



Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Masterarbeit



Auswirkungen intergranularer Oxidation
auf die Oberflächenrissbildung beim
Stranggießen von Stahl

Georg Gaiser, BSc

Februar 2021



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 15.02.2021

Unterschrift Verfasser/in

Georg, Gaiser

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt den Betreuern dieser Arbeit Herrn Dipl. Ing. Dr.mont. Roman Krobath, Herrn Dipl. Ing. Dr.mont. Peter Presoly und Herrn Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Christian Bernhard für die Unterstützung im Zuge dieser Arbeit.

Weiters möchte ich den Herrn Ing. Bernd Lederhass, Anton Reitbauer, Gerhard Winkler und Tobias Rieger herzlich für die Hilfestellungen im Zuge der praktischen Arbeit bedanken. Hiermit möchte ich auch allen nicht namentlichen Mitarbeitern des Lehrstuhl danken, die zur Arbeit beigetragen haben.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Verlobten Hemma Sandner und meiner Familie von ganzem Herzen bedanken, zum einen für die Ermöglichung des Studiums und zum anderen für den liebevollen Rückhalt.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Hochtemperaturoxidation und deren Auswirkungen auf die Oberflächenrissbildung beim Stranggießen für einen 0,17 % C Stahl mit unterschiedlichen Gehalten an Silizium. Oxidationsvorgänge eines mit Silizium legierten Stahls können bei ausreichend hoher Temperatur zur Ausbildung einer flüssigen Fayalit-Wüstit Phase an der Stahloberfläche führen. Die flüssige Phase kann die Matrix entlang der Austenitkorngrenzen infiltrieren, wodurch intergranulare Defekte entstehen. Diese führen bei einer nachfolgenden Zugbelastung, wie sie beim Richten an der Oberfläche im Innenbogen des Stranges auftritt, zur Spannungskonzentration und somit zu einer erleichterten Rissbildung. Das Studium der Oberflächenrissbildung und der Oxidation erfolgte mit dem am Lehrstuhl für Eisen und Stahlmetallurgie (LfESM) entwickelten „In-Situ Material Characterization–Bending“ (IMC-B) Test und mittels „Simultaner thermischer Analyse“ (STA). Zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur wurden die Untersuchungen für zwei unterschiedliche Kühlstrategien durchgeführt. Die Auswertung der Proben erfolgte über die Bestimmung der Rissanzahl, der kritischen Dehnung zur ersten Rissbildung, der Tiefe und Häufigkeit von intergranularen Defekten und der Massenzunahme infolge der Verzunderung.

Eine hohe Anzahl und Tiefe von intergranularen Defekten bildet sich ausschließlich in Legierungen mit Silizium aus und unter der Voraussetzung eines Kühlzyklus mit entsprechend hoher Oxidationstemperatur. Für diese Kühlstrategie zeigen siliziumfreie Legierungen aufgrund der fehlenden intergranularen Defekten keine erhöhte Rissbildung, wohingegen die Silizium legierten Stähle ein ausgeprägtes Rissnetzwerk ausbilden. Die Entwicklung dieser Rissnetzwerke im Biegeversuch ist auf die Anwesenheit von intergranularen Defekten zurückzuführen. Für alle untersuchten Legierungen startet der für die Biegung kritische Temperaturbereich bei 850 °C und erstreckt sich bis zumindest 900 °C, wobei eine Erhöhung des Gehalts an Silizium in den Legierungen eine Aufweitung/Vergrößerung des kritischen Temperaturbereichs zu höheren Temperaturen bewirkt.

Abstract

Within the scope of the present work, high temperature oxidation and its effect on surface crack formation is investigated, simulating continuous casting for a 0.17 % C steel with different contents of silicon. Oxidation processes of silicon alloyed steel can lead to the formation of a liquid fayalite-wustite phase in the area of the steel surface at sufficiently high temperatures. There is a possibility that the liquid phase infiltrates the matrix along the austenite grain boundaries, leading to intergranular defects. In case of a subsequent tensile load, as it occurs e.g. during straightening in continuous casting, it results in stress concentration and thus to easier defect nucleation. The surface crack formation and oxidation was studied using the In-situ Material Characterization – Bending (IMC-B) test, which was developed at the chair of ferrous metallurgy, and simultaneous thermal analysis (STA). To analyse the influence of temperature, investigations were done for two different cooling strategies. The samples were evaluated by determining numbers, critical elongation for the formation of 2 cracks, depth and frequency of intergranular defects and mass gain due to scaling.

A high number and depth of intergranular defects are formed exclusively in alloys with silicon for a cooling cycle with a sufficient high oxidation temperature. For this cooling strategy, silicon-free alloys do not show any increase of defect density due to the lack of intergranular defects, whereas the silicon-alloyed steels develop a distinctive crack network. The development of these crack networks in the bending test is due to the presence of intergranular defects. For all of the alloys examined, the critical temperature range for bending starts at 850 °C and extends to at least 900 °C. An increase of silicon causes a widening of the critical temperature range towards higher temperatures.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	II
Danksagung.....	III
Kurzfassung	IV
Abstract.....	V
Inhaltsverzeichnis	VI
Allgemeine Formelzeichen	VIII
Akronyme.....	IX
1 Einleitung	1
2 Literatur	3
2.1 Grundlagen der Oxidation	3
2.2 Mathematisches Modell der internen Oxidation	6
2.2.1 Verhalten der Korngrenze	9
2.3 Übergang von interner zu externer Oxidation	10
2.4 Oxidationsverhalten von Silizium.....	11
2.5 Auswirkungen von intergranularen Defekten auf die Oberflächenrissbildung beim Stranggießen	23
2.6 Zusammenfassung	25
3 Praktische Durchführung.....	26
3.1 IMC-Biegeversuch	26
3.2 Probenfertigung und Vorbereitung	29
3.2.1 Direkte Rissvermessung.....	31
3.2.2 In-situ Zunderproben aus dem IMC-Biegeversuch.....	31
3.2.3 Zunderproben für die Thermogravimetrie.....	32

3.3	Thermogravimetrie und Methodenentwicklung	32
3.3.1	Variation der Gasmenge.....	35
3.3.2	Untersuchung der Fe-Si Modelllegierungen	38
3.3.3	Bestimmung der Abkühlzyklen	39
3.3.4	Anlagenverhalten und Reproduzierbarkeit	43
4	Ergebnisse und Diskussion.....	45
4.1	In-situ Oxidationsversuch	45
4.2	STA Verzunderungsversuche und metallographische Auswertung	56
4.2.1	Fe-Si Modelllegierung.....	56
4.2.2	Reproduzierung der Ergebnisse der In-situ Zunderproben mittels STA	67
4.3	IMC-Biegeversuch	78
4.3.1	Legierung 1 (0 % Silizium).....	79
4.3.2	Legierung 2 (0,4 % Silizium).....	80
4.3.3	Legierung 3 (0,8 % Silizium).....	84
4.3.4	Direkte Gegenüberstellung der Ergebnisse der einzelnen Legierungen für Kühlzyklus 2 86	
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	94
	Literaturverzeichnis	98
	Anhang A	A-1
A.1	Zeit Temperatur Programme der STA.....	A-1
A.2	REM Aufnahmen der Zunderversuche	A-4
	Abbildungsverzeichnis	A-13
	Tabellenverzeichnis	A-18

Allgemeine Formelzeichen

{ }	Gasphase
[]	Schmelze
()	Schlackenphase
< >	Feuerfestmaterial, nichtmetallische Einschlüsse

Akronyme

RED	Richardson-Ellingham Diagramm
LfESM	Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie
IMC-B	In-situ Material Characterization–Bending
LSCM	Laser Scanning Confocal Microscop
DSC	Differential Scanning Calorimetry
STA	Simultaneous Thermal Analysis
AKM	Austenitkornmessung
ECD	Equivalent Circle Diameter
T_h	Haltezeittemperatur während Kühlsequenz
T_b	Biegetemperatur
IGOT	Intergranulare Oxidationstiefe
EDX	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
NME	Nicht -Metallischer-Einschluss

1 Einleitung

Beim Stranggießprozess handelt es sich um das wichtigste Verfahren zum Vergießen von flüssigem Stahl. Zurzeit werden rund 93 % des weltweit erzeugten Stahls im Stranggießprozess vergossen [1]. Neben der Innenqualität ist auch die Oberflächenqualität des vergossenen Halbzeugs von größter Bedeutung. Infolge einer Vielzahl an Kontroll-, Mess- und Steuerungseinrichtungen ist es mit modernen Stranggussanlagen möglich die Qualität des erzeugten Zwischenprodukts immer weiter zu verbessern.

Beim Richten des Strangs werden im Innenbogen Zugspannungen in das Material eingebracht, wodurch es zur Ausbildung von Oberflächenrissen entlang der Kante bzw. Seitenfläche kommen kann. Dies führt zu einer Verringerung der Oberflächenqualität und üblicherweise zu zeit- bzw. kostenintensiven Reparaturarbeiten. Im schlimmsten Fall führen diese Defekte zu einer direkten Verschrottung des erzeugten Halbzeugs. Einen wesentlichen Einfluss auf die Oberflächenrissbildung können unter anderem Hochtemperatur-oxidationsvorgänge und die im Stahl befindlichen Legierungselemente ausüben.

Infolge von ungünstiger Legierungslage und/oder Abkühlbedingungen ist es möglich, dass sich auf der Strangoberfläche bereits vor dem Richten des Strangs kleine Anrisse an den Austenitkorgrenzen bilden, wodurch eine Ausbildung und Ausbreitung von Rissen deutlich erleichtert wird. [2–4]

Aus diesem Grund befasst sich diese Arbeit mit den Auswirkungen der Hochtemperaturoxidation auf die Rissbildung im Stranggießen. In Kapitel 2 erfolgt hierfür eine Ausarbeitung der grundlegenden Aspekte bei der Oxidation von Stählen. Im Detail wird das Verzunderungsverhalten von Silizium als Legierungselement und dessen Auswirkungen auf die Strangoberfläche beschrieben. In den praktischen Experimenten wird eine Legierung mit 0,17 % C und variierenden Gehalten an Silizium untersucht. Die Untersuchung der Oberflächenrissbildung erfolgt mit dem am Lehrstuhl für Eisen – und Stahlmetallurgie (LfESM)

entwickelten IMC-B (In-Situ Material Characterization by Bending) Test. Oxidationsversuche sind zum einen im Zuge des IMC-B Tests und zum anderen in der STA durchgeführt worden. Mit Hilfe der, in den IMC-B Versuchen gemessenen, Temperaturprofile erfolgte die Entwicklung einer Methodik, um diese Kühlzyklen in der STA nachzustellen. Ziel ist es zukünftig, den Einfluss der Temperaturführung genau vorherzusagen und damit in weiterer Folge Aussagen über die Rissempfindlichkeit der zu untersuchenden Legierungen treffen zu können.

2 Literatur

Die nachfolgenden Punkte beschreiben die für diese Arbeit theoretischen Grundlagen und behandeln unter anderem die Oxidation bzw. selektive Oxidation von Stählen mit dem Schwerpunkt des Verzunderungsverhaltens von Silizium und dessen Einfluss auf die intergranulare Oxidation. Den Abschluss bildet eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Aussagen.

2.1 Grundlagen der Oxidation

Bezogen auf Metalle ist Oxidation ein Vorgang bei dem ein Metallatom mit Sauerstoff zu einem üblicherweise festen Metalloxid reagiert (Vgl. Gleichung 2-1). In Abhängigkeit der möglichen Wertigkeitsstufen des beteiligten Metallatoms und der Oxidationstemperatur ist oftmals die Bildung unterschiedlicher Oxide möglich. Einen Anhaltspunkt über die Oxidationsneigung eines Metalls bzw. Metalloxids gibt das in **Abbildung 2-1** gezeigte Richardson-Ellingham-Diagramm (RED), wobei folgende Voraussetzungen im RED gelten [5]:

- Im RED herrscht Standarddruck.
- Die Aktivitäten der Feststoffe (Metall und Oxid) sind mit 1 festgelegt.
- Alle Reaktionen beziehen sich auf 1 mol Sauerstoff.

Die dargestellten Geraden beziehen sich auf die chemische Grundgleichung (2-1), welche entsprechend der Wertigkeit des Metalls im Metalloxid stöchiometrische Faktoren berücksichtigt. Daraus folgt die Ableitung der Gibbs Energie gemäß Gleichung (2-2). [5]



$$\Delta G^0 = -RT \ln K = RT \ln(p_{\text{O}_2}) \quad (2-2)^{[5]}$$

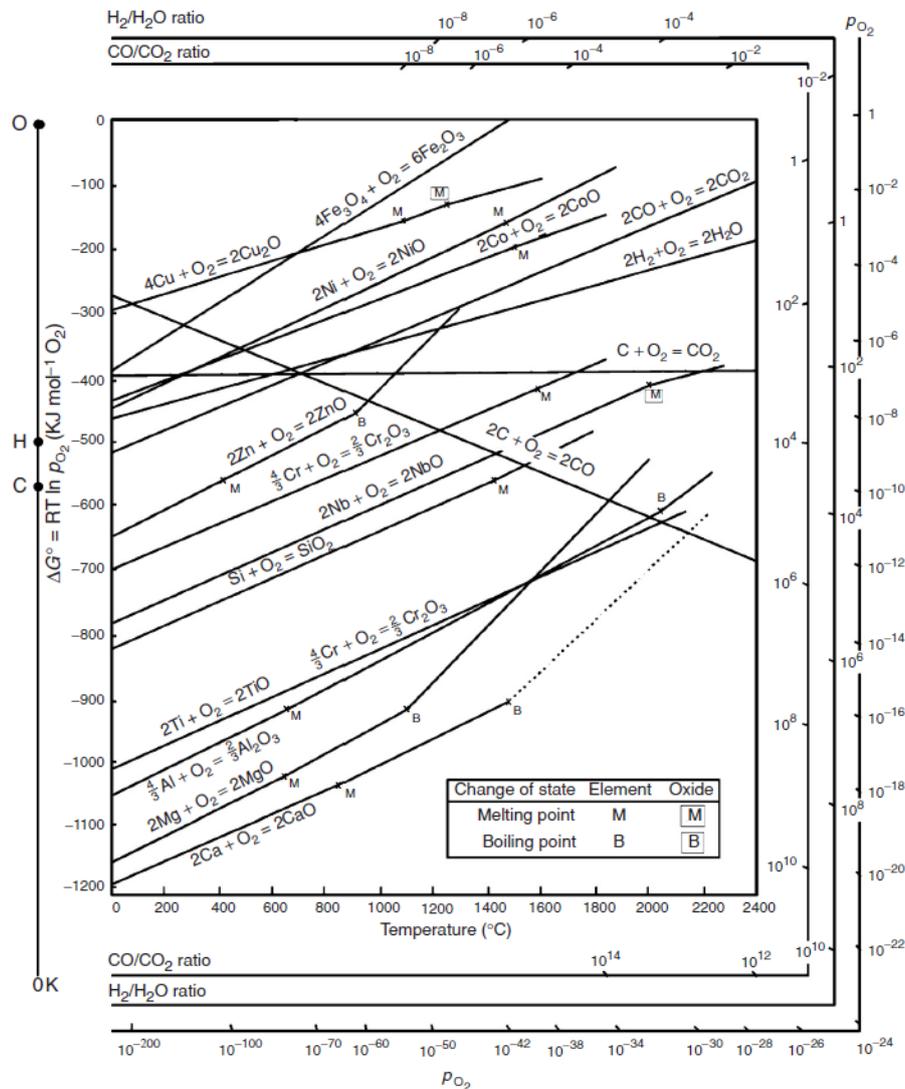


Abbildung 2-1: Richardson-Ellingham Diagramm [5]

Unter Berücksichtigung der Temperatur ist es möglich Aussagen über die Stabilität eines gebildeten Metalloxids zu tätigen, beziehungsweise den notwendigen Sauerstoffpartialdruck für die Bildung abzuschätzen. Je negativer die Gibbs Energie, desto höher ist die Affinität des Metalls zum Sauerstoff, desto stabiler das Metalloxid und desto höher die Oxidationsneigung. Jene Metalle die eine negative Gibbs Energie aufweisen werden unter Standardbedingungen stets oxidiert. In einem Zwei- oder Mehrkomponentensystem oxidiert zuerst jenes Metall mit Sauerstoff, welches die größte Affinität zu diesem aufweist, wodurch

es zu einer Anreicherung der edleren Elemente kommt. Dieser Vorgang wird auch als selektive Oxidation bezeichnet. [5]

Im Großteil der Literatur [6–12] wird bei Stählen von Hochtemperaturoxidation gesprochen, wenn die Oxidationstemperatur bei rund 1000 °C oder darüber liegt. Eine Ausnahme bildet unter anderem die Veröffentlichung von Birks et. al. [5] welche bereits bei ~500 °C von Hochtemperaturoxidation ausgeht. Es existiert jedoch keine einheitliche Definition ab welcher Temperatur von Hochtemperaturoxidation gesprochen wird.

Bei der Oxidation von unlegierten Stählen bei erhöhten Temperaturen ist es möglich zwischen interner und externer Oxidation zu unterscheiden. Beide Oxidationsphänomene können sich auch gleichzeitig ausbilden. Die externe Oxidation führt zur Bildung einer oberflächlichen Oxidschicht die für erhöhte Oxidationstemperaturen unter dem Begriff Zunder bekannt ist. In Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration, Oxidationstemperatur und -zeit ist die Ausbildung verschiedener Oxidschichten (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃) möglich, wodurch eine mehrlagige Zunderschicht entsteht [5]. Eine grundlegende Beschreibung dieser Oxidationsvorgänge ist mit dem Modell nach Wagner [13] realisierbar in welchem die Oxidationsrate von der Diffusion der Reaktionspartner durch die Oxidschicht abhängt. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion ist in **Abbildung 2-3** (A) schematisch dargestellt. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer erhöhten Diffusion und zu einer verstärkten Oxidation.

Im Gegensatz dazu beschreibt die interne Oxidation die Bildung von Oxidationsprodukten in der Matrix im Nahbereich der Oberfläche [5]. In Kapitel 2.2 erfolgt eine mathematische Beschreibung dieses Vorgangs. Einen Spezialfall der internen Oxidation stellt die intergranulare Oxidation dar, welche sich auf das Oxidationsgeschehen entlang der Korngrenzen bezieht [14]. Die Entstehung von intergranularen Defekten infolge des Auftretens einer flüssigen Phase, ist unter anderem für Kupfer bzw. Silizium legierte Stähle in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur möglich.

Als Folge der selektiven Oxidation des unedlen Eisens im System Fe-Cu erfolgt eine Anreicherung des Kupfers im Nahbereich der Stahloberfläche. Wird die Löslichkeitsgrenze des Kupfers im Eisen überschritten, kommt es zur Ausbildung einer flüssigen Kupferphase, sofern die Oxidationstemperatur höher ist als jene des Schmelzpunktes von Kupfer ist. Die flüssige Kupferphase dringt entlang der Austenitkorngrenzen in das Grundsubstrat ein, wodurch es zur Ausbildung tiefer intergranularer Defekte kommt. Für eine umfassende Erläuterung des selektiven Oxidationsverhaltens von Eisen im System Fe-Cu und dessen allgemeinen Auswirkungen sowie die Parameter und Legierungselemente, die den Vorgang beeinflussen, wird auf die angegebene Fachliteratur verwiesen [3,15,16]. Eine detaillierte Beschreibung des

Oxidationsverhaltens von Silizium in Stählen und deren Auswirkung auf die Verzunderung sowie intergranulare Oxidation erfolgt in Kapitel 2.4.

Je nach Stahlzusammensetzung und den zugrundeliegenden Prozessparametern wie Temperatur und Zeit unterscheiden sich die einsetzenden Oxidationsphänomene und deren Auswirkungen auf den Stahl bzw. die Korngrenze. [4,6,17–19]

2.2 Mathematisches Modell der internen Oxidation

Nach dem Grundmodell von Wagner [20] ist die Tiefe der internen Oxidation im Substrat und der Übergang von interner zu externer Oxidation theoretisch beschreibbar. **Abbildung 2-2** zeigt das dem internen Oxidationsmodell zugrundeliegende Konzentrationsprofil von Sauerstoff und dem Legierungselement B in einer Legierung A-B, wobei B im Vergleich zu A unedler ist und im Randbereich zum sehr stabilen BO_v oxidiert. Der Sauerstoff in der Atmosphäre löst sich an der Oberfläche des Grundmaterials (oder an der Zunderoberfläche bzw. am Interface Metall/Oxidschicht) und diffundiert anschließend nach innen. Die für die Bildung des Oxids notwendigen Sauerstoffatome werden mit ν beschrieben. $N_O^{(s)}$ bezieht sich auf die Konzentration des gelösten Sauerstoffs an der Oberfläche während $N_B^{(o)}$ den Gehalt des Legierungselements B in der unbeeinflussten Matrix beschreibt. Für diesen Ansatz sind folgende Annahmen und Voraussetzungen zu berücksichtigen: [20,21]

- Das gebildete Oxid ist so stabil, dass dessen Löslichkeitsprodukt vernachlässigt werden kann.
- Die Konzentrationen von N_B und N_O an der internen Oxidationsfront sind 0
- Das Grundmaterial A weist eine ausreichende Löslichkeit und Diffusivität für Sauerstoff auf.
- Die Konzentration von B in der Legierung ist geringer als die kritische Konzentration zur Formung einer externen Schicht (2.3).

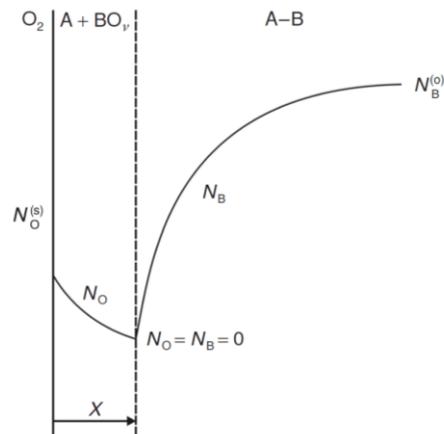


Abbildung 2-2: Konzentrationsprofil des Sauerstoffs und Legierungselements B [5,20]

Gleichung 2-3 beschreibt die durch Sauerstoffdiffusion kontrollierte Tiefe X , der internen Oxidationsfront, wobei t die Zeit, D_O den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und γ eine Proportionalitätskonstante repräsentiert. [20]

$$X = 2\gamma\sqrt{D_O t} \quad (2-3)^{[20]}$$

Die Beschreibung der Diffusion des Sauerstoffs und des Legierungselements B erfolgt über das zweite Fick'sche Gesetz. Die Gleichungen 2-4 und 2-5 zeigen die Ausgangsform und die Lösung der Differentialgleichung unter der Berücksichtigung von Anfangs- und Randbedingungen. D_O und D_B beschreiben die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und dem Legierungselement B und $\theta = D_O/D_B$. [20]

$$\frac{\partial N_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 N_O}{\partial X^2} \rightarrow N_O = N_O^{(s)} * \left[1 - \frac{\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_O t}}\right)}{\text{erf}(\gamma)} \right] \quad (2-4)^{[20]}$$

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 N_B}{\partial X^2} \rightarrow N_B = N_B^{(o)} - \frac{N_B^{(o)} * \left[1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_O t}}\right) \right]}{\text{erfc}(\theta^{1/2}/2\gamma)} \quad (2-5)^{[20]}$$

Die Diffusionsflüsse von N_O und N_B stimmen im Abstand X von der Oberfläche bzw. in dessen unmittelbarer Nähe miteinander überein, wodurch Gleichung 4-6 angeschrieben werden kann. Die Ableitungen der Lösungen von Gleichungen 2-4 und 2-5 erfolgen nach x an der Position X . Durch Einsetzen in Gleichung 2-6 und Umformen ergibt sich die Endgleichung 4-7. [20]

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (-D_O \frac{\partial N_O}{\partial X})_{x=X-\varepsilon} = v(D_B \frac{\partial N_B}{\partial X})_{x=X-\varepsilon} \quad (2-6)^{[20]}$$

$$\frac{N_O^{(S)}}{N_B^{(O)}} = \frac{\nu}{\theta^{1/2}} \frac{\operatorname{erf}(\gamma)}{\operatorname{erfc}(\theta^{1/2}\gamma)} \frac{\operatorname{erf}(\gamma^2)}{\exp(\theta\gamma^2)} \quad (2-7)^{[20]}$$

Unter spezifischen Bedingungen ist es möglich Gleichung 2-7 zu vereinfachen, wodurch analytische Lösungen möglich sind: [20]

- Fall 1: Vernachlässigung der Gegendiffusion des gelösten Elements
Diffusion von B ist deutlich geringer in Relation zu Sauerstoff und die Löslichkeit des Sauerstoffes ist gering im Vergleich zu B.

$$\frac{D_B}{D_O} \ll \frac{N_O^{(S)}}{N_B^{(O)}} \ll 1; \gamma \ll 1 \text{ und } \gamma\theta^{1/2} \gg 1 \quad (2-8)^{[20]}$$

- Fall 2: Berücksichtigung der Gegendiffusion des gelösten Elements

$$\gamma \ll 1 \text{ und } \gamma\theta^{1/2} \ll 1 \quad (2-9)^{[20]}$$

Die Gleichungen 2-10 bis 2-12 zeigen die daraus resultierenden Vereinfachungen für Fall 1. Diese sind in Gleichung 2-7 einzusetzen, um die vereinfachte Gleichung 2-13 zu erhalten. Wird diese in Gleichung 2-3 eingesetzt und umgeformt, erhält man mit Gleichung 2-14 einen Ausdruck, der die interne Oxidationstiefe beschreibt. Analog dazu sind für Fall 2 ebenfalls Vereinfachungen zulässig, auf die hier nicht näher eingegangen wird. [20]

$$\operatorname{erf}(\gamma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\gamma \quad (2-10)^{[20]}$$

$$\exp(\gamma^2) = 1 + \gamma^2 \sim 1 \quad (2-11)^{[20]}$$

$$\operatorname{erfc}(\gamma\theta^{1/2}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp(-\gamma^2\theta)}{2\gamma\theta^{1/2}} \quad (2-12)^{[20]}$$

$$\frac{N_O^{(S)}}{N_B^{(O)}} = 2\nu\gamma^2 \rightarrow \gamma = \left(\frac{N_O^{(S)}}{2\nu N_B^{(O)}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-13)^{[20]}$$

$$X = \left[\frac{2N_O^{(S)} D_O t}{\nu N_B^{(O)}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-14)^{[20]}$$

Die Größe der entstehenden Oxidpartikel ist abhängig von der Zusammensetzung und Temperatur und sie nimmt infolge von Vergrößerungsvorgänge mit zunehmender Oxidationstemperatur und -zeit zu [22,23]. Des Weiteren werden große Oxidpartikel durch einen geringeren Sauerstoffpartialdruck, höhere Konzentrationen an $N_B^{(O)}$ und weniger stabile Oxide begünstigt [5].

Eine Modifizierung des Ansatzes von Wagner [20] erfolgte durch Böhm et. al. [24]. Dieser setzte an der Oxidationsfront (Vgl. **Abbildung 2-2**) im Gegensatz zu Wagner, eine kritische Konzentration von Sauerstoff und dem Legierungselement B voraus, um ein internes Oxid zu bilden. [24]

2.2.1 Verhalten der Korngrenze

Das eben beschriebene Modell befasst sich mit den Diffusionsvorgängen innerhalb des Korns, jedoch sind Diffusionsprozesse entlang der Korngrenzen sowohl für den Sauerstoff als auch für Legierungselemente der Matrix deutlich schneller [6,25–28]. Als Folge dieser erleichterten Transportvorgänge kommt es im Bereich der Korngrenzen zumeist zu einer Abweichung vom idealisierten Ansatz nach Wagner und zu einer verstärkten Oxidation [25,28]. **Abbildung 2-3** (A) zeigt schematisch die Abhängigkeit der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten polykristalliner metallischer Werkstoffe von der Temperatur. D beschreibt in diesem Diagramm den Diffusionskoeffizienten im Gitter bzw. im Korn, D_d jenen entlang von Versetzungen, D_{gb} jenen entlang von Korngrenzen und D_s die Oberflächendiffusion. Eine Verringerung der Temperatur führt zu einer Verminderung sämtlicher Diffusionskoeffizienten, wobei diese für die Gitterdiffusion am ausgeprägtesten ist [29]. δ bezeichnet die Breite der Korngrenze, welche im Allgemeinen mit 0,5 nm festgelegt ist [30]. Die mathematische Beschreibung der Diffusion entlang von Korngrenzen erfolgt hauptsächlich über das Modell nach Fischer [30] auf das in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird. In **Abbildung 2-3** (B) ist schematisch die Diffusionslänge bzw. -tiefe entlang einer Korngrenze, einer Versetzung und dem Korn infolge einer Diffusionsquelle (z.B. O_2) dargestellt. Neben der deutlich verstärkten Diffusion an Versetzungen bzw. der Korngrenzen zeigen auch deren Nahbereiche eine erhöhte Diffusionslänge [29].

Unedle Legierungselemente wie zum Beispiel Silizium, Aluminium, Mangan, Titan und Chrom bilden Oxide im Nahbereich der Stahloberfläche bzw. bevorzugt an den Korngrenzen. [11,17,18,23,31,32]

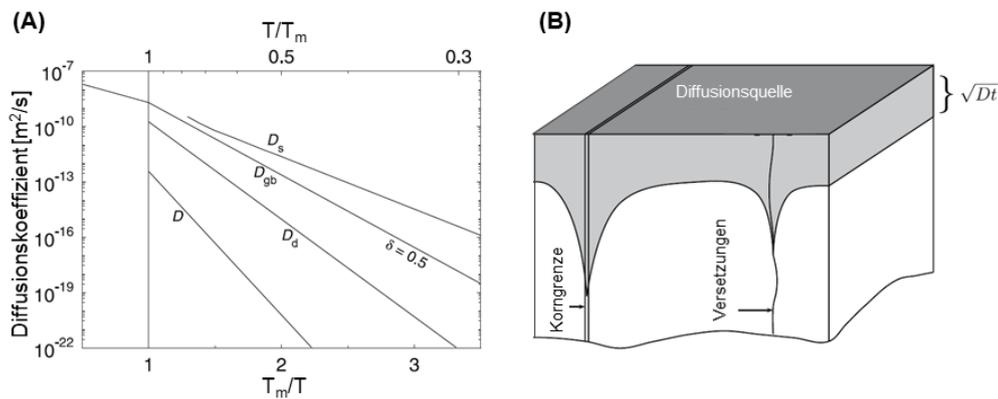


Abbildung 2-3: (A) Schematische Darstellung der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Metallen in Abhängigkeit der Temperatur; (B) Diffusionslänge bzw. -tiefe eines polykristallinen Werkstoffs infolge einer Diffusionsquelle [29]

2.3 Übergang von interner zu externer Oxidation

Ein weiterer wichtiger Grenzfall, welchen Wagner [20] beschreibt, ist der Übergang von interner zu externer Oxidation unter Berücksichtigung des Volumenanteils des gebildeten Oxids $g=f(V_{\text{Ox}}/V_m)$. Wobei V_{Ox} das Volumen des Oxids und V_m das molare Volumen der Legierung beschreibt. Erreicht dieser Volumenanteil den kritischen Wert g^* erfolgt ein Übergang von interner zu externer Oxidation [20]. Rapp [33] ermittelte in praktischen Versuchen mit Silber-Indium-Legierungen für g^* einen Wert von 0,3 [33]. Für Eisen-Mangan-Legierungen ergaben Untersuchungen einen Wert von 0,2 [34]. Gleichung 2-15 beschreibt die minimal notwendige Konzentration des Legierungselements B für externe Oxidation. Eine Erhöhung der Diffusivität von B bzw. eine Erhöhung dessen Konzentration fördert die externe Oxidation während eine Verringerung gegenteiliges bewirkt. Eine Steigerung des Sauerstoffangebots an der Oberfläche bzw. der Sauerstoffdiffusion bevorzugt die innere Oxidation [20].

$$N_B^{(o)} > \left[\frac{\pi g^*}{2v} N_O^{(s)} \frac{D_O V_m}{D_B V_{\text{Ox}}} \right] \quad (2-15)^{[20]}$$

2.4 Oxidationsverhalten von Silizium

Im Gegensatz zu Kupfer führt der unedle Charakter von Silizium zu einer bevorzugten Oxidation zu SiO_2 . **Abbildung 2-4** zeigt das Phasendiagramm FeO-SiO_2 . Reiner Fayalit hat im thermodynamischen Gleichgewicht einen Schmelzpunkt von $1205\text{ }^\circ\text{C}$ und bildet mit Wüstit ein niedrig schmelzendes Eutektikum bei $1177\text{ }^\circ\text{C}$ [35]. Viele Publikationen stellten eine Verringerung der Oxidation bei Legierungen mit steigenden Si-Gehalt und für Oxidationstemperaturen geringer als jene des Fayalit Eutektikums fest [7,10,36–40]. Die Gehalte für die Ausbildung einer schützenden SiO_2 Passivschicht sollten je nach Legierung bei zumindest 2 – 3 % liegen [39–41]. Geringere Gehalte führen zur Ausbildung einer Fayalit-Wüstit Schicht [7,12,38,39,42–44].

