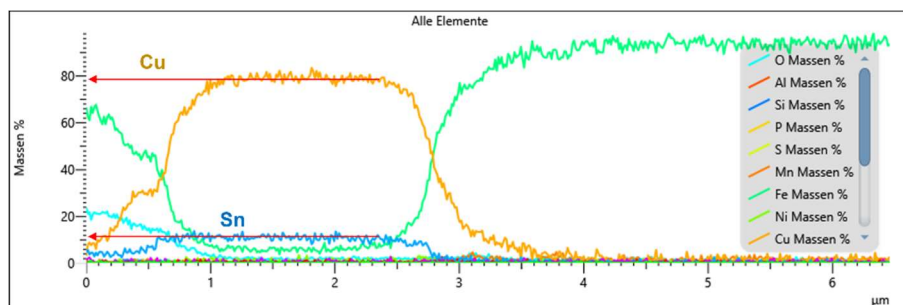
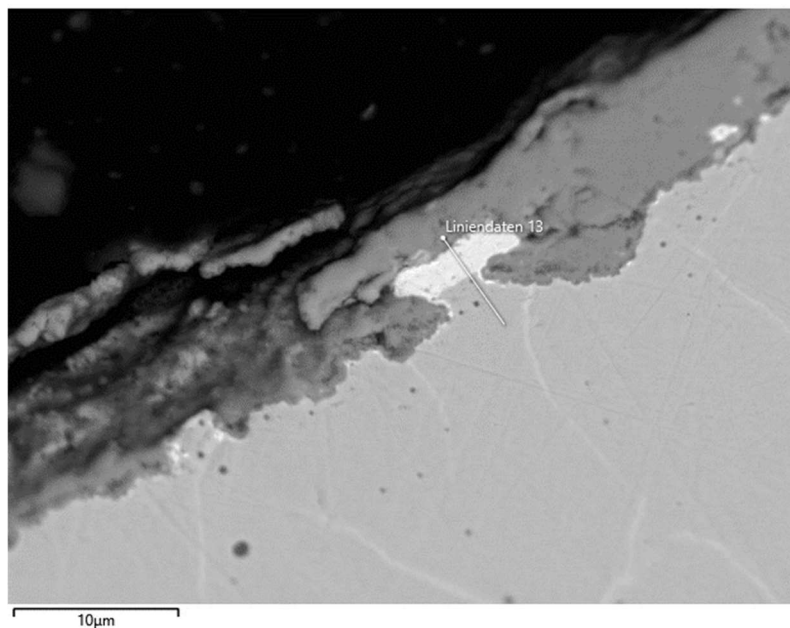


Abbildung 4-16: EDX-Linescan eines teilweise okkludierten Kornes der Biegeprobe 25Cu03Sn
BT 1100 °C

Für die Biegeprobe LC_025Cu03Sn BT 1100 °C, an welcher vereinzelt intergranulare Oxidation am häufigsten festgestellt wurde, ist in **Abbildung 4-17** ein Beispiel für unvollständige Okklusion der Kupferphase dargestellt und in **Abbildung 4-18** eine Korngrenze die nahe der Stahloberfläche Eisenoxid, sowie eine tieferliegende Kupferanreicherung aufweist, dargestellt. Für diese Biegeprobe wurde die Zusammensetzung von zwei vollständig okkludierten Partikeln mittels EDX-Linescan zu den Hauptelementen 80 % Cu, 10 % Sn und 6 % Fe bestimmt, diese Zusammensetzung dient im Rahmen der Diskussion unter 5.3 als Basis zur thermodynamischen Betrachtung der Stabilität einer schmelzflüssigen Cu-Sn-Fe Phase. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Kupferphasen an Korngrenzen, wie in **Abbildung 4-18** bzw. **Abbildung 4-45**, wird durch den Emissionsbereich der energiedispersiven Röntgenstrahlung, welcher sich über die Ausdehnung einer Korngrenze erstreckt, verhindert.

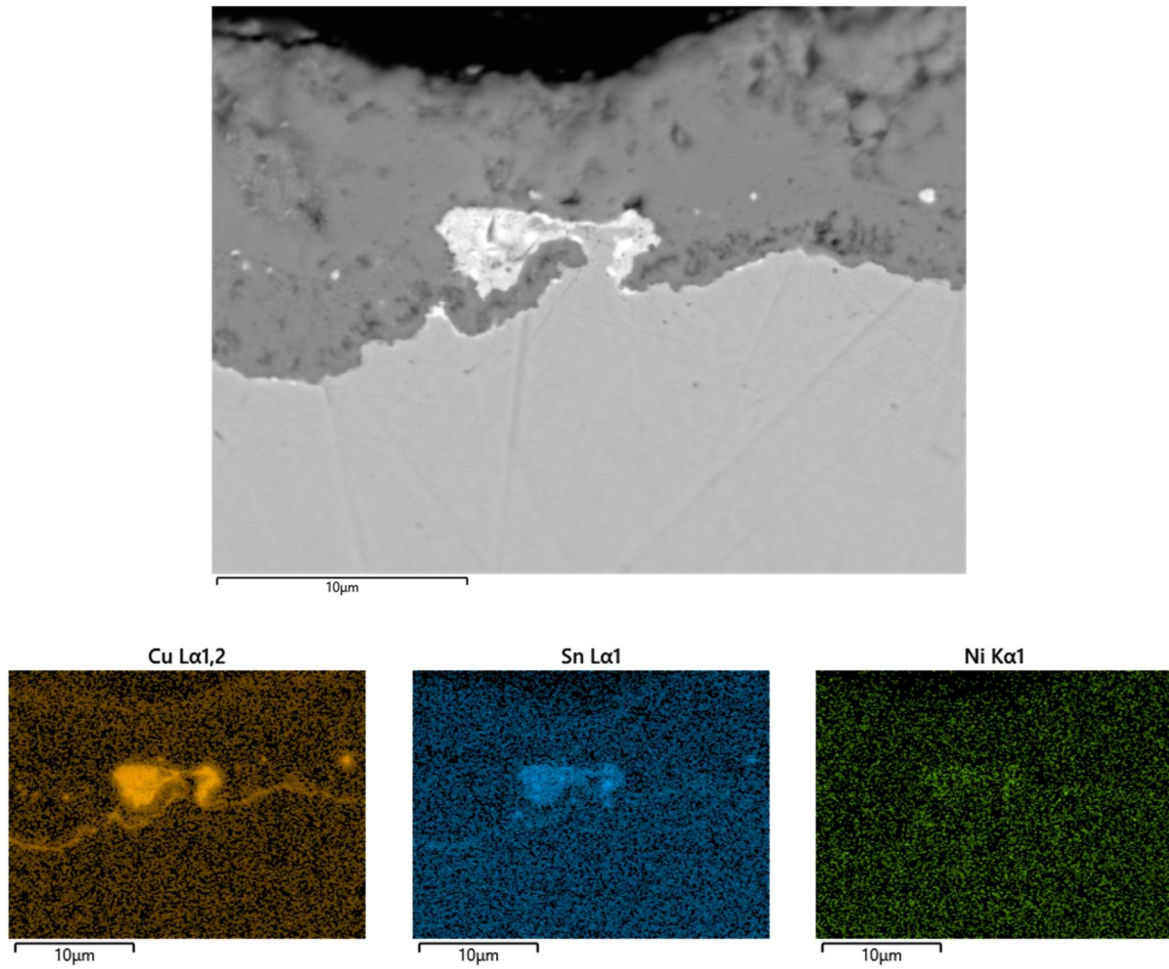
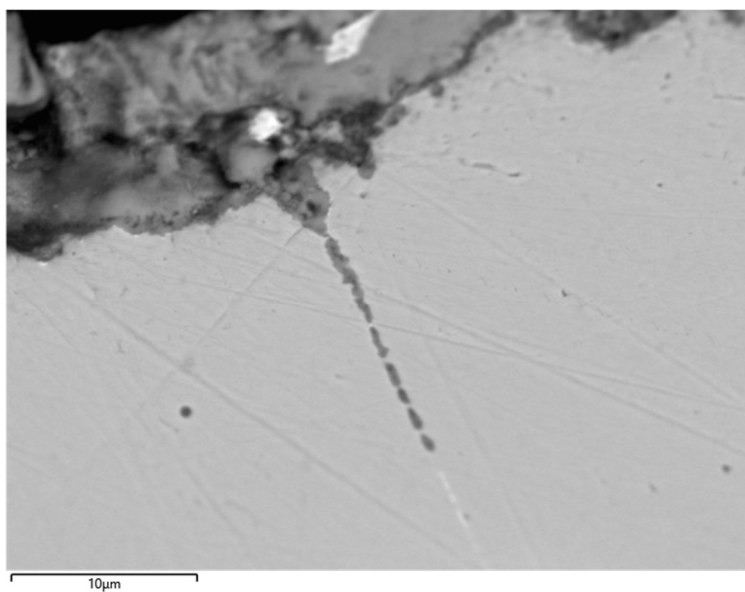


Abbildung 4-17: BSE-Image eines partiell okkludierten Kupferanreicherung, Biegeprobe LC_25Cu03Sn BT 1100 °C mit zugehörigen Mappings für Cu, Sn und Ni



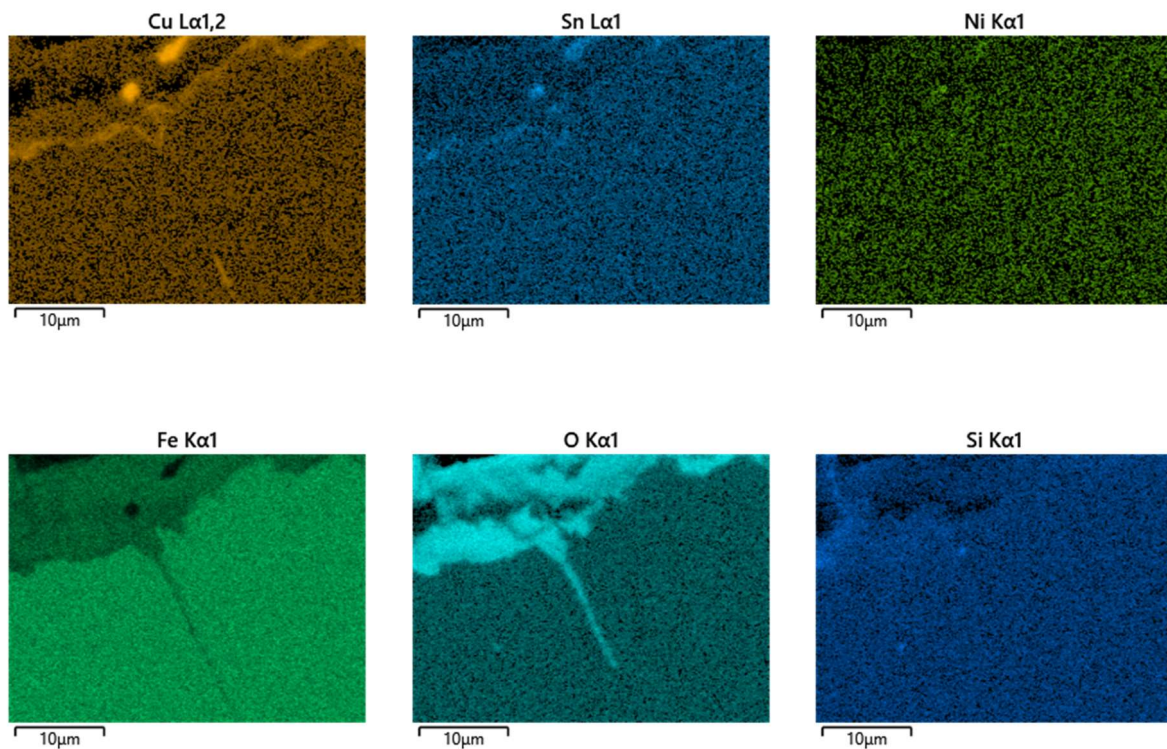


Abbildung 4-18: BSE-Image intergranulare Oxidation mit Kupferanreicherung, Biegeprobe LC_25Cu03Sn BT 1100 °C mit zugehörigen Mappings für Cu, Sn, Ni, Fe, O und Si

Im Rahmen der REM-EDX Untersuchung lässt sich festhalten, dass an allen untersuchten Proben die Okklusion von kupferreichen Partikeln, wie auch vereinzelte intergranulare Oxidation, festgestellt wurde. Eine durchgehende kupferreiche Schicht an der Substratoberfläche trat bei keiner der untersuchten Proben auf. Die beiden Biegeproben mit Biegetemperatur 1100 °C, insbesondere LC_25Cu03Sn BT 1100 °C, weisen dabei visuell mehr Kupferphase im Bereich des Interface als die Biegeproben mit Biegetemperatur 900 °C auf. Die temperaturbedingte Differenz von ϵ_{crit} lässt sich demnach nicht durch die visuell festgestellte Menge an Kupferphase erklären.

5 Diskussion

Im Rahmen der Diskussion sollen die in den Ergebnissen von IMC-Biegeversuchen und Interfaceuntersuchungen gewonnen Erkenntnisse hinsichtlich der Fragestellung nach der Aussagekraft des Kupferäquivalents für die IG-Rissbildung, sowie potenzielle Erklärungen für die Wirkungsweise der Spurenelemente Cu und Sn in den durchgeführten Biegeversuchen erörtert werden. Zusätzlich wird der Einfluss der entwickelten Wasserdampfatosphäre auf die IG-Rissbildung in 5.2 diskutiert.

5.1 Bewertung des Kupferäquivalents als Signalwert für intergranulare Rissbildung im IMC-Biegeversuch

Bereits im Zuge der Ergebnisse wird das Kupferäquivalent zur Beschreibung des Spurenelementgehaltes herangezogen und in **Abbildung 4-9** ein Zusammenhang zwischen der Neigung zur IG-Rissbildung, als ϵ_{crit} , bewertet, und diesem Äquivalentwert hergestellt. Im Rahmen der Diskussion soll nun genauer auf die Möglichkeit die kritische Dehnung im IMC-Biegeversuch, und damit eine Aussage über die Vergießbarkeit der Legierung, aus dem Kupferäquivalent nach Wolf abzuleiten eingegangen werden.

Zur Beurteilung des Zusammenhangs ϵ_{crit} über Cu-Eq._{Wolf} wird eine lineare Regression, jeweils für beide Biegetemperaturen herangezogen. Hierbei ergeben sich aber für die Auswahl der zu berücksichtigenden Proben gewisse Einschränkungen. Einerseits wird die Annahme getroffen, dass die Rissbildung und damit die kritische Dehnung von spurenelementfreien Proben nicht durch LME verursacht werden kann, womit diese Proben zur Diskussion des

Cu-Eq._{Wolf} nicht herangezogen werden. Neben den Spurenelementen Cu und Sn, wird beim Vergleich der kritischen Dehnung der Biegeproben mit Biegetemperatur 900 °C und einem Cu-Eq._{Wolf} nahe Null deutlich, dass nickellegierte spurenelementhaltige Proben eine im Vergleich zur NoTramp Probe erhöhte kritische Dehnung aufweisen, siehe **Abbildung 4-9**. Von noch größerer Bedeutung ist jedoch die, ebenfalls unter 4.2.1 dargestellte, duktilitätserhöhende Wirkung des Legierens einer NoTramp Probe mit jeweils Cu oder Sn allein. Da für die vorliegende Auswertmethode eine minimale kritische Dehnung von 0,45 % bei BT 900 °C bestimmt werden kann und Biegeprobe 15Cu01Sn BT 900 °C bereits eine sehr niedrige kritische Dehnung von 0,64 % aufweist, wird die die Biegeprobe 25Cu03Sn BT 900 °C mit einer kritischen Dehnung am Minimum der Auswertmethode nicht für die lineare Anpassung herangezogen. Eine geringfügige Erhöhung des Cu-Eq._{Wolf} von 15Cu01Sn muss gemäß des linearen Verhältnisses zwischen $\epsilon_{crit.}$ und Cu-Eq._{Wolf} zur minimalen kritischen Dehnung von 0,46 % führen. Damit ergibt sich die Einschränkung, dass eine Korrelation von kritischer Dehnung und Kupferäquivalent nur für Biegeproben die sowohl Cu als auch Sn enthalten, und diese Elemente damit in Wechselwirkung treten können, sinnhaft ist. Weiters ist noch hervorzuheben, dass für spurenelementhaltige Proben mit BT 900 °C ein Cu-Eq._{Wolf} < 0,24 % mithilfe von Nickel eingestellt wurde. Für Biegeproben mit BT 900 °C kann somit keine sinnvoll getrennte Korrelation von CuSn- und CuSnNi-haltigen Proben durchgeführt werden.

