

Über den Zusammenhang zwischen Primärstruktur und erstarrungsbedingten Fehlern am Beispiel der Heißrissbildung beim Stranggießen

Jürgen Reiter⁽¹⁾, Sergiu Ilie⁽²⁾, Robert Pierer⁽¹⁾, Christian Bernhard⁽¹⁾

(1) Christian Doppler Laboratorium für „Metallurgische Grundlagen von Stranggießprozessen“, Montanuniversität Leoben, Österreich

(2) voestalpine Stahl GmbH, Linz, Österreich

Kurzfassung

Bereits beim Stranggießen von Stahl kann die Qualität des Endproduktes stark beeinflusst werden. Diese wird im Allgemeinen über den Reinheitsgrad sowie die Oberflächen- und Innenbeschaffenheit definiert. Letztere hängt sehr stark mit der Bildung von Heißrissen, welche sich während der Erstarrung im noch teilflüssigen Werkstoff bilden, zusammen. In der Vergangenheit wurden in Verbindung mit diesem Phänomen lediglich offene Heißrisse als Qualitätsmängel berücksichtigt. Aber auch geseigerte Heißrisse (Heißrisseigerungen), in denen sehr starke Konzentrationsanreicherungen auftreten, führen zu einem ernsthaften Qualitätsproblem. Der Mechanismus der Heißrissbildung ist sehr komplex und wird durch eine Vielzahl von Einflussgrößen beeinflusst. Neben der Stahlzusammensetzung, welche die werkstoffspezifische Heißrissempfindlichkeit beeinflusst, spielt die Primärstruktur eine wesentliche Rolle.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt in der metallographischen Untersuchung und Charakterisierung experimentell generierter Heißrisseigerungen im Zusammenhang mit der Primärstruktur. Die Heißrisse wurden dabei mittels Lichtmikroskop und digitaler Bildanalyse, REM und Mikrosonde untersucht.

1. Einleitung

Die Bildung von Heißrissen beim Stranggießen von Stahl kann bei der Weiterverarbeitung zu Problemen führen und damit eine Qualitätsverschlechterung im Endprodukt hervorrufen. Beim Stranggießen von Stählen entstehen Heißrisse aufgrund einer überkritischen Beanspruchung senkrecht zur gerichtet dendritisch erstarrenden Schale innerhalb des Zweiphasengebietes. Diese Risse bilden sich hauptsächlich an primären Korngrenzen entlang welcher sie sich auch bevorzugt ausbreiten. Im Allgemeinen beschäftigt sich die einschlägige Literatur vorwiegend mit der Bildung von offenen Heißrissen. In einer aktuellen Arbeit [1] wurde jedoch gezeigt, dass es bei Stählen notwendig ist, nicht nur die Bildung von Poren oder offenen Rissen als Versagenskriterium zu definieren, sondern die Bildung von Heißrissen in drei Stufen zu unterteilen: In Stufe 1 wird durch das Aufbringen von Dehnungen im Zweiphasengebiet der Raum zwischen den Primärkörnern erweitert. Dieser Bereich mit angereicherter Restschmelze kann aufgrund seiner Breite und damit längerer Diffusionswege bei der weiteren Erstarrung nicht mehr ausgeglichen werden und es entsteht ein Gebiet mit sehr hoher Anreicherung, die so genannte „Heißrisseigerung“ (HRS). Dieser Begriff wurde eingeführt, da er das Phänomen dem Mechanismus der Heißrissbildung zuordnet, es allerdings als Seigerung einordnet. Tritt weitere Verformung auf, kann es dann auch zur Porenbildung in diesem Bereich kommen (Stufe 2). In vielen Heißrissbildungskriterien wird Stufe 2, also die Bildung von Poren und Hohlräumen, als Startpunkt für die Bildung offener Risse definiert. Stufe 3 beschreibt schlussendlich die Bildung eines offenen Heißrisses durch das Zusammenwachsen von bereits gebildeten Poren. Die Bildung von HRS repräsentieren daher die

Vorstufe der offenen Heißrisse. Im Unterschied zu Nichteisenmetallen, bei denen in der Literatur in diesem Zusammenhang von so genannten „ausgeheilten“ Heißrissen gesprochen wird [2,3] können HRS bei Stahl zur Bildung von z.B. Härtegefügen führen, welche in weiterer Folge die Qualität des Endproduktes entscheidend beeinflussen können.