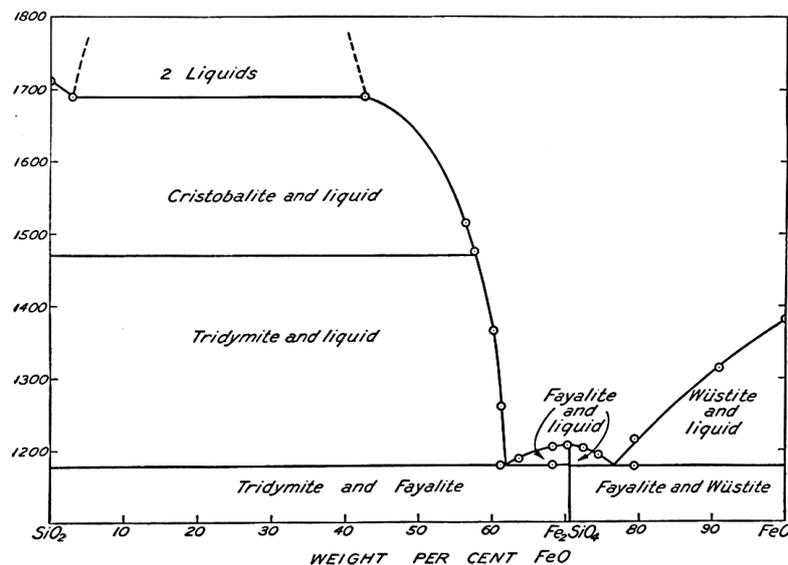


Abbildung 2-4: Phasendiagramm FeO-SiO_2 [35]

Abbildung 2-5 (A) zeigt eine SEM-Aufnahme (Scanning Electron Microscopy) der Oberfläche eines Low Carbon Stahls mit 3,25 % Silizium und die Auger-Spektren der zwei gekennzeichneten Bereiche zur Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung der gebildeten Schichten an der Probenoberfläche, wobei deren Analyse über die Energie der vom Material ausgesendeten Sekundärelektronen erfolgt. Die Oxidation der Probe erfolgte bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ für zwei Minuten. Als Oxidationsmedium wurde Luft mit einer Luftfeuchte von 15 % verwendet. Spektrum 1, welches einen ausgeprägten Peak für Si zeigt, beschreibt jenen Bereich, in dem sich eine dünne schützende Schicht aus SiO_2 ausbildete. Defekte in der Passivschicht begünstigen die Bildung von Eisenoxide wodurch sich einzelne, nicht zusammenhängende Oxidinseln bildeten. Dieser Bereich ist durch Spektrum 2

gekennzeichnet und zeigt im Gegensatz zu Spektrum 1 starke Fe-Peaks und keinen Si-Peak. In **Abbildung 2-5** (B) ist der Querschliff einer Legierung mit 1,55 % Silizium dargestellt und beschreibt den Aufbau der gebildeten Zunderschicht bestehend aus einer dünnen äußeren Schicht Fe_3O_4 , gefolgt von einer Schicht FeO . Die innerste Schicht im Bereich der Grenzschicht Zunder/Stahl besteht aus FeO und Fe_2SiO_4 . **Abbildung 2-5** (C) zeigt die Detailaufnahme einer Oxidinsel für jene Legierung mit 3,25 % Silizium. Die Oxidinsel selbst besteht aus FeO bzw. $\text{FeO-Fe}_2\text{SiO}_4$. Beide Proben wurden für 15 Minuten bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ oxidiert. Die Verzunderung ist für den Stahl mit dem geringeren Siliziumgehalt infolge der fehlenden Passivschicht deutlich ausgeprägter. [39]

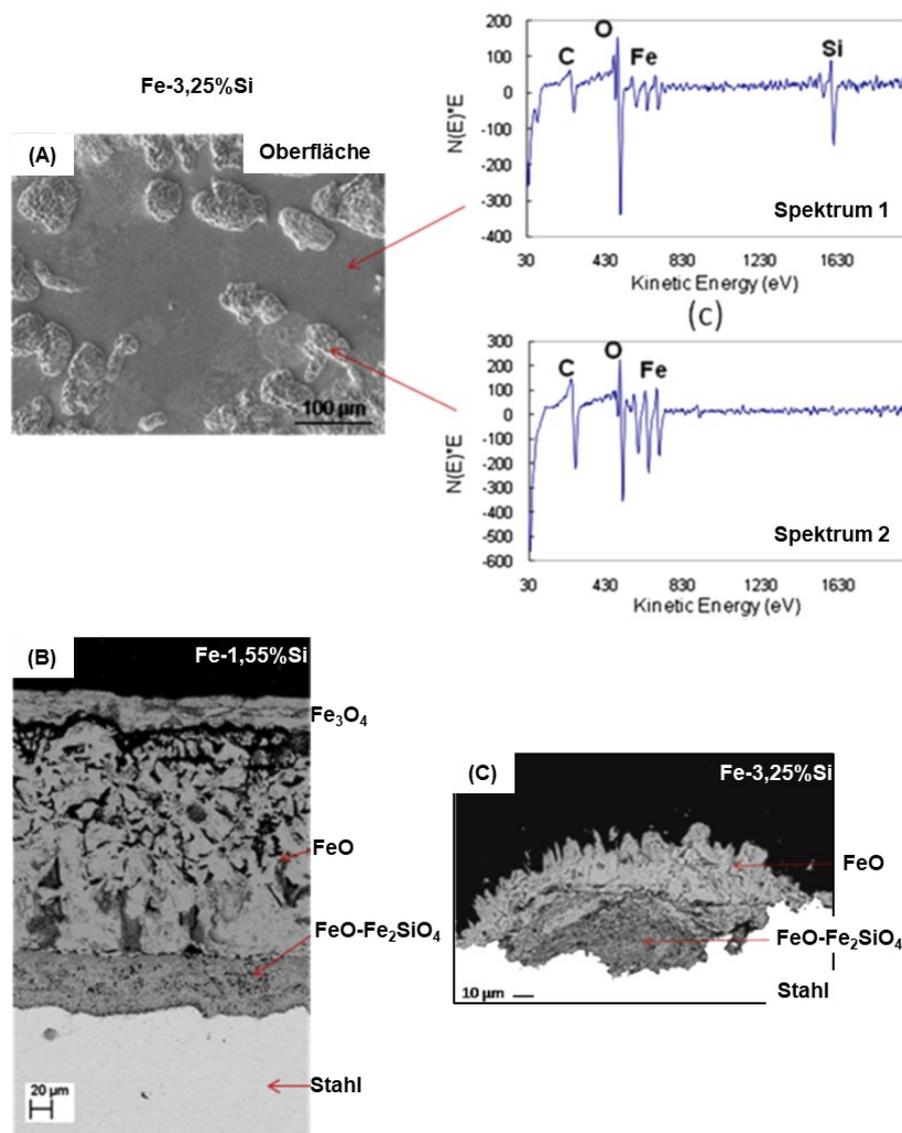
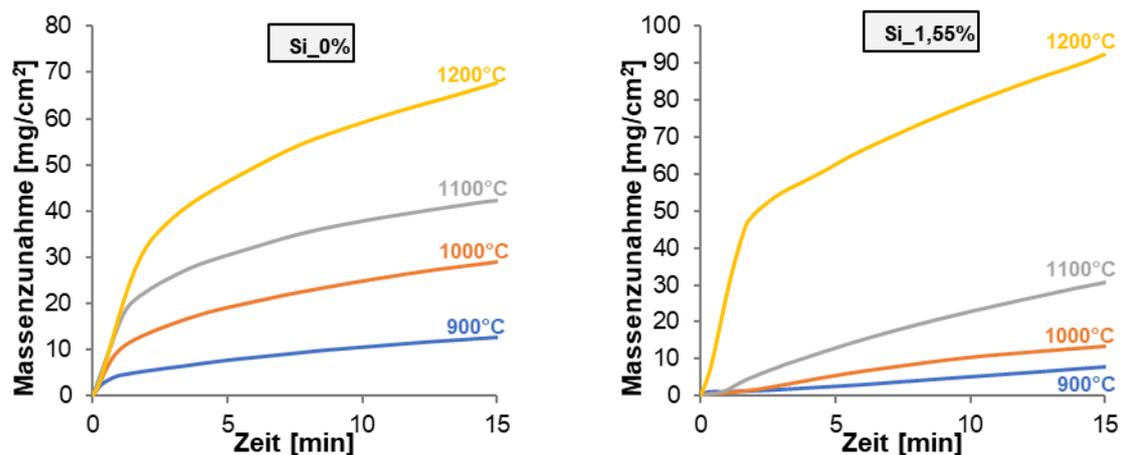


Abbildung 2-5: (A) SEM Aufnahme der Oberfläche und Auger-Spektren der gekennzeichneten Bereiche für Fe-3,25 % Si; (B) Querschliff einer Legierung Fe-1,55 % Si; (C) Querschliff einer Legierung Fe-3,55 % Si im Bereich einer Oxidinsel [39]

Sowohl die Passiv- als auch Fayalitschicht wirken als Diffusionsbarriere für Eisen und Sauerstoff und verringern die Verzunderung des Stahls (Vgl. **Abbildung 2-6**). Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängig ist und sich für verschiedene Oxidationstemperaturen unterschiedliche Mindestkonzentrationen an Silizium ergeben um einen entsprechenden Oxidationsschutz zu gewährleisten [36,41]. Im Bereich der Metall-Oxid Grenzschicht verarmt Silizium in der Matrix, aufgrund dessen bevorzugter Oxidation [36,42].

Das Auftreten der flüssigen eutektischen Fayalitphase führt zu einer Umkehr des Oxidationsverhaltens. Als Folge der flüssigen Phase findet eine beschleunigte Diffusion, sowohl von Eisen als auch von Sauerstoff statt. Dies führt zu einer erhöhten Verzunderungsrate und zu einer Zunahme der Zunderdicke [7,39,45,46]. **Abbildung 2-6** zeigt den Einfluss des Siliziumgehalts und der Oxidationstemperatur auf die Massenzunahme eines Low Carbon Stahls mit 0,2 % Mangan. Die isothermen Oxidationsversuche erfolgten an Luft bei einer Luftfeuchte von 15 % H₂O. Die Dauer der Versuche betrug 15 Minuten. Sowohl Aufheiz- als auch Abkühlvorgang wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Eine Zunahme von Silizium in der Legierung bewirkt für Oxidationstemperaturen unter 1177 °C eine Verringerung der Verzunderung und für Temperaturen darüber eine deutliche Zunahme infolge der gesteigerten Diffusion. Besonders ausgeprägt ist die Verringerung der Massenzunahme für den Stahl mit dem höchsten Gehalt an Silizium von 3,25 % infolge der schützenden SiO₂ Passivschicht [39].



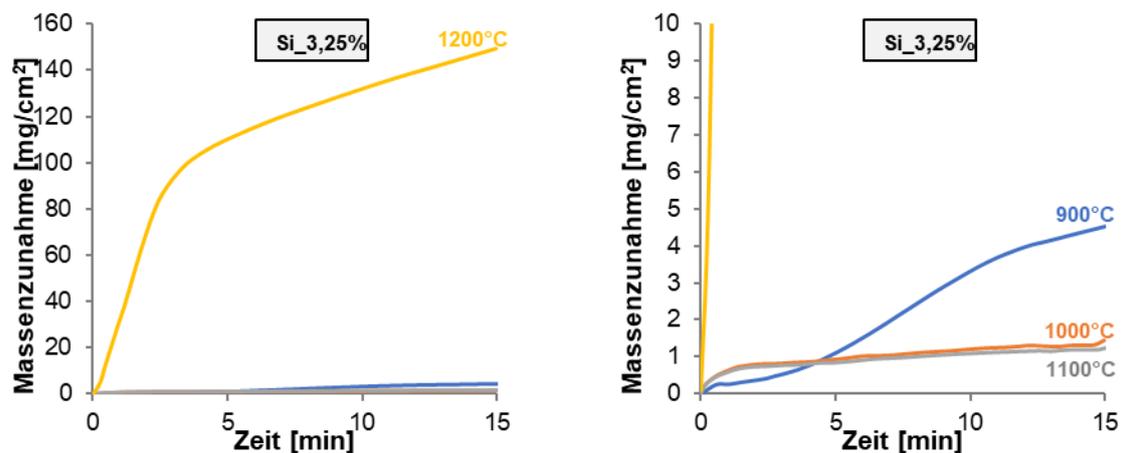


Abbildung 2-6: Verzunderungsverhalten eines Low Carbon Sahls mit unterschiedliche Gehalten an Silizium in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur und -zeit [39]

Oxidationsvorgänge bei höheren Temperaturen als jener des niedrigschmelzenden Eutektikums führen des Weiteren zu einem Eindringen der flüssigen Phase entlang der Korngrenzen sowohl im Zunder als auch dem Grundmaterial, was eine starke Anhaftung des Zunders an der Matrix bewirkt [7,46–48]. In Bezug auf das Walzen führt dieser „Klebezunder“ zu einer Erschwerung des Entzunders und zu möglichen Zundereinwalzungen, welche zu dem Oberflächenfehler „Red Scale“ führen [47,48]. Durch das Vorhandensein von Nickel wird das Eindringen bzw. die Anhaftung weiter verstärkt da Nickel im Vergleich zu Silizium und Eisen edel ist, was zu dessen Anreicherung an der Matrixoberfläche führt, wodurch es zu einer ungleichmäßigeren Ausbildung des Interfaces zwischen Zunder und Grundmaterial kommt. Eine Oxidation bzw. ein Eindringen der flüssigen Phase tritt dadurch bevorzugt an den Korngrenzen auf [49,50]. Für einen Low Carbon Stahl mit 1,5 % Silizium und Mangan sind Nickel Gehalte von 0,02 % ausreichend um ein ungleichmäßiges Interface zwischen Stahl und Zunder auszubilden [49]. **Abbildung 2-7** zeigt den Einfluss von Nickel und Silizium auf die Ausbildung des Interfaces zwischen Stahl und Zunder für einen Low Carbon Stahl mit 0,06 % Kohlenstoff und rund 1,6 % Mangan. Für die Legierungen B und C führt eine Erhöhung der Oxidationstemperatur zu einer ungleichmäßigeren Ausbildung der Zunder/Stahl Grenzschicht. Die Verzunderungsversuche erfolgten in einem Muffelofen bei einer Verbrennungsgasatmosphäre bestehend aus rund 8,8 % CO₂, 1,7 % O₂, 18 % H₂O und 71,5 % N₂ für eine Gesamtdauer inklusive Aufheizzeit von 145 Minuten. Danach erfolgte eine hydraulische Hochdruck-Entzunderung und die Proben wurden abschließend in einer Argon Atmosphäre rasch abgekühlt. Ob die dünne vorhandene Zunderschicht auf den Proben auf eine unzureichende Entzunderung zurückzuführen ist oder auf eine neuerliche Verzunderung während des Abkühlens, konnte nicht eindeutig bestimmt werden [50].

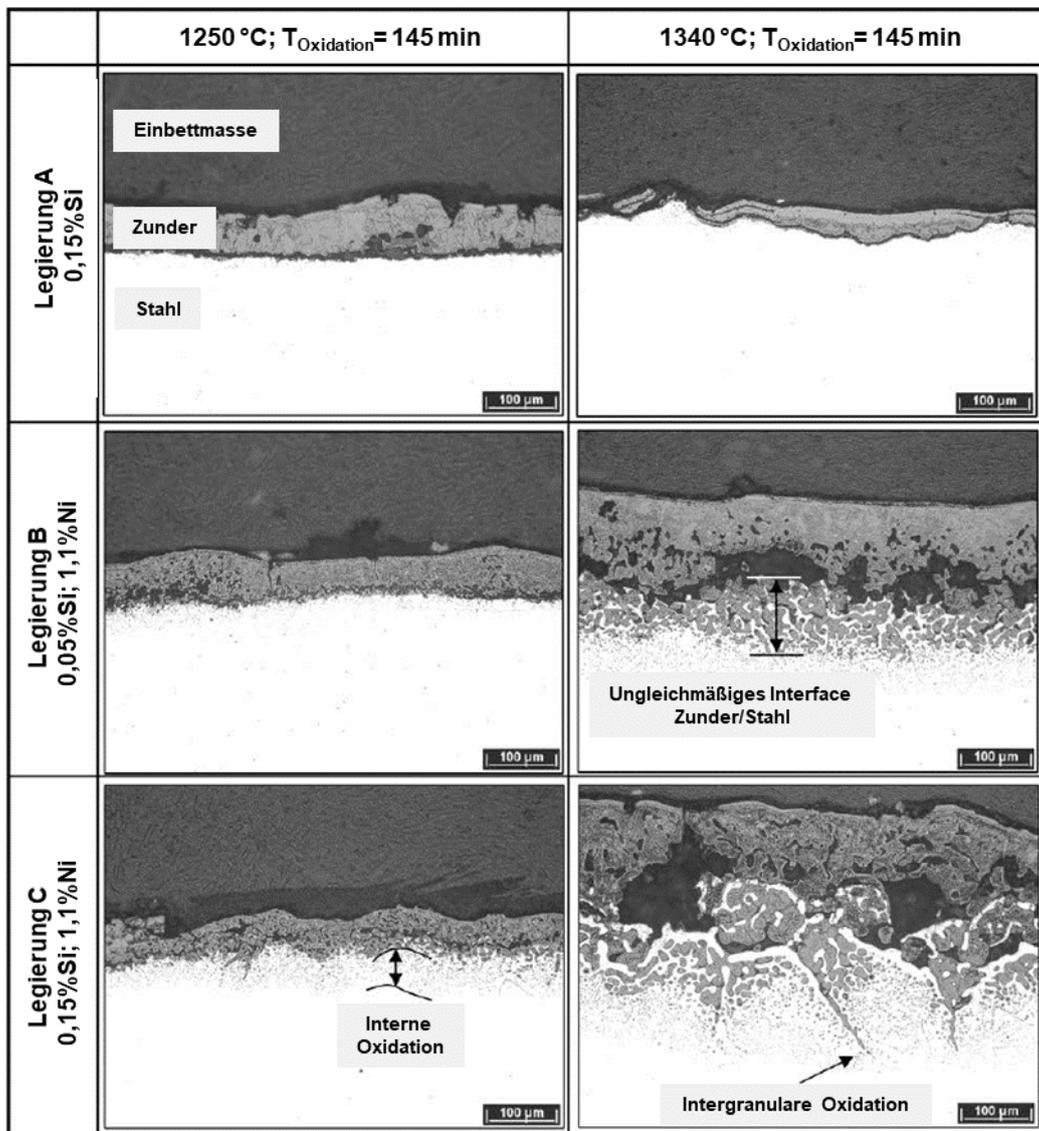


Abbildung 2-7: Einfluss von Silizium und Nickel auf die Ausbildung des Interfaces Zunder/Stahl [50]

Abbildung 2-8 (A) zeigt den Zunderaufbau einer Legierung mit 1,0 % Silizium für eine Oxidationszeit von 180 Sekunden bei 1203 °C. Im Außenbereich bildete sich eine dünne Schicht Fe_2O_3 und Fe_3O_4 gefolgt von einer Schicht aus FeO . Der innere Bereich besteht aus FeO und Fe_2SiO_4 . Als Folge des Überschreitens der Schmelztemperatur des Fayaliteutektikums kam es zur Ausbildung einer flüssigen Phase, welche sowohl die Matrix infiltrierte, als auch entlang der FeO Körner eindrang. In **Abbildung 2-8** (B) ist das in (A) gekennzeichnete Detail eines intergranularen Defekts dargestellt. [12]

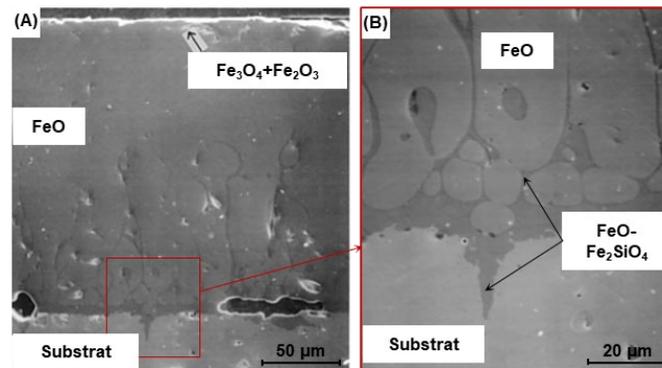


Abbildung 2-8: (A) Zunderausbildung einer Fe-1,88 % Si Legierung oxidiert für 3 min an Luft bei 1203 °C; (B) Detailaufnahme der Grenzschicht Zunder/Stahl [12]

Liu et. al. [45] untersuchten neben dem Verzunderungsverhalten von ULC Stählen mit unterschiedlichen Siliziumgehalten auch den Schmelzpunkt der auftretenden Fayalitphase einer Legierung mit 2,2 % Si. Eine Analyse des siliziumreichen Zunders mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) Methode ergab einen Schmelzpunkt von 1150 °C [45]. In-situ Untersuchungen des Schmelzpunktes der flüssigen Fayalitphase mittels LSCM zeigten für einen Low Carbon Stahl mit rund 0,07 % C, 1,3 % Si, 1,25 % Mn, 0,035 % Al und 0,020 bzw. 0,115 % P eine deutliche Schmelzpunkterniedrigung in Abhängigkeit des Phosphorgehaltes. Der Schmelzpunkt des flüssigen Eutektikums beträgt für den Stahl mit 0,02 % Phosphor 1170,6 °C. An der Substratgrenzfläche gebildetes $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ im hochphosphorhaltigen Stahl führte zu einer Reduzierung des Schmelzpunktes des Eutektikums auf 954,2 °C. Der theoretische Schmelzpunkt des niedrig schmelzenden Eutektikums im ternären System $\text{FeO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ liegt bei rund 890 °C [51].

Die Massezunahme eines Silizium legierten Stahls steigt zu Beginn der Verzunderung linear an und geht schließlich zu einem parabolischen Zunderwachstum über [7,39,45]. Kusabiraki et. al. [10] beschreibt hingegen ein rein parabolisches Verhalten der Verzunderung [10]. Der gebildete Zunder besitzt grundsätzlich einen dreigeteilten Aufbau für einen Silizium legierten Stahl, bestehend aus einer äußeren Schicht Wüstit und/oder Wüstit und Magnetit, einer inneren Wüstit-Fayalit Schicht und einer dünnen Lage interner Oxide im Nahbereich der Oberfläche des Substrates [42–44]. Andere Veröffentlichungen geben zusätzliche dünne Schichten Fe_3O_4 bzw. Fe_2O_3 auf der Oberfläche der FeO Schicht an [7,12,38,52,53]. Nach Yang et. al. [38] sind zumindest 0,51 % Silizium für einen klassischen dreiteiligen Aufbau im Stahl erforderlich [38]. Die im Zunder gebildete Menge an Fayalit nimmt mit steigenden Siliziumgehalt zu [7,53]. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Ergebnisse der Veröffentlichungen in diesem Absatz unterschiedliche Legierungen mit verschiedenen

Prozessparametern untersuchten wodurch die Ergebnisse keine universelle Gültigkeit besitzen.

Kizu et. al. [54] untersuchte das Oxidationsverhalten eines Titan stabilisierten IF-Stahls für Temperaturen von 1423 bis 1563 K, Oxidationszeiten von 1800 – 5400 s und Sauerstoffkonzentrationen im Bereich von 1 bis 10 % O₂. **Tabelle 2-I** zeigt die chemische Zusammensetzung der getesteten Legierung wobei anzumerken ist, dass in der Veröffentlichung keine Angabe über die exakten Gehalte an Kohlenstoff, Stickstoff und Titan erfolgte.

Tabelle 2-I: Zusammensetzung des untersuchten IF-Stahls [54]

Stahl	C, N, Ti [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Al [%]	Ni [%]	Cr [%]	Fe [%]
IF-Stahl	k. A.	0,01	0,2	0,015	<0,01	0,03	0,02	0,04	bal.

Ein theoretischer Ansatz in Kombination mit den praktischen Ergebnissen führte zu empirischen Gleichungen die den Materialverlust infolge der Verzunderung, die Tiefe der intergranularen und internen Oxidation für den untersuchten Stahl und den festgelegten Bedingungen beschreiben. **Abbildung 2-9** (A) zeigt den Vorgang der Bildung von intergranularer Oxidation schematisch. Die gebildete flüssige Phase dringt an den Korngrenzen in das Substrat ein und verursacht zum einen wachsende Mikrorisse und zum anderen beschleunigt es den Sauerstofftransport zur Reaktionsfront. Gleichzeitig erfolgt eine Verzunderung der Oberfläche des Substrates, wodurch die Tiefe der intergranularen Oxidation wieder leicht abnimmt. Dabei bezeichnet „IGOT“ die durchschnittliche Tiefe der intergranularen Oxidation und „X“ die Tiefe der internen Oxidation welche sich entgegen des Ansatzes von Wagner [20] nicht auf die Substratoberfläche bezieht sondern auf Kerbtiefe der intergranularen Oxidation. In **Abbildung 2-9** (B) ist beispielhaft eine SEM-Aufnahme eines untersuchten intergranularen Defekts dargestellt. Die Buchstaben kennzeichnen die Position der Spektrumsanalysen. Für die helle Phase von Spektrumsposition „a“ wurden hauptsächlich Fe und O Peaks festgestellt während bei Position „b“ neben den Fe und O Peak zusätzlich ein Silizium Peak auftritt. Selbst geringe Gehalte an Silizium in Stählen können unter den geeigneten Bedingungen zu einer flüssigen eutektischen Phase führen, die die Grundmatrix infiltriert. Die nichtmetallischen Einschlüsse um den intergranularen Defekt bestehen hauptsächlich aus Manganoxiden. [54]

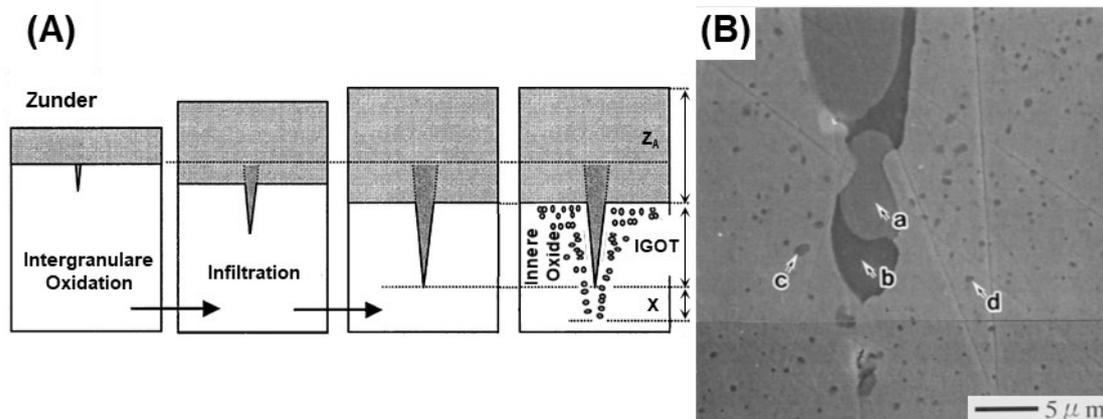


Abbildung 2-9: (A) Schematischer Vorgang bei der Bildung intergranularer Oxidation; (B) SEM Aufnahme eines intergranularen Defekts [54]

Die Herleitung des Materialverlustes infolge Oxidation erfolgte nach dem Ansatz von Sugiyama [55] in Kombination mit den praktischen Ergebnissen hinsichtlich der Oxidationsverluste der einzelnen Versuche. Gleichung 2-16 repräsentiert die empirische Endgleichung für den Oxidationsverlust des Substrates in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Sauerstoffpartialdruck. [54]

Z_A Oxidationsverlust des Substrates [μm]

$IGOT_{\max}$, $IGOT$ Intergranulare Oxidationstiefe [μm]

X Interne Oxidationstiefe [μm]

T Temperatur [Kelvin]

p_{O_2} Sauerstoffgehalt [l]

t , t_A bzw. t_B Dauer der Oxidation von bis [s]

$$Z_A = 3,48 * 10^5 * \exp(-1,63 * 10^4 * T^{-1}) * p_{O_2}^{1/6} * (t^{1/2} - t_A^{1/2}) \quad (2-16)^{[54]}$$

Über die Daten der Versuche und in Kombination mit der Formel des theoretischen Substratverlusts ist ein allgemeiner Zusammenhang für $IGOT_{\max}$ bestimmbar, der in Gleichung 2-17 angegeben ist. [54]

$$IGOT_{\max} = 150 - 3,48 * 10^5 * \exp(-1,63 * 10^4 * T^{-1}) * p_{O_2}^{1/6} * (t^{1/2} - (t - 500)^{1/2}) \quad (2-17)^{[54]}$$

Nach dem Ansatz, dass es sich bei der Tiefe der intergranularen Oxidation um einen von der Zeit abhängigen Wert handelt, erfolgte die Bestimmung der mittleren intergranularen Oxidationstiefe ausgehend davon, dass in der Zeit von t_B zu t , $IGOT_{\max}$ vollständig

verschwindet, wodurch für diesen Zeitraum $IGOT_{max}$ mit dem Oxidationsverlust des Substrates Z_A gleichsetzbar ist (Gleichung 2-16). Grundlage für diese Theorie ist die Annahme, dass sich die intergranularen Defekte bilden und bis zu deren maximalen Tiefe wachsen, um anschließend infolge der Verzunderung wieder kleiner zu werden, bis sie vollständig verschwinden und sich erneut ausbilden, wodurch sich für die Dauer der Oxidationsversuche ein stetiger Kreislauf einstellt. Die Funktion der Verzunderung, Gleichung 2-16, beschreibt bei fixer Temperatur und Sauerstoffkonzentration eine Wurzelfunktion in Abhängigkeit der Zeit. Der Mittelwert einer stetigen Funktion ist über Gleichung 2-18 allgemein beschreibbar woraus sich durch Einsetzen und Vereinfachen Gleichung 2-19 ergibt. In **Abbildung 2-10** ist ein Vergleich der berechneten und gemessenen Werte für $IGOT_{max}$ und $IGOT$ dargestellt. [54]

$$IGOT = 1/(t - t_B) * \int_{t_B}^t Z_A \partial_A \quad (2-18)^{[54]}$$

$$IGOT = IGOT_{max} * (1/3 t^{1/2} + 2/3 t_B^{1/2}) / 2 t_B^{1/2} \quad (2-19)^{[54]}$$

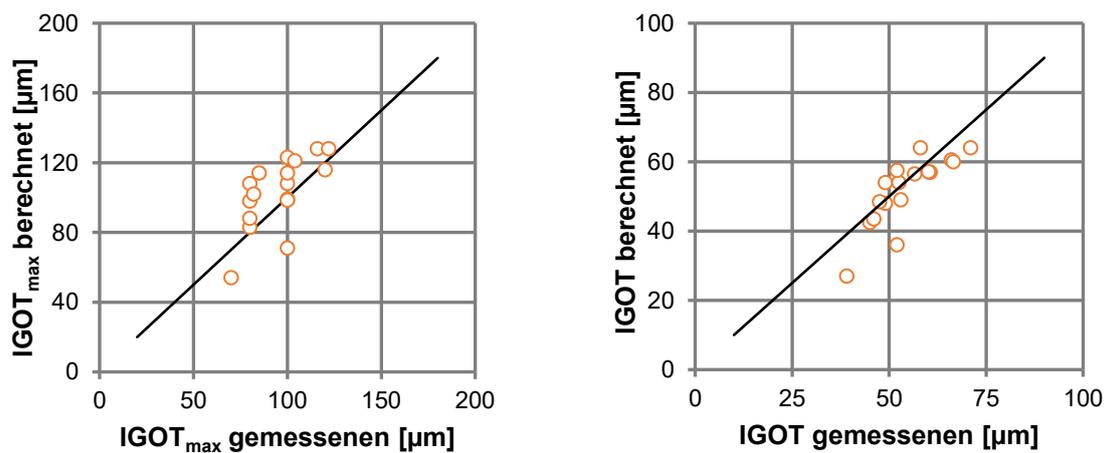


Abbildung 2-10: Vergleich der berechneten und gemessenen und Werte von $IGOT_{max}$ und $IGOT$ [54]

Die theoretische Herleitung der inneren Oxidation erfolgte unter den Voraussetzungen, welche zur Gleichung 2-14 führten. Durch die Kombination aus praktischen Ergebnissen und Annahmen erfolgte die Bestimmung einer Gleichung zur Ermittlung der Konzentration des gelösten Sauerstoff $N_O^{(s)}$ an der Substratoberfläche, welche für eine 3 prozentige Sauerstoffkonzentration angegeben ist (Gleichung 2-20). Über eine Kombination der Gleichungen 2-14 und 2-20 ist es möglich X für diese Versuchsserie zu berechnen. [54]

$$N_O^{(s)} = \frac{v N_B^{(o)}}{2} * \exp(29,9) * \exp(-67500 * T^{-1}) \quad (2-20)^{[54]}$$

Abbildung 2-11 zeigt links die Verläufe der internen und intergranularen Oxidation und deren addierte Summenkurve in Abhängigkeit der Temperatur für eine Sauerstoffkonzentration von 3 % und einer Oxidationsdauer von 5400 s. Das rechte Diagramm zeigt den Vergleich der berechneten und gemessenen Werte der internen Oxidation. Die Tiefe der intergranularen Oxidation ist bei einer Temperatur von 1423 K gering und erreicht im Bereich von 1473 K ein Maximum in der Tiefe. Bei weiterer Temperaturzunahme nimmt diese wieder leicht ab. Im Gegensatz dazu führt eine Erhöhung der Oxidationstemperatur zu einer größeren Tiefe der inneren Oxidation. [54]

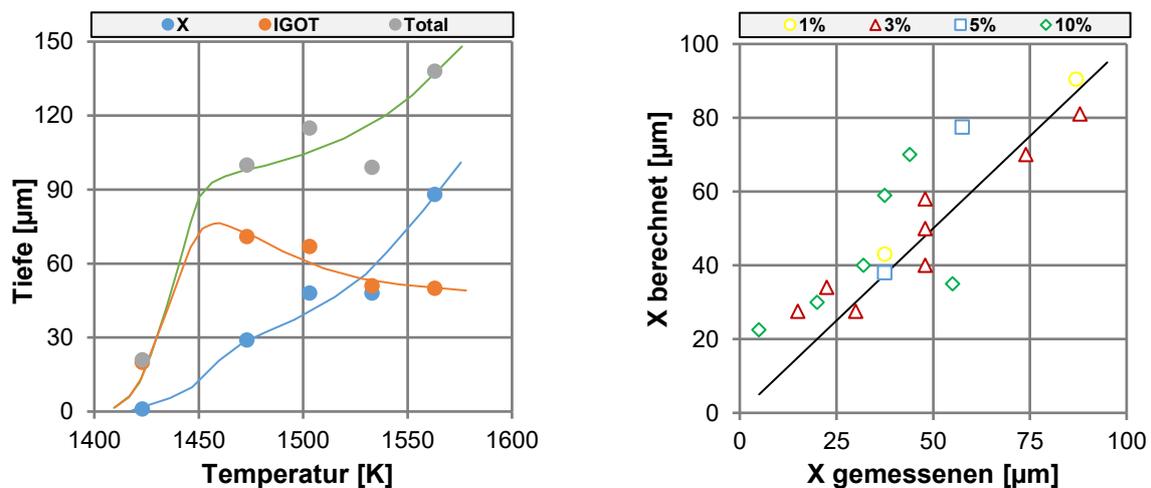


Abbildung 2-11: Vergleich der berechneten und gemessenen und Werte von X [54]

In **Abbildung 2-12** sind die Tiefe der intergranularen und internen Oxidation für zwei unterschiedliche Temperaturen und Sauerstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Eine Verringerung des Partialdrucks von Sauerstoff führte unabhängig von der Temperatur zu einer Erhöhung der intergranularen Oxidation. Eine Steigerung der Oxidationszeit führt zu einem geringen Anstieg in der Tiefe. Der Bereich der internen Oxidation zeigt einen großen Einfluss der Oxidationszeit und Temperatur. Der Einfluss der Oxidationsatmosphäre fällt geringer aus. [54]

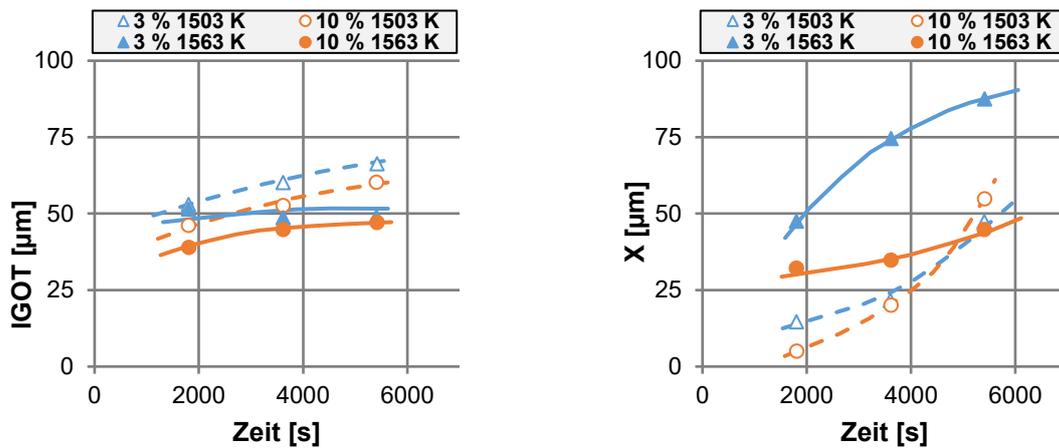


Abbildung 2-12: Abhängigkeit der internen und intergranularen Oxidation von Zeit, Temperatur und Sauerstoffkonzentration [54]

Abschließend soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass es sich bei dem Modell von Kizu et. al. [54] um ein empirisches und kein physikalisches Modell von allgemeiner Gültigkeit handelt. Durch die Einbindung der Versuchsergebnisse besitzen die Gleichungen nur für die untersuchte Legierung und im angegebenen Bereich der Versuchsparameter Gültigkeit. Eine Voraussage der intergranularen Oxidation für andere Legierungen bzw. Versuchsparameter ist nicht nachgewiesen.