Unter den oben angeführten Einschränkungen verbleiben jeweils sechs Biegeproben pro Biegetemperatur für eine lineare Korrelation. Diese geringe Anzahl an Datenpunkten erlaubt somit eine erste Abschätzung von $\epsilon_{crit.}$ als Funktion des Cu-Eq._{Wolf} und der Biegetemperatur, weshalb die in **Abbildung 5-1** dargestellten linearen Regressionen als quantitative Abschätzung des offensichtlichen Zusammenhangs von kritischer Dehnung und Gehalt an wechselwirkenden Spurenelementen bei der jeweiligen Biegetemperatur dient. Hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass durch die Einschränkung der linearen Regression auf Biegeproben im gleichen Legierungssystem (CuSn oder CuSnNi), ein bemerkenswert hohes Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,98 für BT 900 °C und 0,95 für BT 1100 °C erreicht wird. Bezüglich der Dehnungsvariation, beschrieben unter 4.3, zeigen die Biegeproben 15Cu01Sn und 15Cu01Sn_DV BT 900 °C durch ihre Lage unmittelbar an der linearen Fitt-Gerade deutlich, dass eine dehnungsinduzierte Korngrenzseigerung oder Phasenbildung von Kupfer und Zinn ausgeschlossen werden kann.

Mithilfe dieser Regression lässt sich für die jeweilige Biegetemperatur ein Cu-Eq._{Wolf} ermitteln, bei welchem die kritische Dehnung im IMC-Biegeversuch genau dem für den Stranggießprozess kritischen Grenzwert von 2 % entspricht. Daraus abgeleitet ergibt sich ein

maximales Kupferäquivalent $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf-MAX}}$ von 0,2 % bei BT 900 °C und 0,52 % bei BT 1100 °C.

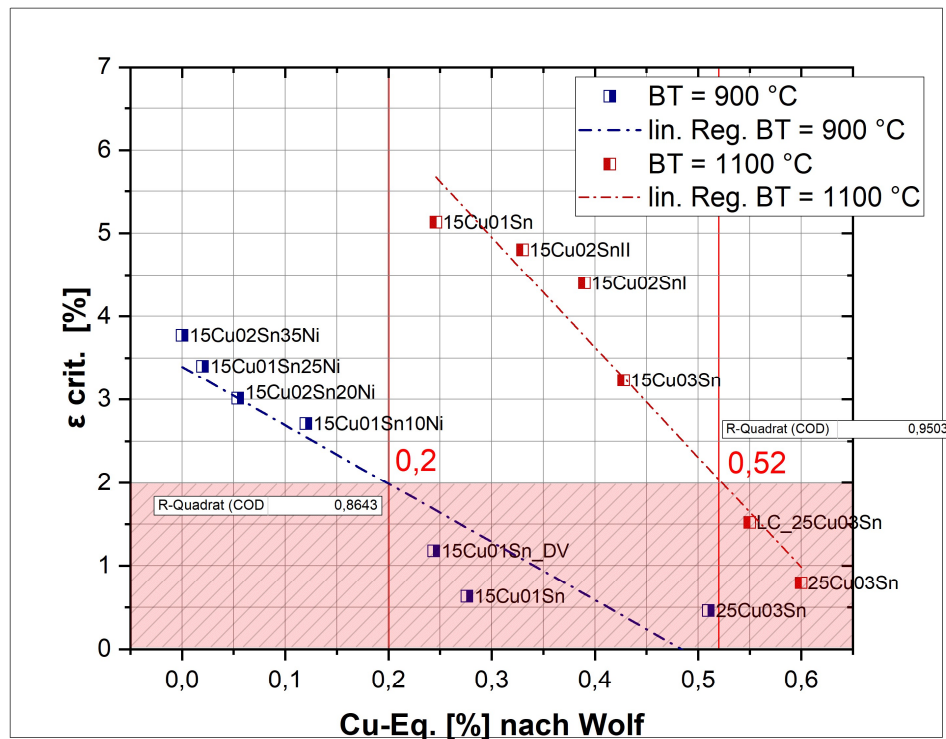


Abbildung 5-1: Lineare Regression der Verteilung der kritischen Dehnungen der Cu und Sn, sowie der Cu, Sn und Ni legierten Biegeproben über $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf}}$.

Abschließend soll hierbei noch kurz erwähnt werden, dass es sich beim spurenelementfreien MC Legierungssystem um ein in der Vergangenheit von Krobath [5],[53],[59] umfassend untersuchtes Legierungssystem handelt. Die Tieflage der Duktilität für das untersuchte Legierungssystem im Bereich von 900 °C ist auf AlN Ausscheidungen zurückzuführen. Bei 1100 °C wurden keine duktilitätsminderten Effekte dokumentiert. Somit darf für die in dieser Arbeit untersuchten Legierungssysteme nicht unerwähnt bleiben, dass durch die Anwesenheit von Kupfer und Zinn bzw. metallischen Kupferphasen an den Korngrenzen ein weiterer duktilitätsmindernder Effekt vorherrscht, der bereits existierende Effekte weiter verstärken kann. Anhand dieser Argumentation wäre noch zusätzlich erklärbar, wieso die 1100 °C Biegeprobe weniger empfindlich auf Spurenelemente reagiert, wie die 900 °C Biegeprobe.

5.2 Einfluss der Wasserdampfatmosfera 55 % H₂O

Durch Vergleiche von Biegeproben dieser Arbeit, welche dem Einfluss von Wasserdampf ausgesetzt waren, mit Ergebnissen vorangegangener IMC-B Versuche, die ohne Wasserdampfatmosfera erzeugt wurden, soll der Einfluss der Wasserdampfatmosfera in Abkühl- und Halteofen auf die Oxidation und damit auf die intergranulare Rissbildung diskutiert werden. Herangezogen werden dazu spurenelementfreie MC Biegeproben, wobei die Biegeproben NoTramp BT 900 °C und BT 1100 °C dieser Arbeit den Einfluss der feuchten Ofenatmosfera repräsentieren.

5.2.1 Einfluss des Wasserdampfes auf die Rissverteilung von Medium Carbon IMC-Biegeproben

Zur Beurteilung des Einflusses der Wasserdampfatmosfera im IMC-Biegeversuch wird ein Vergleich der als Rissampeln dargestellten Rissverteilungen herangezogen. Die Rissampeln der mit „Medium Carbon“ (MC) bezeichneten Biegeproben mit Biegetemperaturen 900 °C und Biegetemperatur 1100 °C sind in **Abbildung 5-2** gegenübergestellt. Der visuelle Vergleich zeigt den positiven Einfluss der wasserdampfhaltigen Ofenatmosfera bei beiden Biegetemperaturen in der Minderung der Rissanzahl. Die 55 % H₂O-haltige Ofenatmosfera führt zu verstärkter Oxidation des Stahlsubstrates, wobei eine verstärkte äußere Oxidation die Tiefe der Vorschädigung entlang der Austenitkorngrenzen durch IG-Oxidation vor der Verformung zu verringern scheint [60].

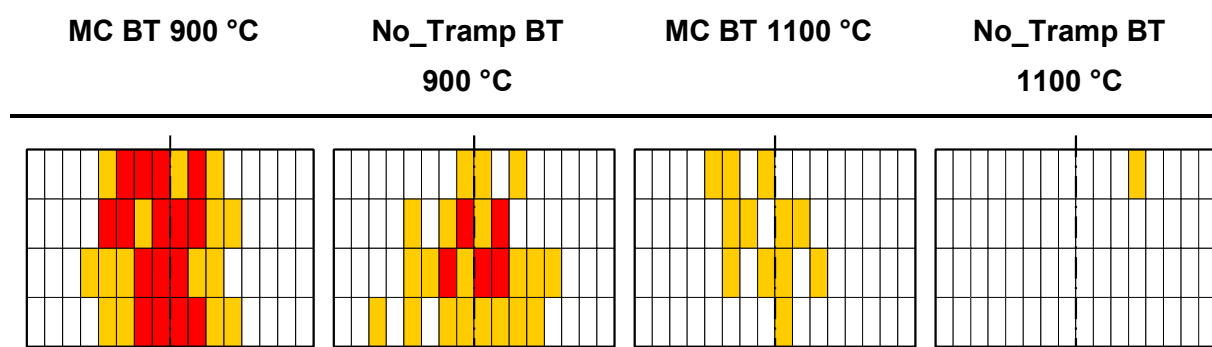


Abbildung 5-2: Graphische Darstellung der Rissverteilung als Rissampel. Biegeproben: Probe MC BT 900 °C und MC BT 1100 °C ohne Wasserdampfatmosfera aus [59], sowie No_Tramp BT 900 °C und No_Tramp BT 1100 °C dieser Arbeit unter Wasserdampfatmosfera.

Ebenso wurde für die spurenelementbehafteten Biegeproben 25Cu03Sn BT 900 °C und BT 1100 °C, sowie LT_25Cu03Sn BT 900 °C und BT 1100 °C eine Vorserie ohne Wasserdampf-atmosphäre in Abkühl- und Halteofen durchgeführt. Bei diesen hohen Kupferäquivalenten kommt es zu kritischen Dehnungen deutlich unter 2 % und stark rissbehafteten Probenoberflächen welche RAZ > 700 aufweisen, wie unter 4.1 ausgeführt. Damit stellen diese Biegeproben, wie auch ihre Pendants der Vorserie ohne Wasserdampf-atmosphäre, die Tieflage der möglichen kritischen Dehnung des IMC-Biegeversuchs dar. Eine aussagekräftige Beurteilung des Einflusses von Wasserdampf für diesen Fall ist somit nicht möglich. Um dies zu verdeutlichen sind die Biegeproben der Vorserie, mit dem Präfix VV_ versehen, in **Abbildung 4-9** mitdargestellt.

5.3 Duktilitätsminderung von CuSn-haltigen Stählen bei 900 °C Biegetemperatur

Die unter 2.3 ausgeführten Erkenntnisse der Literatur besagen, dass stärker oxidierende Bedingungen und höhere Oxidationstemperaturen zum Auftreten einer niedrigschmelzenden Kupferphase entlang von Korngrenzen an der Stahloberfläche führen. Somit besteht die Annahme, dass der Einfluss der Spurenelemente auf die Oberflächenduktilität der bei 900 °C verformten Biegeproben geringer ausfällt als bei Biegetemperatur 1100 °C, also über dem Schmelzpunkt von reinem Kupfer. In diesem Abschnitt soll der duktilitätsmindernde Einfluss der simultanen Anwesenheit von Kupfer und Zinn bei Biegetemperatur 900 °C noch zusätzlich diskutiert werden.

Die Oxidation der Biegeproben erfolgt unter etwa 55 % H₂O und 9 % O₂ Atmosphäre innerhalb von Halte- und Abkühlöfen bei Temperaturen von 1100 °C bis 900 °C für circa 600 Sekunden, siehe Temperaturverlauf in **Abbildung 3-3**. Insbesondere die Oxidationszeit ist damit verglichen mit den in der Literatur viel diskutierten Oxidation in Wiedererwärmungsöfen von Walzwerken signifikant verkürzt. Dennoch zeigen die Ergebnisse der REM-EDX Untersuchung das Auftreten von okkludierten kupferreichen Partikeln bei Biegeproben mit einer Biegetemperatur von 900 °C, womit die Oxidationsbedingungen innerhalb des IMC-Biegeversuchs eine genügend hohe Konzentrationserhöhung von Cu an der Stahloberfläche zur Bildung einer kupferreichen Phase ermöglichen. Als Ursache der Duktilitätsminderung bei 900 °C Biegetemperatur ist somit LME durch tiefschmelzende CuSn-Phasen nicht auszuschließen. Ebenso stellt die bei 1100 °C höhere Löslichkeit von Cu im Austenit und die erhöhte Rückdiffusion von Stahloberfläche in den Innenbereich der

Biegeprobe eine plausible Erklärung der höheren Oberflächenduktilität bei 1100 °C Biegetemperatur dar. **Abbildung 5-3** zeigt beispielhaft die Penetration einer Austenitkorngrenze durch eine solche Kupferphase aus dem nicht deformierten Bereich der Biegeprobe LC_25Cu03Sn BT 900 °C.

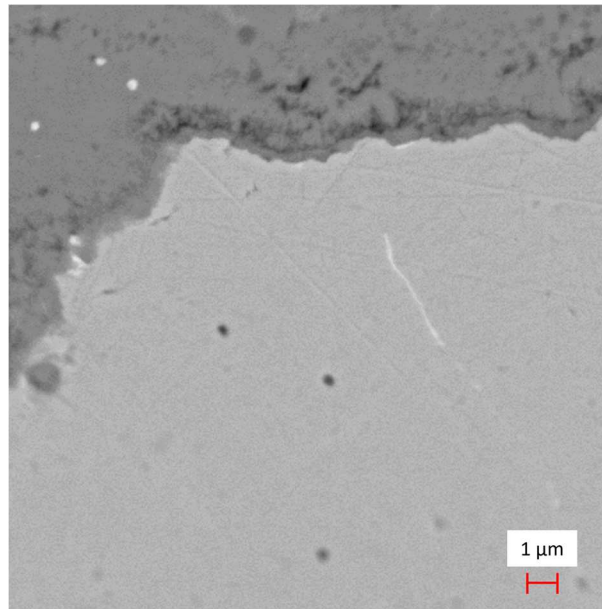


Abbildung 5-3: BSE-Image der Penetration einer Korngrenze durch kupferreiche Phase der Probe: LC_25Cu03Sn BT 900 °C

Eindeutig zeigen die IMC–Biegeergebnisse auch eine Wechselwirkung von Cu und Sn als Ursache der Duktilitätsminderung, wobei sowohl die Schmelzpunktniedrigung einer kupferreichen Phase, siehe 2.3.1, wie auch die Erniedrigung der Kupferlöslichkeit im Austenit durch Zinn potenzielle Ursachen darstellen, die auch in der Lage sind, sich gegenseitig zu beeinflussen.

Um die thermodynamische Beständigkeit einer schmelzflüssigen kupfer- und zinnreichen Phase bei der Biegetemperatur von 900 °C zu bestätigen, wurden am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie Phasenstabilitätsrechnungen für mögliche Zusammensetzungen einer durch selektive Oxidation des Eisens gebildet Kupferphase durchgeführt. Basierend auf den EDX-Analysen von vollständig okkludierten Kupferpartikel, siehe 4.5, wurden zwei potenzielle Zusammensetzungen mit und ohne den Einfluss des Restgehaltes an Eisen untersucht. Es erfolgte eine Ermittlung der stabilen Phasen bei 900 °C entsprechend der Zusammensetzung 90 % Cu – 10 % Sn bzw. 80 % Cu – 10 % Sn – 10 % Fe. Diese Gleichgewichts-Phasenstabilitätsberechnungen wurden mit FactSage durchgeführt und basieren auf thermodynamischen Daten der FactSage Datenbank FScopper_2022.

