

Untersuchung der Wirkung von Legierungselementen auf die peritektische Phasenumwandlung in Stählen

Peter Presoly und Christian Bernhard

Chair of Ferrous Metallurgy, Montanuniversitaet Leoben, Leoben, Österreich

Eingegangen am 9. Mai 2015; angenommen am 17. Mai 2015; online publiziert am 18. Juni 2015

Zusammenfassung: Das Verhalten von Stählen beim Stranggießprozess hängt maßgeblich von der Stahlzusammensetzung, den damit verbundenen Phasenumwandlungen und den entsprechenden thermophysikalischen Eigenschaften ab. Als besonders kritisch gelten „peritektische Stähle“, bei denen die peritektische Phasenumwandlung ($L+\delta\rightarrow\gamma+\delta$) mit der Enderstarrung zusammenfällt und die dadurch eine schlechtere Halbzeugqualität zeigen. Während im Zweistoffsystem Fe-C der peritektische Bereich genau bekannt ist, ist der Einfluss von Legierungselementen wie Mn, Si, Al und deren Kombinationen nicht vollständig klar. Daher ist die Untersuchung der Wirkung von Legierungselementen auf die peritektische Phasenumwandlung in Stählen von besonderer Bedeutung. Die durchgeführte praktische Evaluierung von ausgewählten Labormethoden zeigt, dass die Dynamische-Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC) und die Hochtemperatur-Laser-Konfokal-Mikroskopie (HT-LSCM) ein eindeutiges Erkennen von peritektischen Stählen ermöglicht. Ausgewählte ternäre und quaternäre Fe-C-Systeme wurden basierend auf Modelllegierungen mittels systematischen DSC Messungen untersucht. Die Ergebnisse zur Wirkung von Al und der Wechselwirkung von Si mit Mn in Bezug auf das Fe-C System eröffnen hier vollkommen neue Perspektiven.

Schlüsselwörter: Peritektischer Stahl, Stranggießen, Dynamische Differenzkalorimetrie, Hochtemperatur Laser Konfokal Mikroskop, Phasendiagramm, Fe-C-Si-Mn-Al, CALPHAD

Investigation of the Effect of Alloying Elements on the Peritectic Phase Transformation in Steels

Abstract: The behaviour of steels in the continuous casting process depends significantly on the steel composition, the associated phase transitions, and the corresponding thermophysical properties. Particularly “peritectic steels”, where the peritectic phase transformation ($L+\delta\rightarrow\gamma+\delta$) coincides with the final solidification, are considered as critical and show a lower product quality. While the peritectic range is known exactly in the binary system Fe-C, the influence of alloying elements, such as Mn, Si, Al, and their combinations, are not completely clear. Therefore, the investigation of the effect of alloying elements on the peritectic phase transformation in steels is of particular importance. A practical evaluation of selected laboratory tests shows that the Dynamic-Heat-Flow-Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) and High-Temperature-Laser-Confocal-Microscopy (HT-LSCM) enables a clear identification of peritectic steels. Selected ternary and quaternary Fe-C systems were investigated based on model alloys by means of systematic DSC measurements. The findings on the effect of Al and the interaction of Si with Mn with respect to the Fe-C system represent a new scientific ground.

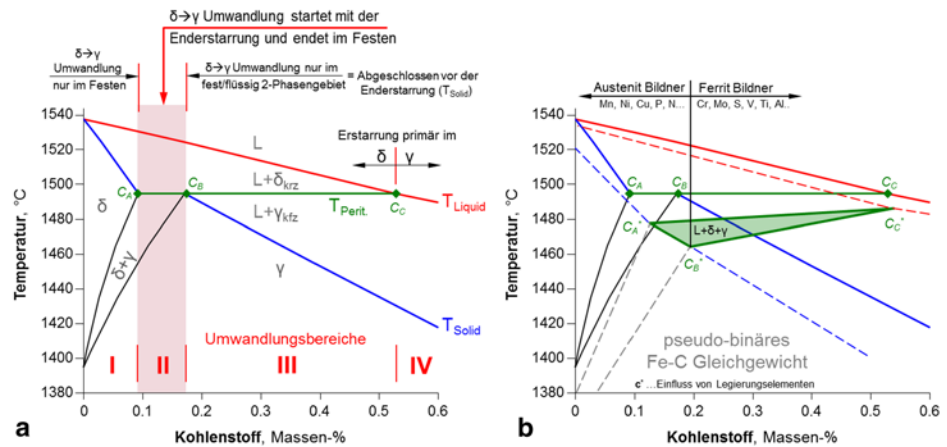
Keywords: Peritectic steel, Continuous casting, Differential scanning calorimetry, High temperature laser scanning confocal microscope, Phase diagram, Fe-C-Si-Mn-Al, CALPHAD