Gleichung 2-21 beschreibt eine Möglichkeit der Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks an der Grenzschicht Zunder/Stahl in Abhängigkeit der Temperatur nach einer von Swisher et. al. [56] beschriebenen Beziehung. Eine Ermittlung von $N_O^{(s)}$ erfolgte mittels Gleichung 2-14 über die gemessene Tiefe der internen Oxidation aus den praktischen Versuchen. Für eine Oxidationstemperatur von 900 °C stimmen die errechneten Werte für p_{O_2} im Wesentlichen mit jenen des Gleichgewichts Fe/FeO überein. [57]

$$\log_{10} N_O^{(s)} = 1 + \frac{9398}{T} + \frac{1}{2} \log_{10}(p_{O_2}) \quad (2-21)^{[57]}$$

Taniguchi et.al. [12] befasste sich mit der Charakterisierung des Stahl-Zunder Interfaces für Silizium legierte Low Carbon Stähle bei 1143 °C und 1203 °C. Die Oxidation der Proben erfolgte in Luft für 180 bis 1800 s. Die Gehalte der wichtigsten Elemente der getesteten Legierungen ist in **Tabelle 2-II** angegeben.

Tabelle 2-II: Zusammensetzung der untersuchten Legierungen [12]

Stahl	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Al [%]	N [ppm]	Cr [%]	Fe [%]
0,01Si	0,046	0,01	0,99	0,004	<0,001	0,042	21	0,03	bal.
0,5Si	0,046	0,048	0,99	0,004	<0,001	0,041	19	0,03	bal.
1,0Si	0,048	0,98	0,99	0,003	<0,001	0,047	22	0,04	bal.
1,5Si	0,049	1,49	0,99	0,003	<0,001	0,041	26	0,03	bal.

Eine Erhöhung des Gehalts an Silizium führte unabhängig von der Oxidationszeit zu einer Verringerung der Verzunderung bei 1143 °C. Besonders stark fällt diese für die 1800 s oxidierte Probe aus. Für eine Oxidation bei 1203 °C ist dieses Verhalten nicht gegeben. Bei der kurzen Oxidationszeit von 180 s ergibt sich eine nahezu konstante Zunderdicke unabhängig vom Siliziumgehalt der Legierung. Für die bei 1203 °C für 1800 s oxidierten Proben kommt es nach einem Abfall der Zunderdicke bei 0,5 % zu einem deutlichen Anstieg für 1 bzw. 1,5 % Silizium. **Abbildung 2-13** zeigt die Gegenüberstellung der gemessenen Zunderdicken für die beiden Oxidationstemperaturen. Der Aufbau der Zunderschicht ist für alle untersuchten Legierungen ähnlich, abgesehen von der nahezu Silizium-freien Legierung, und besteht aus der porösen eutektischen Zwischenschicht (FeO und Fe_2SiO_4) an der Substratgrenzfläche, gefolgt von einer Schicht FeO und einer dünnen oberflächigen Schicht Fe_2O_3 und Fe_3O_4 . Die Dicke der eutektischen Zwischenschicht steigt tendenziell mit zunehmender Oxidationszeit, -temperatur und dem Siliziumgehalt an. Sie hat einen wesentlichen Einfluss auf das Verzunderungsverhalten des Stahls wie in **Abbildung 2-13** ersichtlich. [12]

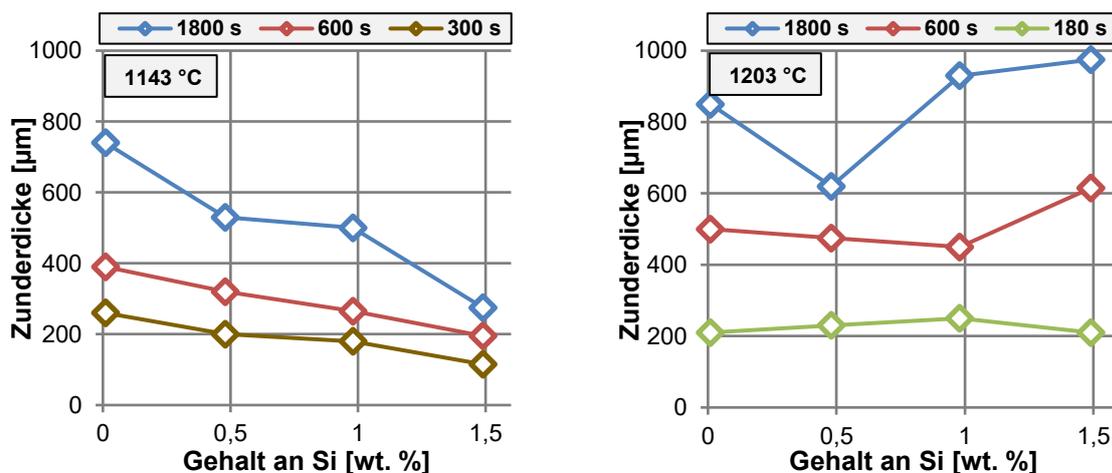


Abbildung 2-13: Gegenüberstellung der Zunderdicke für unterschiedliche Si-Gehalte und Oxidationstemperaturen [12]

In **Abbildung 2-14** ist die Abhängigkeit der Infiltrationstiefe der flüssigen eutektischen Phase vom Gehalt an Silizium dargestellt. Hierbei bewirkt die Zunahme der Oxidationszeit und des Gehaltes an Silizium eine größere Eindringtiefe im Zunder. Für die Infiltration der Matrix durch die Flüssigphase ergibt sich für alle untersuchten Oxidationszeiten ein Maximum bei 1 % Silizium. Die Maximalwerte liegen bei rund 21 μm für eine Oxidationsdauer von 180 Sekunden bzw. 29,5 μm und 45 μm für eine Oxidationsdauer von 600 und 1800 Sekunden. Das Eindringen der flüssigen Phase bewirkt neben der Ausbildung von intergranularer Oxidation auch eine ungleichmäßigeres Interface an der Grenzfläche Matrix/Zunder. **Abbildung 2-8** zeigt einen untersuchten intergranularen Defekt für eine Oxidationszeit von 180 Sekunden und einer Oxidationstemperatur von 1203 $^{\circ}\text{C}$. [12]

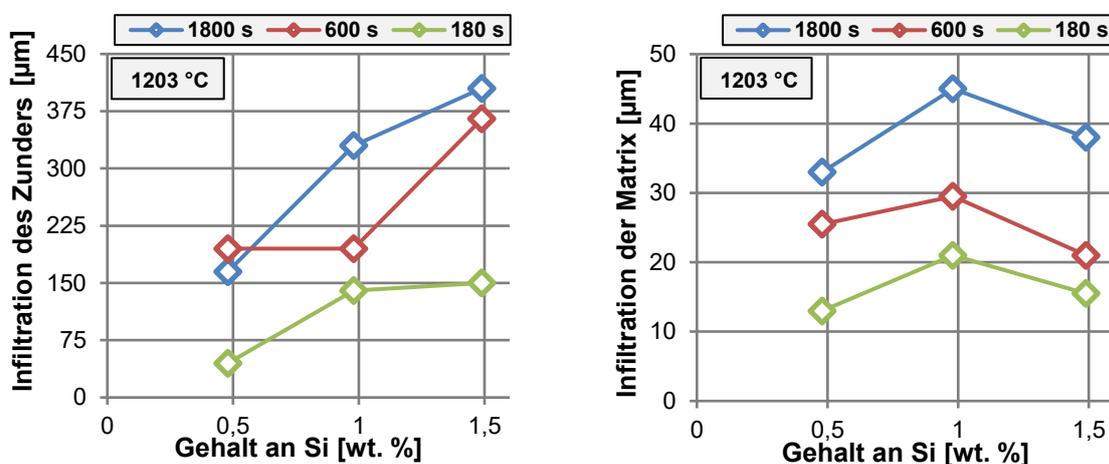


Abbildung 2-14: Infiltrationstiefe der Flüssigphase in den Zunder und das Substrat in Abhängigkeit des Siliziumgehalts [12]

2.5 Auswirkungen von intergranularen Defekten auf die Oberflächenrissbildung beim Stranggießen

Beim Stranggießen beginnt die Erstarrung des Strangs durch den Kontakt des flüssigen Stahls mit der wassergekühlten Kupferkokille. Danach schreitet die Erstarrung des Stahls von außen nach innen fort. Aufgrund des Gießpulvers und der Kokillenkonizität sind Oxidationsvorgänge der Strangschale in der Kokille unwahrscheinlich. Jedoch könnten Phänomene wie eine Gasspaltbildung bereits in der Kokille zu einer Oxidation der Strangoberfläche führen. Die sehr hohen Temperaturen beschleunigen die Vorgänge. Spätestens wenn der Strang die Kokille verlässt kommt es zu Oxidationsvorgängen an der

Strangoberfläche welche unvermeidbar sind. Diese Hochtemperaturoxidationsvorgänge können bereits essentielle Vorschädigungen erzeugen, die im späteren Richtprozess gegebenenfalls enorme Auswirkungen auf die Rissbildung zeigen. Die Kühlung des Strangs in Sekundärkühlzone erfolgt durch Wasser und Luft, wodurch eine wasserdampfhaltige Atmosphäre entsteht [58,59]. Unter anderem zeigten Versuche von Huitron et. al. [60], dass die Oxidationsbedingungen in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre, wie sie beim Stranggießen auftritt, deutlich aggressiver sind und verglichen mit einer trockenen Luftatmosphäre zu einer verstärkten Oxidation führen [60].

Die als Folge der Flüssigphaseninfiltration entstandenen intergranularen Defekte bilden unter Einfluss geringer Zugspannungen Rissnetzwerke aus, welche sich über das betroffene Kornnetzwerk erstrecken [3]. Diese unorientierten Rissnetzwerke werden auch als „Crazing“ bezeichnet und sind zumeist auf Mikrorisse entlang der Korngrenzen infolge einer Flüssigphaseninfiltration bzw. infolge von Ausscheidungen und Spannungen zurückzuführen. Lokalisierte Rissnetzwerke können beim Stranggießen im Bereich von Oszillationsmarken beziehungsweise in Bereichen mit abnormal großen Austenitkörnern („blown grains“) auftreten [2,16,61]. Bereits 1967 konnte Schmidt et. al. [62] für ein kontinuierlich gegossenes Halbzeugs nachweisen, welchen essentiellen Einfluss die thermische Vorgeschichte auf die selektive Korngrenzenoxidation und in weiter Folge auf die Ausbildung von Netzwerkrissen ausübt. Eine Bestätigung des schädlichen Einflusses einer ungünstigen Temperaturführung lieferte unter anderem die Veröffentlichung von Krobath et. al. [4].

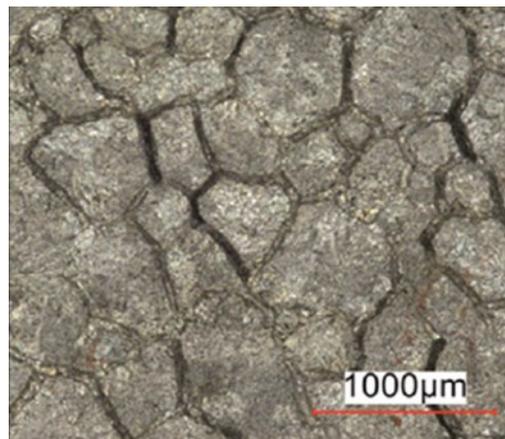


Abbildung 2-15: Unorientiertes Rissnetzwerk „Crazing“ eines 0,17 % C Stahls [4]

2.6 Zusammenfassung

Mit dem mathematischen Modell nach Wagner [20] ist es mit Annahmen und Vereinfachungen möglich die Tiefe der internen Oxidation zu beschreiben. Im Bereich der Korngrenzen kommt es zu Abweichungen vom theoretischen Modell aufgrund beschleunigter Transportvorgänge von Sauerstoff und den Legierungselementen [6,25–28]. Legierungselemente mit einer hohen Affinität zum Sauerstoff wie Silizium bzw. Aluminium oxidieren bevorzugt und bilden Oxide im Bereich der Substratoberfläche bzw. entlang von Korngrenzen [18,23,32].

Die Erhöhung des Gehalts an Silizium in der Legierung führt bei Oxidationstemperaturen unter jener des Eutektikums zu einer Erhöhung der Verzunderungsbeständigkeit [7,10,36–40]. Ist die Oxidationstemperatur höher kommt es zum Auftreten einer flüssigen eutektischen Fayalit-Wüstit Phase, die die Oxidation beschleunigt [7,45,46]. Zusätzlich erfolgt ein Eindringen der flüssigen Phase in die Grundmatrix was zur Ausbildung von intergranularen Defekten führt, welche die Zunderhaftung erhöhen [7,46–48]. Begünstigt wird die Tiefe dieser Mikrorisse durch höhere Oxidationszeiten bzw. durch geringere Sauerstoffpartialdrücke [12,54]. Eine Spannungskonzentration in Mikrorissen bewirkt im Falle einer Zugbelastung eine erleichterte Defektbildung. Die Risse treten dann netzwerkartig auf [4].

3 Praktische Durchführung

In den folgenden Punkten sind die für diese Masterarbeit notwendigen praktischen Tätigkeiten, wie die Durchführung der Biegeversuche, STA-Versuche und der Vorbereitung der Proben für eine metallographische Untersuchung hinsichtlich der Identifikation und Auswertung von Rissen beschrieben. Sämtliche Arbeitsschritte wurden im Schmelzlabor, der Metallographie und dem Labor der thermischen Analyse des LfESMs durchgeführt.

3.1 IMC-Biegeversuch

Beim IMC-Biegeversuch handelt es sich um einen In-Situ Biegeversuch, welcher das Verhalten der Strangoberfläche beim Stranggießen unter unterschiedlichen Bedingungen nachstellen soll. Infolge der zugrundeliegenden Versuchsausführung können realistische und praxisnahe Informationen über das Rissverhalten von Stählen gesammelt werden. **Abbildung 3-1** zeigt den schematischen Ablauf des Versuches. Der Versuch selbst kann in drei wesentliche Hauptpunkte eingeteilt werden: [63]

- Schmelzen, Gießen und Ausformen
- kontrollierte Abkühlung der Biegeprobe
- Biegevorgang

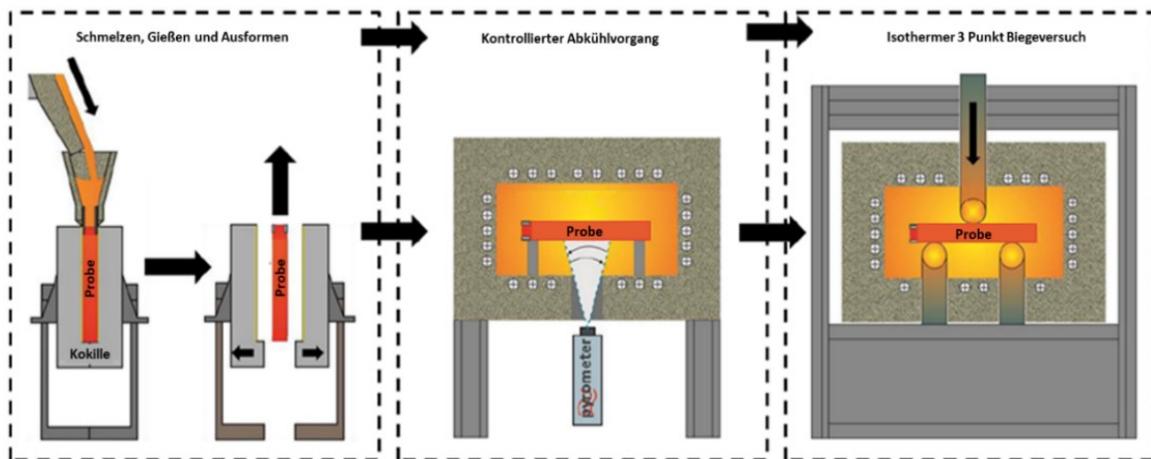


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des IMC-B Versuchs [63]

Sämtliche der in dieser Arbeit untersuchten Proben werden im Schmelzlabor des LFESMs erschmolzen. Als Ausgangsstoff dient Reineisen dessen Einschmelzung im Induktionsofen unter Zugabe der jeweiligen Legierungselemente stattfindet. Die Starttemperatur der Probe in der Kokille liegt bei rund 1550 °C. Nach dem Ausformvorgang kann ein kontrollierter Abkühlvorgang der Biegeprobe mittels Wärmebehandlungsöfen sichergestellt werden. Vom zeitlichen Ablauf ist er einer Stranggießanlage mit einer Brammendinge von 225 mm und einer Gießgeschwindigkeit von 1,2 m/min nachempfunden [64].

In **Abbildung 3-2** sind die relevanten Abkühlungsvorgänge der einzelnen Proben vom Start in der Kokille bis zum Biegen schematisch dargestellt. Der Zeitpunkt $t=0$ s repräsentiert den Beginn des Abkühlvorganges. Der wesentliche Unterschied zwischen den zugrundeliegenden Kühlstrategien liegt in der Ausformtemperatur bzw. Ausformzeit aus der Kokille. Die durchschnittlichen Ausformtemperaturen der Proben für eine Ausformzeit von $t=45$ s sind im Bereich von 1175 °C für den ersten Kühlzyklus und liegen bei 1280 °C für den zweiten, wobei die Proben nach Kühlstrategie 2 nach $t=30$ s aus der Kokille ausgeformt werden. Danach erfolgt eine Abkühlung an Luft zu den Homogenisierungstemperaturen. Einzige Ausnahme bildet die Probe von Kühlstrategie 1 mit einer Biegetemperatur von $T_b=1100$ °C, welche nach dem Ausformen auf Biegetemperatur abkühlt und dann direkt in den Ofen mit der Biegeapparatur eingelegt wird. Während der klassische Zyklus einen Homogenisierungsschritt bei 1050 °C aufweist, liegt dieser für die zweite Kühlstrategie bei 1200 °C und fungiert als gezielter Oxidationsschritt. Beide thermische Behandlungsschritte enden bei $t=160$ s. Danach erfolgt ein kontrollierter Kühlvorgang zur jeweiligen Biegetemperatur, welche für beide Kühlzyklen rund 580 s nach dem Abguss erreicht ist. In Summe werden für den Temperaturbereich der Biegung von $T_b=700$ bis 1100 °C neun Proben jeweils in 50 °C Schritten untersucht. Ein isothermes Halten von 120 s vor dem Biegeversuch soll einen

homogenen Zustand beim Biegen sicherstellen. 60 s vor dem Biegeversuch startet die Anlage mit einer Berührungsbedingung, bei der der Stempel eine definierte Vorspannkraft von 0,5 kN auf die Probe ausübt. Die Gesamtdauer ist für beide Zyklen ident und endet mit dem Start des 3-Punkt Biegeversuchs bei 700 s. Der Biegevorgang selbst ist nach weiteren 125 s abgeschlossen. Die dabei theoretisch in das Material eingebrachte maximale Dehnung liegt in der Biegeachse für einen Stempelweg von 5 mm bei rund 6,3 %. Den Abschluss bildet eine schonende Abkühlung der Biegeproben in einem weiteren Ofen, um sicher zu gehen, dass die im Biegeversuch gebildeten Risse nicht durch abkühlungsbedingte Thermospannungen beeinflusst werden.

Abbildung 3-3 zeigt die mittels Abaqus [65] simulierte Dehnungsverteilung in x-Richtung für eine Biegetemperatur von 900 °C und einem Stempelweg von 5 mm. Die Bereiche außerhalb der Auflager sind komplett dehnungsfrei. Die in die Probe eingebrachte Dehnung ist abhängig vom Abstand zur Biegeachse wo die größte Verformung in das Material eingebracht wird und nimmt mit zunehmenden Abstand ab (Vgl. **Abbildung 4-24**).

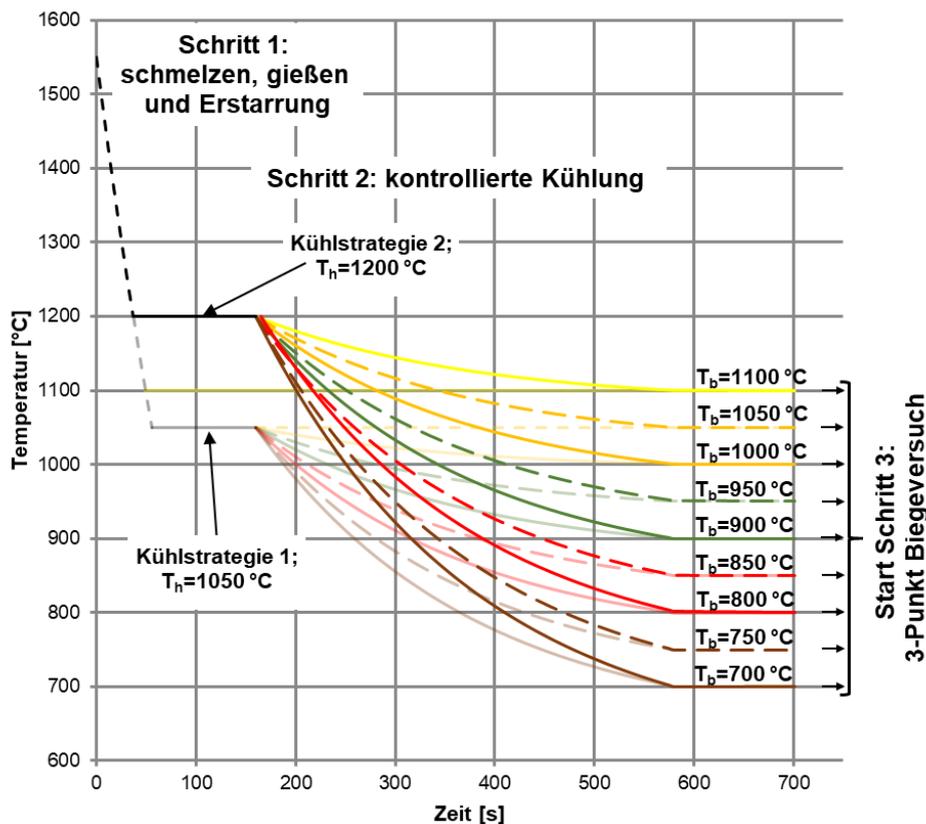


Abbildung 3-2: Kühlstrategien des IMC-Biegeversuchs

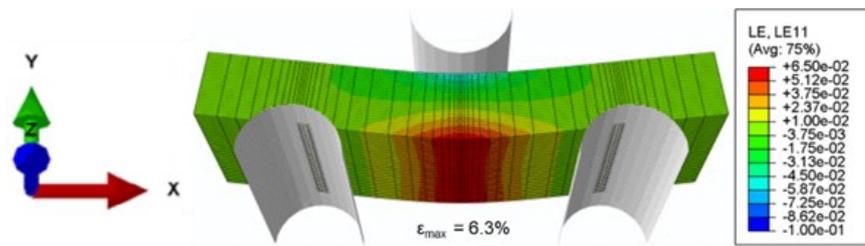


Abbildung 3-3: Simulierter Dehnungsverlauf für $T_b=900\text{ °C}$ [66]

3.2 Probenfertigung und Vorbereitung

Abbildung 3-4 zeigt eine Biegeprobe im abgekühlten Gusszustand mit Zunderanhaftung, feine Risse im Zunder als Folge der Biegebelastung und den Abdruckpositionen der Auflager. Für die einfachere Handhabung kommt es zu einer Entfernung des Angusses und des unteren Bereichs der Probe, wobei letzterer für die Ermittlung der chemischen Analyse herangezogen wird. Die Analyse selbst erfolgt mit dem Funkenspektrometer.



Abbildung 3-4: Biegeprobe im Gusszustand

Für eine Auswertung der Probenoberfläche hinsichtlich der entstanden Schädigung ist eine Entfernung des Zunders notwendig, welche oberflächenschonend mittels einer siedenden Lösung aus verdünnter Zitronensäure durchgeführt wird. Die anschließende Reinigung mittels Ultraschallreiniger entfernt die letzten Reste an Verunreinigungen. Um eine gleichbleibende Auswertung sämtlicher Proben sicherzustellen, wird die Oberfläche mit einem Auswertungs raster, welches in **Abbildung 3-5** ersichtlich ist, eingeteilt. Dabei ist die Position des Rasters so zu wählen, dass dessen Symmetrielinie mit jener des Biegestempels übereinstimmt. Die Größe der gesamten Probe beträgt $180 \times 58 \times 24\text{ mm}^3$, wobei der Rasterbereich um die Biegeachse eine Größe von $80 \times 58\text{ mm}^2$ aufweist.

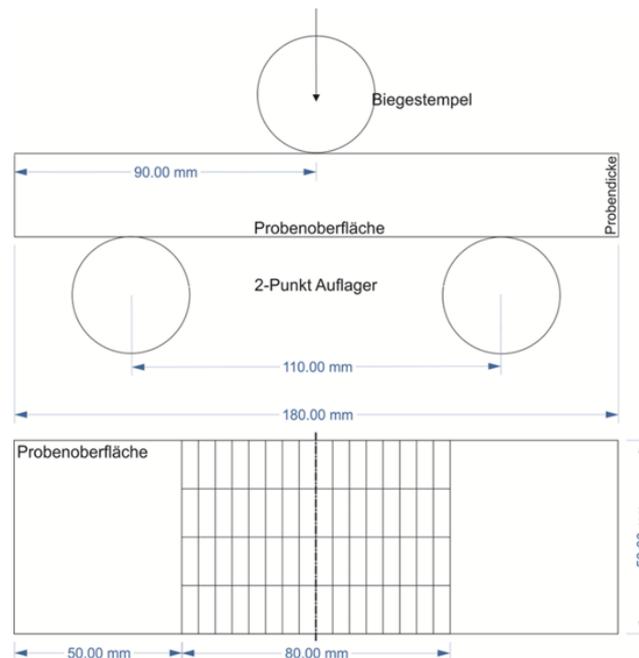


Abbildung 3-5: Darstellung des 3-Punkt Biegeversuchs und die Position des Rasters für die anschließende Auswertung

Die anschließende Betrachtung der Oberfläche erfolgt mittels Stereomikroskop und die gefundenen Risse werden hinsichtlich ihrer Position und Anzahl vermerkt. Die maximale Anzahl an Rissen auf der gesamten Probe ist mit 800 festgelegt da eine signifikante Unterscheidung einzelner Risse für eine höhere Anzahl kaum mehr möglich ist [4]. Die Randbereiche außerhalb des Rasters werden ebenfalls grob untersucht, um auszuschließen, dass Einflüsse dokumentiert werden, die nicht auf den Biegeversuch zurückzuführen sind.

Der für die Herstellung von Schliffring vorausgehende Zuschnitt erfolgt in Abhängigkeit der zu untersuchenden Probe entweder mittels Bandsäge oder Trennschleifmaschine. Nach einer Einbettung, einem Schleifvorgang in vier Schritten (Körnungen 180, 320, 800 und 1200) erfolgt abschließend eine Polierbehandlung mit 9 und 3 μm . Als etwaiges Ätzmittel fungiert Nital bzw. Pikrin. Eine Auswertung der Biege- bzw. Schliffproben erfolgt mittels des Licht-, Digital- bzw. Rasterelektronenmikroskops.

3.2.1 Direkte Rissvermessung

Die Untersuchung der auftretenden Risstiefen findet mit dem optischen Mikroskop Keyence VHX 7000 statt. Der große Vorteil bei diesem Analyseverfahren liegt in der schnellen und vor allem zerstörungsfreien Ermittlung von Risstiefen.

Während bei der Auswertung eines metallographischen Querschliffes lediglich eine Aussage über die Tiefe an einem spezifischen Punkt getroffen werden kann, ist es mit dem VHX möglich das gesamte Profil des Risses darzustellen bzw. zu vermessen. **Abbildung 3-6** zeigt beispielhaft einen vermessenen Riss. In der 3D Aufnahme der farblichen Einteilung der Oberflächentopographie wird auch die Position der Vermessungslinie vermerkt. Zur Auswertung der maximalen Risstiefe findet eine Vermessung von zehn signifikanten Rissen statt, wobei stets an der Stelle mit der maximalen Tiefe, senkrecht auf die Rissflanken, gemessen wird. Für die Erhebung der relativen maximalen Risstiefe wurde die mittlere Tiefe der tiefsten drei Risse herangezogen und in Relation zur mittleren Probendicke gesetzt.

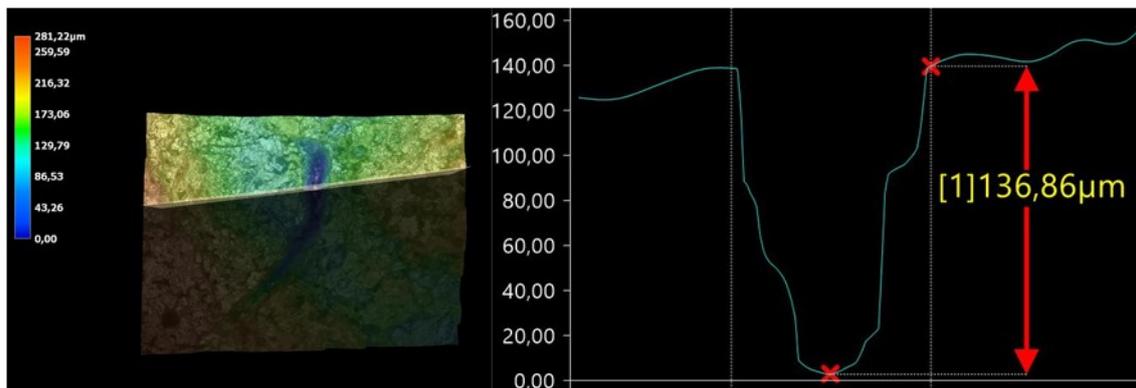


Abbildung 3-6: Beispielhafte Darstellung der Rissvermessung

3.2.2 In-situ Zunderproben aus dem IMC-Biegeversuch

Das Ziel hierbei ist die Untersuchung von Vorschädigungen infolge der thermischen Vergangenheit der Biegeprobe, um Rückschlüsse auf den Zustand der Probenoberfläche während der Biegung schließen zu können. Um eine bestmögliche Erhaltung des Gusszustandes, hinsichtlich des gebildeten Zunders zu gewährleisten, sind die Enden der zu untersuchenden Biegeproben direkt, ohne jegliche Bearbeitung, kalt eingebettet worden. Durch dieses Schema kann gewährleistet werden, dass es in den nachfolgenden Zuschnitt-Operationen zu keiner Beeinflussung der Verbindung von Zunder und Metall kommt. Die Kalteinbettung selbst erfolgt im Randbereich der Probe bis ungefähr zur Höhe der Auflagerposition auf der gegenüberliegenden Seite des Angusses (Vgl. **Abbildung 3-4**).

Hierbei handelt es sich um eine dehnungsfreie Zone wodurch eine Beeinflussung durch den Biegeversuch ausgeschlossen werden kann. Eine weitere zweite Einbettung der Zuschnitte stellte eine leichtere Handhabung in der Metallographie beim Schleifen und Polieren sicher. Die Auswertung der fertigen Proben erfolgt mittels Lichtmikroskops.

3.2.3 Zunderproben für die Thermogravimetrie

Das Material für diese Untersuchung werden aus den bereits für die In-situ Zunderversuchen verwendeten Proben herausgeschnitten, aber im Gegensatz dazu aus dem oberen Angussbereich (Vgl. **Abbildung 3-4**). Der wesentliche Punkt für die Vergleichbarkeit der beiden Experimente stellt die idente chemische Zusammensetzung dar. Um zu vermeiden, dass die Ergebnisse durch Seigerungsphänomene von der Erstarrung verfälscht werden, sind keine Proben aus dem direkten Rand- bzw. Zentrumsbereich verwendet worden. Die für die Untersuchung gewählte Probengeometrie (13 mm x 12,2 mm x 2 mm) ist in **Abbildung 3-7** dargestellt. In der Probe selbst befindet sich eine Bohrung, um eine freihängende Versuchsanordnung zu gewährleisten (Vgl. **Abbildung 3-8**). Nach Abschluss der Oxidationsversuche werden die Proben kalt eingebettet, um eine bestmögliche Konservierung des Probenzustandes zu gewährleisten. Der Zuschnitt erfolgt, in Abhängigkeit des vorher durchgeführten Versuches, entweder vertikal entlang der Symmetrielinie oder horizontal auf mittlerer Probenhöhe. Wie für die In-situ Zunderproben kam es anschließend zu einer zweiten Einbettung zur leichteren Handhabung und einer Auswertung am Lichtmikroskop.

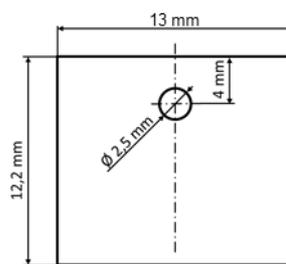


Abbildung 3-7: Probengeometrie für die STA Versuche

3.3 Thermogravimetrie und Methodenentwicklung

Hauptziel der thermogravimetrischen Untersuchungen ist es den Abkühlzyklus des IMC-B Biegeversuches in allen seinen Variationen möglichst realitätsnah abzubilden, um den Einfluss

der thermischen Vorgeschichte auf die Oberflächenrissbildung zu untersuchen bzw. deren Einfluss voraussagen (Vgl. **Abbildung 3-2**). Die Versuche selbst werden auf der Anlage Netzsch STA 449 F3 Jupiter durchgeführt. **Abbildung 3-8** (A) zeigt auf der linken Seite die gesamte Apparatur mit der STA in der Mitte, rechts das Sauerstoffmessgerät Zirox SGM5T und links den Getterofen von Nabertherm. Im hinteren Bereich des Bildes ist zwischen dem Getterofen und der Hauptanlage der Gasmischer ersichtlich, welcher die entsprechenden Volumenströme in der Anlage einstellt. Ein vor dem Gasmischer geschalteter Feindruckregler gewährleistet einen konstanten Druck von 400 mbar. In **Abbildung 3-8** (B) ist der gesamte Probenhalter inklusive einer verzünderten Probe dargestellt. Der DTA-TG Probenträger ist als Sonderfertigung ausgeführt, um eine freihängende Probenhalterung zu gewährleisten. Bei den verwendeten Thermoelementen handelt es sich um Typ-S Thermoelemente. Die Anströmung der freihängenden Probe erfolgt von unten. Um eine turbulente Gasströmung im Bereich der Probe zu gewährleisten, besitzt der Probehalter viele hintereinander angeordnete Plättchen, welche eine Verwirbelung des Gases bewirken. Die Temperaturmessung findet im Probenhalter statt. Beim Ofengefäß handelt es sich um SiC-Ofen mit natürlicher Kühlung, welcher theoretisch bis 1600 °C einsetzbar ist.

Die Datenauswertung und der Datenexport erfolgt mit der von der Firma Netzsch bereitgestellten Software Proteus Analysis 8. Die Anlage selbst besitzt drei Gaseingänge, wobei der erste Kanal „Protective“ mit Argon 5.0 betrieben wird und wesentlich für das zweimalige Fluten und Evakuieren der Anlage vor dem Beginn jedes Versuchs ist. Die beiden anderen Eingänge, „Purge 1“ und „Purge 2“, dienen der Zuführung des Schutzgases (Argon 5.0) bzw. des Oxidationsgases. **Abbildung 3-9** zeigt ein Schnittbild der Anlage inklusive den relevanten Komponenten.