5.3.1 Phasenstabilität: 90 % Cu – 10 % Sn

Das Ergebnis für die 90 % Cu und 10 % Sn Phase ist in **Abbildung 5-4** dargestellt. Diese Zusammensetzung erstarrt vollständig zur Cu- α Phase mit einer berechneten Solidustemperatur von 810 °C. Diese liegt damit bereits nahe der peritektischen Temperatur von 798 °C, siehe **Abbildung 2-10**, und stellt somit eine tiefschmelzende Zusammensetzung dar. Mit einem berechneten flüssigen Phasenanteil von 39 % bei der Biegetemperatur von 900 °C birgt diese theoretische Kupferphase die Gefahr des LME, genauer die Infiltration der Austenitkorn Grenzen vor aber auch während der Dehnung im IMC-Biegeversuch. Eine Vergleichsberechnung basierend auf den thermodynamischen Daten der SGTEa Datenbank ergibt eine Solidustemperatur dieser Zusammensetzung von 840 °C, welche die mögliche Anwesenheit einer flüssigen Phase bei 900 °C im Gleichgewichtsfall zusätzlich untermauert [61].

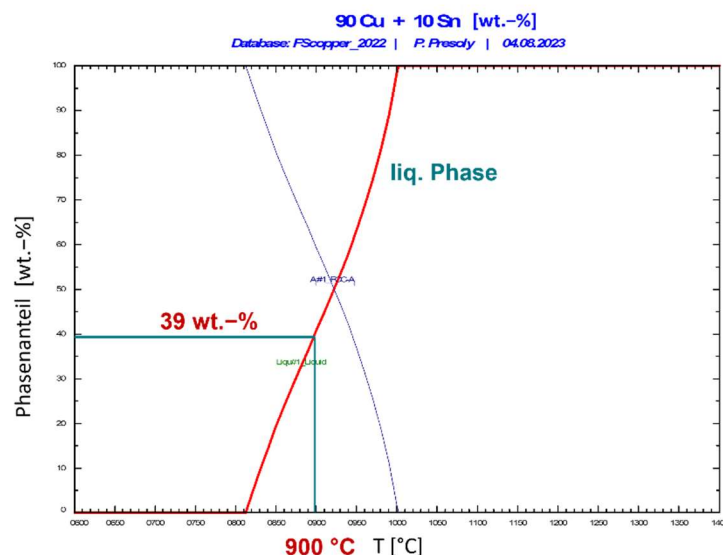


Abbildung 5-4: Gleichgewichtsstabilitätsberechnung einer 90 % Cu – 10 % Sn-haltigen Metallphase, FScopper_2022 [61]

5.3.2 Phasenstabilität: 80 % Cu – 10 % Sn – 10 % Fe

Um den Einfluss des Resteisenanteils auf die Solidustemperatur einer ausgeschiedenen Kupferphase zu beurteilen, wurde eine weitere Phasenstabilitätsberechnung für die Zusammensetzung 80 % Cu – 10 % Sn – 10 % Fe, ebenfalls basierend auf der FScopper_2022 Datenbank, durchgeführt. Wie in **Abbildung 5-5** dargestellt, kommt es für

diese Zusammensetzung bei etwa 880 °C zur peritektischen Reaktion. Somit ist auch für diese hypothetische Cu–Sn–Fe Phase im Gleichgewichtsfall mit einem schmelzflüssigen Phasenanteil von 40 % und der damit verbundenen Gefahr der IG–Rissbildung verursacht durch Liquid Metal Embrittlement zu rechnen.

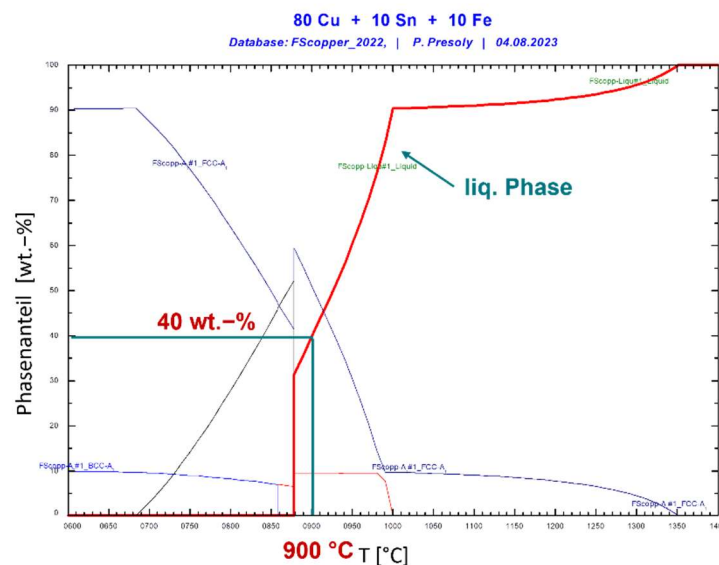


Abbildung 5-5: Gleichgewichtsstabilitätsberechnung einer 80 % Cu – 10 % Sn – 10 % Fe-haltigen Metallphase, FScopper_2022 [61]

5.3.3 Kritische Betrachtung anderer Hypothesen der Literatur

Mintz et al. [62], wie auch Comineli et al. [50] führten Heißzugversuche an kupferlegierten und kupferfreien Stahlproben für unterschiedliche Heizraten sowohl unter inerte, wie auch oxidierender Atmosphäre durch. Die in **Abbildung 5-6** dargestellte Duktilitätsminderungen wurde von den Autoren durch eine dehnungsinduzierte Ausscheidung von Cu_2S an den Korngrenzen für einen Stahl mit 0,5 % Cu und 60 ppm S ohne Einfluss durch Sn erklärt. Entgegen dieser Erklärung zeigt die Biegeprobe 15Cu BT 900 °C, mit 0,15 % Cu und 16 ppm S, dieser Masterarbeit mit $\epsilon_{\text{crit.}} > 5,90\%$ eine im Vergleich zur NoTramp Biegeprobe erhöhte Duktilität nach Hochtemperaturoxidation. Die Cu_2S -Ausscheidung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht im Detail analysiert, eine duktilitätsmindernde Wirkung von Cu_2S konnte jedenfalls nicht festgestellt werden. Hier sei auch daran erinnert, dass Wolf die Kupfersulfidbildung als Ursache der Verringerung von $\text{Cu-Eq.}_{\text{Wolf}}$, also als positives Phänomen, beschreibt, siehe 2.3.6.

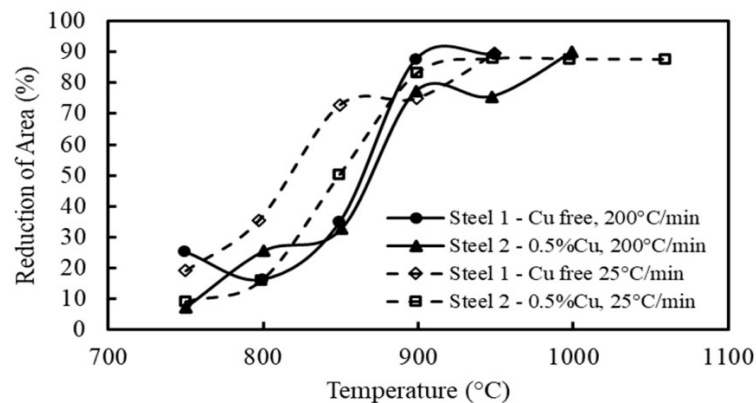


Abbildung 5-6: Heißzugversuche nach Comineli et al. [50] unter oxidierender Atmosphäre

Einer Erklärung der Duktilitätsminderung über die dehnungsinduzierte Korngrenzseigerung von Sn, wie von Nachtrab und Chou [56] vorgeschlagen, widersprechen die IMC–B Ergebnisse der Biegeprobe 015Sn BT 900 °C. Diese zeigen einen duktilitätssteigernden Einfluss der Sn - legierten Stahlprobe, welche eine kritische Dehnung von beinahe 4 % aufweist. Sowohl kupferlegierte wie auch kupferfreie Heißzugproben in **Abbildung 5-6** weisen bei 900 °C ein RA über 75 % auf womit der Einfluss von Kupfer im Heißzugversuch nicht signifikant dargestellt werden kann. Dem gegenüber führte das Legieren mit Kupfer im IMC–Biegeversuch zur Steigerung der kritischen Dehnung von 2,93 auf über 5,90 % für die Biegeproben NoTramp und 15Cu bei BT 900 °C. Dieser Vergleich unterstreicht die Vorteile des IMC–Biegeversuchs gegenüber dem Heißzugversuch, aufgrund seines praxisnahen Belastungsfalls.

5.4 Tiefe Austenitkorngrenzen DAGBs an Ni-legierten Biegeproben

Komplementär soll im Rahmen der Diskussion das Auftreten von tiefen Austenitkorngrenzen an den nickellegierten Proben aufgezeigt werden. Mit ansteigendem Nickelgehalt kommt es zum stärker ausgeprägten Auftreten von DAGBs und damit zu einer erheblichen Aufrauhung der Biegeprobenoberfläche. Eine Detailaufnahme von zwei am Außenbereich der Prüffläche liegenden Flächenelementen ist in **Abbildung 5-7** dargestellt. Die manuell durchgeführte Entzunderung in siedender Zitronensäure und weiterem Abbürsten des Zunders mit Kunststoffbürsten erscheint für die nickellegierten Biegeproben subjektiv schwieriger, was sich in einer verlängerten Entzunderungsdauer niederschlägt. Somit kann Nickel, bezogen auf den industriellen Prozess, LME kontrollierbar machen, führt aber zu Nachteilen beim Entzundern im Walzwerk. Eine Bestimmung der Tiefe dieser DAGBs gestaltet sich aufgrund der hohen

Unebenheit der Probenoberfläche als schwierig, siehe dazu auch unter 2.3.4. Diese Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit durch erhöhten Nickelgehalt, zusätzlich zu den Spurenelementen Cu und Sn, hat das Potential, abhängig von der geforderten Oberflächenqualität des vergossenen Halbzeugs den Einsatz von Nickel zur Unterdrückung der IG-Rissbildung, aufgrund von erhöhter IG-Oxidation zu begrenzen [37]. Der positiven Wirkung von Ni sind deshalb obere Grenzen gesetzt, aber der auch die bekannt negative Wirkung von Ni auf die Oberflächenqualität im Stranggießprozess zum Tragen kommt.

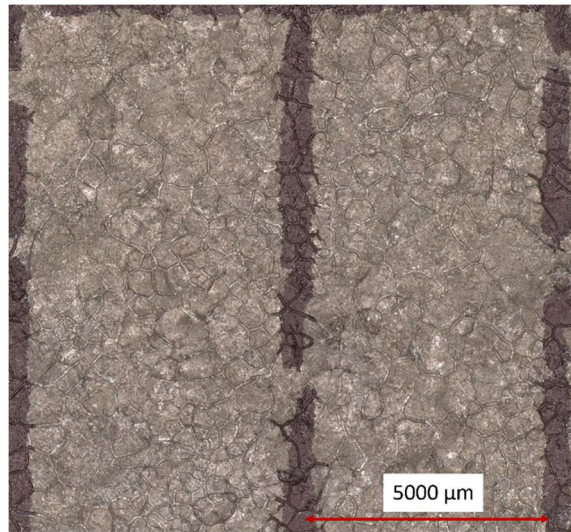


Abbildung 5-7: DAGBs der Biegeprobe 15Cu02Sn35Ni BT 900 °C

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde der Einfluss des Spurenelementgehalts von Cu und Sn wie auch der des Legierungs- bzw. Spurenelements Ni auf die intergranulare Rissbildung nach Abkühlung unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre untersucht. Zu diesem Zwecke erfolgte im Rahmen des Literaturstudiums, eine Beschreibung der Grundlagen der Hochtemperaturoxidation von Stahl inklusive einer detaillierten Ausarbeitung des Einflusses von Cu, Sn und Ni. Es wird sowohl auf die veröffentlichten Auswirkungen der Anreicherung dieser Spurenelemente an der Stahloberfläche, aufgrund der selektiven Oxidation des Eisens, als auch auf die Oberflächenrissbildung im Stranggießprozess und die in der Literatur verbreitete Untersuchung der Heißduktilität mittels Heißzugversuch und den damit verbundenen Einschränkungen eingegangen.

Der praktische Teil der Arbeit beruht auf der Erweiterung des etablierten IMC-Biegeversuchs um die experimentelle Simulation der wasserdampfhaltigen Atmosphäre in der Sekundärkühlzone in Halte- und Abkühlöfen. Somit werden Versuchsbedingungen und generierte Ergebnisse stärker an das industrielle Vorbild angenähert. Eine Weiterentwicklung der Auswertmethode für die kritische Dehnung erfolgte durch die Einbindung statistischer Methoden. Unter Berücksichtigung dieser Modifikationen erfolgte die Untersuchung der intergranularen Rissbildung für spurenelementbehaftete Biegeproben für zwei Biegetemperaturen (900 und 1100°C). Der quantitative Zusammenhang von simultan vorhandenem Cu und Sn mit der resultierenden kritischen Dehnung und Rissverteilung der Proben wurde aufgezeigt. Außerdem bestätigte diese Arbeit eine Proportionalität des Kupferäquivalents (Cu_{eq} nach Wolf), mit der Neigung der IG-Rissbildung für Cu und Sn haltige, wie auch Cu-Sn-Ni haltige Legierungen. Cu oder Sn legierte Biegeproben zeigen diesen Zusammenhang nicht, wodurch diese Arbeit die gegenseitige Wechselwirkung zwischen

Kupfer und Zinn zusätzlich unterstreicht. Es ist ersichtlich, dass die Biegetemperatur bei gleichem Kupferäquivalent einen hohen Einfluss auf die kritische Dehnung hat. Dies äußert sich in einer erforderlichen Dehnungssteigerung von bis zu 4 % für die erste Rissbildung bei einer Biegetemperatur von 1100 °C. Dieses Ergebnis steht auch im Gegensatz zur verbreiteten Meinung, dass Liquid Metal Embrittlement (LME) bei Temperaturen von 1100 °C das besonders negativ wirkt. In den Ergebnissen des IMC-B-Versuchs zeigt sich, dass die Vorschädigung der Korngrenzen durch LME in Zusammenhang mit möglicherweise auch bei 900 °C noch existierenden flüssigen Phasen und einer bereits im Referenzwerkstoff (also mit niedrigen Spurenelementgehalten) erhöhten Rissempfindlichkeit, zu besonders tiefen kritischen Dehnungswerten führt. Diese Erkenntnis ist vollkommen neu.

Zusätzlich fand eine Interfaceuntersuchung am REM-EDX für die vier Biegeproben dem höchsten Cu_{eq} statt. Bei beiden Biegetemperaturen ließen sich okkludierte Kupferpartikel sowie gelegentlich durch eine kupferreiche Phase infiltrierte Korngrenzen feststellen. Diese Untersuchung erlaubt die Diskussion des LME als plausible Ursache der verminderten Oberflächenduktilität bei 900 °C Biegetemperatur, über die Gleichgewichtsbetrachtung der Stabilität von tiefschmelzenden Phasen mittels FactSage. Abschließend ist somit festzuhalten, dass erhöhte Spurenelementgehalte im zu vergießenden Stahl einen bedeutenden Einfluss auf die Oberflächenrissbildung im Stranggießprozess haben. Eine positive Beeinflussung der Oberflächenduktilität lässt sich neben dem Einsatz von Nickel, als Legierungselement oder via NiO im Gießpulver [63], jedoch auch durch eine erhöhte Biegetemperatur erreichen. Damit fällt der Oberflächentemperaturverteilung der Bramme im Richtprozess auch bei erhöhten Spurenelementgehalten eine tragende Rolle zu.