Ilie und Mitarbeiter [4] charakterisierten Heißrisseigerungen in stranggegossenen Brammen und konnten zeigen, dass die Anreicherung bestimmter Legierungselemente in HRS im Bereich der Anreicherungen von Zentrumsseigerungen liegen. Weiters wurde in dieser Arbeit darauf hingewiesen, dass es unerlässlich ist, die Bildung von HRS beim Stranggießen von Stahl zu berücksichtigen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es deshalb, mit Hilfe eines Laborexperimentes, Heißrisse in einer erstarrenden Stahlschale zu initialisieren und diese anschließend metallographisch zu untersuchen. Um die Proben bewerten zu können ist es notwendig, die Primärstruktur sichtbar zu machen. Dies geschieht in erster Linie durch eine Primärätzung mit deren Hilfe die Dendritenstruktur und die entstandenen Risse gut sichtbar gemacht werden können. Die HRS werden zusätzlich noch mit einer Mikrosonde untersucht um die Anreicherungen in den Heißrissen im Unterschied zu der umgebenden Matrix bewerten zu können.

2. Laborexperiment

Um die Heißrisanfälligkeit von Stählen zu untersuchen wird ein Laborexperiment der sogenannte *SSCT (Submerged Split Chill Tensile)-Test* verwendet. Dabei wird ein Prüfkörper aus Stahl, der aus einem Oberteil und einem Unterteil besteht, in eine Schmelze getaucht. Die Oberfläche des Prüfkörpers kann mit Zirkonoxid beschichtet werden um die Wärmeabfuhr zu kontrollieren. Durch das Eintauchen in die Schmelze erstarrt eine Stahlschale um den Prüfkörper mit einer dendritischen Struktur, welche im rechten Winkel zur Prüfkörperoberfläche orientiert ist. Dies entspricht der Situation in einer Stranggießkokille. Nach einer bestimmten Haltezeit wird der untere Teil des Prüfkörpers mit einer kontrollierten Geschwindigkeit nach unten bewegt (Abb. 1). Die typischen Dehnraten liegen zwischen 10^{-3} und 10^{-2} s^{-1} . Eine Besonderheit dabei ist, dass der Versuch in der Stahlschmelze durchgeführt wird. Während des Zugversuches wird dadurch eine erstarrende Stahlschale, ähnlich wie im Stranggießprozess, verformt. Während der gesamten Versuchsdurchführung werden die Temperaturen im Prüfkörper und in der Schmelze gemessen. Diese Temperaturen dienen zur rechnerischen Ermittlung der Wärmestromdichte, welche als Eingangsparameter für nachfolgende Erstarrungsberechnungen benötigt wird.

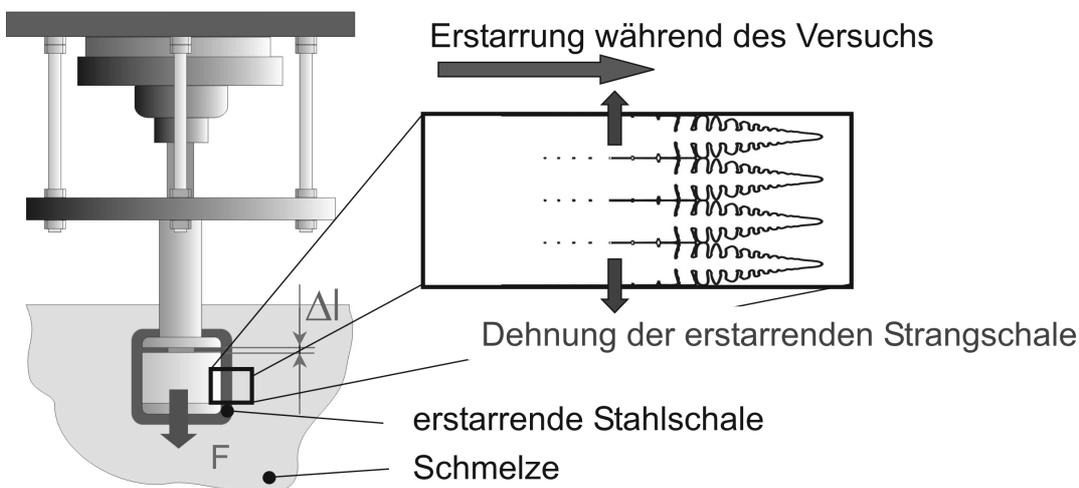


Abb. 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (links) mit dem rotationssymmetrischen Prüfkörper und der verformten gerichtet dendritisch erstarrenden Stahlschale (rechts).