Der Versuch startet nach dem zweimaligen Evakuieren und Füllen unter der Voraussetzung, dass die festgelegten Schwellwerte erreicht sind. Am Anfang durchläuft das System eine Vorspülphase mit einer Gesamtdauer von 25 Minuten, wobei davon zehn Minuten mit dem Kanal Protective durchgeführt wird. Danach erfolgt ein Wechsel des Gaskanals auf Purge 2. Die Einbringung des Argons von Purge 2 für die Vorspül- und Aufheizphase erfolgt entweder direkt oder über den auf 750 °C aufgeheizten Getterofen. Das aufgeheizte Getterrohr ist mit kleinen Zirkonteilen gefüllt, welche durch Oxidation den Restsauerstoff des Argons auf $<10^{-10}$ ppm verringern. Nach abgeschlossener Vorspülung startet das Aufheizprogramm, welches in Kapitel 3.3.2 und 3.3.3 detailliert beschrieben ist. Über Purge 1 strömt während des Oxidationsvorgangs synthetische Luft (80 %N₂ und 20 %O₂) in die Anlage. In **Abbildung 3-8** (C) ist ein kompletter STA Zyklus aller gemessenen Parameter dargestellt. Am Ausgang der

Anlage zieht das Sauerstoffmessgerät mittels einer Pumpe einen konstanten Volumenstrom von 50 ml/min aus dem Abgas für die Messung ab.

Vor dem eigentlichen Oxidationsversuch wird mit demselben Zeit-Temperatur-Gasprogramm eine Leerkurve ermittelt. Ziel des Leerversuchs ist es den Einfluss des thermischen Auftriebs und des Gasstroms auf das Gewichtssignal zu ermitteln. Um bestmögliche Ergebnisse im nachfolgenden Oxidationsversuch zu gewährleisten erfolgt die Ermittlung der Leerkurve mit einer inerten, keramischen Probe, die eine idente Probengeometrie aufweist (Vgl. **Abbildung 3-7**).

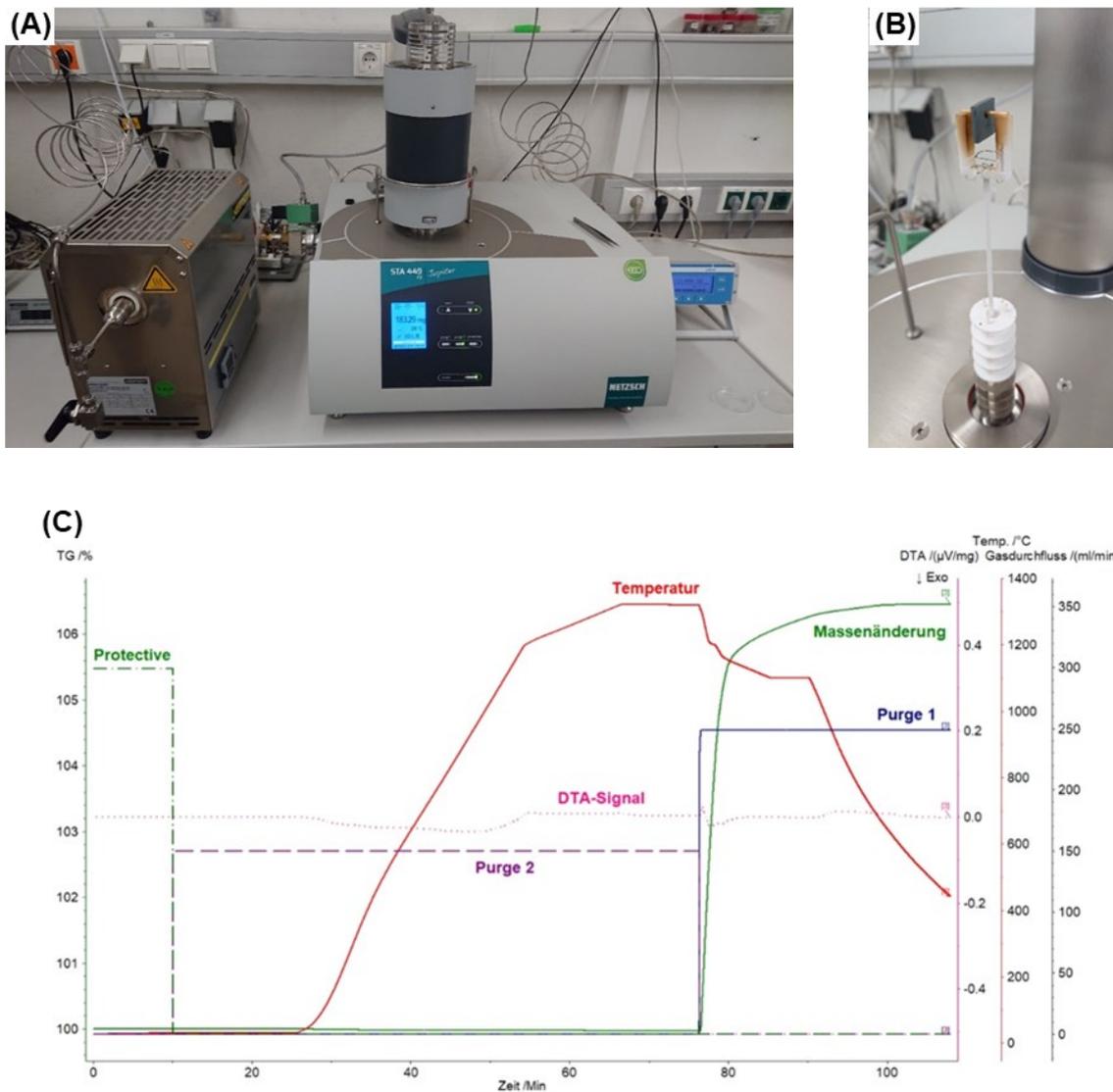


Abbildung 3-8: (A) Messapparatur der Thermogravimetrie; (B) DTA-TG Probenhalter mit verzunderter Probe; (C) Vollständiger STA Zyklus aller gemessenen Parameter

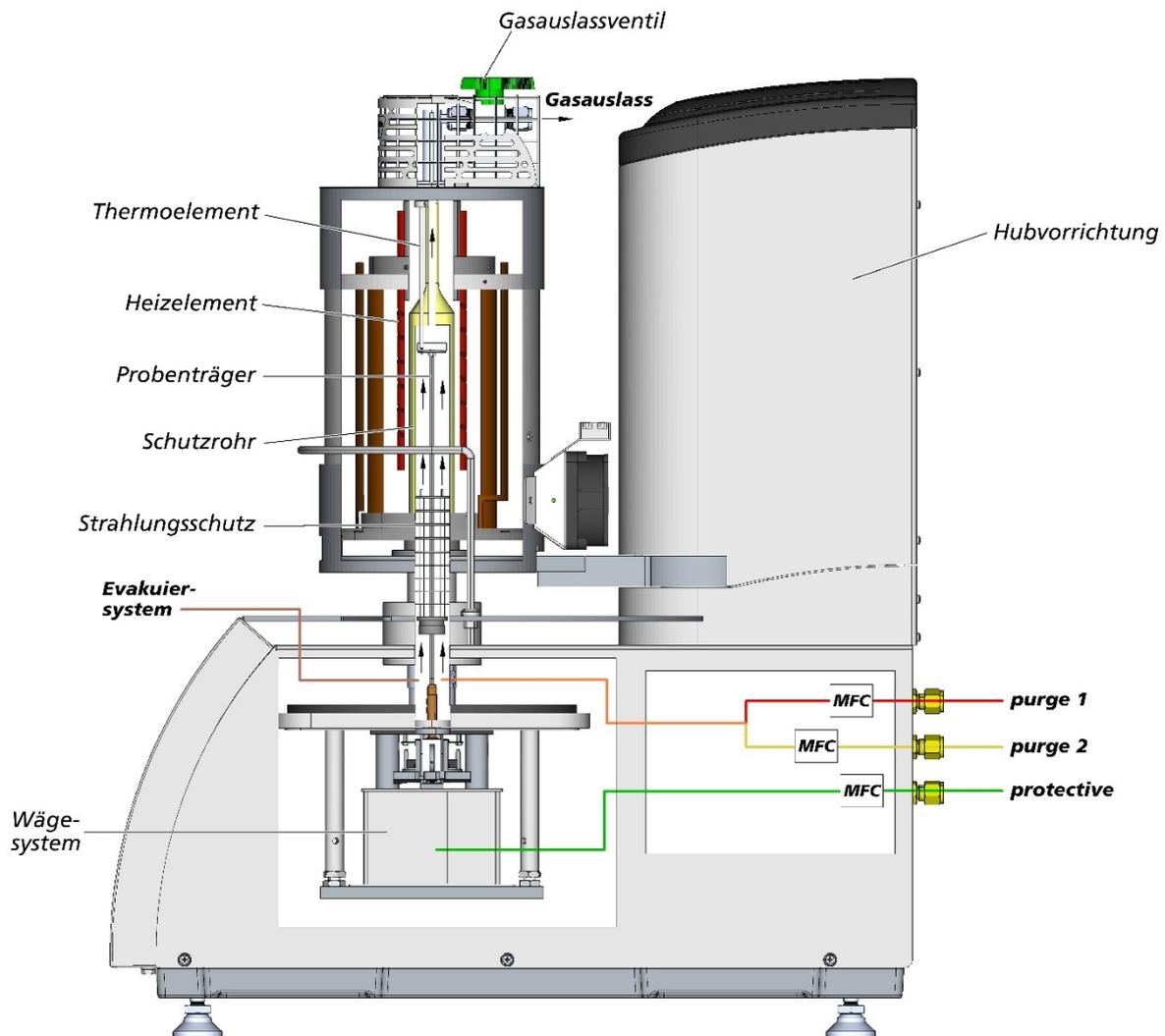


Abbildung 3-9: Schnittbild der STA 449 Jupiter

Aufgrund der Komplexität der Kühlstrategie und zur Vermeidung von Fehlinterpretationen der Ergebnisse befassten sich die ersten Versuche mit der Methodenentwicklung, dessen einzelne Punkte nachfolgend beschrieben sind.

3.3.1 Variation der Gasmenge

Für die Wahl der in den Versuchen verwendeten Gasmenge für die Oxidation erfolgte zu Beginn ein Studium unterschiedlicher Veröffentlichungen hinsichtlich der üblichen Werte. Die Ergebnisse dieser Recherche sind in **Tabelle 3-I** zusammengefasst, wobei zu erwähnen ist, dass in vielen Publikationen über die Gasmenge keine Angaben gemacht wird. Ebenso unerwähnt sind die Volumina der Leitungen und des Ofengefäßes. Bis zur doppelten Querlinie

beziehen sich die angegebenen Werte auf Anlagen der Thermogravimetrie, die unteren zwei beziehen sich auf andere Aggregate.

Tabelle 3-I: Auflistung der wesentlichen Oxidationsparameter unterschiedlicher Veröffentlichungen

Autor	Gasmenge [ml/min]	Stahl	Geometrie [mm]
Hao et. al. [67]	20 (Luft)	Fe-Legierung (1 % Cr; 0,2 % Si)	15 x 10 x 1,5
Liu et. al. [45]	50 (Luft trocken)	Fe-Legierung (0,75-2,2 % Si)	12 x 10 x 2
Cao et. al. [68]	50 (21 % O ₂ 79 % N ₂)	LC-Stahl	15 x 10 x 2
Liu et. al. [46]	50 (Luft trocken)	Fe-Legierung (1,5 % Si)	15 x 10 x 2,7
Yuan et. al. [69,70]	30 (1-3 % O ₂) 30 (4 % O ₂ 96 % N ₂)	Fe-Legierung (1,4 % Mn; 1,2 % Si)	15 x 10 x 3
Li [71]	50 (Luft trocken)	Fe-Legierung (1,5 % Si)	15 x 10 x 2
Mazur et. al. [72]	80 (Luft)	Austenit (>16 % Cr >10 % Ni)	Pulver in Tiegel
Sauerhammer [73]	100 (20 % O ₂ 80 % Ar)	TRIP (High Si)	/
Zhang [74]	50 (Luft trocken)	Verschiedene	4 x 4 x 5
LfESM	75 bis 249	Verschiedene	/
Chen et. al. [75]	4*10 ³ (Luft trocken und feucht)	60Si2MnA	Ø 16 x 1 bis 3
Kusabiraki et. al. [10]	Verbrennungsabgas	Fe-(0-3 % Si)	15 x 5 x 5

Die Menge an Luft, die pro Zeiteinheit in die Anlage eingebracht wird, hat einen entscheidenden Einfluss auf das Oxidationsverhalten von Stählen. Ziel dieser Versuche war es, in Abhängigkeit der Probengeometrie die mindestens notwendige Menge an Luft zu

bestimmen, um einen Oxidationsvorgang mit Luftüberschuss, wie er in einer Sekundärkühlzone beim Stranggießen gegeben ist, zu gewährleisten. **Abbildung 3-10** zeigt links, bezogen auf das Anlagenverhalten, schematisch den Verbrauch der Gasmenge durch Oxidation der Probe. Eine (zu) geringe Gasmenge führt zu einer wesentlichen Verringerung der Konzentration an Sauerstoff im Abgas, da ein entsprechender Verbrauch von diesem für den Oxidationsvorgang stattfindet. Im Gegensatz dazu führt eine überstöchiometrische Gasmenge zu keinem merklichen Abfall an O_2 im Abgas. Im rechten Diagramm ist die praktische Gasmessung zweier Versuche dargestellt. Eine geringe Gasmenge mit verringertem Sauerstoffgehalt führt dazu, dass während der gesamten Oxidationsphase von 5 Minuten die Menge an O_2 im Abgas kaum den Wert von 20.000 ppm übersteigt, was ungefähr einem Fünftel der eingestellten Menge entspricht. Im Gegensatz dazu zeigt der Versuch mit maximaler Gasmenge und Sauerstoffpartialdruck einen deutlich schnelleren und stärkeren Anstieg der Sauerstoffkonzentration im Abgas, wobei auch diese den Sollwert nicht ganz erreicht. Hierbei soll noch angemerkt werden, dass nicht das gesamte Oxidationsgas direkt die Probe anströmt und reagiert, sondern, dass ein gewisser Teil unbeeinflusst an der Probe vorbeiströmen kann.

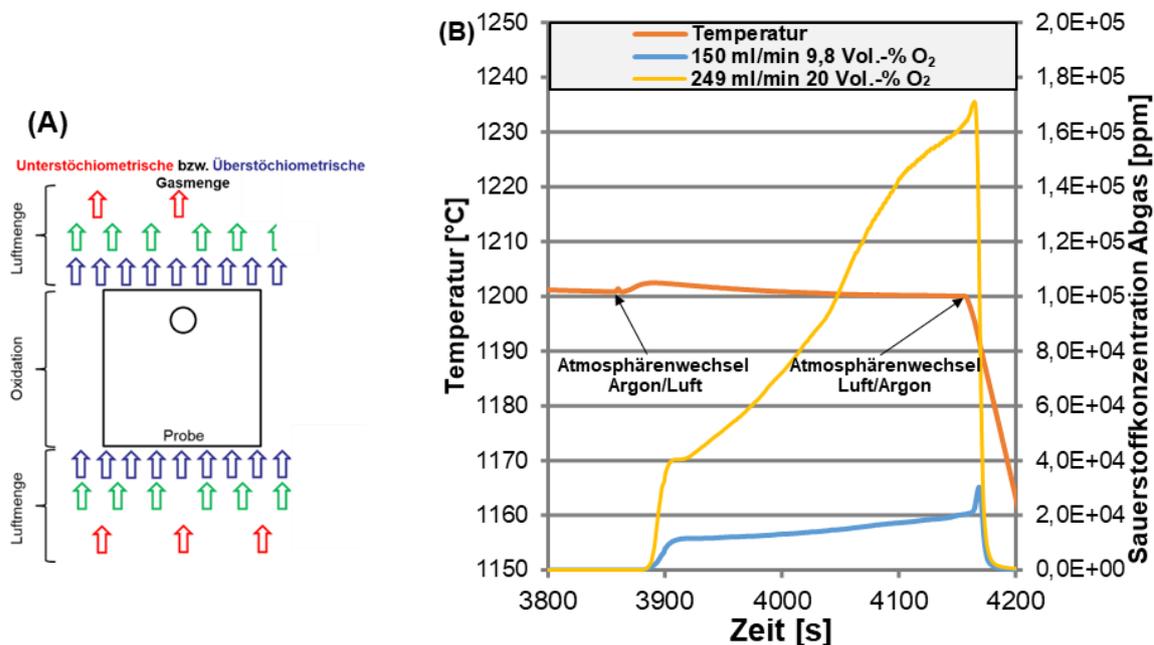


Abbildung 3-10: (A) Schematische Darstellung des Einfluss der Gasmenge; (B) Sauerstoffkonzentration im Abgas für zwei unterschiedliche Gasmengen und Sauerstoffpartialdrücke

Eine weitere Unbekannte, welche noch nicht exakt erfassbar ist, stellt die Zeit des Atmosphärenwechsels in der Anlage selbst dar. Ein Wechsel von Argon zu Sauerstoff würde nicht sofort stattfinden, da infolge von Mischungsvorgängen der Gase die Konzentration des

Argons kontinuierlich abnimmt. Für inerte Proben beträgt die Zeit vom Umschaltzeitpunkt bis zu der Zeit, in der die volle Konzentration an Sauerstoff im Abgas gemessen wird, rund 25 bis 30 s. Der wesentliche Einfluss auf den Atmosphärenwechsel ist die im Versuch bereitgestellte Gasmenge, welche ein Maß der Gasgeschwindigkeit in der Anlage ist.

3.3.2 Untersuchung der Fe-Si Modelllegierungen

Für ein besseres Verständnis des Einflusses von Silizium auf die intergranulare Oxidation wurden anfangs Oxidationstests für Reineisen, einer 0,4 und 0,8 prozentigen Eisen-Silizium Legierung durchgeführt. Diese werden als Legierung I, II und III bezeichnet (Vgl. **Tabelle 4-I**) Im Zuge dieser Untersuchung kam es weiters zur Bestimmung des Einflusses der bereitgestellten Gasmenge und des Sauerstoffpartialdruckes auf den Oxidationsvorgang. **Abbildung 3-11 (A)** zeigt den zugrundeliegenden Temperaturzyklus mit einer Oxidationsdauer von 5 min bei 1200 °C. Als Oxidationsmedium diente synthetische Luft bzw. für die Einstellung des Partialdrucks von O₂ ein Gemisch aus synthetischer Luft und Argon. Das Aufheizen, die Homogenisierungsphase und das Abkühlen der Probe fanden unter Argon Atmosphäre statt. Um nach der Oxidation einen möglichst raschen Atmosphärenwechsel zu Argon zu gewährleisten, erfolgt die Spülung sowohl mit Kanal Purge 2 als auch mit Protective. Die Einfachheit eines isothermen Oxidationsversuches lässt hierbei wesentlich leichter Rückschlüsse auf das Verhalten von Silizium im Zuge der Oxidation zu, als die variierende Oxidationstemperatur der Kühlstrategie des IMC-B Tests, wo in Abhängigkeit der Temperatur stark unterschiedliche kinetische Bedingungen vorliegen.

Das in **Abbildung 3-11 (B)** dargestellte Gleichgewichtsphasendiagramm für das System Fe-C bei einem Prozent Silizium zeigt, dass im Temperaturbereich der Modelllegierungsversuche unabhängig von den untersuchten Legierungen der Austenit stabil ist und keine Umwandlung in Delta-Ferrit stattfindet. Das Phasendiagramm wurde mittels FactSage erstellt und beinhaltet die Ergebnisse der DSC Messung des LfESM welche als Datenpunkte dargestellt sind [76]. Die für die Modelllegierungsversuche gewählten Parameter sind in **Tabelle 3-II** zusammengefasst.

Tabelle 3-II: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen

Legierung	Gasmenge [ml/min]	Volumenanteil O ₂ [Vol.-%]	Versuchsbezeichnung
Legierung I,	249	20	A-1
		9,8	A-2
II, III	150	20	B-1
		9,8	B-2

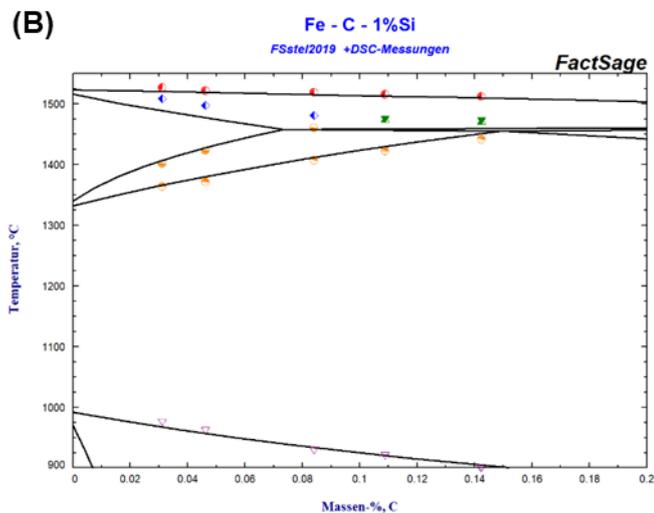
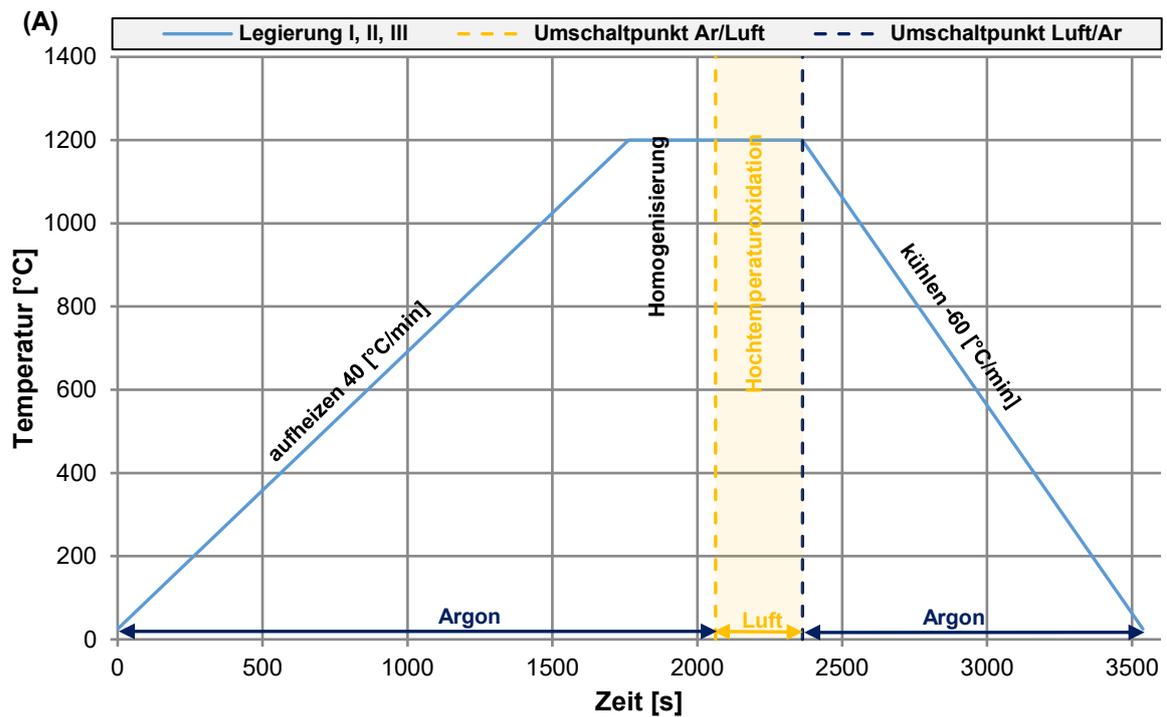


Abbildung 3-11: (A) Temperaturzyklus der Modelllegierungsversuche; (B) Gleichgewichtsphasendiagramm für das System Fe-C-1 % Si inklusive DSC Datenpunkten [76]

3.3.3 Bestimmung der Abkühlzyklen

Verglichen mit den sonst üblichen Oxidationsversuchen beinhaltet die IMC-B Kühlsequenz (Vgl. **Abbildung 3-2**) eine Reihe von unterschiedlichen kühl- und isothermen Halteschritten. In **Abbildung 3-13** ist unten ein auf den Biegeversuch basierendes Abkühlprogramm für eine Biegetemperatur von 1100 °C dargestellt und oben der Gesamtzyklus. Der hauptsächliche

Limitierungsfaktor ist die Kühlgeschwindigkeit, welche durch die Anlage begrenzt ist. Während im IMC-Biegeversuch die erste Abkühlung an Luft mit einer Kühlrate von bis zu $-300\text{ °C pro Minute}$ abläuft ist die Software der Anlage auf maximal -200 °C/min limitiert. Für SiC-Ofen selbst gibt der Hersteller lediglich -60 °C/Min an. Die ersten drei Versuche mit inerten Proben stellten hierbei ein Abtasten der Möglichkeiten der Anlage dar und starteten mit einer Kühlrate von -60 °C/min , gefolgt von -100 °C/min und abschließend -120 °C/min . **Abbildung 3-12** stellt die Ergebnisse dieser Tests dar und zeigt, dass die eingestellten -120 °C/min zwar nicht ganz möglich sind, dafür aber knapp -105 °C/min . Die weiteren Versuche sind mit einer theoretischen Kühlgeschwindigkeit von -120 °C/min durchgeführt worden.

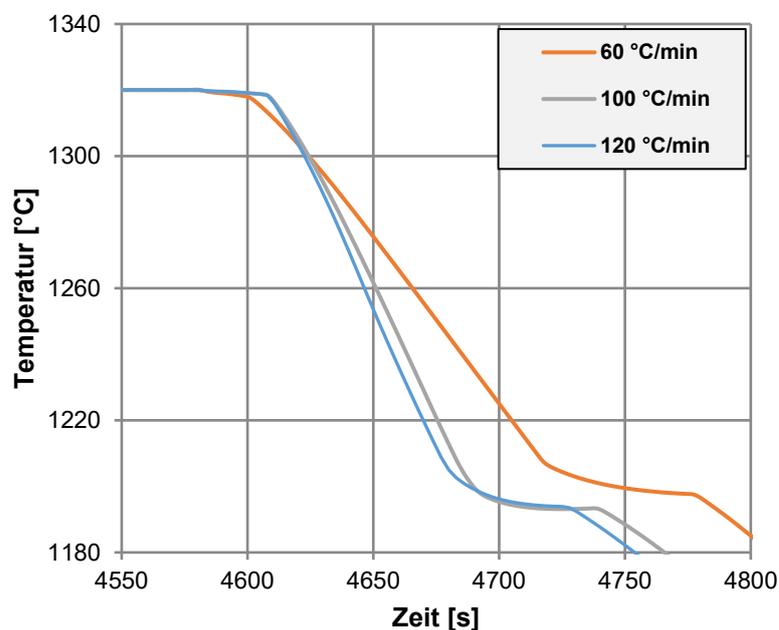


Abbildung 3-12: Testzyklus mit unterschiedlichen Kühlraten

Bezogen auf das Temperaturprogramm des STA-Versuchs von **Tabelle 3-III**, welches in **Abbildung 3-13** dargestellt ist, erfolgt zuerst ein Aufheizen der Probe auf 1320 °C , gefolgt von einem isothermen Halteschritt für 10 min. Dieser Aufheiz- und Homogenisierungsvorgang ist für alle Versuche ident und ist beispielhaft für eine Probe von Legierung 3 angegeben. Der Homogenisierungsschritt stellt zum einen gleichmäßigen Zustand der Probe sicher und führt zum anderen zum notwendigen Kornwachstum, um die kornfeinende Phasenumwandlung im Zuge des Aufwärmens auszugleichen. Sowohl das Aufheizen als auch der isotherme Halteschritt erfolgen in einer Argon Atmosphäre. Abhängig von der zu untersuchenden Legierung bzw. des zugrundeliegenden Kühlzyklus erfolgt anschließend eine Abkühlung auf die jeweilige Ausformtemperatur, gefolgt von einem Homogenisierungsschritt von einer

Minute. Für die Legierungen, welche für den IMC-B Test eine Ausformtemperatur von 1320 °C aufweisen, entfällt dieser Abkühl- und Homogenisierungsschritt. Vorversuche rein unter Argon zeigten, dass es infolge des geringen Restsauerstoffgehalts beim Aufheizen und der zehnminütigen Haltezeit zu keiner Voroxidation kommt, unabhängig davon, ob das Argon direkt oder über den heißen Getterofen in die Anlage eingebracht wird.

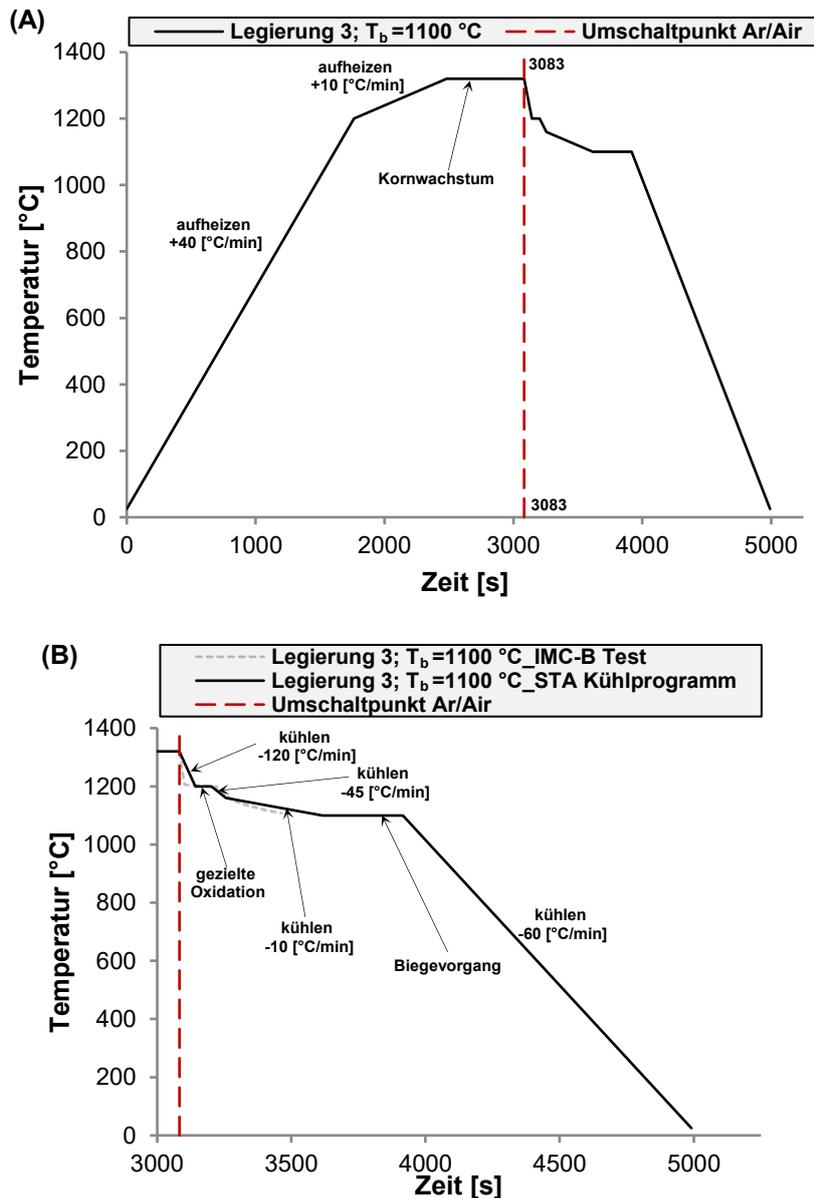


Abbildung 3-13: (A) Zeit-Temperaturzyklus der Biegeprobe von Legierung 3 mit $T_b=1100\text{ °C}$;
(B) Detailaufnahme des Abkühlzyklus

Tabelle 3-III: STA Versuchsprogramm für Legierung 3 mit $T_b=1100\text{ °C}$

Legierung 3 $T_b=1100\text{ °C}$ Kühlzyklus 2					
Aktion	Zeit [s]	Zieltemperatur [°C]	Heizrte/Kühlrate [°C/min]	Segmentzeit [s]	Atmosphäre
Start	0	25	0	0	Ar
heizen	1763	1200	40	1763	
	2483	1320	10	720	
homogenisieren 1	3083	1320	0	600	synthetische Luft
kühlen 1	3143	1200	-120	60	
homogenisieren 2	3203	1200	0	60	
kühlen 2	3256	1160	-45,0	53	
kühlen 3	3616	1100	-10,0	360	
homogenisieren 3	3741	1100	0	125	
homogenisieren 4	3916	1100	0	175	
Biegevorgang					
kühlen 4	4991	25	-60	1075	

Eine Umschaltung der Atmosphäre von Argon zu synthetischer Luft (20 % O_2 und 80 % N_2) fand jeweils am Beginn des eigentlichen Kühlvorgangs statt. Die für alle Versuche idente Gasmenge an synthetischer Luft ist das anlagentechnische Maximum und beträgt 249 [ml/min], um einen schnellstmöglichen Wechsel der Atmosphäre im Ofengefäß zu gewährleisten. Im Diagramm ist dieser Umschaltzeitpunkt durch die strichlierte rote Linie gekennzeichnet und beschreibt in Analogie zum Biegeversuch den Zeitpunkt des Ausformens der Biegeprobe aus der Kokille. Danach erfolgt für Kühlstrategie 2 eine Reduktion der Temperatur auf 1200 °C mit der theoretischen Kühlrate von -120 °C pro min , gefolgt von der Homogenisierungs- bzw. Oxidationsphase.

Im Gegensatz zum Biegeversuch, wo dieser Oxidationsschritt bei einer planmäßigen Gesamtzeit von 160 s endet, erfolgt dies im nachgestellten Zyklus der STA rund 15 Sekunden früher, um zu gewährleisten, dass die Zeit beim Unterschreiten der Schmelztemperatur der eutektischen Fayalit-Wüstit Phase nahezu ident ist und eine vergleichbare Oxidationsdauer gegeben ist. Eine deckungsgleiche Oxidationsdauer bei 1200 °C würde aufgrund der Trägheit der STA und der begrenzten Kühlrate eine um rund 20 bis 25 s höhere Oxidationszeit im kritischen Temperaturbereich von $>1177\text{ °C}$ bewirken und die Ergebnisse unter Umständen deutlich beeinflussen. In **Abbildung 3-14** ist die Gegenüberstellung der STA Abkühlprogramme für den relevanten Temperaturbereich dargestellt, wobei orange den originalen und grün den angepassten Zyklus beschreibt. Zusätzlich ist die praktische mit dem Pyrometer gemessene Abkühlung der Biegeprobe eingetragen. Infolge der Anpassung des STA Kühlzyklus war es möglich, die Zeit des Unterschreitens der kritischen Temperatur besser mit der praktischen Kühlkurve des Biegeversuchs zu synchronisieren. Für die nach Kühlstrategie 1 untersuchten Proben reduzierte sich die Homogenisierungstemperatur auf 1050 °C . Die theoretische Kühlgeschwindigkeit für den ersten Abkühlvorgang von der Oxidationsstarttemperatur auf 1050 °C ist mit -120 °C/min ident.

Eine anschließende zweistufige Kühlung auf Biegetemperatur soll unabhängig von der gewählten Kühlstrategie eine möglichst praxisnahe Kühlung repräsentieren. Die letzte isotherme Phase bezieht sich auf den eigentlichen Biegevorgang des IMC-B Test. Den Abschluss bildet die Abkühlung der Proben auf Raumtemperatur mit einer moderaten Kühlrate von -60 °C pro min . Die graue strichlierte Linie im Abkühltdetail von **Abbildung 3-13 (B)** beschreibt die mit dem Pyrometer gemessene praktische Abkühlung der Probe im Zuge des Biegeversuchs. Auch wenn Abstriche hinsichtlich der Erreichbarkeit der praktischen Kühlraten vom IMC-B Tests in Kauf genommen werden mussten, so entspricht das Zeit-Temperatur-Programm im Wesentlichen dem IMC-Biegeversuch. Die STA Temperaturprogramme aller untersuchten Legierungen bzw. Kühlzyklen sind im Anhang angegeben.