Neben den hier quantifizieren Einflüssen der prominentesten Spurenelemente Cu, Sn und Ni bieten weitere als problematisch angesehene Elemente wie As, Sb und Mo großes Potential für die Fortführung der experimentellen Untersuchung komplexerer Spurenelementgehalte im IMC-Biegeversuch.

Literaturverzeichnis

- [1] worldsteel.org, World Steel in Figures 2023. <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/world-steel-in-figures-2023/>, Accessed: 06.10.2023
- [2] IEA, Iron and Steel Technology Roadmap – Analysis - IEA. <https://www.iea.org/reports/iron-and-steel-technology-roadmap>, Accessed: 20.03.2023
- [3] IRONER - Potenziale für innovatives und nachhaltiges Recycling von Stahl. <https://nachhaltigwirtschaften.at/de/projekte/kreislaufwirtschaft/ironer.php>, Accessed: 16.03.2023
- [4] WOLF Manfred M. and H. Schwabe, On Tramp Element Control in Electric Steelmaking.(Retroactive Coverage) (1986).
- [5] R. Krobath, C. Bernhard, S. Ilie, J. Six, S. Hahn and P. Pennerstorfer, The Role of Grain Boundary Oxidation on Surface Crack Formation under Continuous Casting Conditions. Berg Huettenmaenn Monatsh 164 (2019), 11, pp. 461–465. doi:10.1007/s00501-019-00902-0
- [6] R.M. Pineda Huitron, P.E. Ramírez López, E. Vuorinen, P. Nazen Jalali, L. Pelcastre and M. Kärkkäinen, Scale Formation on HSLA Steel during Continuous Casting Part I: The Effect of Temperature–Time on Oxidation Kinetics. Metals 10 (2020), 9, pp. 1243. doi:10.3390/met10091243
- [7] N. Birks, G.H. Meier and F.S. Pettit, Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals (2006), Cambridge University Press.
- [8] R.M. Pineda Huitron, P.E. Ramírez López, E. Vuorinen, P. Nazen Jalali, L. Pelcastre and M. Kärkkäinen, Scale Formation on HSLA Steel during Continuous Casting Part II: The Effect of Surface Conditions. Metals 10 (2020), 9, pp. 1245. doi:10.3390/met10091245
- [9] R.Y. CHEN, Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen. Oxidation of Metals 59 (2003), 5/6, pp. 433–468. doi:10.1023/A:1023685905159

- [10] H.T. Abuluwefa, R.I.L. Guthrie and F. Ajersch, Oxidation of low carbon steel in multicomponent gases: Part I. Reaction mechanisms during isothermal oxidation. *Metall Mater Trans A* 28 (1997), 8, pp. 1633–1641. doi:10.1007/s11661-997-0255-7
- [11] H.T. Abuluwefa, R.I.L. Guthrie and F. Ajersch, Oxidation of low carbon steel in multicomponent gases: Part II. Reaction mechanisms during reheating. *Metall Mater Trans A* 28 (1997), 8, pp. 1643–1651. doi:10.1007/s11661-997-0256-6
- [12] J. Yuan, W. Wang, S. Zhu and F. Wang, Comparison between the oxidation of iron in oxygen and in steam at 650–750°C. *Corrosion Science* 75 (2013), pp. 309–317. doi:10.1016/j.corsci.2013.06.014
- [13] Kinetics of high temperature oxidation of high carbon steels in multi-component gases approximating industrial steel reheat furnace atmospheres (2012).
- [14] H.-J. Engell, Untersuchungen über Thermodynamik und Zusammensetzung des Wüstits. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 28 (1957), 2, pp. 109–115. doi:10.1002/srin.195702123
- [15] The concentration gradient of iron-ion-vacancies in wustite scaling films and the mechanism of oxidation of iron (1958).
- [16] S. Liu, Di Tang, H. Wu and L. Wang, Oxide scales characterization of micro-alloyed steel at high temperature. *Journal of Materials Processing Technology* 213 (2013), 7, pp. 1068–1075. doi:10.1016/j.jmatprotec.2013.01.022
- [17] A. Rahmel and J. Tobolski, Einfluss von wasserdampf und kohlendioxid auf die oxydation von eisen in sauerstoff bei hohen temperaturen. *Corrosion Science* 5 (1965), 5, pp. 333–346. doi:10.1016/S0010-938X(65)90500-7
- [18] J. Baud, A. Ferrier, J. Manenc and J. Bnard, The oxidation and decarburizing of Fe-C alloys in air and the influence of relative humidity. *Oxid Met* 9 (1975), 1, pp. 69–97. doi:10.1007/BF00613495
- [19] R.Y. CHEN and W.Y.D. YUEN, Isothermal and Step Isothermal Oxidation of Copper-Containing Steels in Air at 980?1220C. *Oxid Met* 63 (2005), 3-4, pp. 145–168. doi:10.1007/s11085-004-3197-0
- [20] Y. Luo, D. Zhu, X. Zhou, B. Shi and F. Zhang, Coproduction of DRI Powder and Semi-coke from Siderite Ore and Low Rank Coal by Excessive Coal-based Direct Reduction in Rotary Kiln. *ISIJ Int.* 56 (2016), 1, pp. 78–87. doi:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-390
- [21] A. Alaoui Mouayd, A. Koltsov, E. Sutter and B. Tribollet, Effect of silicon content in steel and oxidation temperature on scale growth and morphology. *Materials Chemistry and Physics* 143 (2014), 3, pp. 996–1004. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.10.037
- [22] T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara, Mechanism of Red Scale Defect Formation in Si-added Hot-rolled Steel Sheets. *ISIJ Int.* 34 (1994), 11, pp. 906–911. doi:10.2355/isijinternational.34.906
- [23] H. Okada, T. Fukagawa, H. Ishihara, A. Okamoto, M. Azuma and Y. Matsuda, Effects of Hot Rolling and Descaling Condition on Red Scale Defects Formation. *鉄と鋼* 80 (1994), 11, pp. 849–854. doi:10.2355/tetsuhogane1955.80.11_849

- [24] H. Okada, T. Fukagawa, H. Ishihara, A. Okamoto, M. Azuma and Y. Matsuda, Prevention of Red Scale Formation during Hot Rolling of Steels. *ISIJ Int.* 35 (1995), 7, pp. 886–891.
doi:10.2355/isijinternational.35.886
- [25] R.Y. CHEN and J-STAGE, Examination of Oxide Scales of Hot Rolled Steel Products.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/45/1/45_1_52/_article/-char/en, Accessed: 22.03.2023
- [26] D.J. Young, High temperature oxidation and corrosion of metals. 1st ed., Amsterdam, Boston, London (2008), Elsevier.
- [27] S. Saunders, M. Monteiro and F. Rizzo, The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review. *Progress in Materials Science* 53 (2008), 5, pp. 775–837. doi:10.1016/j.pmatsci.2007.11.001
- [28] S. Akamatsu, T. Senuma, Y. Takada and M. Hasebe, Effect of nickel and tin additions on formation of liquid phase in copper bearing steels during high temperature oxidation. *Materials Science and Technology* 15 (1999), 11, pp. 1301–1307. doi:10.1179/026708399101505257
- [29] K. Shibata, S.-J. Seo, M. Kaga, H. Uchino, A. Sasanuma, K. Asakura and C. Nagasaki, Suppression of Surface Hot Shortness due to Cu in Recycled Steels. *Mater. Trans.* 43 (2002), 3, pp. 292–300. doi:10.2320/matertrans.43.292
- [30] The influence of residual and trace elements on hot shortness and high temperature embrittlement. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 295 (1980), 1413, pp. 89–103. doi:10.1098/rsta.1980.0078
- [31] N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige, Effects of Cu and Other Tramp Elements on Steel Properties. Effect of Cu and Ni on Hot Workability of Hot-rolled Mild Steel. *ISIJ Int.* 37 (1997), 3, pp. 224–231. doi:10.2355/isijinternational.37.224
- [32] T. Coetsee and F. de Bruin, Chemical Interaction of Cr-Al-Cu Metal Powders in Aluminum-Assisted Transfer of Chromium in Submerged Arc Welding of Carbon Steel. *Processes* 10 (2022), 2, pp. 296. doi:10.3390/pr10020296
- [33] I. Kapoor, C. Davis and Z. Li, Effects of residual elements during the casting process of steel production: a critical review. *Ironmaking & Steelmaking* 48 (2021), 6, pp. 712–727.
doi:10.1080/03019233.2021.1898869
- [34] M.T. Naus, P.J. Lee and D.C. Larbalestier, The interdiffusion of Cu and Sn in internal Sn Nb/sub 3/Sn superconductors. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 10 (2000), 1, pp. 983–987.
doi:10.1109/77.828396
- [35] Y. Kondo, Behaviour of Copper during High Temperature Oxidation of Steel Containing Copper Yasumitsu KONDO. *ISIJ Int.* 44 (2004), 9, pp. 1576–1580. doi:10.2355/isijinternational.44.1576
- [36] R.Y. CHEN and W.Y.D. YUEN, Oxide-Scale Structures Formed on Commercial Hot-Rolled Steel Strip and Their Formation Mechanisms. *Oxid Met* 56 (2001), 1/2, pp. 89–118.
doi:10.1023/A:1010395419981

- [37] R.Y. CHEN and W.Y.D. YUEN, Copper Enrichment Behaviours of Copper-containing Steels In Simulated Thin-slab Casting Processes. *ISIJ Int.* 45 (2005), 6, pp. 807–816.
doi:10.2355/isijinternational.45.807
- [38] C. Wagner, Oxidation of Alloys Involving Noble Metals. *J. Electrochem. Soc.* 103 (1956), 10, pp. 571. doi:10.1149/1.2430159
- [39] D.P. Whittle, D.J. Young and W.W. Smeltzer, The Criterion for Stability of a Planar Alloy-Oxide Interface upon Oxidation of Binary Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976), 7, pp. 1073–1079.
doi:10.1149/1.2132998
- [40] Y.K. H. TANEI, Phase Transformation of Oxide Scale and Its Control.
- [41] Georg Gaiser, Auswirkungen intergranularer Oxidation auf die Oberflächenrissbildung beim Stranggießen von Stahl (04.05.2021).
- [42] T. KAJITANI, M. WAKOH, N. TOKUMITSU, S. OGIBAYASHI and S. MIZOGUCHI, Influence of Heating Temperature and Strain on Surface Crack in Carbon Steel Induced by Residual Copper. *鉄と鋼* 81 (1995), 3, pp. 185–190. doi:10.2355/tetsutohagane1955.81.3_185
- [43] H.J. Grabke, V. Leroy and H. Viehhaus, Segregation on the Surface of Steels in Heat Treatment and Oxidation. *ISIJ Int.* 35 (1995), 2, pp. 95–113. doi:10.2355/isijinternational.35.95
- [44] J.M. A. Nicholson, Surface hot shortness in low carbon steel. 203. Auflage (1965), *J. Iron Steel Inst.*
- [45] A. Takemura, Y. Ugawa, K. Kunishige, Y. Tanaka, S. Hashimoto and K. Ootsuka, Surface Hot Shortness of Copper Containing Steel in a Compact Strip Production Process. *Mater. Trans.* 52 (2011), 10, pp. 1905–1911. doi:10.2320/matertrans.H-M2011818
- [46] G. L. Fisher, A perturbation analysis of phase interface stability in ternary systems (1969).
- [47] W. J. M. Salter, Effects of alloying elements on solubility and surface energy of copper in mild steel (1966).
- [48] J.K. Brimacombe and K. Sorimachi, Crack formation in the continuous casting of steel. *Metall Mater Trans B* 8 (1977), 2, pp. 489–505. doi:10.1007/BF02696937
- [49] B. Mintz and D.N. Crowther, Hot ductility of steels and its relationship to the problem of transverse cracking in continuous casting. *International Materials Reviews* 55 (2010), 3, pp. 168–196.
doi:10.1179/095066009X12572530170624
- [50] O. Comineli, A. Qaban and B. Mintz, Influence of Cu and Ni on the Hot Ductility of Low C Steels with Respect to the Straightening Operation When Continuous Casting. *Metals* 12 (2022), 10, pp. 1671. doi:10.3390/met12101671
- [51] M.M. WOLF, Fine intergranular surface cracks in bloom casting. *ISIJ Int.* 24 (1984), 5, pp. 351–358. doi:10.2355/isijinternational1984.24.351

- [52] H.G. SUZUKI, S. NISHIMURA and Y. NAKAMURA, Improvement of hot ductility of continuously cast carbon steels. *ISIJ Int.* 24 (1984), 1, pp. 54–59. doi:10.2355/isijinternational1966.24.54
- [53] P. Krajewski, R. Krobath, C. Bernhard, J. Miettinen, S. Louhenkilpi, S. Ilie and T. Schaden, A Novel Approach for the Simulation of Surface Crack Formation in Continuous Casting. *Berg Huettenmaenn Monatsh* 160 (2015), 3, pp. 109–116. doi:10.1007/s00501-014-0308-3
- [54] B. Mintz, The Influence of Composition on the Hot Ductility of Steels and to the Problem of Transverse Cracking. *ISIJ Int.* 39 (1999), 9, pp. 833–855. doi:10.2355/isijinternational.39.833
- [55] B. Mintz, R. Abu-Shosha and M. Shaker, Influence of deformation induced ferrite, grain boundary sliding, and dynamic recrystallisation on hot ductility of 0.1–0.75% C steels. *Materials Science and Technology* 9 (1993), 10, pp. 907–914. doi:10.1179/mst.1993.9.10.907
- [56] W.T. Nachtrab and Y.T. Chou, Grain boundary segregation of copper, tin and antimony in C-Mn steels at 900°C. *J Mater Sci* 19 (1984), 7, pp. 2136–2144. doi:10.1007/BF01058089
- [57] W.T. Nachtrab and Y.T. Chou, The effect of Sn, Al, and N on the hot ductility of a carbon-manganese steel between 700° and 1200 °C. *Metall Trans A* 19 (1988), 5, pp. 1305–1309. doi:10.1007/BF02662591
- [58] R. Rana, W. Bleck, S.B. Singh and O.N. Mohanty, Hot shortness behavior of a copper-alloyed high strength interstitial free steel. *Materials Science and Engineering: A* 588 (2013), pp. 288–298. doi:10.1016/j.msea.2013.09.041
- [59] R. Krobath and C. Bernhard, Experimental Quantification of Critical Parameters for Prediction of Surface Crack Formation in Continuous Casting. *Steel Research* 91 (2020), 12, pp. 2000234. doi:10.1002/srin.202000234
- [60] G. Gaiser, R. Krobath, P. Presoly and C. Bernhard, The influence of intergranular oxidation on surface crack formation in continuous casting of steel. *Journal of Materials Research and Technology* (2023). doi:10.1016/j.jmrt.2023.09.214
- [61] P. Presoly, Persönliche Kommunikation, August 2023.
- [62] B. Mintz, R. Abushosha and D.N. Crowther, Influence of small additions of copper and nickel on hot ductility of steels. *Materials Science and Technology* 11 (1995), 5, pp. 474–481. doi:10.1179/mst.1995.11.5.474
- [63] T.-I. Chung, J.-W. Cho and Y.-B. Kang, A Novel Technology to Develop a Nickel-Enriched Layer on Slab Surface by Utilizing NiO-Containing Synthetic Powder. *Metall Mater Trans B* 47 (2016), 1, pp. 779–787. doi:10.1007/s11663-015-0459-y