Aufgrund der aufgetragenen Verformung auf die erstarrte Stahlschale ist es möglich, Heißrisse im Zweiphasengebiet fest/flüssig zu initialisieren. Um diese untersuchen zu können, ist es erforderlich den auf Raumtemperatur abgekühlten Prüfkörper samt der erstarrten Stahlschale zu zerteilen. Diese wird in 16 gleich große Teile geteilt und in weiterer Folge für die metallographische Auswertung vorbereitet.

3. Metallographische Auswertung

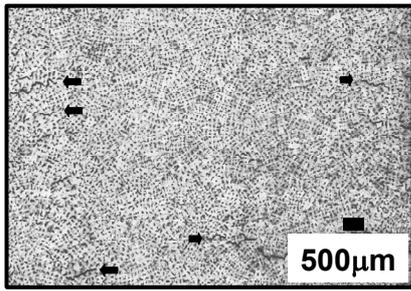
Um im Schlibbild Heißrisse detektieren zu können, wurde eine Primärätzung nach Béchet Beaujard [5] oder eine Ätzung mit Natriumchromat [6] gewählt. Die Zusammensetzung der verwendeten Ätzmittel und die Ätzdauer ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammensetzung und Ätzdauer der verwendeten Ätzmittel

Ätzmittel	Zusammensetzung
Pikrinsäure	170 ml Pikrinsäure 30ml H ₂ O dest. 6ml Agepon 1,6 ml HCl nach dem Aufheizen auf 50-70 °C Ätzdauer zwischen 15s und 2 min
Natriumchromat	11g CrO ₃ 55g NaOH 100ml H ₂ O dest. Aufheizen auf 90 °C Ätzdauer zwischen 30 und 45 min

Um eine genaue Trennung zwischen offenen Heißrissen und HRS vornehmen zu können, und die Anreicherungen in den HRS zu bewerten, wird folgendermaßen vorgegangen: Zuerst wird der polierte, ungeätzte Schliff betrachtet um die offenen Risse zu detektieren. Diese werden in einigen Fällen auch noch mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht um die Oberfläche der Risse genauer beurteilen zu können. Danach wird der Schliff (Stirnschliffe oder Längsschliffe) geätzt um die Primärstruktur und die HRS sichtbar zu machen (Abb. 2).

Stirnschliff (0,53 Masse-%C; Pikrin)



Längsschliff (0,51 Masse-%C; Natriumchromat)

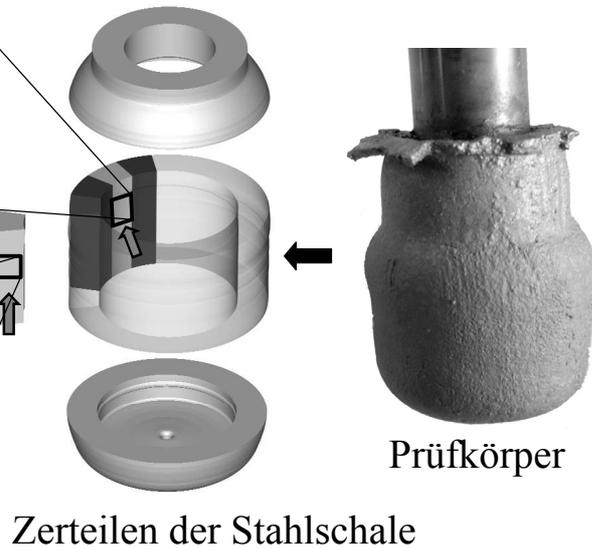
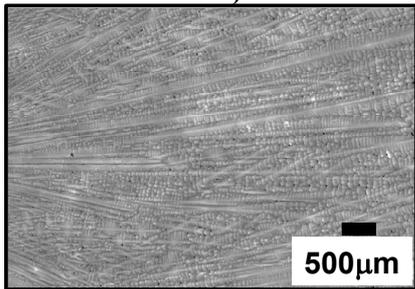


Abb. 2: Anfertigung von Längsschliffen oder Stirnschliffen aus dem Laborversuch zur Beurteilung der Erstarrungsstruktur und zur Bewertung der entstandenen Heißrisse (mit Pfeilen gekennzeichnet).