1. Einleitung und Motivation

Bei reinen Kohlenstoffstählen bzw. niedrig legierten Stählen ist der prozesskritische peritektische Bereich sehr gut bekannt und liegt, wie in Abb. 1a gezeigt, zwischen $c_A=0,09$ und $c_B=0,16$ Massen-% Kohlenstoff (reines Fe-C

P. Presoly (✉)
 Chair of Ferrous Metallurgy, Montanuniversitaet Leoben,
 Franz-Josef-Strasse 18,
 8700 Leoben, Österreich
 E-Mail: peter.presoly@unileoben.ac.at

Abb. 1: Hochtemperaturbereich des Fe-C System



System). Die signifikante Auswirkung von Legierungselementen auf den peritektischen Bereich ist symbolisch in Abb. 1b in Form eines pseudo-binären Fe-C Phasendiagramms dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass sich die charakteristischen Punkte c_A^* , c_B^* , c_C^* durch die Zugabe von Legierungselementen sowohl in ihrer Lage bezüglich des Kohlenstoffgehaltes als auch in ihrer Temperatur verschieben. Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt im peritektischen Bereich zeichnen sich oft durch ihre gute Umformbarkeit und Schweißneigung sowie durch ihre Festigkeits- und Zähigkeitswerte aus. Viele neue hochfeste Stahlsorten (z. B. DP, TRIP, TWIP) mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften liegen im Kohlenstoffbereich zwischen 0,05 bis 0,4% C. Durch starke Wechselwirkungen im höher legierten Fe-C-Si-Mn-Al System kann der kritische peritektische Bereich zwischen c_A^* und c_B^* sowohl zu kleineren als auch zu deutlich höheren Kohlenstoffgehalten als im bekannten Fe-C System verschoben werden. Gerade bei diesem neuen, sich ständig weiterentwickelnden Legierungsbereich gibt es signifikante Defizite bei den thermodynamischen Daten und der Erkennung des prozesskritischen peritektischen Legierungsbereiches. Werden peritektische Stähle im Produktionsprogramm als solche richtig erkannt, können diese durch eine gezielte Auswahl der Gießbedingungen (Gießgeschwindigkeit, Gießpulver, Anpassungen der wassergekühlten Kupferkokille...) sicher hergestellt werden. Strategische Überlegungen gehen auch in die Richtung, seitens der Werkstoffentwicklung den peritektischen Legierungsbereich gezielt zu vermeiden. Für diese Zielsetzung muss jedoch bei neuen Legierungssystemen die genaue Lage von c_A^* und c_B^* bekannt sein, was derzeit noch nicht immer der Fall ist [1–3].

Abgeleitet aus dieser Motivation, wurden folgende Fragestellungen untersucht:

- Welche experimentellen Methoden gibt es, um im Laborversuch festzustellen, ob eine unbekannte Legierung peritektisch ist, also zwischen c_A^* und c_B^* liegt?
- Welche Berechnungsmodelle gibt es, um die in den Laborversuchen gewonnenen Daten systematisch zu verwerten?
- Wie wirken sich die Legierungselemente Si, Mn, Al auf das Fe-C System aus, besonders auf die Lage

von c_A^* und c_B^* in ausgewählten pseudo-binären Phasendiagrammen?

2. Grundlegende Ergebnisse

Eine umfassende Methodenentwicklung mit verschiedenen Labormethoden (DTA, DSC, HT-LSCM, Dilatometer und Eintauch-Erstarrungsexperimente) zeigte, dass mittels der Dynamischen-Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC) unbekannte Legierungen eindeutig klassifiziert werden können, wie in Abb. 2 dargestellt. So ist es möglich, alle in Abb. 1 beschriebenen Umwandlungscharakteristika (I bis IV) mit nur einer DSC Messung zu bestimmen. Dabei zeigen peritektische Legierungen ein charakteristisches DSC-Signal, in Form eines separaten senkrechten Peaks.