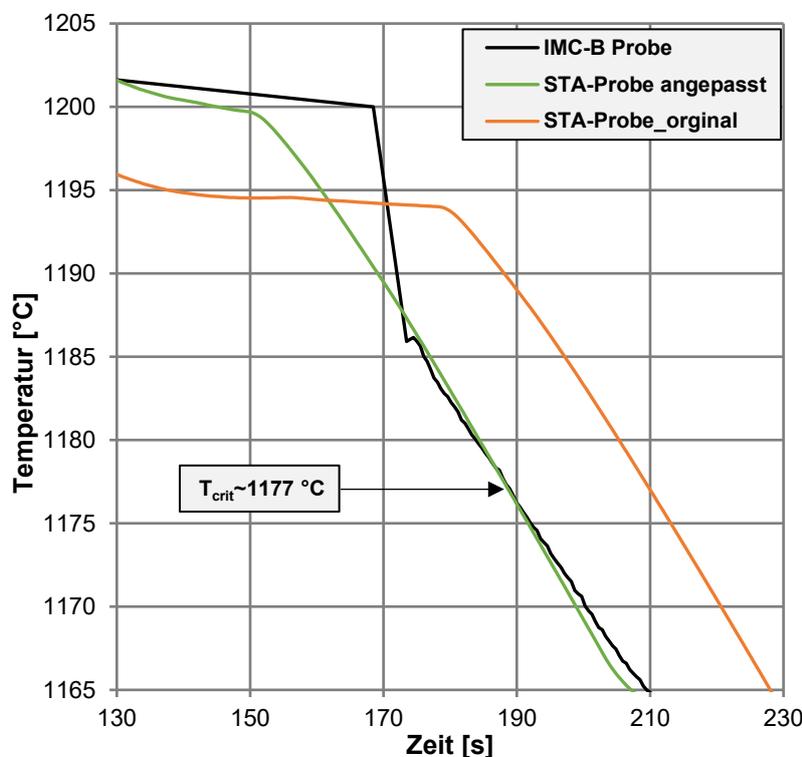


Abbildung 3-14: Gegenüberstellung des angepassten und originalen STA Kühlprogramms mit jenen des Biegeversuchs

3.3.4 Anlagenverhalten und Reproduzierbarkeit

Der wichtigste Punkt dieser Versuchsreihe war die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, um eine sichere Interpretation der Ergebnisse zuzulassen. Aufgrund der Tatsache, dass die Anlage das erste Mal solch hohen Kühlraten ausgesetzt war, erfolgten in Summe drei Leerkurven mit einer eingestellten Kühlrate von -120 °C/min , um die Ergebnisse zu bestätigen. Nachdem sich zeigte, dass die Resultate der Leerkurven hinsichtlich der gemessenen

Temperaturprofile nahezu gleich sind, konnte von den inerten Proben auf die zu untersuchenden Oxidationsproben gewechselt werden. Auch hier lag der Fokus zu Beginn auf die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse. **Abbildung 3-15** zeigt eine Gegenüberstellung der beiden Vorversuche. Die durchgängigen Kurven repräsentiert die Massenzunahme in Abhängigkeit der Oxidationszeit und die strichlierten Linien beschreiben die gemessenen Temperaturen. Ebenso wie für die Leerkurven ist auch die Reproduzierbarkeit der Versuche für das gewählte Abkühlprogramm gegeben, sowohl für die Massenzunahme der Proben als auch für den Temperaturverlauf im Zuge der Abkühlung. Der Unterschied im Vergleich zur Leerkurve liegt in einer leichten zeitlichen Abweichung infolge der freiwerdenden Wärme zu Beginn des Atmosphärenwechsels als Folge der Oxidation. Im ersten Homogenisierungsschritt gleicht sich diese zeitliche Abweichung wieder aus.

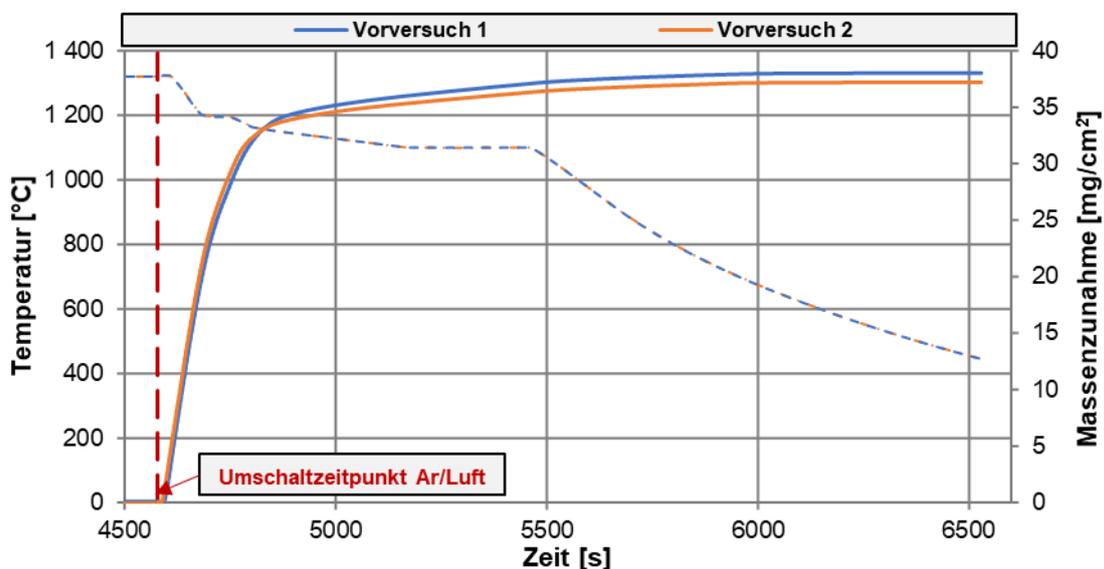


Abbildung 3-15: Vorversuche zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit

4 Ergebnisse und Diskussion

In den nachfolgenden Punkten werden die Ergebnisse der Biegeversuche, der Zunderversuche, sowohl der Thermogravimetrie als auch die der In-situ Zunderproben des Biegeversuchs beschrieben. Den Abschluss bildet ein gegenseitiger Vergleich der einzelnen Legierungen. Die allgemeine chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen ist in **Tabelle 4-I** angegeben. Bei den untersuchten Legierungen 1 bis 3 handelt es sich um einen Baustahl S355 mit variierenden Gehalten an Silizium beginnend bei 0 bis maximal 0,8 % Silizium. Bei den Legierungen I bis III handelt es sich um Reineisen bzw. reine Eisen-Siliziumlegierungen für thermogravimetrische Untersuchungen.

Tabelle 4-I: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen

Legierung	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Al [%]	N [ppm]	Fe [%]
Legierung I	0,0127	0,001	0,0167	0,0045	< 0,004	0,0039	< 30	bal.
Legierung II	0,0114	0,381	0,0167	0,0055	< 0,004	0,0019	< 30	bal.
Legierung III	0,0100	0,801	0,0172	0,0040	< 0,004	0,0013	< 30	bal.
Legierung 1	0,17	< 0,05	1,55	0,01	< 0,004	0,03	80	bal.
Legierung 2	0,17	0,4	1,55	0,01	< 0,004	0,03	80	bal.
Legierung 3	0,17	0,8	1,55	0,01	< 0,004	0,03	80	bal.

4.1 In-situ Oxidationsversuch

Die Auswertung der Zunderproben erfolgt über die Tiefenvermessung von intergranularen Defekten. In **Abbildung 4-1 (A)** ist ein Nital geätztes Übersichtsbild dargestellt, welches zeigt, dass sich die Defekte entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen bilden, was bei allen Proben beobachtet werden kann. Für eine bessere Darstellung ist ausgehend von einem intergranularen Defekt eine der vormaligen Austenitkorngrenzen mit einer strichlierten roten

Linie gekennzeichnet. Der als rotes Rechteck gekennzeichnete Bereich ist in **Abbildung 4-1** (B) im Detail mit hoher Vergrößerung ersichtlich und zeigt beispielhaft die Tiefenvermessung von Defekten.

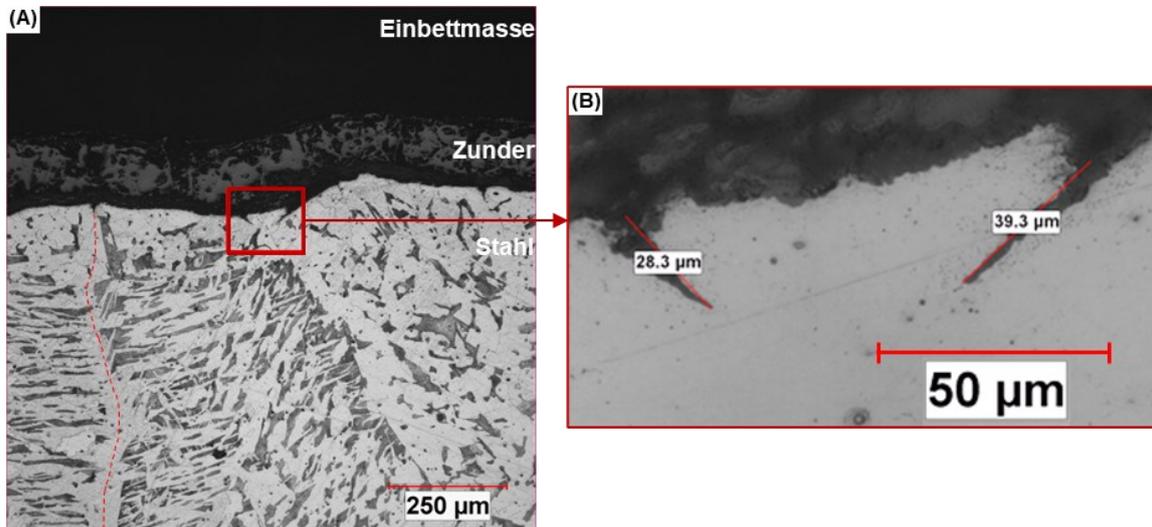


Abbildung 4-1: (A) Nital geätztes Übersichtsbild der Biegeprobe Legierung 3 $T_b=700\text{ °C}$;
(B) Intergranuläre Defekte im Detail

Abbildung 4-2 zeigt die Tiefe der intergranularen Defekte der untersuchten Proben, wobei die dargestellten Datenpunkte die mittlere Tiefe repräsentieren. Die angegebenen Zahlenwerte beschreiben die Häufigkeit der auftretenden Defekte bezogen auf 5 mm Auswertungslänge. Eine Unterscheidung der einzelnen Kühlstrategien wird durch die Hintergrundfarbe im Diagramm gewährleistet. Während der hellblaue Bereich den klassischen Kühlzyklus mit Haltezeit $T_H=1050\text{ °C}$ beschreibt, kennzeichnet der rote Bereich jenen der Kühlstrategie 2. Der farbliche Mischbereich repräsentiert eine Kombination der beiden Kühlstrategien. Als Mindesttiefe für die Berücksichtigung von intergranularen Vorschädigungen in der Auswertung wurde eine Tiefe von 5 µm festgelegt, da eine eindeutige Unterscheidung zwischen anderen Vorschädigungen (z.B. Poren) bei kleineren Defekten nicht mehr möglich ist. Zusammengefasst sind sämtliche Ergebnisse in **Tabelle 4-III**.

Die direkte Gegenüberstellung der rechten drei Datenpunkte im Diagramm (**Abbildung 4-2**), welche Legierung 2 beschreiben, zeigt den Einfluss der Oxidationstemperatur bzw. -zeit auf die intergranuläre Oxidationstiefe und deren Häufigkeit. Für Kühlzyklus 1 wurde eine durchschnittliche Defekttiefe von rund 7 µm ermittelt bei einer mittleren Anzahl von 1,4 Defekten pro 5 mm. Eine Änderung der Abkühlstrategie von Kühlzyklus 1 auf Kühlzyklus 2 bewirkt knapp eine Verdopplung der durchschnittlichen Tiefe an Vorschädigungen auf rund $13,8\text{ µm}$ und eine Verneunfachung der Anzahl an vermessenen Mikrorissen. Der orange

Datenpunkt repräsentiert hierbei einen Versuch nach Kühlzyklus 1 welcher, entgegen der bereits für diesen Abkühlvorgang beschriebenen Probe, einen um 15 Sekunden früheren Ausformzeitpunkt aus der Kokille aufweist. Daraus resultierte eine deutlich höhere Ausformtemperatur, welche jener der zweiten Kühlstrategie entspricht. Die damit verbundene verlängerte Zeit im Hochtemperaturbereich führt zu einer Steigerung der intergranularen Oxidationstiefe um etwas mehr als 3 μm auf 10 μm . Ein deutlicheres Verhalten zeigt die Defekthäufigkeit, welche sich ungefähr vervierfacht. Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass für Kühlzyklus 1 der geringe Zeitraum, in dem sich die Probe in einem Temperaturbereich höher als der theoretische Schmelzpunkt des Eutektikums befindet, nicht ausreichend ist, um wesentliche intergranulare Defekte zu bilden. Eine geringfügige Erhöhung der Oxidationszeit von rund 15 s führt bereits zu einer signifikanten Erhöhung der Tiefe und Häufigkeit an intergranularen Defekten, wodurch sich zeigt, dass deren Bildung sehr rasch erfolgt.

Die Untersuchung für Kühlzyklus 2 berücksichtigt alle drei Legierungen für unterschiedliche Biegetemperaturen. Der tiefste Datenpunkt beschreibt die siliziumfreie Legierung 1 mit $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$, welche eine mittlere intergranulare Defekttiefe von rund 8 μm aufweist bei einer Defekthäufigkeit von 0,6 pro 5 mm. Im Gegensatz dazu zeigen die Legierungen 2 bzw. 3 für denselben Kühlzyklus und Biegetemperaturen von $\leq 900\text{ }^\circ\text{C}$ eine um mehr als das zwanzigfache erhöhte Defektdichte bezogen auf 5 mm Probenlänge. Des Weiteren führt die Erhöhung des Gehaltes an Silizium zu einer wesentlichen Zunahme der intergranularen Oxidationstiefe auf 13,8 μm für Legierung 2 und 16,6 bzw. 18 μm für Legierung 3. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4-3 (A)** zusammengefasst.

Für Legierung 3 erfolgte für den zweiten Kühlzyklus eine Untersuchung der intergranularen Oxidationstiefe in Bezug auf die Biegetemperatur. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4-3 (B)** bzw. **Abbildung 4-2** dargestellt. Die untersuchte Probe mit der niedrigsten Biegetemperatur von 700 $^\circ\text{C}$ weist eine Defekttiefe von 18 μm auf bei einer Defektdichte von 12,9 pro 5 mm. Ein ähnliches Verhalten zeigt die 850 $^\circ\text{C}$ Biegeprobe, welche eine idente Defekthäufigkeit aufweist bei einer mittleren Tiefe von 16,6 μm . Im Gegensatz dazu zeigt die Probe mit der hohen Biegetemperatur eine deutlich verringerte Dichte an intergranularen Defekten von 3,6 Schädigungen pro 5 mm. Ähnlich verhält es sich mit der mittleren Tiefe, welche sich auf 13,3 μm reduziert.

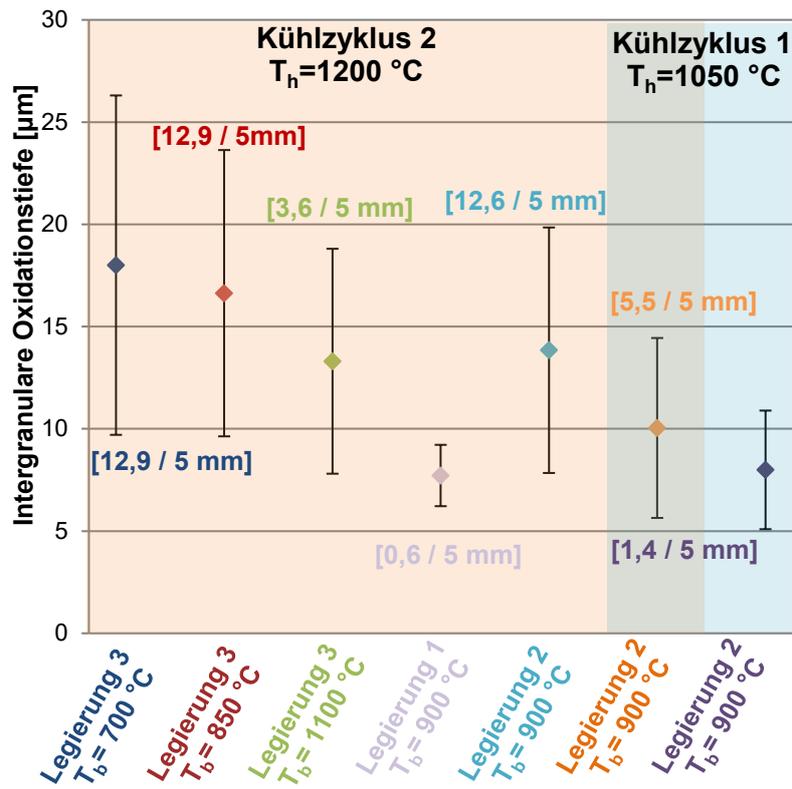


Abbildung 4-2: Gegenüberstellung der gemessenen intergranularen Oxidationstiefen der einzelnen Legierungen und deren Häufigkeit

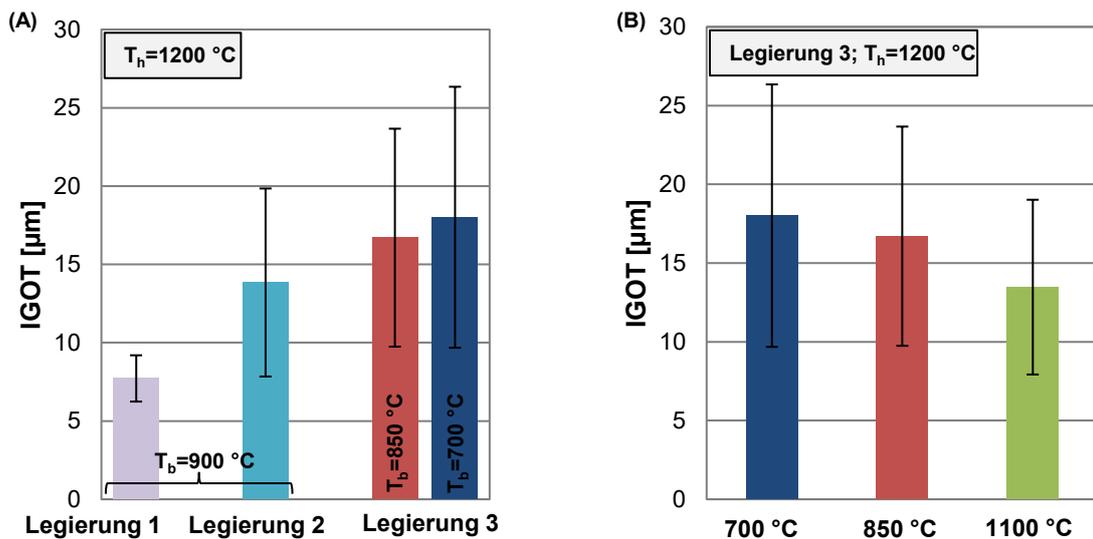
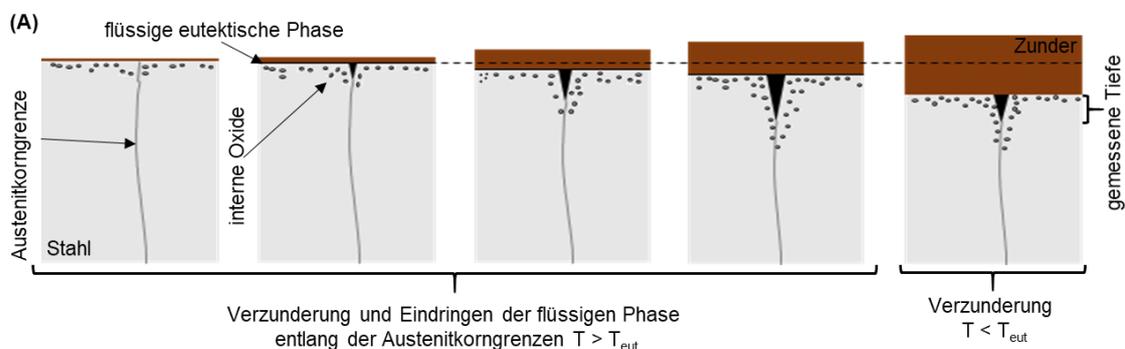


Abbildung 4-3: (A) Intergranulare Oxidationstiefe in Abhängigkeit der untersuchten Legierungen; (B) Intergranulare Oxidationstiefe von Legierung 3 in Abhängigkeit von der Biegetemperatur

Die Verringerung der intergranularen Oxidationstiefe von Legierung 3 mit steigender Biegetemperatur ist durch die erhöhte Zeit im Hochtemperaturbereich erklärbar, wo es zu einer stärkeren Verzunderung kommt. Im Gegensatz zur Probe mit einer Biegetemperatur von 700 °C ist die Biegeprobe bei 1100 °C über den gesamten Kühlzyklus Temperaturen von über 1100 °C ausgesetzt (Vgl. **Abbildung 3-2**). In **Abbildung 4-4 (A)** ist die Bildung und Verzunderung von intergranularen Defekten schematisch dargestellt. Unmittelbar nach dem Ausformen der Biegeprobe kommt es zur internen Oxidation der unedlen Elemente und zum Beginn der Zunderbildung. Als Folge der Anreicherung bildet sich die eutektische Fayalit-Wüstit Phase aus, welche einen niedrigen Schmelzpunkt aufweist. Solange die Oxidationstemperatur höher als die des Schmelzpunkts des Eutektikums ist, kommt es neben der Verzunderung zu einem Eindringen der flüssigen eutektischen Phase entlang der Austenitkorngrenzen und zur Ausbildung von intergranularen Defekten. Die Tiefe dieser Schädigungen ist abhängig von der Legierung und der Oxidationszeit. Beim Unterschreiten der eutektischen Schmelztemperatur ist es den intergranularen Defekten nicht mehr möglich weiterzuwachsen, wodurch deren Tiefe aufgrund der fortschreitenden Verzunderung langsam abnimmt. Die ursprüngliche Position der Probenoberfläche ist durch die strichlierte Linie gekennzeichnet. **Abbildung 4-4 (B)** zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme, in der der eben beschriebene Vorgang ersichtlich ist. In **Abbildung 4-4 (C)** ist die Detailaufnahme des rot gekennzeichneten Bereichs dargestellt. Bei dem im Zunder erkennbaren dunklen Bereich handelt es sich um die ehemals flüssige eutektische Fayalit-Wüstit Phase, wodurch sich ein intergranularer Defekt von rund 40 µm Tiefe bildete. Als Folge der langen Verweilzeit der Probe im Hochtemperaturbereich über 1100 °C erfolgte eine starke Verzunderung, welche dem Defekt rund 80 % an seiner ursprünglichen Tiefe kostete.

Die Tiefe der internen Oxidation liegt in Abhängigkeit der untersuchten Proben bei 5 bis 15 µm und ist für Legierung 3 tendenziell am stärksten ausgebildet. Die Probe von Legierung 1 zeigt beinahe keine sichtbare interne Oxidation.



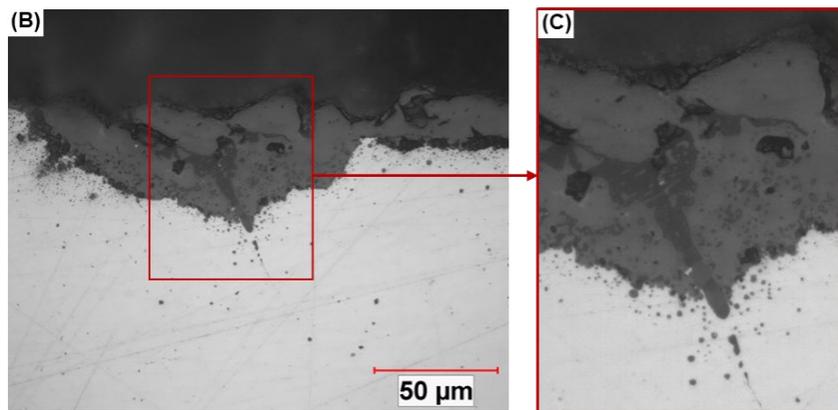


Abbildung 4-4: (A) Schematische Darstellung der Tiefenentwicklung der intergranularen Oxidation; (B) Lichtmikroskopische Aufnahme eines verzünderten intergranularen Defekts; (C) Detailaufnahme des intergranularen Defekts

In **Abbildung 4-5** sind die Auswirkungen der intergranularen Oxidation auf die Probenoberfläche dargestellt. Die für die Legierungen 1 und 3 abgebildeten Oberflächen zeigen denselben dehnungsfreien Bereich außerhalb des Auflagers. Beide Proben kühlten nach Kühlzyklus 2 auf eine Biegetemperatur von 750 °C ab. Während für Legierung 1 im linken Bild kaum ehemalige Austenitkorgrenzen ersichtllich sind, sind diese für Legierung 3 rechts deutlich zu erkennen. Zwischen Legierung 2 und 3 sind kaum Unterschiede feststellbar.

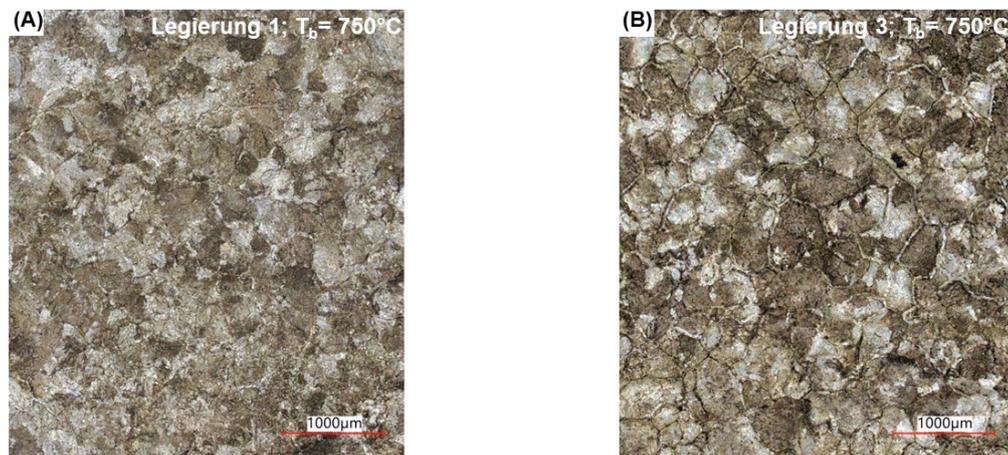


Abbildung 4-5: Einfluss der intergranularen Oxidation auf die Probenoberfläche:
(A) Legierung 1 mit Biegetemperatur 750 °C; (B) Legierung 3 mit Biegetemperatur 750 °C

Wie bereits erwähnt, zeigt Legierung 1 eine sehr geringe Anzahl an intergranularen Defekten, weshalb zum einen die REM Untersuchung darauf abzielte, eine Aussage über die Ursache dieser Defekte zu treffen, und zum anderen, für die anderen untersuchten Legierungen, generell zu bestätigen, dass es sich bei der dunklen Zunderphase um eine Si-reiche Phase handelt, welche dann dem Fayalit bzw. dessen Eutektikum zuzuordnen ist. **Abbildung 4-6 (A)**

zeigt ein Elektronenbild des Querschliffs von Legierung 1 und eine Detailaufnahme des rot gekennzeichneten Bereichs. Die im Detailbild gekennzeichneten Spektrumspositionen sind in **Abbildung 4-6** (B) und (C) dargestellt. Die Analyse erfolgte mittels EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy). Die helle Phase besteht aus knapp 75 % Eisen, 23,4 % Sauerstoff und rund 1 % Mangan was ungefähr der Zusammensetzung von Wüstit entspricht. Bei der dunklen Phase, mit der Zusammensetzung bestehend aus rund 52,5 % Eisen, 30,2 % Sauerstoff, 12,7 % Silizium bzw. rund 3 % Mangan und 1 % Phosphor, handelt es sich um Fayalit. Dadurch zeigt sich, dass es auch in der nahezu siliziumfreien Legierung 1 möglich ist, lokal eine Fayalitphase zu bilden, die im Falle einer ausreichenden hohen Oxidationstemperatur bzw. -zeit einen intergranularen Defekt erzeugt.

Spektrumsanalysen der hellen und dunklen Zunderphasen für die Legierungen 2 und 3 ergaben grundsätzlich eine ähnliche Zusammensetzung mit leicht variierenden Gehalten an Mangan. Phosphor war in den untersuchten Phasen der beiden anderen Legierungen jedoch kaum bzw. gar nicht vorhanden.

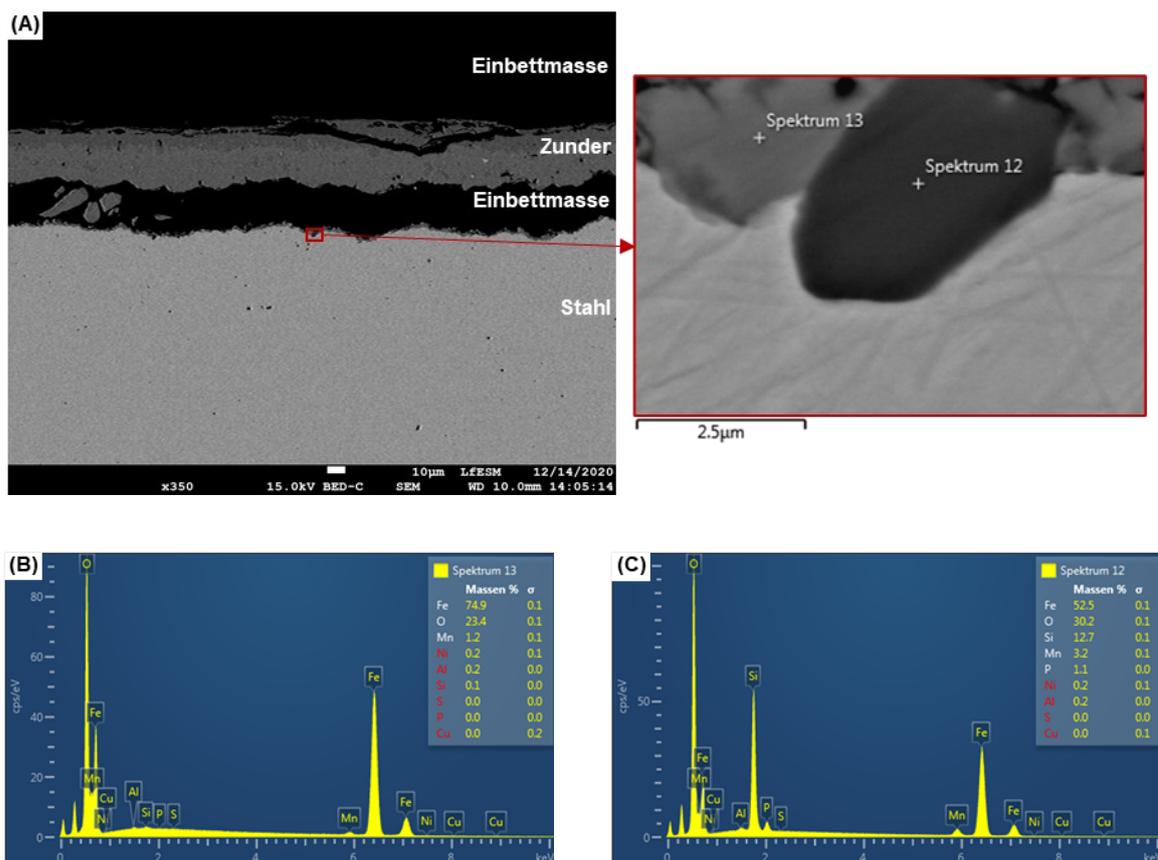


Abbildung 4-6: Quantitative Analyse der im Bereich von intergranularen Defekten vorliegenden Phasen für Legierung 1 und Kühlzyklus 2: (A) Übersichtsaufnahme und Detailaufnahme des untersuchten Bereichs; (B) Spektrum der hellen Oxidphase; (C) Spektrum der dunklen Oxidphase

Abbildung 4-7 zeigt das Elektronenbild eines intergranularen Defekts von Legierung 3 für eine Biegetemperatur von $T_b=850\text{ °C}$ inklusive einer qualitativen Elementverteilung. Es tritt infolge der Fayalitbildung eine deutliche Anreicherung an Silizium im intergranularen Defekt, in der Grenzschicht Zunder/Stahl, sowie im Zunder selbst auf (Vgl. **Abbildung 4-9**). Im gezeigten intergranularen Defekt sind in der ehemals flüssigen Fayalitphase zwei Bereiche erkennbar bei der es zu einer leichten Anreicherung von Phosphor und Aluminium kam. Infolge der selektiven Oxidation unedler Legierungselemente reichte sich eine geringe Menge von Kupfer im Bereich der Stahloberfläche an.

In **Abbildung 4-8** ist ein Detail der rechten Rissflanke dargestellt inklusive der qualitativen Elementverteilung. Die im Nahbereich des intergranularen Defekts bzw. der Stahloberfläche gebildeten, globularen internen Oxide bestehen hauptsächlich aus Mangan und Silizium. Neben der Information über die qualitative Zusammensetzung der Oxide zeigt sich auch, dass es im Bereich der Rissflanke trotz des geringen Gehalts an Nickel in der Legierung von rund 200 ppm zu einer leichten Anreicherung von diesem kam. Vereinzelt sind im internen Oxidsaum Aluminiumoxide feststellbar. Andere Nicht-Metallische-Einschlüsse (NMEs), die vereinzelt im Nahbereich der intergranularen Defekte festgestellt wurden, sind größtenteils Mangansulfide. Die qualitative Zusammensetzung der untersuchten internen Oxide für die anderen Legierungen entspricht jener der gezeigten Probe.

Neben dem Eindringen der flüssigen Phase entlang der Korngrenzen tritt dies ebenfalls für den Zunder auf, wie in **Abbildung 4-9** ersichtlich. Die Infiltration des Zunders ist hierbei deutlich intensiver als die der Austenitkorngrenzen. Des Weiteren ist in dieser Aufnahme die bereits beschriebene leichte Anreicherung an Mangan in der Fayalitphase besser erkennbar.

Vom qualitativen Anreicherungsprofil der wichtigen Elemente Eisen, Sauerstoff, Silizium und Mangan in der Grenzschicht Matrix/Zunder sind zwischen den untersuchten Proben von Legierung 2 und 3 keine wesentlichen Unterschiede erkennbar. Die übrigen aufgenommenen Elektronenbilder und Elementverteilungen sowie die Spektrumsanalysen sind im Anhang dargestellt.