A Anhang

A.1 Element Mappings der Interfaceuntersuchung am REM-EDX

A.1.1 25Cu03Sn BT 900 °C

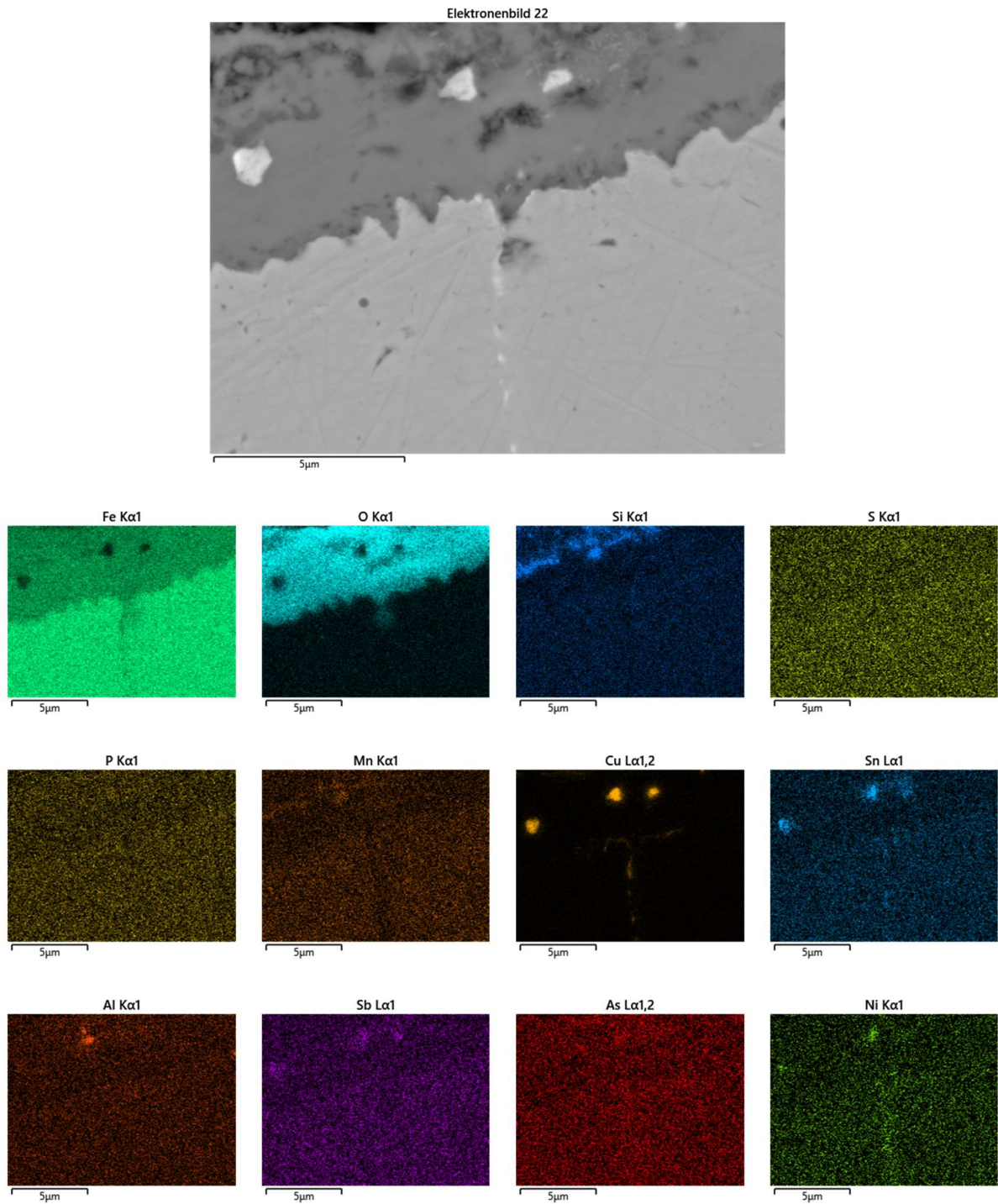


Abbildung A-1: BSE Bild und vollständige Element Mappings der Biegeprobe 25Cu03Sn BT 900 °C aus **Abbildung 4-14**.

A.1.2 25Cu03Sn BT 1100 °C

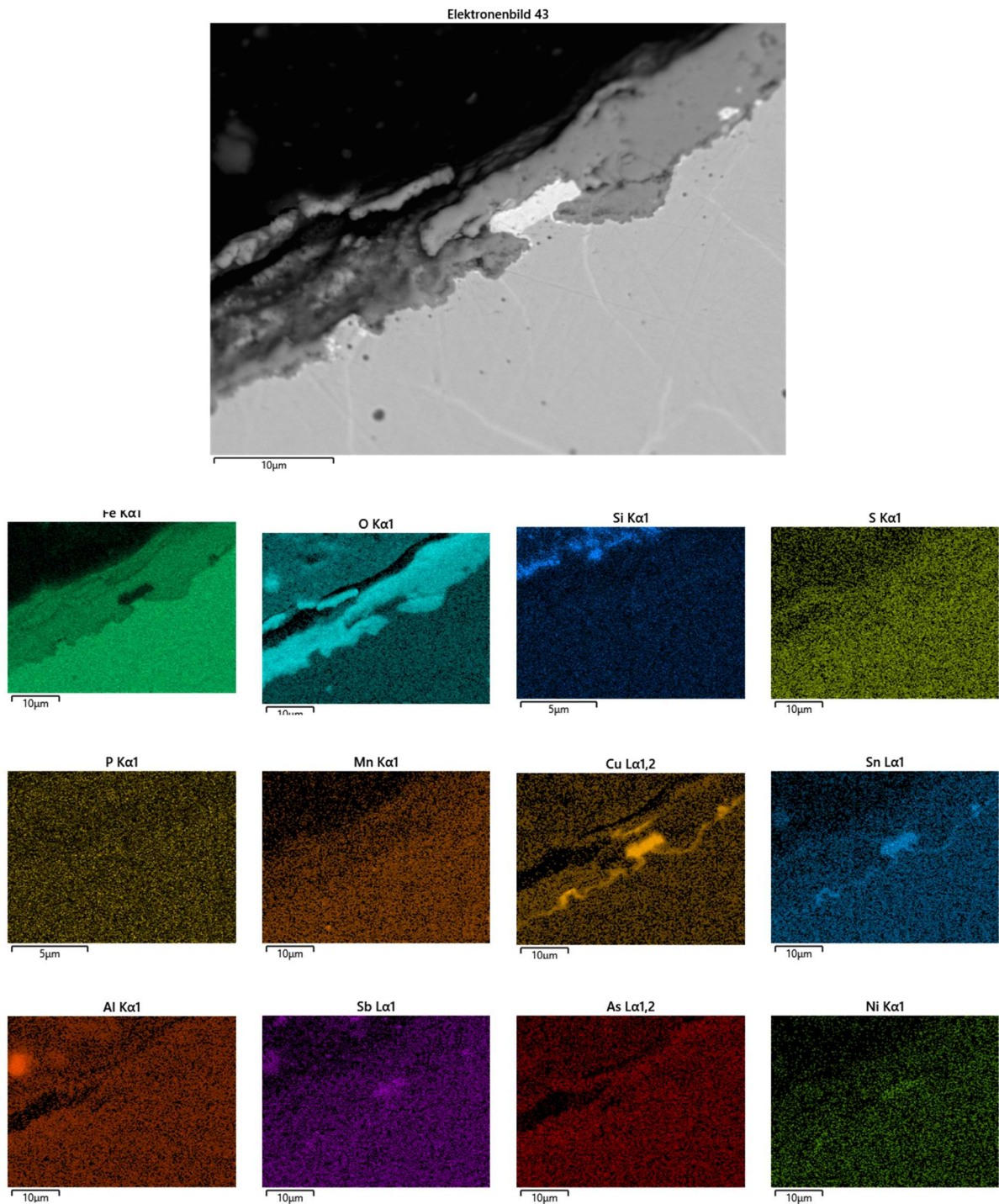


Abbildung A-2: Vollständige Element Mappings der Biegeprobe 25Cu03Sn BT 1100 °C aus **Abbildung 4-15.**

A.1.3 LC_25Cu03Sn BT 1100 °C

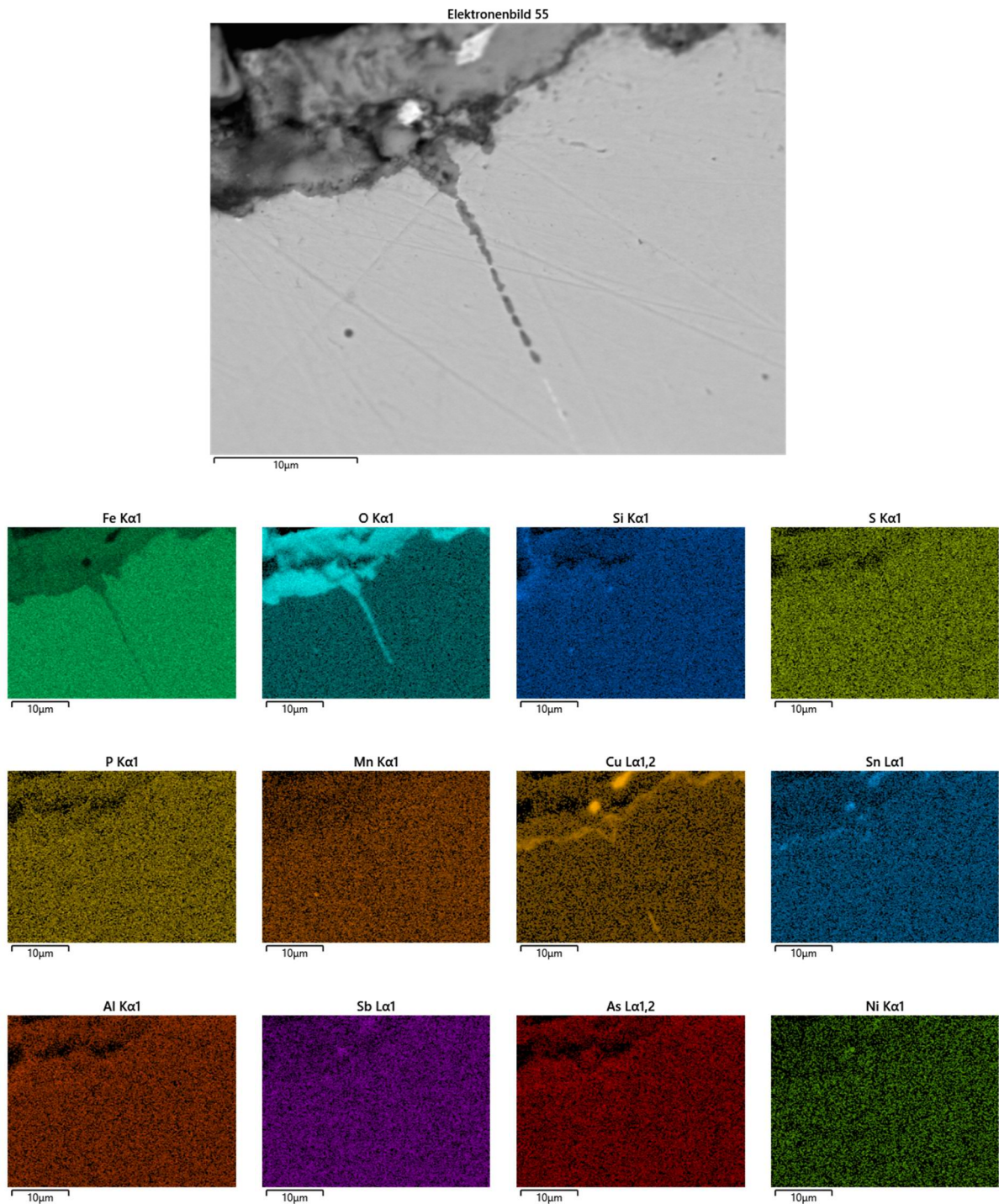


Abbildung A-3: Vollständige Element Mappings der Biegeprobe LC_25Cu03Sn BT 1100 °C aus **Abbildung 4-18.**

A.2 Chemische Analysen der Biegeproben

A.2.1 No_Tramp BT 900 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
09.05.2023 10:42:29	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	NoTramp_MC_900_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
NoTramp_MC_900_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,163	0,425	1,57	0,0093	0,0016	0,0142	0,0014
2	0,161	0,420	1,57	0,0104	0,0017	0,0143	0,0016
3	0,163	0,422	1,57	0,0102	0,0018	0,0146	0,0017
<x>	0,162	0,422	1,57	0,0100	0,0017	0,0144	0,0016

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0066	0,0283	<0,00100	0,0127	<0,00100	0,00052	0,0025
2	0,0070	0,0293	<0,00100	0,0125	<0,00100	0,00062	0,0023
3	0,0070	0,0286	<0,00100	0,0125	<0,00100	0,00038	0,0024
<x>	0,0069	0,0287	<0,00100	0,0126	<0,00100	0,00051	0,0024

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0031	<0,00020	0,0067	0,0016	0,0028	0,00029
2	<0,0050	0,0033	<0,00020	0,0068	0,0018	0,0028	0,00030
3	<0,0050	0,0033	<0,00020	0,0106	0,0018	0,0028	0,00037
<x>	<0,0050	0,0032	<0,00020	0,0080	0,0017	0,0028	0,00032

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0014	0,0076	0,0032	0,0109	0,0266	0,00046	0,0012
2	0,0017	0,0079	0,0033	0,0110	0,0278	0,00080	<0,00100
3	0,0016	0,0081	0,0039	0,0109	0,0223	0,00089	0,0013
<x>	0,0016	0,0079	0,0035	0,0109	0,0256	0,00072	0,0012

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	59,2	97,7
2	<0,00030	54,9	97,7
3	<0,00030	60,3	97,7
<x>	<0,00030	58,2	97,7

A.2.2 LC_No_Tramp BT 900 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
21.06.2023 11:38:14	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	004C_NoTramp_900_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzelge	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
004C_NoTramp_900_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0418	0,372	1,47	0,0122	0,0025	0,0206	0,0033
2	0,0437	0,377	1,49	0,0125	0,0023	0,0205	0,0034
3	0,0452	0,377	1,50	0,0127	0,0024	0,0206	0,0034
<x>	0,0436	0,375	1,49	0,0125	0,0024	0,0206	0,0033

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0124	0,0292	<0,00100	0,0151	0,0019	0,00031	0,0011
2	0,0112	0,0310	<0,00100	0,0151	0,0021	0,00039	0,00096
3	0,0120	0,0295	<0,00100	0,0154	0,0020	0,00037	0,0011
<x>	0,0118	0,0299	<0,00100	0,0152	0,0020	0,00036	0,0011

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0024	<0,00020	0,0092	0,0018	0,0021	0,00016
2	<0,0050	0,0026	<0,00020	0,0092	0,0016	0,0018	0,00028
3	<0,0050	0,0026	<0,00020	0,0086	0,0019	0,0019	0,00023
<x>	<0,0050	0,0026	<0,00020	0,0090	0,0018	0,0019	0,00022

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0091	0,0033	0,0119	0,0244	0,00070	<0,00100
2	<0,00100	0,0086	0,0036	0,0119	0,0159	0,00042	<0,00100
3	<0,00100	0,0088	0,0034	0,0120	0,0172	0,00076	<0,00100
<x>	<0,00100	0,0088	0,0034	0,0120	0,0192	0,00063	<0,00100