4. Ergebnisse und Diskussion

Da in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von SSCT-Versuchen durchgeführt wurden, konnten unterschiedlichste Stahlsorten analysiert werden. Die wichtigste Erkenntnis aus dem Vergleich der polierten ungeätzten Proben mit den geätzten Proben ist, dass von 215 identifizierten Heißrissen (siehe Abb. 3) lediglich 7 klassische offene Risse gefunden wurde. Alle anderen Heißrisse stellen daher HRS oder HRS mit bereits gebildeten Poren (Abb. 4) dar. Ein Schliffbild mit typischen HRS eines Stahles mit 0,52 Masse-%C, 0,32 Masse-%Si, 0,87 Masse-%Mn zeigt Abb. 3a. Im Gegensatz dazu kann bei niedrigkohligem Stählen (0,03 Masse-%C, 0,34 Masse-%Si, 1,6 Masse-%Mn) die Primärstruktur nicht mehr gut sichtbar gemacht werden. Die mit Pfeilen markierten HRS sind aber aufgrund des stärkeren Ätzangriffes sehr gut zu erkennen (Abb. 3b).

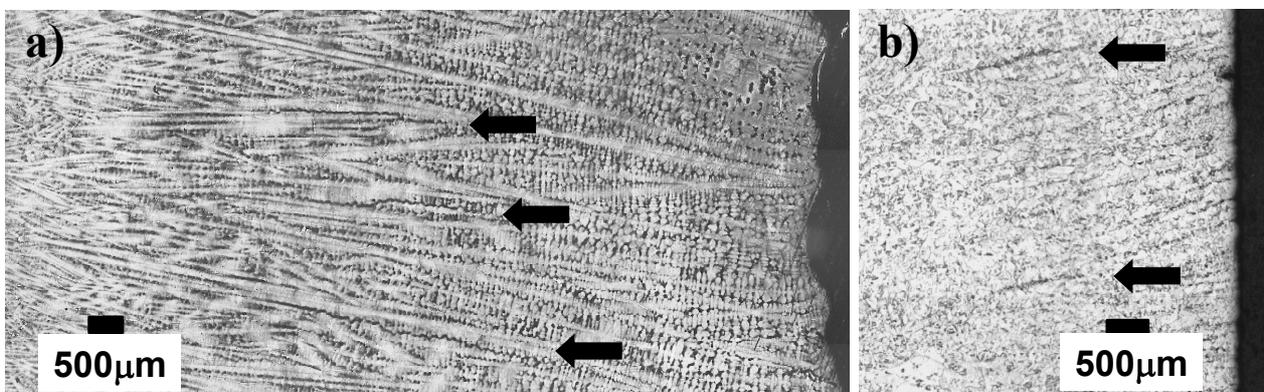


Abb. 3: Primärätzung von Stahlschalen aus Laborversuchen: a) Stahl mit 0,52 Masse-%C (Ätzung: Pikrin, 15 s), b) Stahl mit 0,03 Masse-%C (Ätzung: Pikrin, 90 s). HRS mit Pfeilen gekennzeichnet.

Um die genauen Anreicherungen in den Heißrissen bewerten zu können, werden diese mit einer Mikrosonde (Cameca SX 100, mit 5 WDX-Detektoren) untersucht. Eine Gegenüberstellung eines geätzten Schliffes und des aufgenommenen *Concentration Mappings (CM)* für den Stahl mit 0,52 Masse-%C zeigt Abb. 4. Die im Schliffbild identifizierte HRS mit teilweise gebildeten offenen Bereichen (weiße Bereiche in Abb. 4b) ist im CM deutlich zu erkennen.