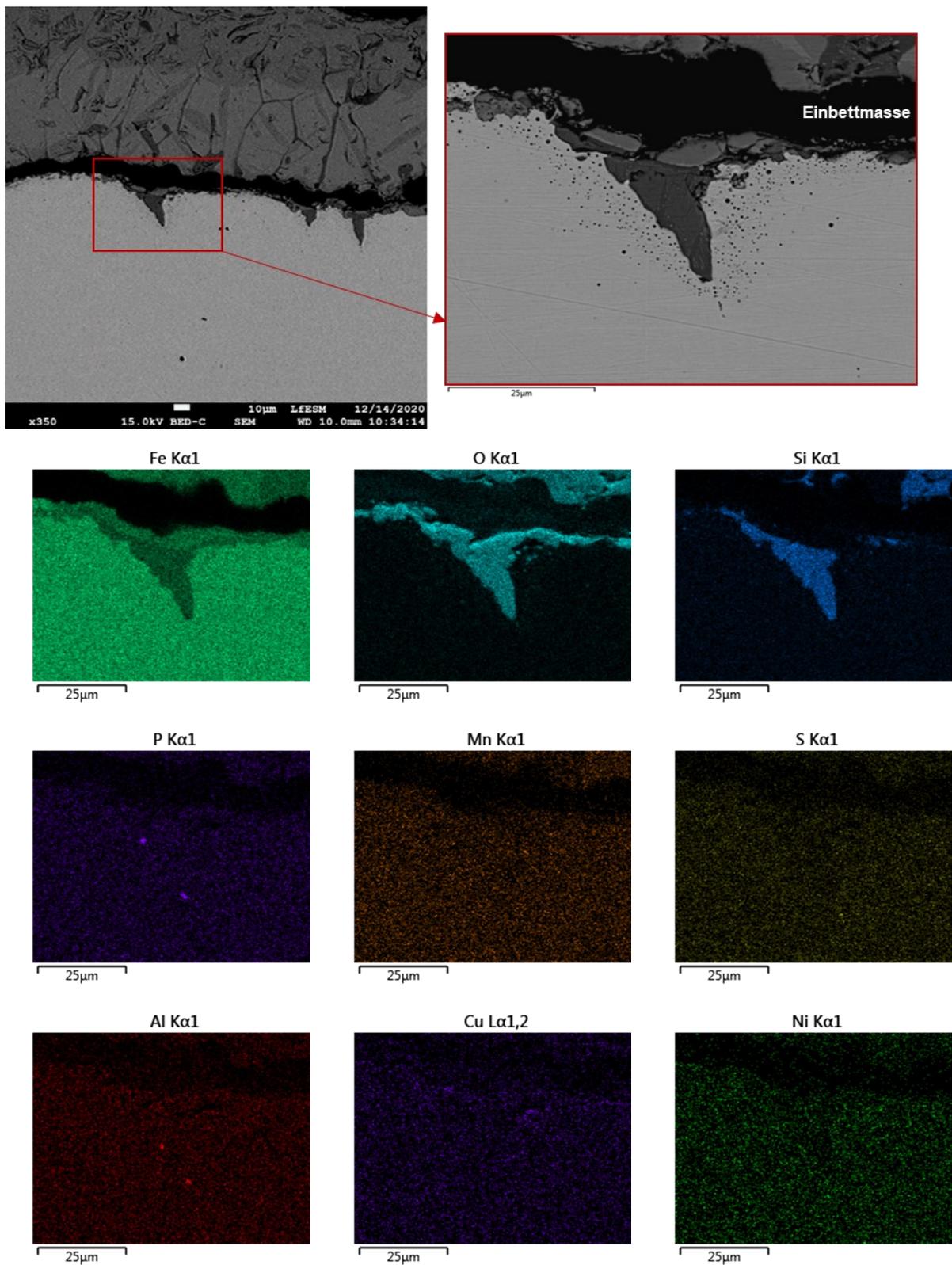


Abbildung 4-7: Qualitative Elementverteilung eines intergranularen Defekts von Legierung 3 und Kühlzyklus 2

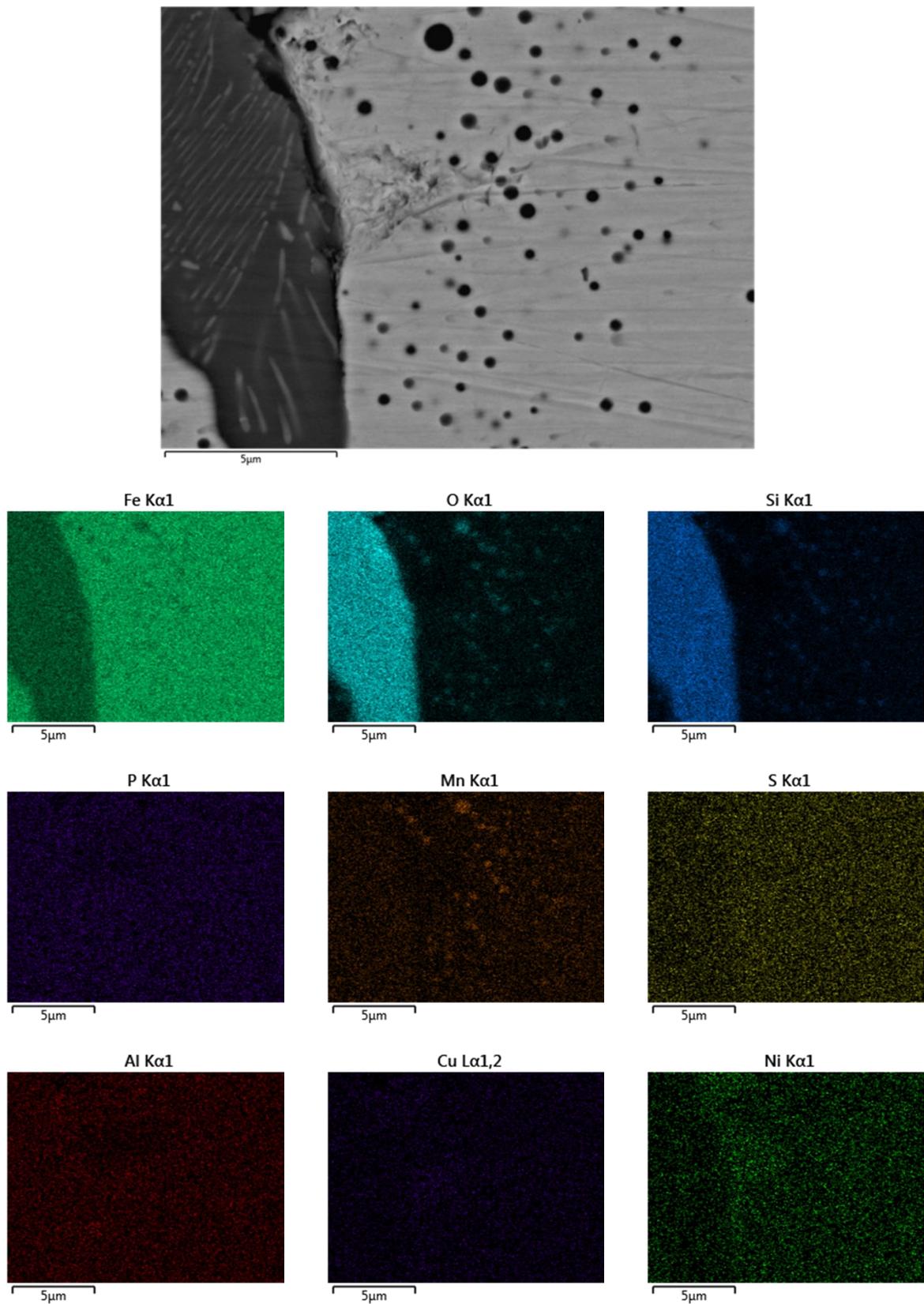


Abbildung 4-8: Detailaufnahme mit qualitativer Elementverteilung des intergranularen Defekts und der umgebenden internen Oxide

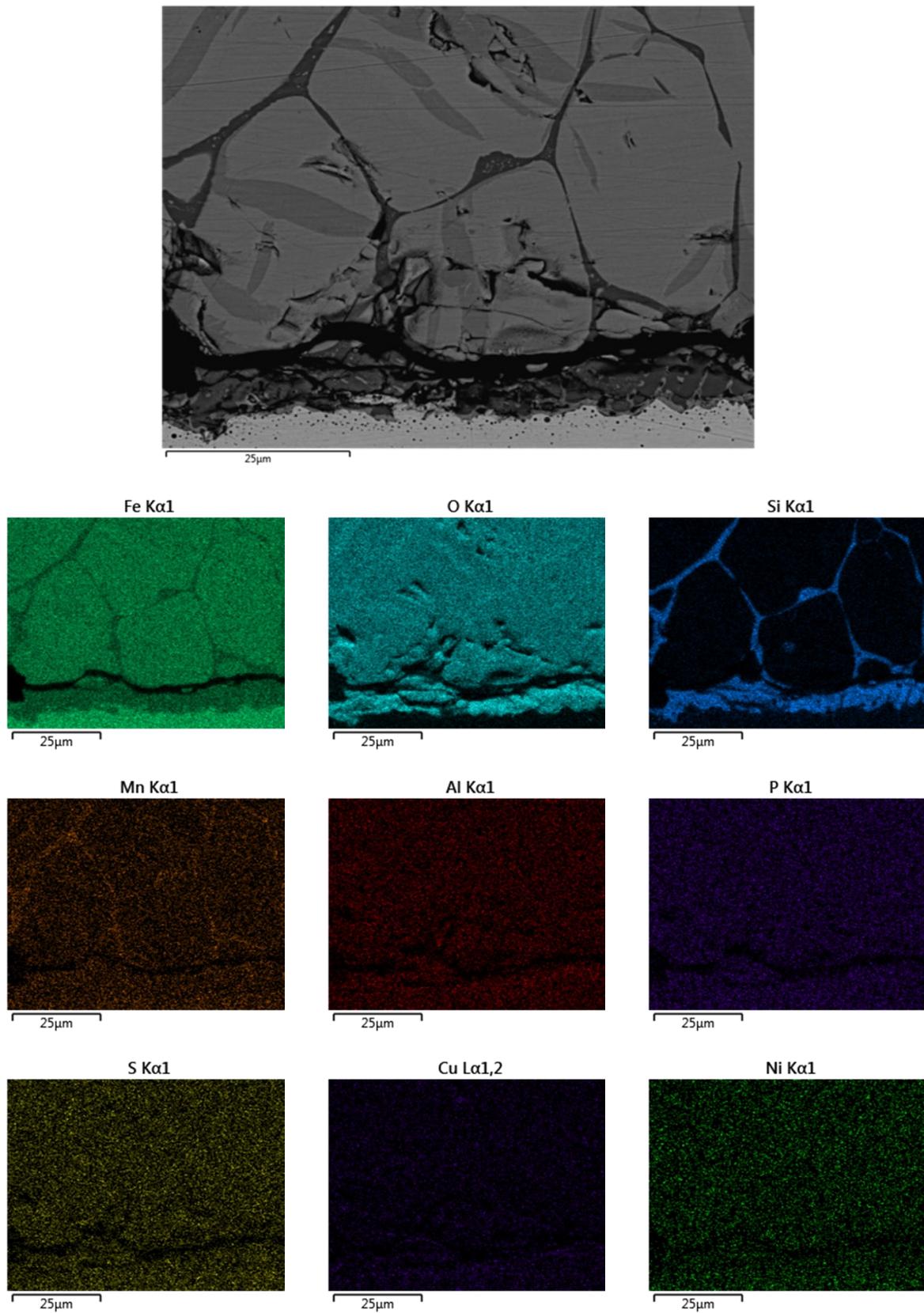


Abbildung 4-9: Elektronenbild der Grenzschicht und die dazugehörige qualitative Elementverteilung Zunder/Stahl für Legierung 3

4.2 STA Verzunderungsversuche und metallographische Auswertung

Die nachfolgenden Punkte beschreiben die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen für die Legierungen I bis III bzw. 1 bis 3 hinsichtlich der im Zuge der Versuche auftretenden Massenzunahme und der Auswertung der intergranularen Defekttiefe bzw. intergranularen Defektdichte.

4.2.1 Fe-Si Modelllegierung

Der für diese Versuche zugrundeliegende Temperaturzyklus ist in **Abbildung 3-11** angegeben und die untersuchten Legierungen bzw. Versuchsparameter in **Tabelle 4-I** bzw. **Tabelle 3-II**.

Für die geringste Gasmenge von 150 ml/min und einem Sauerstoffpartialdruck von 9,8 % (Versuchsserie B-2) zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den drei getesteten Legierungen. Die Massenzunahme liegt bei 20,7 mg/cm² für Legierungen II und III und bei 21,2 mg/cm² für Legierung I. Alle drei Legierungen zeigen eine rein lineare Massenzunahme über den gesamten Oxidationszeitraum. Sie verhalten sich praktisch ident während einer Oxidation unter Sauerstoffmangel trotz der deutlichen Unterschiede im Gehalt an Silizium. Die Änderung der Masse in Abhängigkeit von der Oxidationszeit ist in **Abbildung 4-10** (A) dargestellt.

Deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Legierungen zeigen sich für die Versuche, welche mit maximaler Gasmenge und Sauerstoffkonzentration durchgeführt wurden (Versuchsserie A-1). Legierung III zeigt mit einer Massenzunahme von 46,48 bzw. 42,5 mg/cm² das ausgeprägteste Verzunderungsverhalten, gefolgt von Legierung I mit 42,79 mg/cm² und Legierung II 38,17 mg/cm². In den ersten eineinhalb Minuten nach Beginn der Oxidation verhalten sich alle drei untersuchten Legierungen nahezu gleich und zeigen eine lineare Massenzunahme. Für Legierung II erfolgt als Erstes ein Übergang von linearem zu parabolischem Zunderwachstum, gefolgt von Legierungen I und III. Graphisch dargestellt sind die eben beschriebenen Ergebnisse in **Abbildung 4-10** (B).

Im Zuge dieser Oxidationstests für Legierung III kam es des Weiteren zur Untersuchung des Einflusses der Probengeometrie auf das Oxidationsverhalten. Neben der für sämtliche Versuche verwendeten Geometrie (Vgl. **Abbildung 3-7**) erfolgte ein weiterer Versuch für eine Probe mit den Abmessungen 13 mm x 7 mm x 2 mm, was ungefähr der halben Probengeometrie entspricht. Die Massenzunahme bezogen auf die Probenoberfläche ist bei

der regulären Probengeometrie rund 10 % höher. Der lineare Anstieg der Gewichtszunahme ist für die halbe Probe steiler und der Übergang vom linearen zum parabolischen Kurvenverlauf ist ausgeprägter. Des Weiteren erfolgt dieser Übergang rund eine Minute früher. Erklärbar ist die gesteigerte lineare Massenzunahme der halbierten Probe infolge einer verstärkten anfänglichen Verzunderung des Anströmbereichs. Dieser ist für die verkleinerte Probengeometrie prozentuell größer als jener der Originalgeometrie. Daraus lässt sich ableiten, dass die Probengeometrie für kurze Oxidationszeiten einen Einfluss auf die Ergebnisse ausübt. Inwieweit sich die anfänglichen Differenzen auf eine Massenzunahme in Versuchen mit längerer Oxidationszeit auswirken, ist noch abzuklären.

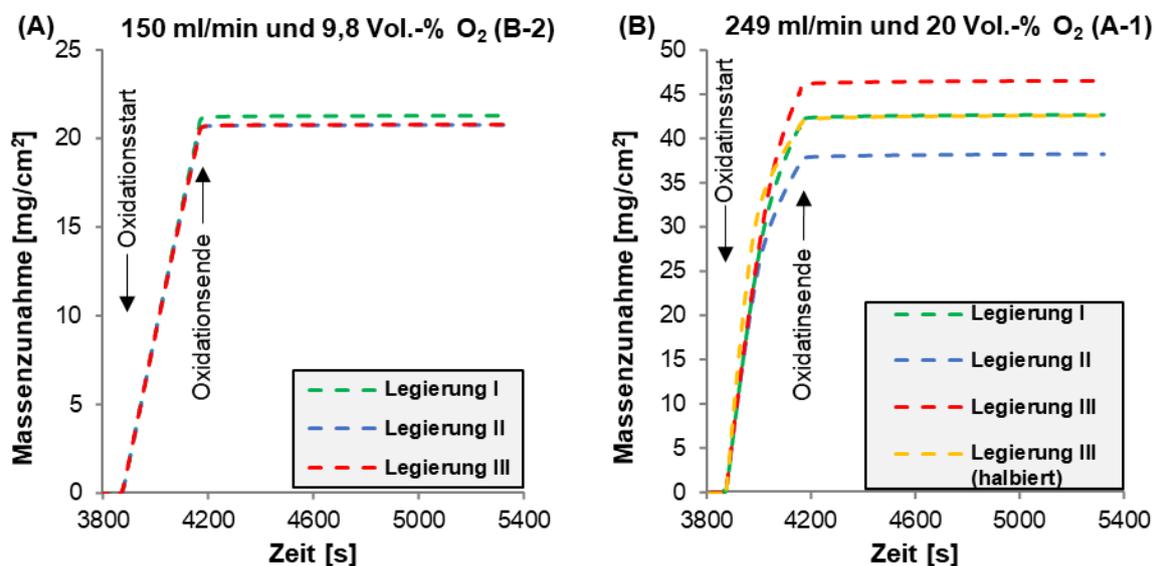


Abbildung 4-10: Vergleich der Massenzunahme der Legierungen I bis III für Versuch B-2 (A) und A-1 (B) bei 1200 °C

Abbildung 4-11 veranschaulicht die Massenzunahme sämtlicher Versuche in Abhängigkeit des Gehaltes an Silizium bezogen auf die Probenoberfläche. Die Versuchsserie B-2 (150 ml/min und 9,8 Vol.-% O₂) zeigt unabhängig von der Legierung eine praktisch idente Massenzunahme von rund 20 mg/cm². Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks auf 20 % (B-1) bei gleichbleibender Gasmenge führt in etwa zu einer Verdopplung der Gewichtszunahme auf rund 38 mg/cm² für Legierung I, knapp 35 mg/cm² für Legierung 2 und knapp 39 mg/cm² für Legierung III.

Für die Versuchsserie A-2 (249 ml/min und 9,8 Vol.-% O₂) liegt die Erhöhung der Probenmasse im Bereich von 30 mg/cm² für die Legierungen I und III bzw. für Legierung II im Bereich von 28,5 mg/cm². Die größte Gewichtszunahme für sämtliche Legierungen ist für die maximale Gasmenge und den maximalen Sauerstoffpartialdruck verzeichnet worden. Bei Legierung I ist diese rund 43 mg/cm². Legierung III zeigt eine Massenzunahme von 42,5 mg/cm² für die

halbierte Probe und rund 46,5 mg/cm² für die ganze Probe. Ähnlich wie in den anderen Versuchen weist Legierung II mit rund 38 mg/cm² eine geringere Massenzunahme auf als die anderen beiden Legierungen. Infolge der einmaligen Ausführung der Versuche ist die Angabe einer Standardabweichung für die einzelnen Versuche nicht möglich.

Entgegen der Ergebnissen diverser Veröffentlichungen [7,39,45,46], welche eine verstärkte Verzunderung von Silizium legierten Stählen bei Oxidationstemperaturen über jener des Fayaliteutektikums (>1177 °C) beschreiben, ist es im Zuge dieser Versuche nicht möglich eine eindeutige Aussage über den Einfluss von Siliziums auf das Oxidationsverhalten zu treffen. Dies entspricht im Wesentlichen der Veröffentlichung von Taniguchi et. al. [12], welcher ebenfalls keine eindeutige Aussage über den Einfluss von Silizium während einer Hochtemperaturoxidation bei 1203 °C treffen konnte.

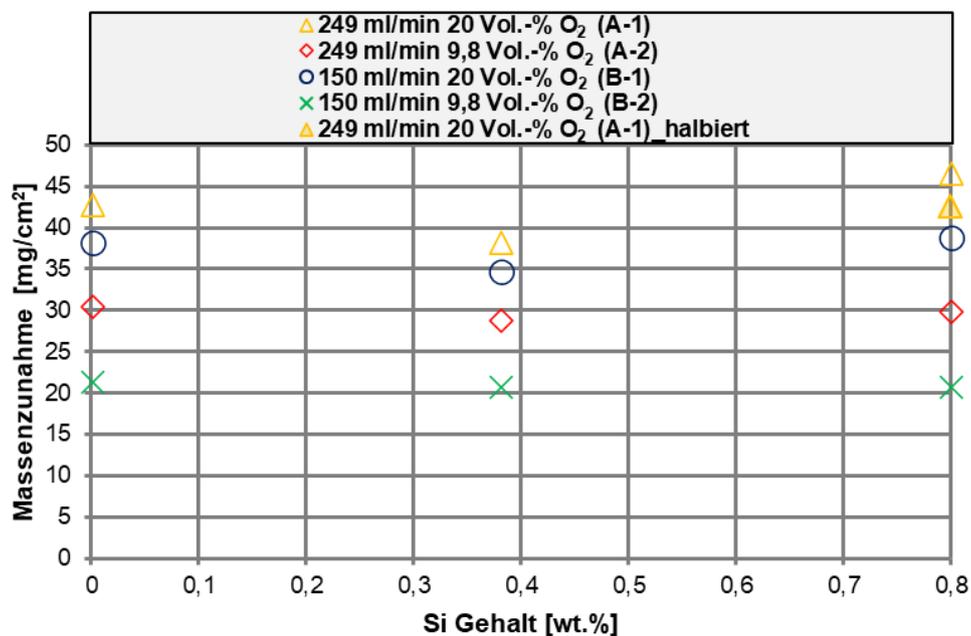


Abbildung 4-11: Vergleich der Massenzunahme aller Versuche in Abhängigkeit des Gehalts an Silizium bei 1200 °C

In **Abbildung 4-12** ist die Probenserie von Legierung III fotografisch dargestellt. Neben den in der STA gemessenen Unterschiede bezüglich der Massenzunahme führten die unterschiedlichen Gasmengen bzw. Sauerstoffpartialdrücke zu einer Beeinflussung der Zunderausbildung. Für jene Proben der Versuche mit dem maximalen Volumenanteil O₂ (20 Vol.-%) ergeben sich unabhängig von der für die Oxidation bereitgestellten Gasmenge keine optisch erkennbaren Unterschiede.

Eine Verringerung der Konzentration an Sauerstoff auf 9,8 Vol.-% führt für beide Gasmengen zu der Bildung einer dunklen schillernden Zunderschicht im Nahbereich der Bohrung.

Ausgeprägter ist diese für die Probe des Versuchs mit einer Gasmenge von 150 ml/min. Für die metallographische Auswertung der Zunderproben im Querschliff erfolgte ein vertikaler Schnitt im Bereich der Durchgangsbohrung. Die Aufnahme links zeigt die Zunderschicht im oberen, durch den Pfeil gekennzeichneten, Bereich der Probe für den Versuch mit maximalem Sauerstoffpartialdruck und der höchsten einstellbaren Gasmenge. Die Zunderschicht selbst weist nur einen geringen Anteil an Poren auf und ist größtenteils dicht und homogen. Im Gegensatz dazu veranschaulicht die rechte Aufnahme die Probe für den Versuch mit der geringsten Gasmenge und Sauerstoffkonzentration, wobei die Dicke des Zunders rund ein Drittel geringer ist und eine starke ungleichmäßige Ausbildung in der Schichtdicke aufweist. Als Folge dieser ungleichartigen Morphologie erscheinen die Proben im Bereich um die Bohrung kristallin, da sie das einfallende Licht unterschiedlich reflektieren. Die Proben der Legierungen I und III zeigen ein identes Verhalten für die unterschiedlichen Versuchsparameter.

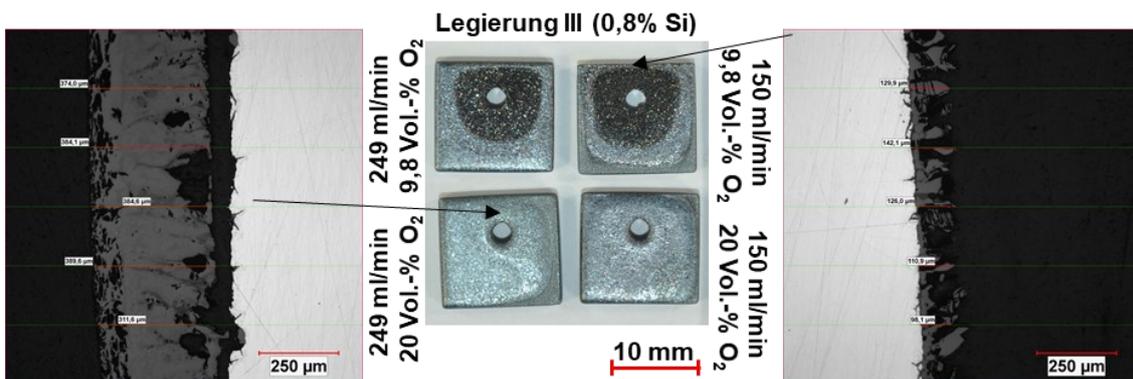


Abbildung 4-12: Gegenüberstellung der Zunderproben von Legierung III

In **Abbildung 4-13** sind sämtliche Schliifmosaiken der Zunderproben von Legierung III dargestellt. Höhere Sauerstoffpartialdrücke bzw. Gasmengen begünstigen die Dicke und Dichte Zunderschicht. Besonders ausgeprägt ist diese für die Probe des Versuchs mit der maximalen Gasmenge und dem höchsten Sauerstoffpartialdruck. Mit abnehmenden Werten hinsichtlich Gasmenge und Sauerstoffkonzentration ändert sich die Morphologie von einer dichten zu einer porösen Struktur und die Enddicke des Zunders nimmt ab.

Für alle Proben kommt es im Anströmbereich der Probe zu einer ungleichmäßigen Verzunderung, welche sich durch eine verringerte Verzunderung der horizontalen Anströmstirnseite äußert. Dies ist auf eine unzureichende Anströmung der Stirnseite zurückzuführen, wobei dasselbe für den Abströmbereich gilt. Als weitere Folge der ungleichmäßigen Anströmung zeigen die vertikalen Längsseiten im untersten Probenbereich

eine leichte Keilform des Zunders bzw. der Probe. Interessant ist hierbei, dass diese zum Teil nur einseitig oder für eine Seite zumeist deutlich stärker ausgeprägt ist.

Den Extremfall zeigen hierbei die Proben der Versuche A-2 und B-2 (249 bzw. 150 ml/min und 9,8 Vol.% O₂), welche im Abstand von rund 500 µm zur horizontalen Anströmseite einseitig kaum oxidiert sind. Als mögliche Ursache kommen eine nicht im rechten Winkel auf die Oberfläche stehende Bohrung, starke Strömungsunterschiede bzw. -turbulenzen oder eine während des Versuch sich frühzeitig abhebende Zunderschicht in Frage. Eine Ausnahme stellt hierbei die Probe des Versuchs A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O₂) dar dessen vertikalen Seiten nahezu gleich oxidiert sind. Hierbei gilt es noch abzuklären, inwieweit die uneinheitliche Verzunderung der Probenunterseite die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beeinflusst und ob dies auf die Probe zurückführbar ist oder ob die Strömung im Ofengefäß im Probenanströmbereich generell ungleichmäßig ist. Des Weiteren zeigt eine im Anströmbereich abgehobene Zunderschicht einen großen Einfluss auf die intergranulare Defekttiefe in diesem Bereich, da sowohl die Tiefe als auch deren Anzahl dann geringer ist.



Abbildung 4-13: Schliffmosaik der einzelnen Proben von Legierung III

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, erfolgt die Auswertung der intergranularen Oxidation über die Vermessung von intergranularen Defekten unter der Voraussetzung einer Mindesttiefe von 5 µm. Für Legierung I, welche nahezu siliziumfrei ist, konnten nur sehr wenige Vorschädigungen

dokumentiert werden, welche eine Tiefe von mehr als 5 µm aufwiesen. Der Großteil der identifizierten Schädigungen war deutlich kleiner.

Im Gegensatz dazu weisen die Legierungen II und III ein Vielzahl von intergranularen Defekten auf. **Abbildung 4-14** stellt beispielhaft dokumentierte Schädigungen der einzelnen Legierungen dar. Für die Legierungen II und III ist im Bereich der Grenzschicht Zunder/Matrix die dunkelgraue, ehemals flüssige eutektische Fayalit-Wüstit Phase zu erkennen, die sowohl in die Matrix entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen eindrang, als auch in den Zunder. Beide siliziumhaltigen Legierungen zeigen zum Teil eine sehr ausgeprägte interne Oxidation im Nahbereich der Oberfläche bzw. um die intergranularen Defekte, wobei diese für Legierung III geringfügig stärker ausgebildet ist. Weiters ist für Legierung III ein Übersichtsbild abgebildet. Zusätzlich zum Eindringen der flüssigen Phase entlang der Korngrenzen kommt es bei ausreichender Menge an flüssiger eutektischer Phase bzw. ausreichender Oxidationszeit zu einem direkten Angriff auf die Stahlmatrix. Als Folge des höheren Widerstands der Stahlmatrix gegenüber dem korrosiven Angriffs ist die Eindringtiefe geringer als jene entlang der Korngrenzen. Schädigungen der Matrix sind in der Auswertung nicht berücksichtigt.

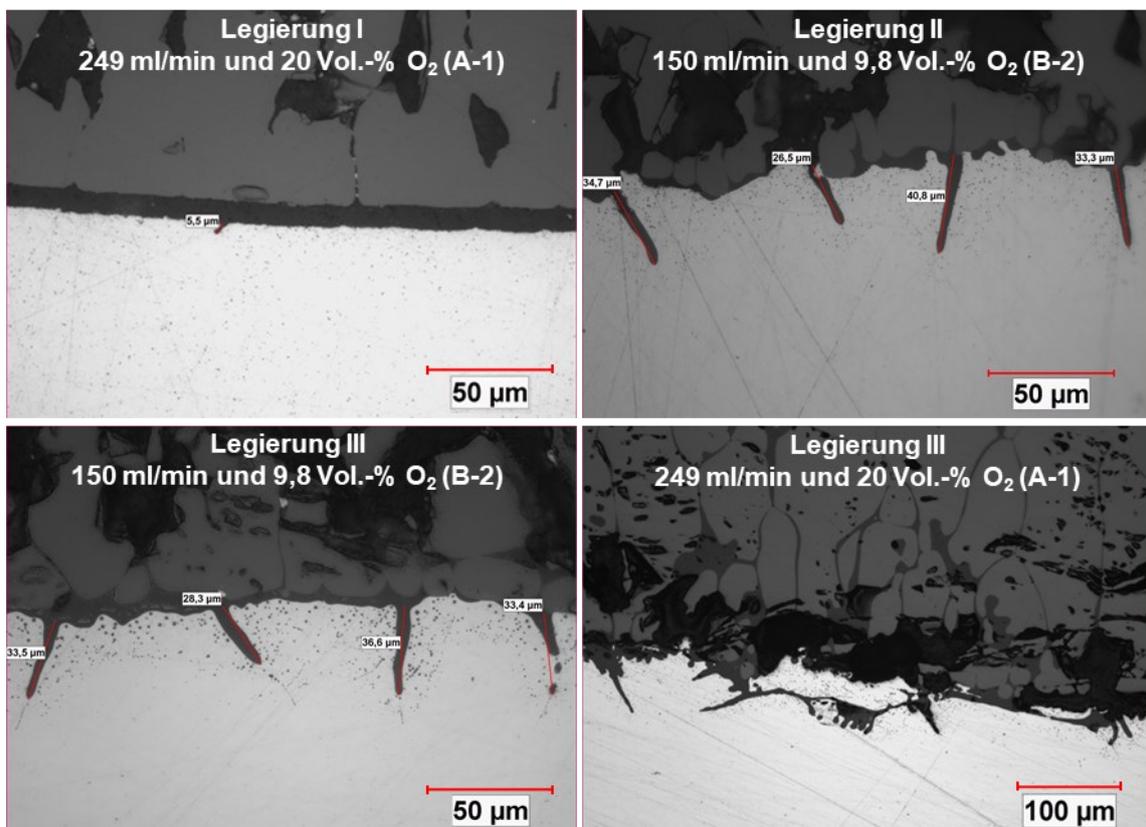


Abbildung 4-14: Intergranulare Defekte der einzelnen Legierungen bei

Mit Ausnahme der siliziumfreien Legierung I wurden pro Versuch und Probe um die 500 intergranulare Schädigungen vermessen. In **Abbildung 4-15** (A) sind die Ergebnisse

hinsichtlich der mittleren Tiefe an intergranularen Defekten zusammengefasst und rechts deren Häufigkeit bezogen auf einen Millimeter Probenlänge. Die im Diagramm angegebene Bezeichnung „Lange Seite“ bezieht sich auf die Position der Auswertung, welche in diesem Fall die vertikalen Seiten oberhalb und unterhalb der Bohrung miteinbezieht (Vgl. **Abbildung 4-13**). Die mittlere Defekttiefe sämtlicher Versuche von Legierung I ist mit $5\ \mu\text{m}$ festgelegt und mit einem nach unten gerichteten Pfeil gekennzeichnet, welcher darauf hinweisen soll, dass die mittlere Tiefe geringer als die Mindesttiefe ist. Bis auf wenige Ausnahmen wies ein Großteil der Schädigungen eine Tiefe von zwei bis vier Mikrometer auf, wodurch sie in der Auswertung unberücksichtigt blieben. Die Defekthäufigkeit liegt für sämtliche Versuche bei dieser Legierung bei rund 0,1 Schädigungen pro Millimeter Probenlänge. Die dokumentierten Schädigungen von Legierung I sind auf geringe Restgehalte von anderen chemischen Elemente zurückzuführen (Vgl. **Tabelle 4-I**).

Für Legierung II liegt die mittlere intergranulare Defekttiefe im Bereich von $27,5\ \mu\text{m}$ für Versuchsserie B-2 (150 ml/min und 9,8 Vol.-% O_2) bis rund $31\ \mu\text{m}$ für B-1 (150 ml/min und 9,8 Vol.-% O_2). Eine idente mittlere Tiefe von rund $29,5\ \mu\text{m}$ ist für die Serien A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O_2) und A-2 (249 ml/min und 9,8 Vol.-% O_2) dokumentiert worden. Im Vergleich zu Legierung II zeigen die Proben von Legierung III mit rund 28 bis $31\ \mu\text{m}$ Schädigungstiefe eine ähnliche Defekttiefe. Dabei beträgt die intergranulare Oxidationstiefe für den Versuch mit maximaler Gasmenge und Sauerstoffkonzentration rund $29\ \mu\text{m}$ sowohl für die ganze als auch die halbierte Probe, wodurch gezeigt wurde, dass die intergranulare Oxidationstiefe für diesen Oxidationszyklus von der Probengeometrie unabhängig ist. Dasselbe gilt für die Häufigkeit an intergranularen Schädigungen, wo beide Proben rund 11 Defekte pro Millimeter aufweisen. Für alle untersuchten Proben liegt die Standardabweichung der mittleren Oxidationstiefe im Bereich von 10 bis $15\ \mu\text{m}$.

Tendenziell zeigen die Versuchsserien A-2 und B-2 (249 bzw. 150 ml/min und 9,8 Vol.-% O_2) höhere Defektdichten als A-1 und B-1 (249 bzw. 150 ml/min und 20 Vol.-% O_2). Einzige Ausnahme bildet hierbei der Versuch A-2 (249 ml/min und 9,8 Vol.-% O_2) von Legierung II, welcher eine idente Defekthäufigkeit wie A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O_2) aufweist. Die Defektdichte von Legierung I liegt praktisch bei null. Neben der dargestellten Ergebnisgegenüberstellung der „langen Probenseite“ erfolgte dies ebenfalls für alle anderen Bereiche der Proben (Vgl. **Abbildung 4-13**). Jedoch konnte unabhängig vom betrachteten Auswertebereich kein eindeutiger Zusammenhang gefunden werden. **Abbildung 4-15** (C) stellt die Verteilung der vermessenen intergranularen Defekte für Legierung III und den Versuch A-1 dar. Die Verteilungsform entspricht im Wesentlichen einer logarithmischen

Normalverteilung. Dasselbe gilt für die restlichen Versuche von Legierung III bzw. sämtliche von Legierung II, welche größtenteils ein praktisch identes Verteilungsmuster zeigen.