Dieser peritektische Peak entsteht durch den unstetigen Enthalpieverlauf (= Sprung) beim Erreichen der peritektischen Umwandlungstemperatur. Neben der peritektischen Temperatur lassen sich auch alle anderen Umwandlungstemperaturen in Stählen messen und somit vollständige Phasendiagramme aufbauen. Eine Besonderheit der peritektischen Phasenumwandlung ist, dass diese thermodynamisch eine Phasenumwandlung 1. Ordnung darstellt und sich somit wie ein Reinstoff verhält. D. h. während der Wärmezufuhr/-abfuhr bleibt die Umwandlungstemperatur so lange konstant (isotherm), bis die gesamte Phasemenge umgesetzt ist. Diese Verhalten zeichnen sich durch einen unstetigen Enthalpie-, Entropie- und Dichteverlauf (= Sprung) bei der Umwandlungstemperatur aus.

Die Stärke der DSC-Methode liegt darin, dass peritektische Stähle und deren Lage bezüglich c_A^* , c_B^* und c_C^* anhand der Ausbildung eines signifikanten peritektischen Peaks eindeutig erkannt werden. Weitere Vorteile der DSC-Methode sind die Unabhängigkeit vom Ausgangszustand des Probenmaterials (roh oder geschmiedet) bei Hochtemperaturmessungen, die einfache Probenfertigung und die gute Standardisier- und auch Automatisierbarkeit. Mithilfe einer Signalkorrekturrechnung (Tau-R Berechnung) [4] können mit nur einer DSC-Messung alle Gleichgewichtsphasenumwandlungen in Stählen bestimmt werden. Mit diesen Informationen ist es möglich, vollständige Phasendiagramme zu konstruieren, die charakteristischen Punkte

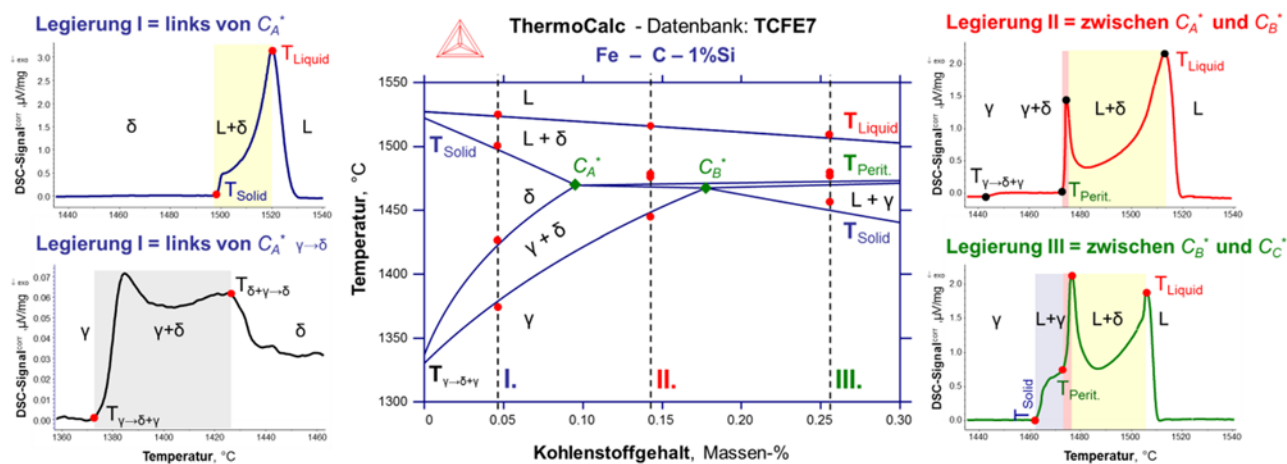


Abb. 2: Charakteristische DSC-Signale von Bereichen I, II und III des Fe-C-1%Si Systems

c_A^* , c_B^* und c_C^* exakt zu bestimmen und diese Ergebnisse direkt für die CALPHAD Optimierung von thermodynamischen Datenbanken zu verwenden.