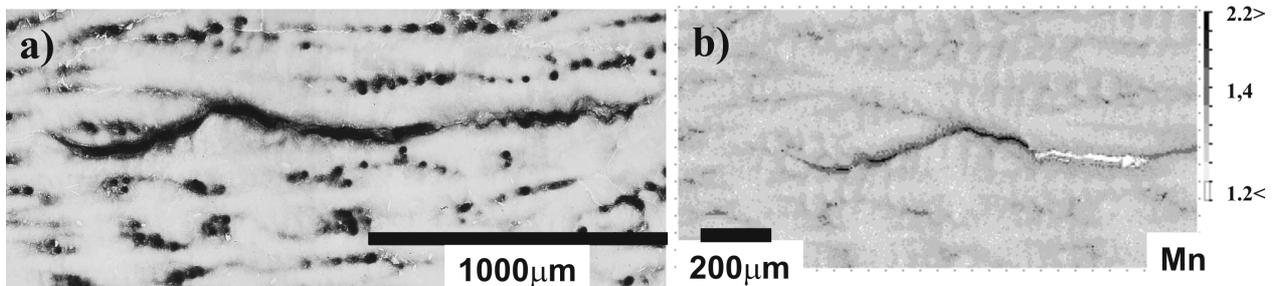


Abb.4: Gegenüberstellung von Schliffbild und CM für einen Stahl mit 0,52 Masse-%C a) Ätzbild einer HRS (Ätzung: Pikrin, 15s) und b) CM dieser HRS. Der weiße Bereich zeigt den offenen Teil des Risses

Weitere CM des Stahls mit 0,52 Masse-%C und des Stahles mit 0,03 Masse-%C sind in Abb. 5a und Abb. 5b gegenübergestellt. In diesen Bildern ist sehr gut die wesentlich höhere Konzentration von Mangan in den HRS im Vergleich zur Matrix zu erkennen. Abb. 5a zeigt einen Stirnschliff in dem die Orientierung der Dendriten eingezeichnet wurde und die Primärkörner gut zu sehen sind. Es ist deutlich zu erkennen, dass die HRS entlang von Primärkornsgrenzen verläuft.

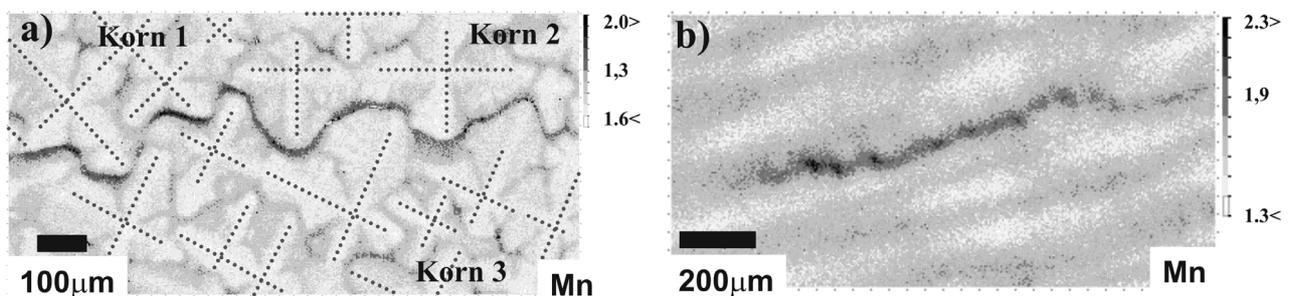


Abb. 5: Concentration Mappings von Laborversuchen: a) Stahl mit 0,52 Masse-%C und eingezeichneter Orientierung der Dendriten (Stirnschliff), b) Stahl mit 0,03 Masse-%C, (Längsschliff)

Wie bereits oben erwähnt, wurde aufgrund der Rissauswertung an ungeätzten und geätzten Proben festgestellt, dass der überwiegende Teil der gefundenen Heißrisse HRS sind. Durch die Schliffbilder kann ebenfalls sehr gut gezeigt werden, dass die Heißrisse fast ausschließlich an Primärkornsgrenzen auftreten, da in diesen Bereichen die Schmelze sehr spät erstarrt. Die Anreicherung der Elemente in den HRS wird durch die Berechnung von Seigerungs-faktoren beurteilt, welche durch c_{\max}/c_{\min} bestimmt werden. Dabei ist c_{\max} die maximale Anreicherung im Heißriss und c_{\min} die minimale Anreicherung in der umgebenden Matrix. Für die Bestimmung dieser Werte bedarf es einer genauen Analyse der Rohdaten aus der Mikrosonde. Artefakte wie z.B. Ausscheidungen müssen durch eine Software erkannt und ausgeschieden werden um nicht einem falschen c_{\max} Wert zu ermitteln. Die genaue Vorgehensweise ist in Literatur [7] beschrieben.