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	60,5	97,9
2	<0,00030	69,9	97,9
3	<0,00030	61,3	97,9
<x>	<0,00030	63,9	97,9

A.2.3 15Cu BT 900 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
21.07.2023 11:42:47	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	017C015Cu_900_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
017C015Cu_900_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,172	0,460	1,45	0,0148	0,0015	0,0136	0,0032
2	0,173	0,457	1,44	0,0149	0,0022	0,0139	0,0013
3	0,172	0,459	1,45	0,0147	0,0012	0,0138	0,0012
<x>	0,172	0,459	1,45	0,0148	0,0016	0,0138	0,0019

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0078	0,0310	<0,00100	0,151	0,0015	0,00048	0,0011
2	0,0067	0,0315	<0,00100	0,150	0,0015	0,00050	0,00094
3	0,0075	0,0310	<0,00100	0,151	0,0020	0,0017	0,0010
<x>	0,0074	0,0312	<0,00100	0,151	0,0017	0,00091	0,0010

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	<0,00100	<0,00020	0,0041	0,0019	<0,00100	0,00012
2	<0,0050	0,0019	<0,00020	0,0064	0,0016	<0,00100	0,00019
3	<0,0050	0,0017	<0,00020	0,0063	0,0025	<0,00100	0,00027
<x>	<0,0050	0,0015	<0,00020	0,0056	0,0020	<0,00100	0,00020

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0070	0,0023	0,0119	0,0467	0,0011	<0,00100
2	<0,00100	0,0078	0,0032	0,0121	0,0125	0,0011	<0,00100
3	<0,00100	0,0073	0,0031	0,0124	0,0191	0,0012	<0,00100
<x>	<0,00100	0,0074	0,0029	0,0121	0,0261	0,0012	<0,00100

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	0,00050	56,2	97,6
2	<0,00030	69,1	97,6
3	<0,00030	57,8	97,6
<x>	0,00037	61,0	97,6

A.2.4 015Sn BT 900 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
26.07.2023 11:25:49	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	MC0015Sn_900_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
MC0015Sn_900_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,172	0,404	1,60	0,0142	0,0024	0,0119	<0,00100
2	0,178	0,403	1,59	0,0148	0,0029	0,0121	<0,00100
3	0,176	0,403	1,60	0,0156	0,0029	0,0117	<0,00100
<x>	0,175	0,403	1,60	0,0149	0,0027	0,0119	<0,00100

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0077	0,0227	0,0012	0,0173	0,0012	0,00067	0,0026
2	0,0073	0,0233	0,0015	0,0173	0,0017	0,00070	0,0026
3	0,0067	0,0245	0,0016	0,0173	0,0013	0,00052	0,0026
<x>	0,0073	0,0235	0,0015	0,0173	0,0014	0,00063	0,0026

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0019	0,0150	0,0047	0,0018	0,0017	0,00059
2	<0,0050	0,0022	0,0149	0,0056	0,0030	0,0018	0,00055
3	<0,0050	0,0026	0,0150	0,0054	0,0014	0,0021	0,00027
<x>	<0,0050	0,0022	0,0150	0,0052	0,0021	0,0019	0,00047

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0082	0,0043	0,0115	0,0139	0,00038	<0,00100
2	<0,00100	0,0080	0,0040	0,0111	0,0248	0,00044	0,0012
3	<0,00100	0,0071	0,0038	0,0110	0,0178	0,00061	<0,00100
<x>	<0,00100	0,0078	0,0040	0,0112	0,0188	0,00048	0,0011

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	67,4	97,7
2	<0,00030	69,3	97,7
3	<0,00030	64,9	97,7
<x>	<0,00030	67,2	97,7

A.2.5 15Cu01Sn BT 900 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
23.06.2023 09:13:27	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	017C015Cu001Sn_900_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
017C015Cu001Sn_900_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,171	0,418	1,56	0,0091	0,0012	0,0331	0,0068
2	0,176	0,415	1,56	0,0098	0,0018	0,0325	0,0069
3	0,180	0,416	1,59	0,0104	0,0020	0,0328	0,0067
4	0,179	0,421	1,58	0,0101	0,0024	0,0331	0,0070
<x>	0,176	0,417	1,57	0,0099	0,0019	0,0329	0,0068

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0015	0,0360	<0,00100	0,163	0,0017	0,00041	0,0017
2	<0,0015	0,0356	<0,00100	0,163	0,0019	0,00075	0,0017
3	<0,0015	0,0358	<0,00100	0,166	0,0017	0,00055	0,0017
4	<0,0015	0,0368	<0,00100	0,164	0,0017	0,00047	0,0016
<x>	<0,0015	0,0361	<0,00100	0,164	0,0017	0,00055	0,0016

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0028	0,0111	0,0111	0,0014	0,0016	0,00016
2	<0,0050	0,0030	0,0114	0,0110	0,0013	0,0021	0,00030
3	<0,0050	0,0031	0,0119	0,0075	0,0011	0,0018	0,00024
4	<0,0050	0,0028	0,0121	0,0111	0,0015	0,0019	0,00043
<x>	<0,0050	0,0029	0,0116	0,0102	0,0013	0,0019	0,00028

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0094	0,0041	0,0122	0,0202	0,00077	<0,00100
2	0,0012	0,0087	0,0032	0,0125	0,0324	0,00076	<0,00100
3	<0,00100	0,0101	0,0039	0,0126	0,0260	0,00065	<0,00100
4	<0,00100	0,0095	0,0040	0,0127	0,0298	0,00091	<0,00100
<x>	0,0011	0,0094	0,0038	0,0125	0,0271	0,00078	<0,00100

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	74,2	97,5
2	<0,00030	74,0	97,5
3	<0,00030	70,9	97,5
4	<0,00030	77,3	97,5
<x>	<0,00030	74,1	97,5

A.2.6 15Cu01Sn_DV_3 BT 900 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe	
26.07.2023 12:08:08	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	MC015Cu001Sn_900_3_H2O	
Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
MC015Cu001Sn_900_3_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,163	0,406	1,56	0,0129	0,0028	0,0125	<0,00100
2	0,161	0,406	1,55	0,0131	0,0026	0,0124	<0,00100
3	0,160	0,407	1,56	0,0127	0,0023	0,0122	<0,00100
<x>	0,162	0,406	1,55	0,0129	0,0025	0,0124	<0,00100

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0083	0,0300	0,0029	0,159	0,0016	0,00075	0,0027
2	0,0083	0,0305	0,0025	0,158	0,0016	0,00054	0,0026
3	0,0083	0,0306	0,0021	0,159	0,0015	0,00065	0,0027
<x>	0,0083	0,0304	0,0025	0,159	0,0016	0,00064	0,0027

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0024	0,0100	0,0060	0,0021	0,0022	0,00039
2	<0,0050	0,0025	0,0096	0,0079	0,0022	0,0023	0,00050
3	<0,0050	0,0025	0,0098	0,0084	0,0020	0,0021	0,00033
<x>	<0,0050	0,0025	0,0098	0,0075	0,0021	0,0022	0,00041

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0076	0,0034	0,0113	0,0219	0,00058	0,0010
2	<0,00100	0,0082	0,0035	0,0118	0,0227	0,00060	0,0010
3	<0,00100	0,0085	0,0037	0,0118	0,0224	0,00067	0,0010
<x>	<0,00100	0,0081	0,0035	0,0116	0,0224	0,00062	0,0010

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	78,8	97,6
2	<0,00030	79,8	97,6
3	<0,00030	74,5	97,6
<x>	<0,00030	77,7	97,6

A.2.7 LC_25Cu03Sn BT 900 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
09.05.2023 10:34:07	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	004C_025Cu_900_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
004C_025Cu_900_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0304	0,389	1,56	0,0168	0,0026	0,0491	0,0014
2	0,0282	0,389	1,55	0,0157	0,0023	0,0486	0,0013
3	0,0293	0,370	1,55	0,0160	0,0029	0,0490	0,0015
4	0,0282	0,389	1,56	0,0160	0,0025	0,0492	0,0013
<x>	0,0290	0,369	1,56	0,0161	0,0026	0,0490	0,0014

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0063	0,0276	<0,00100	0,244	<0,00100	0,00043	0,0023
2	0,0066	0,0274	<0,00100	0,241	<0,00100	0,00036	0,0022
3	0,0065	0,0272	<0,00100	0,242	<0,00100	0,00036	0,0023
4	0,0066	0,0274	<0,00100	0,243	<0,00100	0,00056	0,0023
<x>	0,0065	0,0274	<0,00100	0,243	<0,00100	0,00043	0,0023

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0034	0,0338	0,0092	0,0013	0,0030	0,00018
2	<0,0050	0,0037	0,0331	0,0090	0,0014	0,0029	0,00023
3	<0,0050	0,0032	0,0333	0,0106	0,0014	0,0026	0,00027
4	<0,0050	0,0032	0,0338	0,0070	0,0012	0,0028	0,00029
<x>	<0,0050	0,0034	0,0335	0,0090	0,0013	0,0028	0,00024

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0094	0,0056	0,0121	0,0138	0,00058	<0,00100
2	<0,00100	0,0099	0,0056	0,0119	0,0132	0,00057	<0,00100
3	<0,00100	0,0107	0,0057	0,0124	0,0111	0,00069	<0,00100
4	<0,00100	0,0100	0,0058	0,0125	0,0083	0,00058	<0,00100
<x>	<0,00100	0,0100	0,0057	0,0122	0,0116	0,00061	<0,00100

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	59,3	97,6
2	<0,00030	59,4	97,6
3	<0,00030	60,7	97,6
4	<0,00030	58,9	97,6
<x>	<0,00030	59,6	97,6

A.2.8 25Cu03Sn BT 900 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
09.05.2023 10:09:54	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	017C_025Cu_900_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
017C_025Cu_900_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,183	0,442	1,51	0,0129	0,0031	0,0414	0,0018
2	0,173	0,441	1,56	0,0129	0,0024	0,0419	0,0024
3	0,177	0,445	1,57	0,0136	0,0028	0,0425	0,0018
4	0,179	0,438	1,55	0,0141	0,0021	0,0419	0,0019
5	0,175	0,440	1,55	0,0132	0,0020	0,0416	0,0025
<x>	0,177	0,441	1,55	0,0133	0,0025	0,0419	0,0021

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0094	0,0282	<0,00100	0,245	<0,00100	0,00046	0,0023
2	0,0089	0,0274	<0,00100	0,252	<0,00100	0,00027	0,0024
3	0,0084	0,0278	<0,00100	0,252	<0,00100	0,00036	0,0022
4	0,0084	0,0278	<0,00100	0,248	<0,00100	0,00042	0,0024
5	0,0085	0,0282	<0,00100	0,246	<0,00100	0,00060	0,0025
<x>	0,0087	0,0279	<0,00100	0,249	<0,00100	0,00042	0,0024

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0040	0,0262	0,0108	0,0015	0,0034	0,00065
2	<0,0050	0,0040	0,0290	0,0087	0,0015	0,0035	0,00043
3	<0,0050	0,0034	0,0285	0,0135	0,0016	0,0035	0,00059
4	<0,0050	0,0039	0,0276	0,0120	0,0016	0,0032	0,00065
5	<0,0050	0,0038	0,0277	0,0108	0,0021	0,0034	0,00096
<x>	<0,0050	0,0038	0,0278	0,0112	0,0017	0,0034	0,00066

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0010	0,0100	0,0052	0,0121	0,0139	0,00092	<0,00100
2	<0,00100	0,0102	0,0050	0,0117	0,0173	0,00042	<0,00100
3	<0,00100	0,0101	0,0060	0,0121	<0,0070	0,00046	<0,00100
4	<0,00100	0,0102	0,0059	0,0116	0,0099	0,00054	<0,00100
5	<0,00100	0,0099	0,0053	0,0121	0,0196	0,00070	<0,00100
<x>	0,0010	0,0101	0,0055	0,0119	0,0135	0,00061	<0,00100

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	59,3	97,4
2	<0,00030	53,3	97,4
3	<0,00030	68,9	97,4
4	<0,00030	57,3	97,4
5	<0,00030	51,2	97,4
<x>	<0,00030	58,0	97,4

A.2.9 15Cu01Sn10Ni BT 900 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
21.07.2023 11:33:22	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	017C015Cu001Sn01_900_5

Probenname	Werkstoffanzei	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
017C015Cu001Sn01_900_5					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,174	0,448	1,63	0,0128	0,0018	0,0316	0,0057
2	0,177	0,449	1,62	0,0122	0,0022	0,0317	0,0060
3	0,175	0,449	1,63	0,0127	0,0022	0,0318	0,0056
<x>	0,175	0,449	1,63	0,0126	0,0021	0,0317	0,0058

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,114	0,0295	<0,00100	0,152	0,0017	0,00036	0,0012
2	0,113	0,0294	<0,00100	0,151	0,0018	0,00067	0,0014
3	0,114	0,0296	<0,00100	0,152	0,0017	0,00031	0,0011
<x>	0,114	0,0295	<0,00100	0,152	0,0017	0,00045	0,0012

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0018	0,0080	0,0074	0,0019	<0,00100	0,00017
2	<0,0050	0,0019	0,0080	0,0055	0,0021	<0,00100	0,00015
3	<0,0050	0,0019	0,0082	0,0041	0,0021	<0,00100	0,00019
<x>	<0,0050	0,0019	0,0081	0,0057	0,0020	<0,00100	0,00017

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0078	0,0034	0,0117	0,0209	0,00098	<0,00100
2	<0,00100	0,0084	0,0035	0,0125	0,0204	0,0010	<0,00100
3	<0,00100	0,0089	0,0037	0,0125	0,0149	0,0010	<0,00100
<x>	<0,00100	0,0084	0,0035	0,0122	0,0187	0,0010	<0,00100

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	65,1	97,3
2	<0,00030	69,0	97,3
3	<0,00030	66,5	97,3
<x>	<0,00030	66,9	97,3

A.2.10 15Cu01Sn25Ni BT 900 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
21.07.2023 11:39:16	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	017C015Cu001Sn025Ni_900_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzei	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
017C015Cu001Sn025Ni_900_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,167	0,447	1,76	0,0106	0,0019	0,0272	0,0043
2	0,167	0,446	1,76	0,0106	0,0021	0,0274	0,0043
3	0,172	0,447	1,76	0,0115	0,0020	0,0272	0,0042
<x>	0,169	0,447	1,76	0,0109	0,0020	0,0272	0,0042

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,255	0,0282	<0,00100	0,167	0,0019	0,00041	0,0013
2	0,255	0,0275	<0,00100	0,168	0,0015	0,00034	0,0013
3	0,255	0,0285	<0,00100	0,168	0,0015	0,00033	0,0011
<x>	0,255	0,0281	<0,00100	0,167	0,0016	0,00036	0,0012

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0020	0,0109	0,0044	0,0018	<0,00100	0,00015
2	<0,0050	0,0022	0,0109	0,0050	0,0017	<0,00100	0,00011
3	<0,0050	0,0018	0,0110	0,0078	0,0017	<0,00100	0,00020
<x>	<0,0050	0,0020	0,0109	0,0057	0,0018	<0,00100	0,00015

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0086	0,0035	0,0120	0,0306	0,00091	<0,00100
2	<0,00100	0,0083	0,0039	0,0125	0,0186	0,00090	<0,00100
3	<0,00100	0,0088	0,0041	0,0124	0,0238	0,00097	<0,00100
<x>	<0,00100	0,0086	0,0039	0,0123	0,0243	0,00093	<0,00100