Die Hochtemperatur-Laser-Konfokal-Mikroskopie (HT-LSCM), eine besondere Art der Thermo-Optischen-Analyse (TOA), ist eine interessante Ergänzung, um die mittels der DSC gemessenen Phasenumwandlungen zu visualisieren. Aufgrund der starken Eigenstrahlung von Stählen bei höheren Temperaturen ist die TOA mittels der klassischen Thermomikroskopie limitiert. Abhilfe schafft dabei das HT-LSCM, welches zu Bilderzeugung einen blauen Laser verwendet, dessen Wellenlänge außerhalb des Spektrums der Eigenstrahlung der Stahlprobe liegt. Folglich sind Aufnahmen von qualitativ hochwertigen Bildern der Mikrostruktur mit einer Auflösung von unter $1\ \mu\text{m}$ möglich, jedoch ist die Beobachtung der Probe mit deren Aufschmelzen, d. h. mit T_{Solid} , T_{Perit} begrenzt, da dann die Probenoberfläche mit einer Schmelzschicht bedeckt ist. Das in Abb. 3 dargestellte Beispiel visualisiert in Teilbild II-B und II-C den Ablauf der peritektischen Phasenumwandlung. So zeigt Teilbild II-B ein $\delta+\gamma$ Gefüge unmittelbar vor der peritektischen Phasenumwandlung, welche 2°C höher stattfindet. Dabei wandelt schlagartig der gesamte Austenit (γ) in Schmelz um, während der δ -Ferrit bestehen bleibt. Diese HT-LSCM Untersuchung ist ein zusätzlicher optischer Beweis für die $\delta+\gamma\rightarrow L+\delta$ Umwandlung, die sich in der DSC Messung als senkrechter peritektischer Peak zeigt [5].

Weiters wurden eine Zusammenstellung und Gewichtung von unterschiedlichen Berechnungsmethoden (Cp-Formeln [2, 3], Kagawa-Modell [6], Blazek-[7] und Shepherd-[8] Formel, CALPHAD [9]) zur Beschreibung der Wirkung von Legierungselementen auf den peritektischen Bereich in Stählen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass ausschließlich die CALPHAD-Methode (CALculation of Phase Diagrams = z. B. ThermoCalc oder FactSage) die Möglichkeit bietet, den komplexen Einfluss von unterschiedlichen Legierungselementen auf höher legierte Stähle zu beschreiben. Zu erwähnen sind noch die sehr simplen und weltweit verbreiteten Cp-Formeln zur Berechnung des äquivalenten Kohlenstoffgehaltes, die aufgrund der Praxisnähe und der leichten Ausbaufähigkeit

im betrieblichen Einsatz von Interesse sind. Gemeinsame Untersuchungen mit der voestalpine Stahl zeigten, dass eine sehr hohe Korrelation von 95% (für nicht hoch-Al Stahlsorten, welche unerwünschte Reaktionen mit dem Gießpulver zeigen) zwischen den gemessenen Phasenumwandlungen mit der DSC und dem realen Stranggießverhalten in der Industrie existiert und somit der praktische Beweis für den starken Zusammenhang zwischen Laboruntersuchung und dem Betriebsverhalten erbracht ist [10].

Um die Wechselwirkungen der Legierungselemente im höher legierten Fe-C-Si-Mn-Al System systematisch zu untersuchen, wurden von den ternären Fe-C-Si, Fe-C-Mn und Fe-C-Al Systemen sowie partiell von den quaternären Teilsystemen gezielte pseudobinäre Legierungsschnitte untersucht. Dazu wurden im Labormaßstab aus hochreinen Einsatzstoffen in Al_2O_3 -Tiegeln mittels Induktionsschmelzen unter Argon-Atmosphäre und anschließendem Schleuderguss in eine Kupferkokille Modelllegierungen erstellt. Nach der chemischen Analyse der Laborproben wurden systematische DSC-Messungen durchgeführt, um die Gleichgewichtsphasenumwandlungen zu untersuchen und damit vollständige Phasendiagramme aufzubauen.

Durchgeführte systematische Untersuchungen von ternären Modellsystemen zeigten, dass das Fe-C-Si System bis 1%Si in den thermodynamischen Datenbanken [TCFE7 und SGTE2014] sehr gut beschrieben ist, wie in Abb. 2 dargestellt, sich jedoch ab 2%Si Unterschiede aufzeigen, die weiter untersucht werden müssen. Im Gegensatz dazu zeigen die Untersuchungen des ternären Fe-C-Al Systems, dass die thermodynamischen Berechnungen mit der SGTE2014-Datenbank derzeit falsch sind und die Berechnungen mit der TCFE7-Datenbank signifikante Abweichungen bei höheren Al-Gehalten aufweisen. Die durchgeführten Untersuchungen des Fe-C-Al Systems stellen wissenschaftliches Neuland dar, zumal über den peritektischen Bereich in der Fe-reichen Ecke keine vergleichbaren Untersuchungen publiziert wurden. Weiters wurden Vorversuche bei den quaternären Fe-C-Si-Al und Fe-C-Si-Mn Systemen durchgeführt. Es zeigte sich hierbei sehr deutlich, dass auch die derzeitige thermodynamische