Seigerungs-faktoren für Mn bei HRS von SSCT-Versuchen liegen bei einem Stahl mit 0,52 Masse-%C zwischen 2,4 und 2,8 und bei einem Stahl mit 0,03 Masse-%C hingegen zwischen 1,5 und 1,7. Daraus ist sehr deutlich der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes und somit der Erstarrungsstruktur auf den Seigerungs-faktor von HRS zu erkennen. Der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf den Seigerungs-faktor wird auch bei HRS in Brammen gefunden [4]. Die Seigerungs-faktoren von Mn in HRS liegen dabei in vielen Fällen über jenen der Mittenseigerung. Die hohen Gehalte an Mn können in weiterer Folge zur Ausscheidung von MnS führen. Diese Seigerungen können auch beim Wiedererwärmen und anschließenden Walzen nicht mehr ausgeglichen werden, sodass es durch die höhere Anreicherung in der HRS zu einem anderen Gefüge kommt welches dann in weiterer Folge zur Zeiligkeit im Endprodukt führt.

Aber auch Cu und Sn reichern sich in Heißrissen an, wobei es in der Nähe von Mangansulfiden Sn reiche Ausscheidungen zu finden sind. Speziell die Anreicherung von Cu kann bei den weiteren Prozessschritten, z.B. durch selektive Oxidation und das dadurch bedingte Auftreten von Cu an den Korngrenzen beim Walzen, zu Problemen führen.

5. Zusammenfassung

Die Erkenntnisse zur Beurteilung von Heißrissen können wie folgt zusammengefasst werden:

- (1) Heißrisse werden fast ausschließlich an Primärkorngrenzen gefunden, wobei es sich bei den untersuchten Stählen zur überwiegenden Mehrheit um sogenannte *Heißrisse-seigerungen (HRS)* handelt.
- (2) Die Anreicherung von Elementen in den Heißrisse-seigerungen wird mit Hilfe einer Mikrosonde untersucht, wobei die Bewertung dieser Seigerungen mit Seigerungs-faktoren (c_{\max}/c_{\min}) erfolgt.
- (3) Die hohen Anreicherungen in HRS sind oft der Grund für grobe MnS Ausscheidungen. Auch Begleitelemente wie Cu und Sn können sich sehr stark anreichern und dadurch die Ausscheidung von z.B. Sn-reichen Phasen begünstigen.
- (4) Seigerungs-faktoren von HRS, die in SSCT-Versuchen bestimmt wurden, und Seigerungs-faktoren von HRS in stranggegossenen Brammen zeigen eine eindeutliche Zunahme mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt.
- (5) Die Heißrisse-bildung bei Stählen kann im Wesentlichen durch drei Schritte beschrieben werden: Die Bildung von Heißrisse-seigerungen (Stufe 1), die Bildung von Poren (Stufe 2) sowie das Zusammenwachsen dieser Poren zu offenen Rissen (Stufe 3).

Literatur

- [1] C. Bernhard, *Habilitationsschrift Montanuniversität Leoben*. **2007**.
- [2] D.G. Eskin and L. Katgerman, *Metall. Trans.* **2007**, A 38, 7, 1511-1519.
- [3] M. Rappaz, I. Farup, J. M. Drezet, *Proceedings of the Merton C. Flemings Symposium on Solidification and Materials Cambridge*. USA, **2001**, 213-222.
- [4] S. Ilie, J. Reiter, H. Presslinger, J. Fluch, C. Bernhard, *6th European Conference on Continuous casting*. **2008**, Riccione, Italy, Paper No. 122.
- [5] S. Béchet, L. Beaujard, *Rev. Metall.* **1955**, 10, 830-6.
- [6] J. Wiedermann, J. Wojtas, J. Stepien, *Prakt. Met.* **1988**, 25, 449-455.
- [7] M. Mayr, H. Presslinger, E. Tragl, *Acta Metall. Slovaca*. **2004**, 10, 55-65.