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	75,1	97,0
2	<0,00030	80,3	97,0
3	<0,00030	77,4	97,0
<x>	<0,00030	77,6	97,0

A.2.11 15Cu02Sn20Ni BT 900 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
26.07.2023 12:30:48	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	MC015Cu002Sn020Ni_900_5_H2O_WH2

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
MC015Cu002Sn020Ni_900_5_H2O_WH2					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,156	0,395	1,58	0,0127	0,0019	0,0129	<0,00100
2	0,153	0,392	1,58	0,0126	0,0021	0,0130	0,0011
3	0,159	0,398	1,59	0,0131	0,0022	0,0132	<0,00100
<x>	0,156	0,395	1,58	0,0128	0,0020	0,0130	0,0010

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,196	0,0275	0,0014	0,154	0,0017	0,00065	0,0025
2	0,194	0,0280	0,0020	0,153	0,0016	0,00068	0,0023
3	0,197	0,0266	0,0012	0,155	0,0014	0,00077	0,0025
<x>	0,196	0,0274	0,0015	0,154	0,0016	0,00070	0,0024

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0022	0,0101	0,0058	0,0019	0,0021	0,00023
2	<0,0050	0,0023	0,0097	0,0047	0,0018	0,0024	0,00029
3	<0,0050	0,0022	0,0101	0,0052	0,0029	0,0020	0,00070
<x>	<0,0050	0,0022	0,0100	0,0052	0,0022	0,0022	0,00041

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0078	0,0039	0,0116	0,0231	0,00059	<0,00100
2	<0,00100	0,0074	0,0043	0,0114	0,0288	0,00027	<0,00100
3	<0,00100	0,0076	0,0041	0,0115	0,0207	0,00041	<0,00100
<x>	<0,00100	0,0076	0,0041	0,0115	0,0242	0,00042	<0,00100

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	76,3	97,4
2	<0,00030	78,2	97,4
3	<0,00030	77,7	97,4
<x>	<0,00030	77,4	97,4

A.2.12 15Cu02Sn35Ni BT 900 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
26.07.2023 10:42:01	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	MC015Cu002Sn035Ni_900_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
MC015Cu002Sn035Ni_900_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,176	0,431	1,62	0,0090	0,0026	0,0137	0,0014
2	0,176	0,436	1,62	0,0102	0,0025	0,0132	0,0013
3	0,178	0,435	1,63	0,0094	0,0026	0,0133	0,0013
<x>	0,177	0,434	1,62	0,0095	0,0026	0,0134	0,0013

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,363	0,0298	<0,00100	0,159	<0,00100	0,0014	0,0024
2	0,365	0,0287	<0,00100	0,161	0,0010	0,00057	0,0025
3	0,364	0,0282	<0,00100	0,159	0,0012	0,00053	0,0025
<x>	0,364	0,0289	<0,00100	0,160	0,0011	0,00082	0,0024

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0022	0,0195	0,0072	0,0027	0,0022	0,00088
2	<0,0050	0,0025	0,0206	0,0099	0,0022	0,0021	0,00013
3	<0,0050	0,0024	0,0196	0,0079	0,0022	0,0021	0,00020
<x>	<0,0050	0,0024	0,0199	0,0083	0,0024	0,0021	0,00040

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0089	0,0052	0,0118	0,0201	0,00048	0,0010
2	<0,00100	0,0096	0,0060	0,0130	0,0154	0,00091	<0,00100
3	<0,00100	0,0086	0,0049	0,0121	0,0148	0,00076	<0,00100
<x>	<0,00100	0,0090	0,0054	0,0123	0,0168	0,00072	0,0010

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	60,6	97,1
2	<0,00030	65,1	97,1
3	<0,00030	63,3	97,1
<x>	<0,00030	63,0	97,1

A.2.13 No_Tramp BT 1100 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe			
26.07.2023 10:52:01	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	MC_NoTramp_110_5_H2O			
Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer		
MC_NoTramp_110_5_H2O							

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,173	0,359	1,52	0,0104	0,0018	0,0122	<0,00100
2	0,178	0,363	1,54	0,0105	0,0029	0,0121	<0,00100
3	0,172	0,359	1,53	0,0103	0,0021	0,0123	<0,00100
<x>	0,174	0,361	1,53	0,0104	0,0022	0,0122	<0,00100

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0140	0,0256	0,0019	0,0194	0,0017	0,00071	0,0027
2	0,0139	0,0256	0,0014	0,0197	0,0014	0,00071	0,0025
3	0,0138	0,0255	0,0016	0,0194	0,0018	0,00084	0,0027
<x>	0,0139	0,0256	0,0016	0,0195	0,0016	0,00075	0,0026

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0026	<0,00020	0,0071	0,0024	0,0022	0,00048
2	<0,0050	0,0021	<0,00020	0,0066	0,0028	0,0020	0,00053
3	<0,0050	0,0024	<0,00020	0,0070	0,0023	0,0022	0,00057
<x>	<0,0050	0,0024	<0,00020	0,0069	0,0025	0,0021	0,00052

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0074	0,0039	0,0115	0,0281	0,00085	0,0013
2	<0,00100	0,0080	0,0042	0,0112	0,0223	0,00053	<0,00100
3	<0,00100	0,0072	0,0036	0,0115	0,0249	0,00065	<0,00100
<x>	<0,00100	0,0075	0,0039	0,0114	0,0251	0,00068	0,0011

Meas.	La	N	Fe			
	%	ppm	%			
1	<0,00030	74,5	97,8			
2	<0,00030	82,4	97,8			
3	<0,00030	81,2	97,8			
<x>	<0,00030	79,4	97,8			

A.2.14 15Cu01Sn BT 1100 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
21.06.2023 11:21:48	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	017C015Cu001Sn_1100_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
017C015Cu001Sn_1100_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,179	0,424	1,66	0,0119	0,0024	0,0211	0,0033
2	0,181	0,418	1,64	0,0115	0,0028	0,0211	0,0034
3	0,178	0,416	1,63	0,0106	0,0019	0,0210	0,0032
4	0,177	0,419	1,64	0,0116	0,0019	0,0208	0,0033
<x>	0,179	0,420	1,64	0,0114	0,0023	0,0210	0,0033

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0122	0,0301	<0,00100	0,157	0,0024	0,00064	0,0013
2	0,0117	0,0311	<0,00100	0,156	0,0020	0,00050	0,0011
3	0,0115	0,0322	<0,00100	0,154	0,0019	0,00050	0,0012
4	0,0114	0,0307	<0,00100	0,155	0,0022	0,00034	0,0011
<x>	0,0117	0,0310	<0,00100	0,155	0,0022	0,00049	0,0012

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0027	0,0113	0,0111	0,0016	0,0021	0,00018
2	<0,0050	0,0026	0,0104	0,0116	0,0015	0,0021	0,00017
3	<0,0050	0,0021	0,0102	0,0071	0,0016	0,0020	0,00031
4	<0,0050	0,0028	0,0106	0,0071	0,0015	0,0021	0,00023
<x>	<0,0050	0,0026	0,0107	0,0092	0,0016	0,0021	0,00022

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0094	0,0038	0,0121	0,0288	0,00096	<0,00100
2	<0,00100	0,0097	0,0038	0,0122	0,0309	0,00074	0,0011
3	<0,00100	0,0088	0,0038	0,0122	0,0264	0,00053	<0,00100
4	<0,00100	0,0077	0,0031	0,0122	0,0264	0,00079	0,0010
<x>	<0,00100	0,0089	0,0036	0,0122	0,0281	0,00075	0,0010

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	64,6	97,4
2	<0,00030	68,5	97,4
3	<0,00030	71,9	97,4
4	<0,00030	71,2	97,4
<x>	<0,00030	69,1	97,4

A.2.15 15Cu02Sn_I BT 1100 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
21.06.2023 11:29:15	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	017C015Cu002Sn_1100_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
017C015Cu002Sn_1100_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,161	0,386	1,63	0,0121	0,0024	0,0213	0,0032
2	0,158	0,385	1,63	0,0104	0,0022	0,0218	0,0032
3	0,166	0,393	1,65	0,0125	0,0029	0,0219	0,0034
<x>	0,162	0,388	1,63	0,0117	0,0025	0,0217	0,0032

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0120	0,0379	<0,00100	0,154	0,0018	0,00044	0,0011
2	0,0120	0,0384	<0,00100	0,154	0,0022	0,00036	0,0013
3	0,0123	0,0380	<0,00100	0,156	0,0022	0,00028	0,0014
<x>	0,0121	0,0381	<0,00100	0,155	0,0021	0,00036	0,0013

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0027	0,0252	0,0095	0,0017	0,0019	0,00015
2	<0,0050	0,0024	0,0235	0,0087	0,0017	0,0020	0,00032
3	<0,0050	0,0027	0,0257	0,0116	0,0017	0,0019	0,00042
<x>	<0,0050	0,0026	0,0248	0,0099	0,0017	0,0019	0,00030

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0083	0,0037	0,0121	0,0187	0,00083	<0,00100
2	<0,00100	0,0089	0,0040	0,0121	0,0242	0,00075	<0,00100
3	<0,00100	0,0094	0,0036	0,0122	0,0208	0,00098	0,0011
<x>	<0,00100	0,0089	0,0037	0,0122	0,0212	0,00085	0,0010

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	78,4	97,5
2	<0,00030	72,2	97,5
3	<0,00030	80,8	97,4
<x>	<0,00030	77,1	97,5

A.2.16 15Cu02Sn_II BT 1100 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
26.07.2023 11:13:12	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	MC025Cu002Sn_1100_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
MC025Cu002Sn_1100_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,172	0,393	1,52	0,0086	0,0028	0,0145	0,0015
2	0,166	0,392	1,53	0,0092	0,0023	0,0146	0,0012
3	0,168	0,394	1,53	0,0094	0,0028	0,0144	0,0012
<x>	0,169	0,393	1,53	0,0090	0,0026	0,0145	0,0013

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0092	0,0219	0,0016	0,151	0,0019	0,00067	0,0024
2	0,0095	0,0226	<0,00100	0,151	0,0018	0,00060	0,0024
3	0,0095	0,0226	0,0013	0,152	0,0015	0,00057	0,0024
<x>	0,0094	0,0224	0,0013	0,151	0,0017	0,00062	0,0024

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0024	0,0191	0,0046	0,0018	0,0020	0,00041
2	<0,0050	0,0022	0,0191	0,0068	0,0016	0,0020	0,00020
3	<0,0050	0,0021	0,0198	0,0093	0,0016	0,0020	0,00024
<x>	<0,0050	0,0022	0,0194	0,0069	0,0017	0,0020	0,00028

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0076	0,0044	0,0117	0,0215	0,00051	<0,00100
2	<0,00100	0,0079	0,0040	0,0121	0,0151	0,00060	<0,00100
3	<0,00100	0,0081	0,0035	0,0115	0,0095	0,00073	<0,00100
<x>	<0,00100	0,0079	0,0039	0,0118	0,0154	0,00061	<0,00100

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	67,3	97,6
2	<0,00030	67,8	97,6
3	<0,00030	68,1	97,6
<x>	<0,00030	67,7	97,6

A.2.17 15Cu03Sn BT 1100 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
26.07.2023 11:05:20	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	MC015Cu003Sn_1100_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
MC015Cu003Sn_1100_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,174	0,461	1,59	0,0093	0,0019	0,0140	0,0011
2	0,171	0,457	1,61	0,0099	0,0029	0,0135	0,0011
3	0,170	0,454	1,59	0,0095	0,0025	0,0136	0,0011
<x>	0,172	0,458	1,60	0,0096	0,0024	0,0137	0,0011

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0109	0,0286	0,0021	0,157	0,0014	0,0014	0,0025
2	0,0085	0,0278	0,0013	0,158	0,0013	0,00069	0,0023
3	0,0085	0,0278	<0,00100	0,157	0,0013	0,00051	0,0024
<x>	0,0093	0,0280	0,0014	0,157	0,0013	0,00087	0,0024

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0023	0,0280	0,0076	0,0027	0,0022	0,00063
2	<0,0050	0,0021	0,0294	0,0058	0,0021	0,0019	0,00043
3	<0,0050	0,0023	0,0281	0,0057	0,0019	0,0021	0,00035
<x>	<0,0050	0,0022	0,0285	0,0064	0,0022	0,0021	0,00047

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0088	0,0044	0,0121	0,0193	0,00074	<0,00100
2	<0,00100	0,0090	0,0051	0,0123	<0,0070	0,00046	<0,00100
3	<0,00100	0,0080	0,0046	0,0116	0,0147	0,00037	<0,00100
<x>	<0,00100	0,0086	0,0047	0,0120	0,0137	0,00052	<0,00100

Meas.	La	N	Fe				
	%	ppm	%				
1	<0,00030	79,9	97,4				
2	<0,00030	76,3	97,4				
3	<0,00030	77,0	97,5				
<x>	<0,00030	77,7	97,5				

A.2.18 LC_25Cu03Sn BT 1100 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
09.05.2023 10:28:07	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	004C_025Cu_1100_5

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
004C_025Cu_1100_5					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0386	0,435	1,55	0,0166	0,0025	0,0545	0,0019
2	0,0343	0,438	1,56	0,0171	0,0022	0,0549	0,0019
3	0,0383	0,438	1,56	0,0176	0,0028	0,0548	0,0033
4	0,0390	0,436	1,55	0,0171	0,0025	0,0547	0,0015
<x>	0,0376	0,437	1,56	0,0171	0,0025	0,0547	0,0022

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0086	0,0318	<0,00100	0,240	<0,00100	0,00059	0,0024
2	0,0087	0,0323	<0,00100	0,243	<0,00100	0,00070	0,0023
3	0,0088	0,0324	<0,00100	0,242	<0,00100	0,00097	0,0024
4	0,0083	0,0326	<0,00100	0,241	<0,00100	0,00074	0,0024
<x>	0,0086	0,0323	<0,00100	0,241	<0,00100	0,00075	0,0024

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0034	0,0318	0,0069	0,0015	0,0031	0,00042
2	<0,0050	0,0034	0,0326	0,0091	0,0014	0,0030	0,00047
3	<0,0050	0,0035	0,0328	0,0085	0,0013	0,0030	0,00082
4	<0,0050	0,0033	0,0323	0,0074	0,0014	0,0029	0,00068
<x>	<0,0050	0,0034	0,0324	0,0080	0,0014	0,0030	0,00060

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00100	0,0092	0,0054	0,0122	0,0119	0,00049	<0,00100
2	0,0011	0,0097	0,0054	0,0116	0,0107	0,00046	<0,00100
3	<0,00100	0,0095	0,0057	0,0120	0,0075	0,00057	<0,00100
4	<0,00100	0,0095	0,0056	0,0120	0,0136	0,00051	<0,00100
<x>	0,0010	0,0095	0,0055	0,0119	0,0109	0,00051	<0,00100

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	62,2	97,5
2	<0,00030	63,8	97,5
3	<0,00030	65,1	97,5
4	<0,00030	61,3	97,5
<x>	<0,00030	63,1	97,5

A.2.19 25Cu03Sn BT 1100 °C

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
09.05.2023 10:20:45	Fe-10-M	Administrator	Unbekannt	017C_025Cu_1100_5_H2O

Probenname	Werkstoffanzeige	Bez.	Werkstoffnorm	Kunde	Prüfer
017C_025Cu_1100_5_H2O					

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,198	0,444	1,60	0,0147	0,0023	0,0452	0,0019
2	0,191	0,438	1,57	0,0136	0,0021	0,0449	0,0015
3	0,196	0,442	1,59	0,0148	0,0022	0,0456	0,0014
4	0,196	0,442	1,59	0,0152	0,0025	0,0454	0,0063
<x>	0,195	0,441	1,58	0,0146	0,0023	0,0453	0,0028