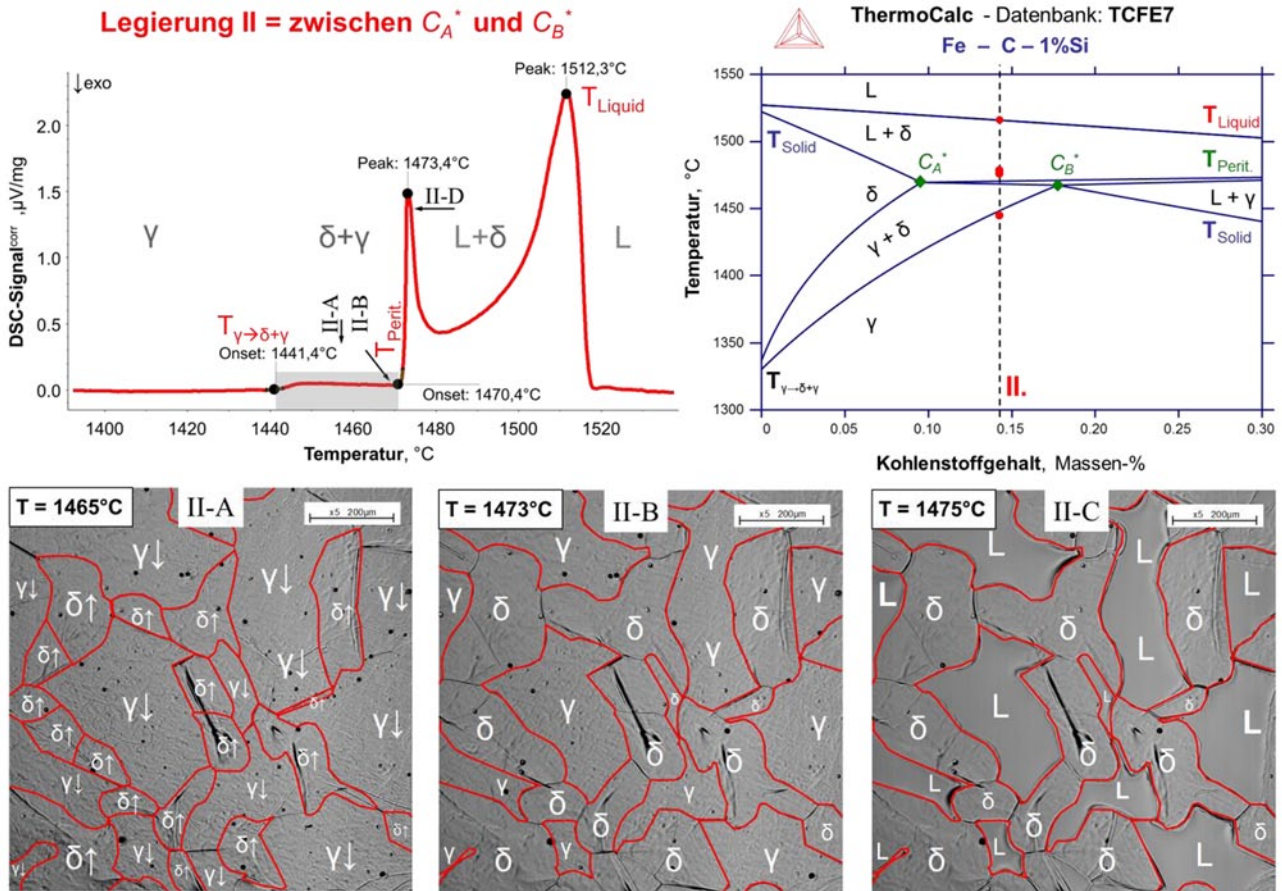


Abb. 3: DSC-Messung und HT-LSCM Beobachtung einer peritektischen Legierung mit Fe – 0,14% C – 1% Si [5]