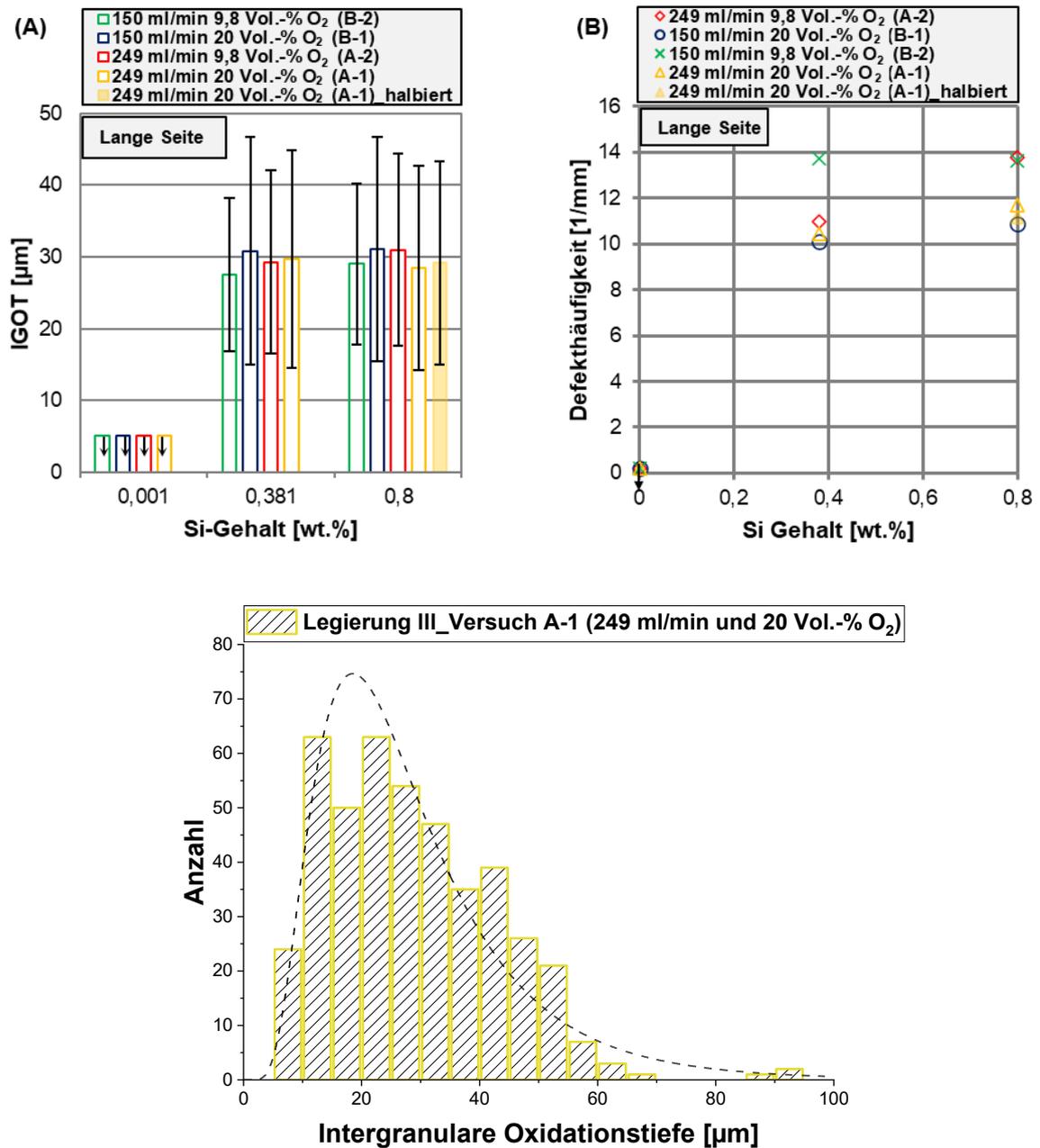


Abbildung 4-15: (A) Intergranulare Oxidationstiefe in Abhängigkeit des Gehalts an Silizium (A); (B) Häufigkeit an intergranularen Oxidationsdefekten pro Millimeter; (C) Histogramm der vermessenen intergranularen Defekte für Legierung III und Versuch A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O₂)

Abbildung 4-16 (A) zeigt den für die Erstellung der EDX-Spektren gewählten intergranularen Defekt und im Detail die genaue Position der EDX-Analysen. Bei der untersuchten Probe handelt es sich um Legierung II für den Versuch A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O₂). Die helle Oxidphase, deren Spektrum in **Abbildung 4-16 B** dargestellt ist, weist einen Sauerstoffgehalt

von knapp 21 % bei einem Eisengehalt von rund 78,5 % auf. Daraus folgt, dass es sich bei dem vorliegenden Oxid um FeO handelt. **Abbildung 4-16** (C) veranschaulicht das Spektrum der dunklen Oxidphase. Sie besteht aus rund 13,5 % Silizium, 28,7 % Sauerstoff und 57,8 % Eisen. Bezogen auf das Zweistoffsystem FeO-SiO₂ entspricht diese Zusammensetzung einem Bereich zwischen reinem Fayalit und jenem des niedrig schmelzenden Eutektikums (Vgl. **Abbildung 2-4**). In **Abbildung 4-17** ist für dieselbe Probe eine qualitative Elementverteilung von Eisen, Sauerstoff und Silizium sowohl für einen intergranularen Defekt als auch für die Grenzschicht Stahl/Zunder dargestellt. Sie dokumentieren eine deutliche Anreicherung von Silizium im Übergangsbereich und eine Infiltration des Zunders und der ehemaligen Austenitkorngrenzen durch die ehemals flüssige Phase.

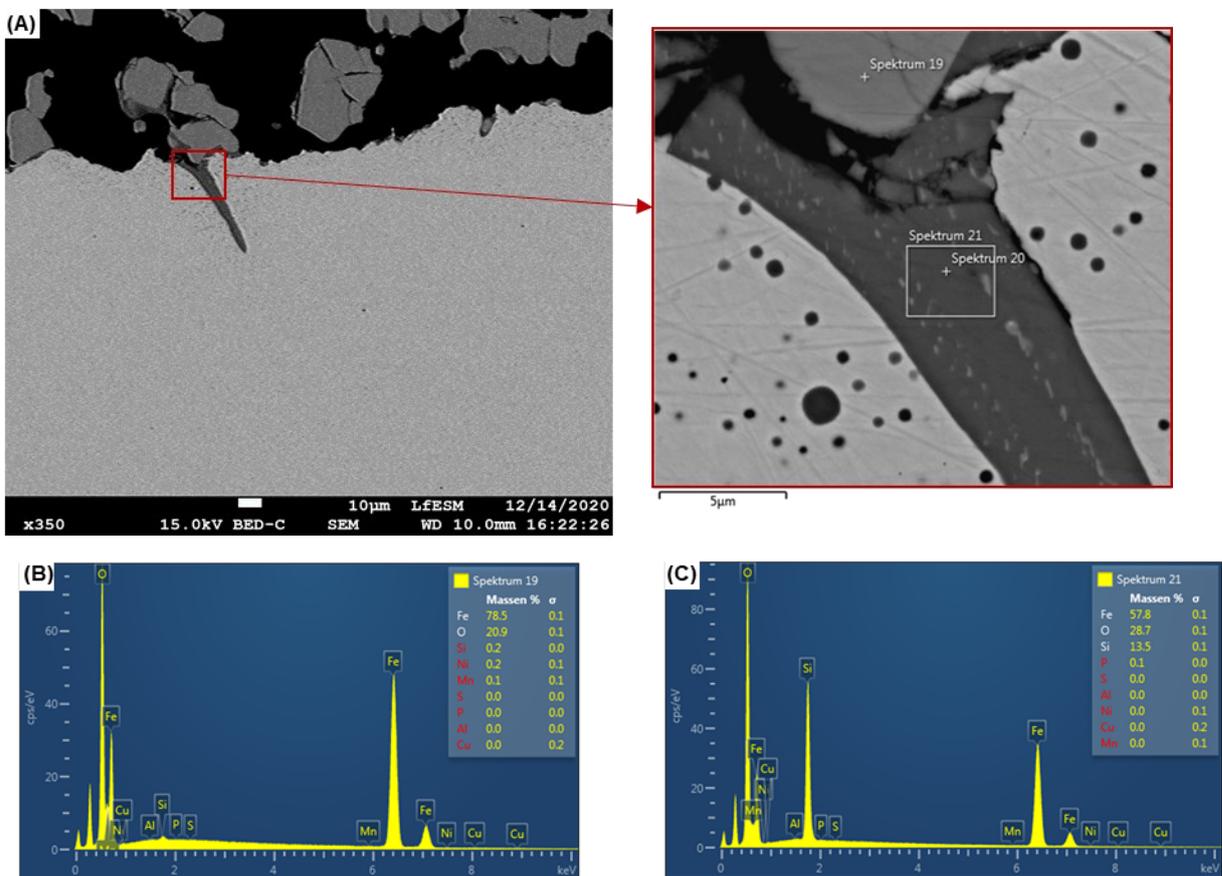


Abbildung 4-16: Quantitative Analyse der im Bereich des intergranularen Defekts vorliegenden Phasen für Legierung II und Versuch A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O₂): (A) Übersichts- und Detailaufnahme des untersuchten Bereichs; (B) Spektrum der hellen Oxidphase; (C) Spektrum der dunklen Oxidphase

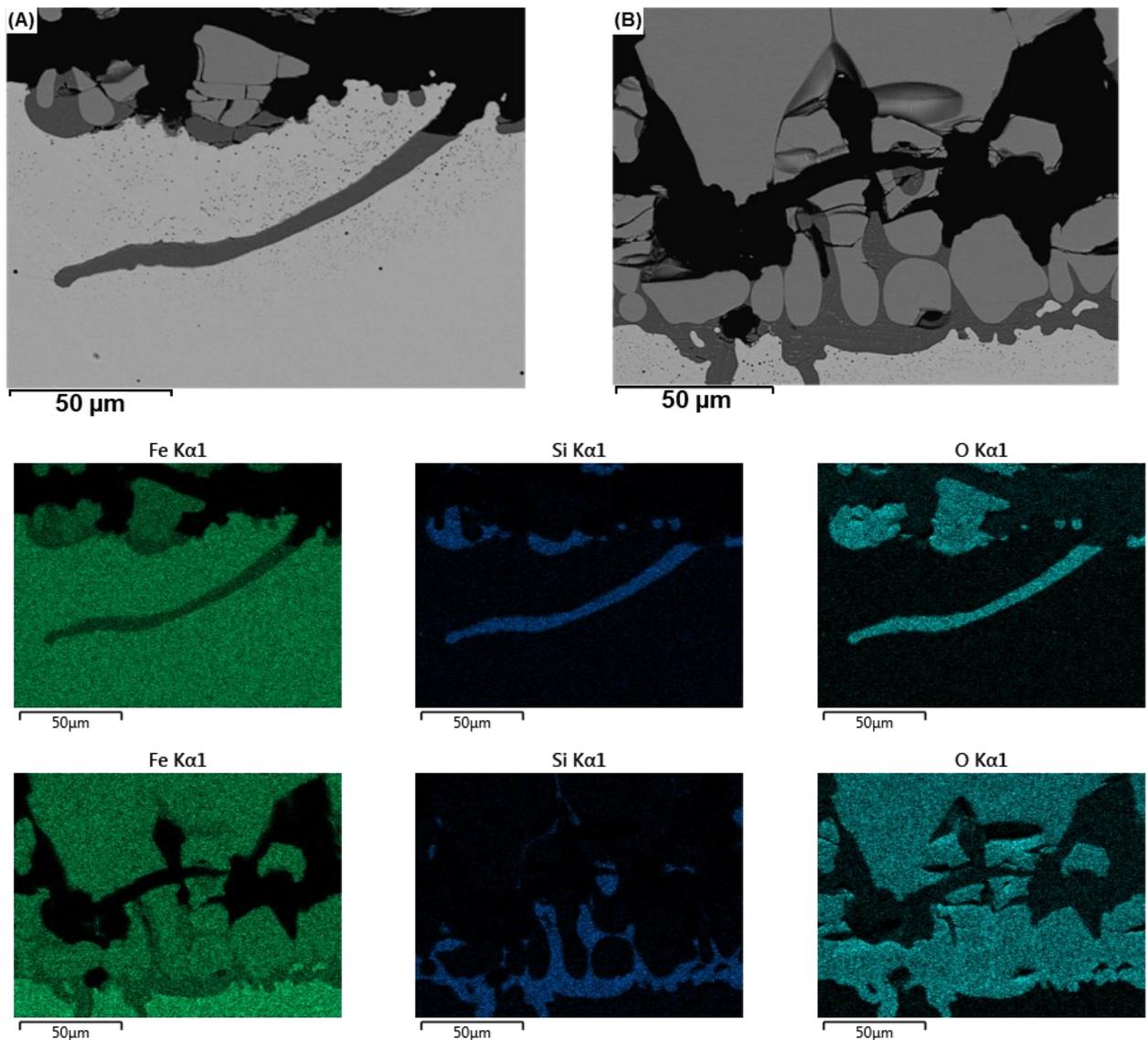


Abbildung 4-17: Übersichtsaufnahme und qualitative Elementverteilung von Fe, Si und O von Legierung II und Versuch A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O₂): (A) Intergranularer Defekt; (B) Grenzschicht Stahl/Zunder

In **Tabelle 4-II** sind sämtliche Ergebnisse für alle Versuchsserien der vermessenen intergranularen Defekte bezüglich der mittleren Tiefe, Standardabweichung und deren Häufigkeit zusammengefasst. Alle Daten beziehen sich auf die „Lange Seite“.

Ziel der Modelllegierungsversuche war es, eine Antwort auf folgende Fragestellung zu erhalten: Welchen Einfluss hat

- der Siliziumgehalt der Legierungen
- die Gasmenge (ml/min)
- der Sauerstoffanteil in Vol.-%

auf die Verzunderung und die intergranulare Oxidation?

Zusammenfassend lässt sich über die Versuche sagen, dass die intergranulare Oxidationstiefe für eine Oxidationszeit von fünf Minuten bei einer Temperatur von 1200 °C nahezu unabhängig von den gewählten Prozessparametern ist und kein signifikanter Unterschied zwischen den Legierungen II und III feststellbar ist. Eine mögliche Ursache für die Unabhängigkeit der intergranularen Oxidationstiefe von den gewählten Versuchsparametern liegt unter Umständen in der unterschiedlichen Dicke bzw. Morphologie des Zunders, bezogen auf die Versuche innerhalb einer Legierung (Vgl. **Abbildung 4-12**). Eine dichte und dicke Zunderschicht behindert die Diffusion des Sauerstoff zur Grenzschicht Stahl/Zunder stärker als eine dünnere bzw. poröse Schicht, wodurch die Konzentration an O₂ im Bereich der Grenzschicht für sämtliche Versuche nahezu ident sein könnte und sich somit eine ähnliche Menge der flüssigen eutektischen Phase bilden würde. Diese Hypothese liefert jedoch keine Erklärung für die Gleichheit der Ergebnisse zwischen Legierung II und III. Ein weiterer unbekannter Faktor ist die Geschwindigkeit der Tiefenentwicklung von intergranularen Defekten. Es besteht die Möglichkeit, dass diese für eine Oxidationszeit von 5 min und den gewählten Prozessbedingungen, ähnlich wie der lineare Anstieg der Massenzunahme zu Beginn des Versuchs, für die untersuchten Legierungen praktisch ident ist und sich somit keine wesentlichen Unterschiede ausbilden. Versuche für zwei unterschiedliche Probengeometrien zeigen, dass die intergranulare Oxidationstiefe unabhängig von der Probe ist.

Im Gegensatz zur intergranularen Oxidationstiefe weist die Massenzunahme der einzelnen Legierungen und Versuche mit ausreichender Sauerstoffmenge deutliche Unterschiede auf, wobei ähnlich den Ergebnissen von Taniguchi et. al. [12] keine eindeutige Aussage über den Einfluss des Gehalts an Silizium getroffen werden kann, da Legierung II mit 0,4 % Silizium eine geringere Verzunderung zeigt als Legierung I und III.

Abschließen soll jedoch angemerkt werden, dass alle Versuche für die drei Legierungen nur ein einziges Mal durchgeführt wurden und somit keine Information über das Streuverhalten der Ergebnisse vorliegt. Ein weiterer unbekannter Faktor ist die Messgenauigkeit für das händische Vermessen von intergranularen Defekten.

Tabelle 4-II: Zusammenfassung der Ergebnisse der Modelllegierungsversuche für die lange Probenseite

Legierung	Versuch	Mittlere Tiefe [µm]	Standardabweichung [µm]	Defekthäufigkeit [1/mm]
Legierung I (rein Fe)	A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O ₂)	< 5	/	< 0,2
	A-2 (249 ml/min und 9,8 Vol.-% O ₂)	< 5	/	< 0,2
	B-1 (150 ml/min und 20 Vol.-% O ₂)	< 5	/	< 0,2
	B-2 (150 ml/min und 9,8 Vol.-% O ₂)	< 5	/	< 0,2
Legierung II (Fe-0,4Si)	A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O ₂)	29,70	15,22	10,5
	A-2 (249 ml/min und 9,8 Vol.-% O ₂)	29,24	12,78	11
	B-1 (150 ml/min und 20 Vol.-% O ₂)	30,84	15,94	10,1
	B-2 (150 ml/min und 9,8 Vol.-% O ₂)	27,53	10,65	13,7
Legierung III (Fe-0,8Si)	A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O ₂)	28,47	14,30	11,7
	A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O ₂) (halbiert)	29,18	14,16	11,2
	A-2 (249 ml/min und 9,8 Vol.-% O ₂)	30,97	13,40	13,8
	B-1 (150 ml/min und 20 Vol.-% O ₂)	31,08	15,58	10,9
	B-2 (150 ml/min und 9,8 Vol.-% O ₂)	29,02	11,19	13,6

4.2.2 Reproduzierung der Ergebnisse der In-situ Zunderproben mittels STA

Abbildung 4-18 veranschaulicht eine direkte Gegenüberstellung der gemessenen Temperaturprofile von IMC-B Versuchen mit jenen der auf diese Daten beruhenden STA Versuche für Kühlzyklus 2. Als Folge der geringeren Kühlraten in der STA kommt es in der ersten Abkühlphase auf $T_h=1200\text{ °C}$ zu Abweichungen vom Kühlzyklus des Biegeversuchs. Die weitere Abkühlung auf die Biegetemperaturen 1100 und 900 °C ist in der STA praxisnahe möglich. Für den Versuch mit einer Biegetemperatur von 700 °C kommt es infolge der begrenzten Wärmeabfuhr bei tieferen Temperaturen wiederum zu größeren Unterschieden. Ähnliche Abweichungen in den Kühlphasen treten für Kühlzyklus 1 auf. Wie in Kapitel 3.3.3 erklärt, lag der Fokus für die STA Versuche zu Beginn in der Modellentwicklung. Dies führte zu einer zeitlichen Optimierung des Oxidationssegments bei $T_h=1200\text{ °C}$, um eine möglichst vergleichbare Oxidationszeit im Bereich des flüssigen Eutektikums zu gewährleisten (Vgl. **Abbildung 3-14**). Abschließend ist anzumerken, dass die Kühlkurven der STA dem möglichen Optimum entsprechen bei einem gleichzeitigen geringen Risiko einer Beschädigung der Anlage. Die laut Software mögliche Kühlrate von -200 °C/min würde zwar zu wesentlich besseren Ergebnissen hinsichtlich der Abkühlvorgänge führen aber auch die Gefahr einer Schädigung des Ofengefäßes deutlich erhöhen.

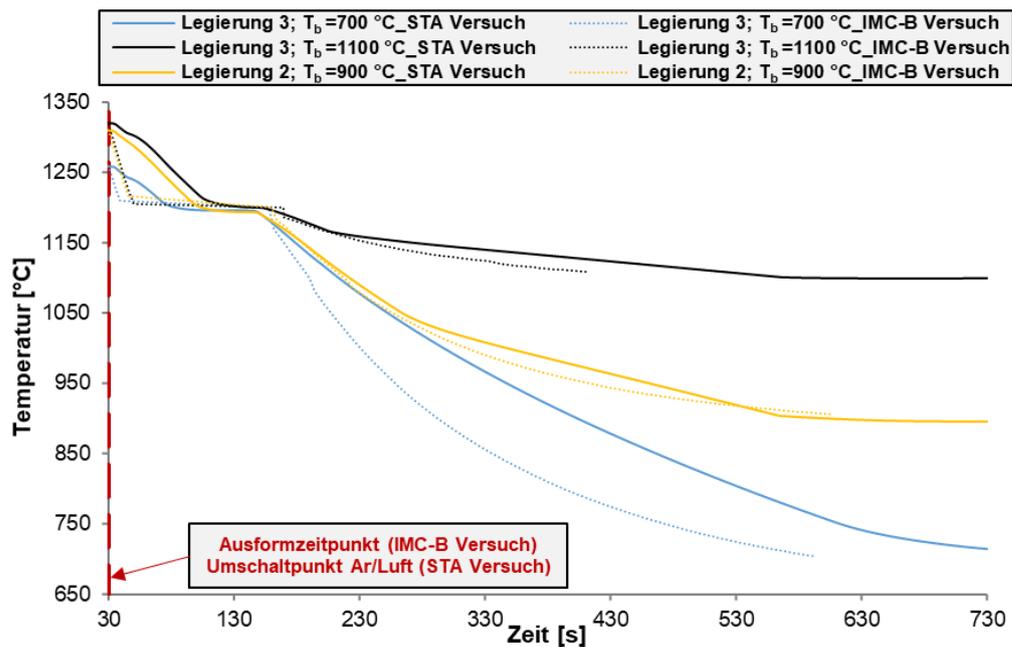


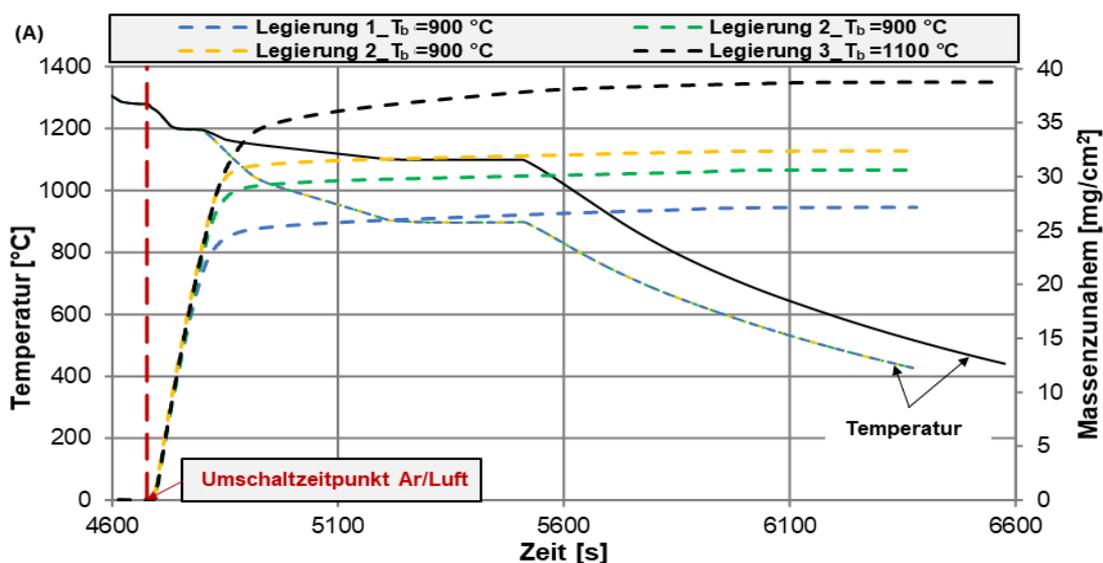
Abbildung 4-18: Gegenüberstellung der gemessenen Temperaturprofile des IMC-Biegeversuchs mit jenen der STA-Versuche

Neben den Abkühlprogrammen, welche sich auf die gemessenen Temperaturen des Biegeversuchs beziehen, wurden auch Mittelwertskurven in der STA untersucht. Bei den Mittelwertskurven handelt es sich um vorab berechnete Kühlzyklen, die die gemittelten Daten sämtlicher relevanter Versuche beinhalten. Als Starttemperatur für die Abkühlung der jeweiligen Kühlzyklen wird die mittlere Ausformtemperatur herangezogen. Für Kühlzyklus 1 liegt diese bei 1175 °C und für Kühlzyklus 2 bei rund 1280 °C. Die mittlere Abkühlrate nach dem Ausformen beträgt in etwa -350 °C/min wodurch sich die bereits erwähnten Abweichungen in der ersten Kühlsequenz ergeben.

Abbildung 4-19 (A) stellt die Mittelwertskurve von Kühlzyklus 2 für die Biegetemperaturen 900 und 1100 °C dar, wobei für 900 °C alle drei Legierungen untersucht wurden. Für 1100 °C erfolgte lediglich eine Untersuchung von Legierung 3. Legierung 1 zeigt die geringste Massenzunahme mit knapp 27 mg/cm², gefolgt von Legierung 2 mit 30 mg/cm² und Legierung 3 mit rund 32 mg/cm². Ein scharfer Wechsel von einer linearen zu einer parabolischen Massenzunahme ist erkennbar. Für die Legierungen 2 und 3 liegt dieser Übergang im theoretischen Temperaturbereich des Eutektikums Fayalit/Wüstit. Erklärbar wäre dieser deutliche Übergang in der Massenzunahme durch die Erstarrung der flüssigen Phase und des schnellen Temperaturverlusts im Zuge der Abkühlung. Beide Vorgänge führen zu einer verringerten Diffusion, welche in weiterer Folge die Verzunderung reduziert. Im Vergleich dazu weist Legierung 1 einen früheren Übergang bei rund 1200 °C auf, wobei ähnlich der Proben von Legierung 2 und 3 dieser durch die rasche Temperaturabnahme unausgeprägt ist. Infolge

der längeren Verweilzeit im Hochtemperaturbereich ist für die Probe von Legierung 3, welche den Kühlzyklus des Biegeversuchs mit 1100 °C durchläuft, eine deutlich höhere Massenzunahme von rund 38 mg/cm² beobachtbar. Verglichen mit den anderen Proben ist der Übergang in der Massenzunahme deutlich ausgeprägter. Dies ist auf die geringere Abkühlgeschwindigkeit zurückzuführen, wodurch die Verzunderung weniger stark von der Abkühlung beeinflusst ist.

In **Abbildung 4-19 (B)** ist die Massenzunahme von Legierung 2 für die zwei unterschiedlichen Kühlstrategien jeweils für eine Biegetemperatur von 900 °C ersichtlich. Bei den abgebildeten Versuchen handelt es sich um Mittelwertskurven. Infolge der höheren Ausformtemperatur und der längeren Verweilzeit im Hochtemperaturbereich ist die Massenzunahme für die Probe nach Kühlzyklus 2 rund dreimal so groß. Das Diagramm in **Abbildung 4-19 (C)** veranschaulicht die Massenzunahme sämtlicher in der STA untersuchten Proben. Für Kühlzyklus 2 liegt diese im Bereich von 30 mg/cm². Tendenziell ist eine Zunahme der Verzunderung mit steigendem Gehalt an Silizium zu erkennen, wobei dieser Unterschied deutlicher zwischen Legierung 1 und Legierung 2 zu erkennen ist. Die zwei roten Datenpunkte bei 0,85 % Silizium und einer Massenzunahme von mehr als 35 mg/cm² repräsentieren Versuche mit einer Biegetemperatur von 1100 °C und sind deshalb nicht direkt mit den anderen Datenpunkten vergleichbar. Im Gegensatz dazu zeigen die zwei untersuchten Proben nach Kühlzyklus 1 zum einen eine deutlich verringerte Massenzunahme von rund 10 mg/cm² und keine erkennbare Tendenz in Abhängigkeit des Siliziumgehalts. Inwieweit das auf den steigenden Gehalt an Silizium oder auf die Messstreuung zurückzuführen ist, ist aufgrund der einmaligen Durchführung der Versuche nicht bestimmbar.



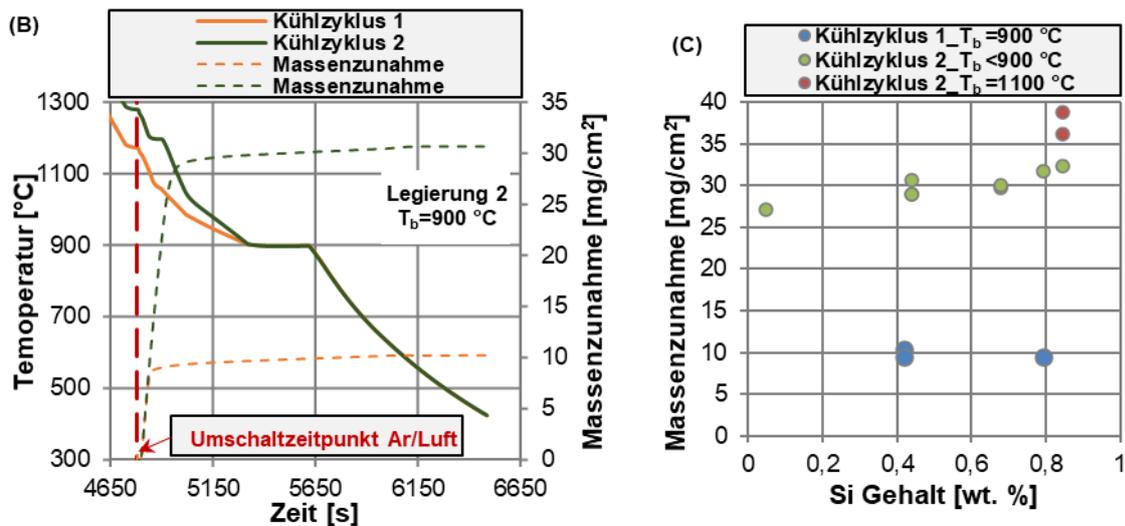


Abbildung 4-19: (A) Vergleich der Massenzunahme der Mittelwertskurven für Kühlzyklus 2; (B) Gegenüberstellung des Temperaturprofils und der Massenzunahme von Legierung 2 für beide Kühlzyklen; (C) Massenzunahme aller Versuche in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt

Für die Auswertung der intergranularen Defekttiefe erfolgte ein horizontaler Zuschnitt der eingebetteten Proben zwischen der unteren horizontalen Kante und der Bohrung (Vgl. **Abbildung 3-7**). Da es sich bei den Versuchen um Reproduktionsversuche handelt, sind die Ergebnisse der In-situ Zünderversuche von Kapitel 4.1 in allen Diagrammen von **Abbildung 4-20** als schraffierte Balken bzw. dreieckige Datenpunkte eingetragen. Alle Ergebnisse sind in **Tabelle 4-III** zusammengefasst. **Abbildung 4-20** (A) zeigt die intergranulare Oxidationstiefe der untersuchten Legierungen für Biegetemperaturen von 900 °C oder weniger. Die Biegetemperatur der einzelnen Datenpunkte ist im Diagramm vermerkt. Die mittlere Tiefe der intergranularen Defekte liegt für Legierung 1 bei rund 9 µm, was, verglichen mit dem In-situ Zünderversuch, in etwa einer Steigerung von 10 % entspricht. Hierbei soll noch angemerkt werden, dass es sich um eine Mittelwertskurve handelt und das Kühlprogramm nicht exakt jenem der ursprünglichen Probe entspricht. Ähnlich wie für die Modelllegierungsversuche in Kapitel 4.2.1 ist für die Legierungen 2 und 3 kein wesentlicher Unterschied in der intergranularen Defekttiefe ersichtlich, welche bei rund 18 bis 20 µm liegt. Dies entspricht nicht den Ergebnissen aus den In-situ Zünderversuchen, wo ein steigender Gehalt an Silizium in den Legierungen eine eindeutige Erhöhung der Defekttiefe bewirkt (Vgl. **Abbildung 4-3**). Eine Wiederholung des STA-Versuchs von Legierung 2 bestätigte das erste Ergebnis. Gründe für die Differenzen können das unbekannte Streuverhalten des In-situ Zünderversuchs, die leichten Abweichungen der Kühlkurven von STA- und IMC-B Versuch untereinander und die unterschiedliche Gasanströmung zwischen den beiden Versuchen sein. Die Ergebnisse der STA-Versuche von Legierung 3 entsprechen im Wesentlichen jenen der In-situ Zünderversuche.

In **Abbildung 4-20 (B)** ist für Kühlzyklus 2 die intergranulare Oxidationstiefe von Legierung 3 in Abhängigkeit von der Biegetemperatur dargestellt. Für eine Biegetemperatur von 700 °C wurden in der STA zwei Proben untersucht, für die eine mittlere intergranulare Oxidationstiefe von rund 18,64 µm dokumentiert wurde und den Wert der In-situ Zunderprobe nahezu perfekt abbildet. Ähnliches gilt für die Probe mit einer Biegetemperatur von 850 °C wo die intergranulare Oxidationstiefe weniger als zehn Prozent abweicht. Eine Erhöhung der Biegetemperatur auf 1100 °C im Abkühlzyklus führt wie bei den In-situ Zundersuchen zu einer Verringerung der intergranularen Defekttiefe auf rund 14 µm. Dadurch wird der Trend, dass die intergranulare Oxidationstiefe mit steigender Biegetemperatur abnimmt, für die Proben der STA ebenfalls erkennbar und bestätigt den in **Abbildung 4-4** gezeigten schematischen Vorgang des Wegzunders von intergranularen Defekten. Die dokumentierten Werte der Defekte für die Proben der STA sind um fünf bis zehn Prozent höher verglichen mit jenen der In-situ Zunder Versuche, was zum einen an der unbekanntenen Ergebnisstreuung des In-situ Zundersuchs und zum anderen an den leicht unterschiedlichen Bedingungen in der STA liegen kann. Die transparenten Balken beschreiben Ergebnisse der Mittelwertsversuche und dienen zur Überprüfung bzw. Voraussage der intergranularen Defekttiefe. Der Balken bei 900 °C dient zur Voraussage und weist eine der Trendlinie entsprechende Tiefe auf, wohingegen jener von 1100 °C eine höhere Defekttiefe demonstriert als erwartet. Inwieweit die höhere Defekttiefe auf die Ergebnisstreuung zurückzuführen ist, ist aufgrund der einmaligen Durchführung des Versuchs nicht direkt beantwortbar.