Meas.	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0083	0,0297	<0,00100	0,269	<0,00100	0,00047	0,0023
2	0,0083	0,0295	<0,00100	0,263	<0,00100	0,00043	0,0023
3	0,0085	0,0294	<0,00100	0,268	<0,00100	0,00044	0,0025
4	0,0095	0,0324	<0,00100	0,267	<0,00100	0,00056	0,0023
<x>	0,0086	0,0303	<0,00100	0,267	<0,00100	0,00048	0,0023

Meas.	W	Pb	Sn	As	Zr	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,0050	0,0036	0,0353	0,0092	0,0014	0,0032	0,00020
2	<0,0050	0,0036	0,0316	0,0085	0,0014	0,0031	0,00022
3	<0,0050	0,0033	0,0354	0,0074	0,0013	0,0032	0,00020
4	<0,0050	<0,00100	0,0341	0,0134	0,0032	<0,00100	0,00028
<x>	<0,0050	0,0029	0,0341	0,0096	0,0018	0,0026	0,00022

Meas.	Ce	Sb	Se	Te	Ta	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0017	0,0100	0,0051	0,0118	0,0147	0,00080	0,0011
2	<0,00100	0,0098	0,0049	0,0116	0,0179	0,00067	<0,00100
3	<0,00100	0,0101	0,0048	0,0122	0,0147	0,00049	<0,00100
4	0,0015	0,0100	0,0048	0,0117	0,0567	0,00085	<0,00100
<x>	0,0013	0,0100	0,0049	0,0118	0,0260	0,00070	0,0010

Meas.	La	N	Fe
	%	ppm	%
1	<0,00030	63,6	97,3
2	<0,00030	63,4	97,3
3	<0,00030	63,1	97,3
4	0,00066	69,6	97,2
<x>	0,00039	64,9	97,3

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Links Darstellung der Sekundärkühlzone mit Strangschalentemperaturen, rechts Schemata der Strangschalenverzunderung unter einem stabilen Dampffilm [6]	3
Abbildung 2-2: Eisen-Sauerstoff Phasendiagramm [7]	4
Abbildung 2-3: Diffusionsströme und Reaktionen an den Grenzflächen der Oxidschichten, Hochtemperaturoxidation von Eisen durch gasförmigen Sauerstoff über 570 °C [7].....	5
Abbildung 2-4: Blasenbildung nach 20-minütiger isothermer Oxidation einer TGA-Probe mit chemischer Zusammensetzung Nr. 2 in Tabelle 2-I bei 980 °C; (a) Äußere Oberfläche der Zunderschicht, (b) Oberfläche des Stahlsubstrates mit Erhebungen im Bereich der Blasenbildung, (c) Innenliegende Oberfläche der Zunderschicht; Probenmaße: 30x30x4,5mm [19].....	6
Abbildung 2-5: FeO – SiO ₂ Phasendiagramm [20]	7
Abbildung 2-6: Aufbau der Zunderschicht und Infiltration der Fayalitphase eines hochsiliziumlegierten Low-Carbon Stahls mit 1,55 wt.-% Si, eine Minute oxidiert bei 1200 °C in 15% feuchter Luft [21].....	8
Abbildung 2-7: Massenzunahme bei der isothermen Oxidation in 15% feuchter Luft: a) Reineisen, b) Low-Carbon Stahl mit 0,04 wt.-% C und 1,55 wt.-% Si [21].....	9
Abbildung 2-8: Austenitkorngrenzenpenetration durch flüssige kupferreiche Phase, oxidiert durch Abkühlen an Umgebungsluft von 1375 °C mit Haltestufe bei 1150 °C für 5 min. Chemische Zusammensetzung: Stahl Nr. 2 aus Tabelle 2-I	11
Abbildung 2-9: Einfluss der Spurenelemente Sn, Sb, As, Ni auf die Löslichkeit von Kupfer im Austenit bei 1200 °C, ternäres Phasendiagramm Fe–Cu–X [30].....	11
Abbildung 2-10: Binäres Cu–Sn Phasendiagramm [34]	12

Abbildung 2-11: Verlauf der Anreicherung von Nickel und Kupfer in Austenit und kupferreicher Schmelze bei der isothermen Oxidation einer Fe–Ni–Cu Legierung, isotherm Schnitt bei 1200 °C [28]	13
Abbildung 2-12: (a): Verlauf der Anreicherung von Nickel und Kupfer in Austenit und kupferreicher Schmelze bei der Isothermen Oxidation einer Fe–Ni–Cu Legierung, isothermer Schnitt bei 1200 °C, (b): Verlauf der Anreicherung von Sn im ternären Fe–Sn–Cu System, isothermer Schnitt bei 1200 °C [28].	14
Abbildung 2-13: Teilweise Okklusion der kupferhaltigen Phase, aufgrund von interner Oxidation eines Stahls mit chemischer Zusammensetzung (in wt.-%): 0,1 % C; 0,5 %Mn; 0,4 %Si; 0,5 %Cu; 0,02 %P [29]	16
Abbildung 2-14: Raue Stahl–Oxidschicht Grenzfläche und Okklusion der Cu-reichen Phase, nach Oxidation von Ni-Cu haltigen Stählen bei 1220 °C [37].	18
Abbildung 2-15: Einfluss des Ni:Cu-Verhältnisses auf die Rissdichte nach 40 % Dehnung im Heißzugversuch, nach mehrstündiger (zwei bis drei Stunden) isothermer Oxidation an Luft [31]	19
Abbildung 2-16: Ausscheidung einer kupferreichen Phase an der Oberfläche des niedrig nickelhaltigen Stahlsubstrates (Stahl Nr. 4 in Tabelle 2-I) nach Oxidation an feuchter Luft bei 1150 °C [37].	19
Abbildung 2-17: Stahl–Oxid Grenzschicht Stahl Nr. 2 nach Oxidation an feuchter Luft bei 1150 °C für 30 Minuten. Okklusion der kupfer- und nickelreichen Phase, sowie Oxidation entlang der Austenitkorngrenzen [37].	20
Abbildung 2-18: Einfluss von Ofenatmosphäre auf die Oberflächenrissbildung nach einstündiger Oxidation, gebogen bei 1125 °C , 0,1 % C, 0,16 % Cu und 0,015 % Sn [4] mit den Daten aus [44]	21
Abbildung 2-19: Wärmebehandlungsprogramm der Heißkompressionsversuche von Takemura [45]	22
Abbildung 2-20: Austenitkorngröße vor Umformung und maximale gemessene Risstiefe [45]	22
Abbildung 2-21: Illustration des Einflusses der Austenitkorngröße auf die Rotbrüchigkeit infolge der Penetration der Austenitkorngrenzen durch eine flüssige Kupferphase [45]	23
Abbildung 2-22: Zonen der Hochtemperaturversprödung und Duktilitätstief I,II & III, [51] adaptiert aus [52]	25
Abbildung 2-23: Heißduktilitätsverlauf eines 0,4 wt.-% C Stahls, Dehnrate $3 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}]$ [55]	28
Abbildung 3-1: Aufbau und Ablaufschritte des IMC–Biegeversuchs, Step II stellt dabei Halte- sowie auch Abkühlofen dar, in welchen die SKZ Atmosphäre simuliert wird [59]	33
Abbildung 3-2: Aufbau der Wasserdampfversorgung von f) Abkühlöfen und g) Halteöfen	34
Abbildung 3-3: Abkühlkurven der beiden Biegetemperaturen dieser Arbeit mit eingezeichneter Wasserdampf-atmosphäre in Abkühl- und Biegeöfen.	35

Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der verformten IMC-Biegeprobe mit eingezeichnetem Raster und Risspositionen [60].....	39
Abbildung 3-5: Mögliche Erscheinungsformen intergranularer Risse: a) einzelne orientierte IG Risse, b) Risscluster, c) Netzwerkrisse [59]	40
Abbildung 3-6: Verlauf der Dehnung an der Biegeprobenunterseite für einen Stempelweg von 5 mm für die Biegetemperaturen 900 °C und 1100 °C.....	40
Abbildung 3-7: Rissverteilung der Biegeprobe Kurzname: 15Cu01Sn10Ni BT 900 °C , mit normalverteilter Fitfunktion und eingezeichneten Risspositionen laut Normalverteilung in Grün	41
Abbildung 4-1: Rissampeln der Biegeproben BT 900 °C: No_Tramp, LC_No_Tramp, 15Cu, 015Sn	43
Abbildung 4-2: Rissampeln der CuSn haltigen Biegeproben BT 900 °C	44
Abbildung 4-3: Panoramaaufnahme Probe 25Cu03Sn Biegetemperatur: 900 °C.....	45
Abbildung 4-4: Rissampeln der CuSn und Ni haltigen Biegeproben BT 900 °C.....	46
Abbildung 4-5: Rissampeln der Biegeproben BT 1100 °C, Cu-Eq. _{Wolf} <0,40 %.....	47
Abbildung 4-6: Rissampeln der Biegeproben BT 1100 °C, Cu-Eq. _{Wolf} >0,40 %.....	47
Abbildung 4-7: Rissverteilung der Biegeprobe LC_25Cu03Sn BT 1100 °C mit normalverteilter Fitt-Funktion, sowie Rissampel links oben	48
Abbildung 4-8: Panoramaaufnahme Probe LC_25Cu03Sn Biegetemperatur: 1100 °C	48
Abbildung 4-9: Abhängigkeit der kritischen Dehnung von Cu-Eq. _{Wolf} der IMC-Biegeproben aus Tabelle 3-II und Tabelle 3-III	49
Abbildung 4-10: Gesamttrissanzahl der IMC-Biegeproben über dem jeweiligen Kupferäquivalent 51	
Abbildung 4-11: Rissanzahl in Abhängigkeit der aufgetragenen Dehnung: a) nickellegierte CuSn-haltige Biegeproben mit BT 900 °C, b) Biegetemperatur 1100 °C, für unterschiedliche Legierungssysteme: NoTramp, CuSn-haltig, LC CuSn-haltig	52
Abbildung 4-12: Dehnungsverteilung für IMC-Biegeversuche mit Biegetemperatur 900 °C: oben 3 mm Stempelweg, unten 5 mm Stempelweg. LE, LE11 beschreibt hier die Dehnung in X-Richtung [59]	53
Abbildung 4-13: Vermessung der AKG am Panoramabild der Biegeprobe 15Cu01Sn BT 900 °C	54
Abbildung 4-14: BSE-Image einer Korngrenze mit Kupferanreicherung der Biegeprobe 25Cu03Sn BT 900 °C mit zugehörigen Mappings für Cu, Sn und Ni.....	56
Abbildung 4-15: BSE-Image eines teilweise okkludierten Kornes mit starker Kupferanreicherung, Biegeprobe 25Cu03Sn BT 1100 °C mit zugehörigen Mappings für Cu, Sn und Ni	56
Abbildung 4-16: EDX-Linescan eines teilweise okkludierten Kornes der Biegeprobe 25Cu03Sn BT 1100 °C	57

Abbildung 4-17: BSE-Image eines partiell okkludierten Kupferanreicherung, Biegeprobe LC_25Cu03Sn BT 1100 °C mit zugehörigen Mappings für Cu, Sn und Ni	58
Abbildung 4-18: BSE-Image intergranulare Oxidation mit Kupferanreicherung, Biegeprobe LC_25Cu03Sn BT 1100 °C mit zugehörigen Mappings für Cu, Sn, Ni, Fe, O und Si.....	59
Abbildung 5-1: Lineare Regression der Verteilung der kritischen Dehnungen der Cu und Sn, sowie der Cu, Sn und Ni legierten Biegeproben über Cu-Eq. _{Wolf}	62
Abbildung 5-2: Graphische Darstellung der Rissverteilung als Rissampel. Biegeproben: Probe MC BT 900 °C und MC BT 1100 °C ohne Wasserdampfatosphäre aus [59], sowie No_Tramp BT 900 °C und No_Tramp BT 1100 °C dieser Arbeit unter Wasserdampfatosphäre.....	63
Abbildung 5-3: BSE-Image der Penetration einer Korngrenze durch kupferreiche Phase der Probe: LC_25Cu03Sn BT 900 °C	65
Abbildung 5-4: Gleichgewichtsstabilitätsberechnung einer 90 % Cu – 10 % Sn-haltigen Metallphase, FScopper_2022.....	66
Abbildung 5-5: Gleichgewichtsstabilitätsberechnung einer 80 % Cu – 10 % Sn – 10 % Fe-haltigen Metallphase, FScopper_2022.....	67
Abbildung 5-6: Heißzugversuche nach Comineli et al. [50] unter oxidierender Atmosphäre.....	68
Abbildung 5-7: DAGBs der Biegeprobe 15Cu02Sn35Ni BT 900 °C	69
Abbildung A-1: BSE Bild und vollständige Element Mappings der Biegeprobe 25Cu03Sn BT 900 °C aus Abbildung 4-14	78
Abbildung A-2: Vollständige Element Mappings der Biegeprobe 25Cu03Sn BT 1100 °C aus Abbildung 4-15	79
Abbildung A-3: Vollständige Element Mappings der Biegeprobe LC_25Cu03Sn BT 1100 °C aus Abbildung 4-18	80

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-I: Stahlzusammensetzung [wt.-%] der TGA-Proben von Chen und Yuen [19]	17
Tabelle 2-II: Chemische Zusammensetzung [wt.-%] der von Rana untersuchten IF-Stählen [58] .	29
Tabelle 3-I: Chemische Zusammensetzung der Basislegierung des MC Stahls [wt.-%] [59]	35
Tabelle 3-II: Bezeichnungen und Gehalte an Spurenelementen [wt.-%] der 900 °C Biegeproben .	37
Tabelle 3-III: Bezeichnungen und Gehalte an Spurenelementen [wt.-%] der 1100 °C Biegeproben	38
Tabelle 4-I: Cu-Eq. _{Wolf} , krit. Dehnung und Rissanzahl der Biegeproben: No_Tramp, 15Cu, 015Sn	43
Tabelle 4-II: Cu-Eq. _{Wolf} , krit. Dehnung und Rissanzahl CuSn legierter Biegeproben, BT 900 °C ...	44
Tabelle 4-III: Cu-Eq. _{Wolf} , krit. Dehnung und Rissanzahl CuSn und Ni legierter Biegeproben, BT 900 °C	45
Tabelle 4-IV: Cu-Eq. _{Wolf} , krit. Dehnung und Rissanzahl CuSn legierter Biegeproben	46
Tabelle 4-XX: Austenitkorngröße der vermessenen Proben mit Biegetemperatur 900 °C	54

Christoph LEX

Mitterstraße 26, 8111 Gratwein-Stratzbach



PERSÖNLICHE ANGABEN

Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	Österreich
Geburtsdatum	07.08.1996
Geburtsort	Feldbach

AUSBILDUNG

2002–2006	Volksschule Pachern
2006–2011	Realschule Laßnitzhöhe
2011–2015	Lehre Maschinenbautechniken Andritz AG
2012–2016	Lehre mit Matura Wirtschaftsförderungsinstitut Graz
2017–2023	Studium Metallurgie an der Montanuniversität Leoben

BERUFLICHE ERFAHRUNG

2015–2017	Andritz AG Maschinenbautechniker
2019–2023	Marienhütte Stahl- und Walzwerk GmbH Studentischer Mitarbeiter und Ferialpraktika
07.–08.2022	voestalpine Stahl Donawitz GmbH Ferialpraktikum
04. –10.2022	Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie Studentischer Mitarbeiter