Beschreibung des Fe-C-Si-Mn Systems im Hochtemperaturbereich falsch ist.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Die Stärke der DSC-Methode liegt darin, dass peritektische Stähle und deren Lage bezüglich c_A^* , c_B^* und c_C^* anhand der Ausbildung eines signifikanten peritektischen Peaks eindeutig erkannt werden und dass diese Messungen direkt mit dem Betriebsverhalten beim Stranggießen korrelieren. Durch die schrittweisen Untersuchungen der Wirkung und Wechselwirkung von Legierungselementen ist es möglich, komplexere Legierungen besser zu verstehen. Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit ist die thermodynamische Beschreibung der Wirkung der Legierungselemente Mn, Si und Al auf das Fe-C System. Diese Arbeit bringt den Beweis und dient als Motivation dafür, dass weiterführende systematische Messungen notwendig sind, um höherlegierte Multikomponentensysteme sowohl experimentell als auch thermodynamisch umfassend zu beschreiben.

Fernziel ist das Weiterentwickeln einer an die Bedürfnisse der Stahlhersteller orientierten thermodynamischen Datenbank zur Beschreibung neuer Stähle. Das mit Messwerten hinterlegte Modell soll es ermöglichen, verlässliche Aussagen zu treffen, ob neue Legierungen eine

kritische peritektische Phasenumwandlung durchlaufen oder nicht. Um dieser Anforderung gerecht zu werden, ist es notwendig, systematische Betrachtungen von Teilsystemen durchzuführen, um die Wechselwirkung der Legierungselemente untereinander zu bestimmen. Gerade bei der Untersuchung von neuen Stahlsorten ist aber nicht nur die Kenntnis der Phasenumwandlungen von Interesse. Als Eingangsparameter für die Mikrosegrierungs- und Erstarrungsberechnung sowie für die Simulation der Ausscheidungs- und Umwandlungskinetik und in Folge auch für die Simulation der Produkteigenschaften sind weitere thermophysikalische Daten notwendig. So besteht bei neuen Legierungskonzepten auch der Bedarf an experimentellen Untersuchungen der temperaturabhängigen Verläufe der Enthalpie, der Dichte und der Wärmeleitfähigkeit, um diese Legierungen besser beschreiben zu können.

Literatur

1. Wolf, M.: Über den Zusammenhang zwischen Anfangserstarrung und Beschaffenheit der Strangoberfläche bei peritektisch erstarrenden Stählen, Habilitation, ETH Zürich, 1996
2. Xia, G.: Kokillenmetallurgie des konventionellen Brammenstranggießens von Stahl, Habilitation, Leoben, Montanuniversität, Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, 2011
3. Xia, G.; Bernhard, C.; Ilie, S.; Fürst, C: Why are some peritectic steels susceptible to surface cracking formation for the continuously cast slab, 6th ECCS, Riccione, Italy, 2008

4. Schmölzer, S.: Tau-R Mode for Advanced DSC Analysis, Application Newsletter, Netzsch-Gerätebau, 7 (2009)
5. Presoly, P.; Pierer, R.; Bernhard, C.: Identification of Defect Prone Peritectic Steel Grades by Analyzing High-Temperature Phase Transformations, Metallurgical and Materials Transactions, A 44 A, 12 (2013), pp 5377–5388
6. Kagawa, A.; Okamoto, T.: Influence of alloying elements on temperature and composition for peritectic reaction in plain carbon steels, Materials Science and Technology, 2 (1986), no. 10, pp 997–1008
7. Blazek, K. E.; Lanzi III, O.; Gano, P. L.; Kellogg, D. L.: Calculation of the Peritectic Range for Steel Alloys, AISTech 2007, 7–10 May, Indianapolis, USA, 2007
8. Shepherd, R.; Knopp, I.; Brass, H.-G.: Improved Determination of the Effect of Alloying Elements on the Peritectic Range in Low-Alloyed Cast Steel, Iron & Steel Technology, 10 (2012), S. 77–85
9. Lukas, H. L.; Fries, S. G.; Sundman, B.: Computational Thermodynamics – The Calphad Method, New York: Cambridge University Press, 2007
10. Presoly, P.; Xia, G.; Reisinger, P.; Bernhard, C.: Continuous Casting of Hypo-peritectic Steels: Mould Thermal Monitoring and DSC-analysis. BHM Berg- und Hüttenmännische Monatsheft 159 (2014), Nr. 11, S. 430–437