In **Abbildung 4-20 (C)** sind die Ergebnisse der intergranularen Oxidationstiefe für die Mittelwertskurven von Kühlzyklus 1 dargestellt und **Abbildung 4-20 (D)** zeigt die intergranulare Defekthäufigkeit sämtlicher Versuche bezogen auf fünf Millimeter Probenlänge. Während die Probe von Legierung 2 des zweiten Kühlzyklus mit rund 19 µm eine praktisch idente intergranulare Defekttiefe aufweist als Legierung 3, verhält es sich für den ersten Kühlzyklus genau umgekehrt. Schädigungen von Legierung 3 besitzen eine mittlere Tiefe von knapp 13 µm wohingegen beide Versuche von Legierung 2 eine durchschnittliche Tiefe von rund 10,5 µm aufweisen. Ein Vergleich des In-situ Zunder Versuchs von Legierung 2 nach Kühlzyklus 1 zeigt eine deutliche Erhöhung der intergranularen Oxidationstiefe des STA Versuchs und das trotz einer geringeren Oxidationsstarttemperatur. Dasselbe gilt für die Defektdichte, welche fast sechsmal höher ist. Die Starttemperatur des Mittelwertversuchs von Kühlzyklus 1 entspricht im Wesentlichen dem theoretischen Schmelzpunkt des Fayalit Wüstite Eutektikums, wodurch für diese Versuche, ähnlich wie für die In-situ Zundersuche, keine bzw. nur eine geringe Anzahl an Vorschädigungen erwartet wurde. Selbst jene Probe des In-situ Zundersuchs, welche mit einer Temperatur von 1330 °C aus der Kokille ausgeformt wurde und anschließend nach Kühlzyklus 1 abkühlte, zeigt eine geringere intergranulare

Oxidationstiefe und Defekthäufigkeit als der STA Versuch. Eine Wiederholung des STA Versuchs bestätigte die Ergebnisse des ersten Versuchs.

Vorversuche zeigten, dass es infolge des Restsauerstoffgehalts im Argon zu keiner Ausbildung von Schädigungen kommt. Eine Schädigung des Ofengefäßes ist ebenso unwahrscheinlich da es zu keiner frühzeitigen Massenzunahme vor dem Atmosphärenwechsel kam. Eine mögliche Ursache stellt die Ungenauigkeit der Temperaturmessung in der STA dar wodurch Abweichungen zur exakten Probertemperatur von rund 10 °C möglich sind, jedoch sollten diese nicht zu einer so großen Beeinflussung führen. In Kombination mit einer Schmelzpunktniedrigung des Fayalit Wüstit Eutektikums aufgrund von anderen Legierungselementen könnte die Temperaturabweichung zusammen mit der begrenzten Kühlgeschwindigkeit ausschlaggebend sein. Bezüglich der Schmelzpunktniedrigung ist aber anzumerken, dass die aufgenommenen EDX-Spektren nur geringe Gehalte an anderen Elementen in der ehemals flüssigen Phase zeigen, wodurch eine entscheidende Schmelzpunktniedrigung unwahrscheinlich ist.

Eine weitere Möglichkeit sind die unterschiedlichen Oxidationsbedingungen der IMC-B und STA Versuche. Während des ersten Abkühlvorgangs der Biegeprobe an Luft kommt es infolge des Temperaturunterschieds zwischen der heißen Biegeprobe und der kühlen Umgebungsluft zur Ausbildung von natürlicher Konvektion, welche für den Antransport von Luft verantwortlich ist. Die weiteren Homogenisierungs- und Abkühlvorgänge in den geschlossenen Wärmebehandlungsöfen führen aufgrund der ähnlichen Temperatur von Ofen und Probe vermutlich kaum zu einer Luftzirkulation. Im Gegensatz dazu wird in den STA Versuchen ständig Oxidationsgas an der Probe vorbeigeleitet wodurch die Bedingungen möglicherweise um einiges aggressiver sind, da die Probe mit sehr viel mehr Sauerstoff reagieren kann. Dies wäre auch eine Erklärung wieso die anderen Versuche eine um rund 10 % tiefere intergranulare Oxidation zeigen.

Die intergranulare Defekthäufigkeit der STA Versuche entspricht im Wesentlichen jenen der In-situ Zündversuche. Ausgenommen davon ist die Probe von Legierung 2 für Kühlzyklus 1 und die Probe von Legierung 1 für Kühlzyklus 2 für die eine Verfünffachung der intergranularen Defektdichte auftritt. Zu einer Verdreifachung der Defekthäufigkeit kam es für die Probe von Legierung 3 für die Biegetemperatur 1100 °C. Ätzungen offenbaren für die Versuche von Legierung 2 und 3 nach Kühlzyklus 2, dass das gesamte ehemalige Austenitkornnetzwerk durch die Flüssigphase infiltriert wurde.

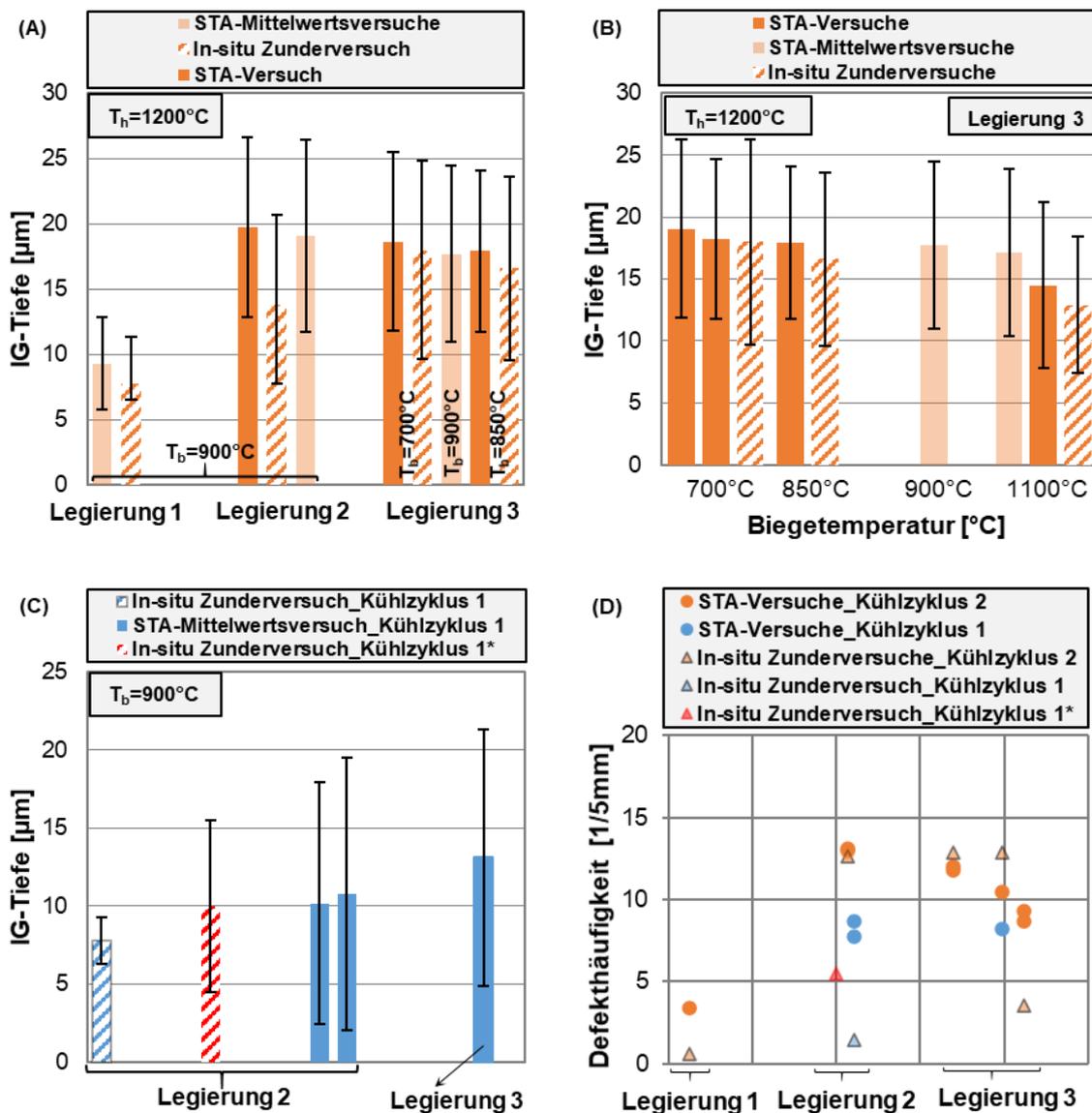


Abbildung 4-20: (A) Gegenüberstellung der intergranularen Defekttiefe der STA Versuche mit jenen der In-situ Zundersuche für Kühlzyklus 2; (B) Vergleich der intergranularen Oxidationstiefe für Legierung 3 in Abhängigkeit der Biegetemperatur; (C) Intergranulare Defekttiefe der Mittelwertsversuche; (D) Defekthäufigkeit pro 5 mm Auswertungslänge

In **Abbildung 4-21** ist die Klassenverteilung der intergranularen Defekte für die Legierungen 2 und 3 jeweils für den In-situ Zundersuch und einen STA Versuch dargestellt. Die Verteilungsform von Legierung 3 ist für beide Versuche nahezu ident, während sich für Legierung 2 leichte Unterschiede zwischen den Versuchen ergeben. Während der In-situ Zunder Versuch von Legierung 2 eine sehr hohe Anzahl an Defekten mit einer Tiefe im Bereich von 10 bis 20 μm aufweist, zeigt der STA Versuch sein Maximum im Bereich von 15 bis 25 μm , wodurch sich die Verteilung aufweitet. Die Unterschiede in der Gesamtanzahl an ausgewerteten Defekten beruht auf der unterschiedlichen Auswertlänge der Proben. Für den

In-situ Zunder Versuch liegt diese bei rund 75 mm und für jene der beiden STA Versuche in Summe bei ungefähr 100 mm. Die Defekthäufigkeit ist für beide Versuche nahezu gleich und liegt bei rund 13 Defekten pro 5 mm Auswertungslänge.

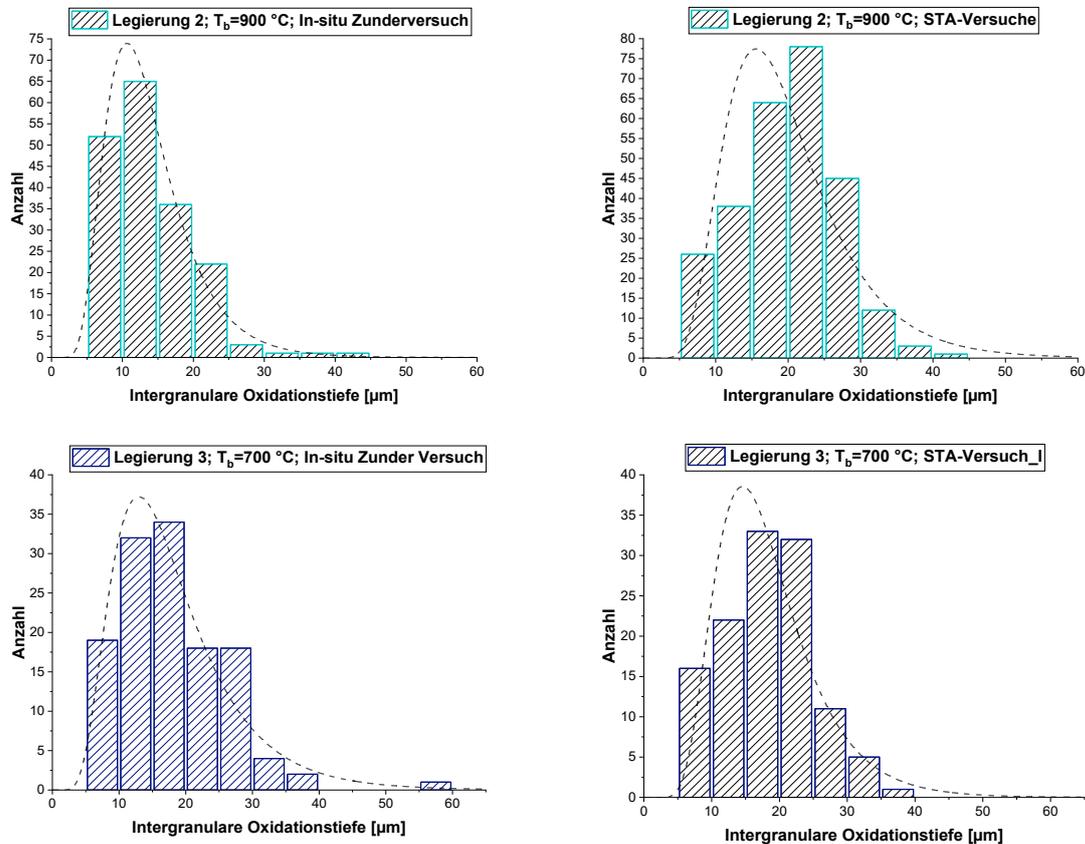


Abbildung 4-21: Klassenverteilung der intergranularen Oxidationstiefe für die In-situ Zunderversuche und die STA Versuche

Abbildung 4-22 und **Abbildung 4-23** zeigen für Legierung 2 jeweils einen intergranularen Defekt und die dazugehörige qualitative Elementverteilung sowohl für Kühlzyklus 1 als auch für Kühlzyklus 2. Hinsichtlich der Zusammensetzung der Fayalitphase und der Elementverteilung sind zwischen den beiden STA Versuchen bzw. generell zwischen den In-situ Zunderversuchen und den STA Versuchen keine merklichen Unterschiede feststellbar. Die qualitative Zusammensetzung der im Nahbereich der Oberfläche und an intergranularen Defekten ausgebildeten internen Oxide entspricht jener der In-situ Zunderversuche. Sie bestehen größtenteils aus Silizium- und Manganoxiden mit vereinzelt Aluminiumoxiden und Mangansulfiden.

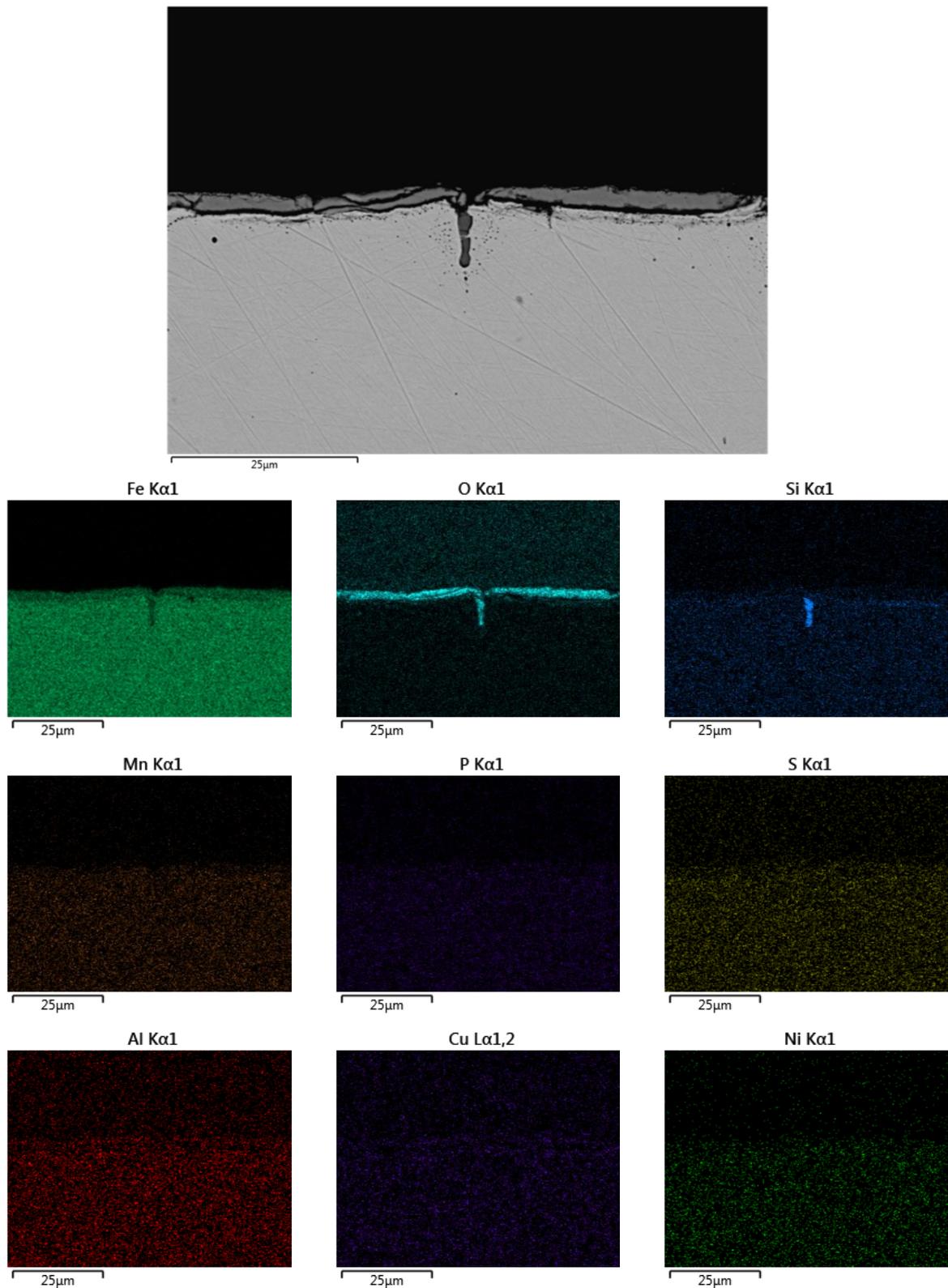


Abbildung 4-22: Elektronenbild eines intergranularen Defekts und die dazugehörige qualitative Elementverteilung für Legierung 2 und Kühlzyklus 1

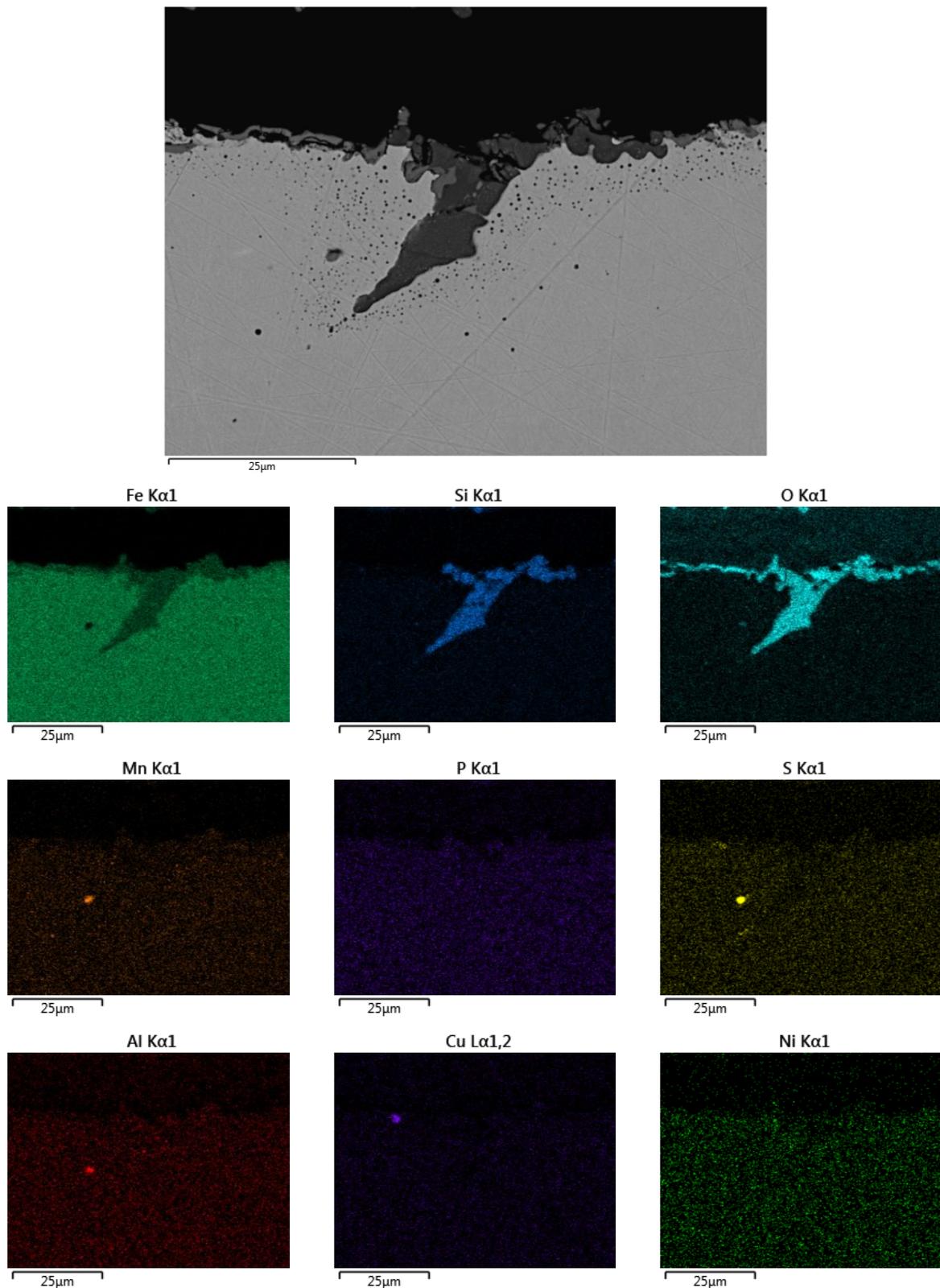


Abbildung 4-23: Elektronenbild eines intergranularen Defekts und die dazugehörige qualitative Elementverteilung für Legierung 2 und Kühlzyklus 2

In **Tabelle 4-III** sind die Ergebnisse aller untersuchten Zunderproben zusammengefasst. In der Spalte „Versuch“ ist angegeben, ob es sich um einen In-situ Zunderversuch (IMC-B), einen

STA Versuch beruhend auf einen praktischen Abkühlvorgang (STA_IMC-B) oder einen STA Versuch, welcher sich auf Mittelwertsdaten bezieht (STA_MW), handelt. Die Spalte „Kühlzyklus“ beschreibt die zugrundliegende Kühlstrategie und die Biegetemperatur. Jene Probe von Legierung 2 welche mit 1* gekennzeichnet ist, bezieht sich auf die Probe, welche eine Ausformtemperatur aufweist, die den Proben von Kühlzyklus 2 entspricht und dann nach Kühlzyklus 1 abgekühlt wurde. Die übrigen Spalten beziehen sich auf die „Mittlere Tiefe“, die „Standardabweichung“ und die „Defekthäufigkeit“. Für die meisten Versuche liegt die Standardabweichung im Bereich von 6 bis 8 μm . Ausnahmen ergeben sich für die untersuchten Proben nach Kühlzyklus 1, wo diese aufgrund der geringeren Defekttiefe bei 1 bis 3 μm liegt.

Tabelle 4-III: Zusammenfassung der Ergebnisse der In-situ Zünderversuche und STA Versuche

Leg.	Versuch	Kühlzyklus	Mittlere Tiefe [μm]	Standardabweichung [μm]	Defekthäufigkeit [1/5mm]
Leg. 1	IMC-B	2; $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$	7,80	1,30	0,6
	STA_MW	2; $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$	9,31	3,55	3,4
Leg. 2	IMC-B	1; $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$	7,80	2,80	1,5
	STA_MW	1; $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$	10,65	3,09	8,6
	STA_MW	1; $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$	10,17	2,21	7,7
	IMC-B	1*; $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$	10,00	3,90	5,5
	IMC-B	2; $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$	13,80	6,00	12,6
	STA_IMC-B	2; $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$	18,51	7,42	14,2
	STA_IMC-B	2; $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$	19,94	6,95	13,1
	STA_MW	2; $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$	19,08	7,37	12,9
	IMC-B	2; $T_b=700\text{ }^\circ\text{C}$	18,00	8,30	12,9
	STA_IMC-B	2; $T_b=700\text{ }^\circ\text{C}$	17,93	6,57	12,3
Leg. 3	STA_IMC-B	2; $T_b=700\text{ }^\circ\text{C}$	18,97	7,09	11,8
	IMC-B	2; $T_b=850\text{ }^\circ\text{C}$	16,60	7,00	12,9
	STA_IMC-B	2; $T_b=850\text{ }^\circ\text{C}$	17,93	6,75	10,9
	IMC-B	2; $T_b=1100\text{ }^\circ\text{C}$	12,90	5,50	3,6
	STA_IMC-B	2; $T_b=1100\text{ }^\circ\text{C}$	14,31	6,78	9,6
	STA_MW	1; $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$	12,90	4,38	8,0
	STA_MW	2; $T_b=900\text{ }^\circ\text{C}$	17,70	6,76	7,0
	STA_MW	2; $T_b=1100\text{ }^\circ\text{C}$	17,16	6,77	8,7

4.3 IMC-Biegeversuch

Das Verhalten der Biegeprobe während des Biegevorgangs wurde von Krobath et. al. [65] mittels dem Finite Elemente Programm Abaqus, unter der Berücksichtigung von elastischen, plastischen und viskoplastischen Effekten, simuliert [65]. Die in das Material eingebrachte Dehnung variiert in Abhängigkeit der Position auf der Probe, wobei selbiges für die Dehnrates und die Spannung gilt. Alle drei Prozessgrößen weisen ein Maximum im Bereich der Biegeachse auf und nehmen mit zunehmenden Abstand zu dieser ab. Als Folge der Temperaturabhängigkeit der Materialeigenschaften ergeben sich für die einzelnen Biegetemperaturen leichte Abweichungen hinsichtlich der Dehnrates und Dehnung. Größere Unterschiede treten für die vorliegende Spannung auf, da Änderungen der Temperatur die Warmfestigkeit stärker beeinflussen. Für die Biegetemperaturen $T_b=700$, 900 und 1100 °C sind die eben beschriebenen Änderungen der Prozessgrößen in **Abbildung 4-24** graphisch dargestellt.

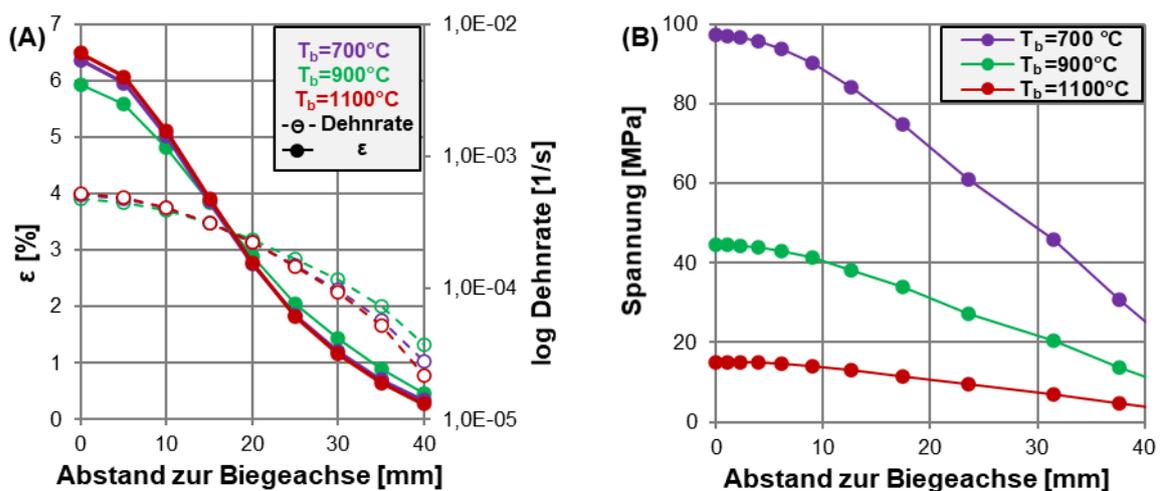


Abbildung 4-24: (A) Abhängigkeit der Dehnung und Dehnrates vom Abstand zur Biegeachse; (B) Vorliegende Spannungen in Abhängigkeit vom Abstand zur Biegeachse [65]

Die nachfolgenden Unterpunkte zeigen eine Auswertung sämtlicher relevanter Größen der einzelnen Legierungen. In **Abbildung 4-25** ist die für die Auswertung der Biegeproben zugrunde liegende Legende veranschaulicht. Die Farbe Weiß beschreibt hierbei ein Segment, welches frei von Rissen ist, während in einem gelben Segment ein bis fünf Risse und in einem roten Segment mehr als 5 Risse vorhanden sind. Segmente, welche zusätzlich eine Gitterstruktur haben, beschreiben Rissnetzwerke, die eine sehr hohe bzw. nicht mehr eindeutig bestimmbare Rissanzahl aufweisen (Vgl. **Abbildung 4-33** (C)). In den nachfolgenden Auswertungen werden lediglich Risse, welche infolge des Biegeversuches

entstanden sind, dargestellt. Hierbei handelt es sich um Risse entlang der ehemaligen Austenitkorgrenzen.



Abbildung 4-25: Legende des Auswertungsrasters der Biegeproben

4.3.1 Legierung 1 (0 % Silizium)

Abbildung 4-26 zeigt die Auswertung der einzelnen Biegeproben für den in Abbildung 3-2 angegebenen Kühlzyklus 2 mit $T_h=1200\text{ °C}$. Die auf den Biegeproben dokumentierten Risse befinden sich größtenteils im Bereich um die Biegeachse, jener Bereich, in dem die größte Dehnung eingebracht wird. Je kritischer die Temperatur, desto größer ist die Entfernung von der Symmetrieachse für die Entstehung von Rissen. Die Risse selbst treten hauptsächlich innerhalb der inneren vier Segmente um die Biegeachse auf. Die äußeren vier Segmente sind mit Ausnahme der kritischen Temperaturen von 850 bis 900 °C praktisch frei von Rissen. Rote Segmente mit mehr als fünf Rissen treten nur im Bereich der größten Verformung um die Biegeachse bei den Temperaturen 850 bis 950 °C auf.

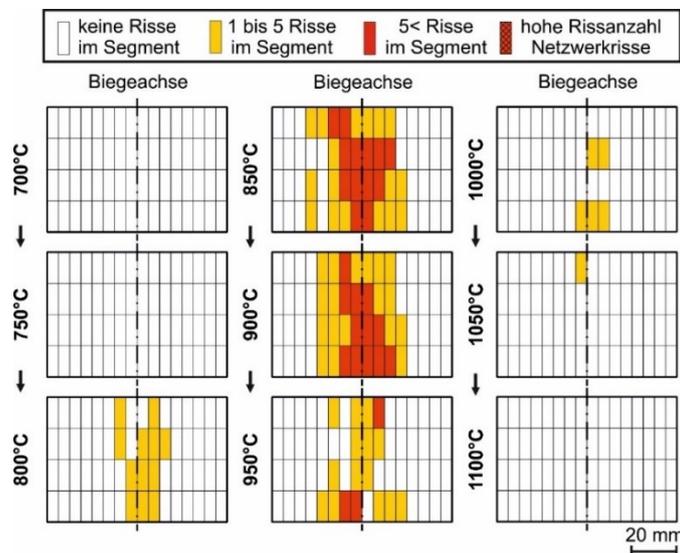


Abbildung 4-26: Rissverteilung der einzelnen Biegeproben der Legierung 1 mit 0 % Si und dem Kühlzyklus mit $T_h=1200\text{ °C}$

Abbildung 4-27 (A) stellt ein Diagramm mit der Anzahl an Rissen in Abhängigkeit der Biegetemperatur dar. Bezogen auf die Anzahl an Rissen weisen für diese Legierung und den untersuchten Abkühlzyklus die Biegetemperaturen 850 und 900 °C die schlechteste Oberflächenduktilität auf. In Summe wurden für diese beiden Proben 153 ($T_b=850\text{ °C}$) bzw. 158

($T_b=900\text{ °C}$) Risse dokumentiert. Die Proben mit den Biegetemperaturen 700, 750, 800, 1050 und 1100 °C können hierbei als komplett unkritisch angesehen werden da die Biegeproben vollkommen frei beziehungsweise nahezu frei von Rissen sind. Für die Probe mit Biegetemperatur 950 °C sind 49 dokumentiert worden.

In **Abbildung 4-27** (B) sind die Werte der ermittelten kritischen Dehnung ϵ_2 dokumentiert, welche notwendig ist, um mindestens zwei Risse zu formen. Um zu vermeiden, dass die kritische Dehnung durch einen einzelnen im Außenbereich geformten Riss verfälscht wird, erfolgt deren Ermittlung über die Bildung von zwei Rissen. Sollte nur ein Riss dokumentiert werden, bleibt die Probe in diesem Diagramm unberücksichtigt. Für die Probe mit $T_b=850\text{ °C}$ liegt der Wert ϵ_2 , mit 2,54 % am niedrigsten, gefolgt von $T_b=900\text{ °C}$ und $T_b=950\text{ °C}$ mit $\epsilon_2=3,14\text{ %}$ bzw. 3,28 %. Für die Proben $T_b=800$ und 1000 °C liegt der Wert von ϵ_2 jenseits von 5 %.

Im konventionellen Stranggießprozess für Brammen wird im Zuge des Richtens eine Dehnung von bis zu 2 % in das Material eingebracht [77,78]. Alle Werte von ϵ_2 sind für Legierung 1 außerhalb des kritischen Dehnungsbereichs des Richtens, wodurch diese als unkritisch für den Stranggießprozess angesehen werden können.

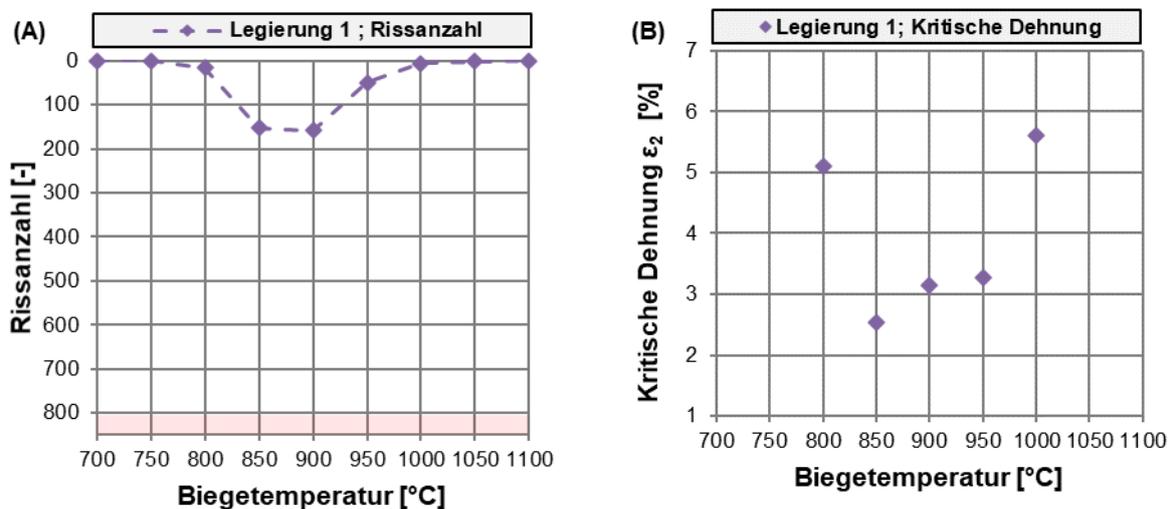


Abbildung 4-27: (A) Risskurve der Legierung mit 0 % Silizium in Abhängigkeit der Biegetemperatur; (B) Notwendige kritische Dehnung zur Bildung von zwei Rissen in Abhängigkeit der Biegetemperatur

4.3.2 Legierung 2 (0,4 % Silizium)

Abbildung 4-28 stellt die Rissverteilung der Biegeproben, welche den klassischen Abkühlzyklus mit $T_h=1050\text{ °C}$ durchliefen (Vgl. **Abbildung 3-2**), dar. Teile der beschriebenen

Ergebnisse beziehen sich auf bereits veröffentlichte Daten, welche im Vorfeld der Arbeit untersucht wurden. Als kritischer Temperaturbereich sind die Temperaturen 850, 900 und 950 °C identifizierbar. Die Proben der Biegetemperaturen 700, 750 und 1100 °C sind hingegen frei von Rissen bzw. nahezu frei davon. Unabhängig von den untersuchten Proben wurde die größte Anzahl an Risse jeweils im Bereich der Biegeachse dokumentiert. Die äußeren Segmente sind frei von Rissen, während sich die ersten Risse im Bereich der vierten bzw. fünften Spalte bilden. [4]

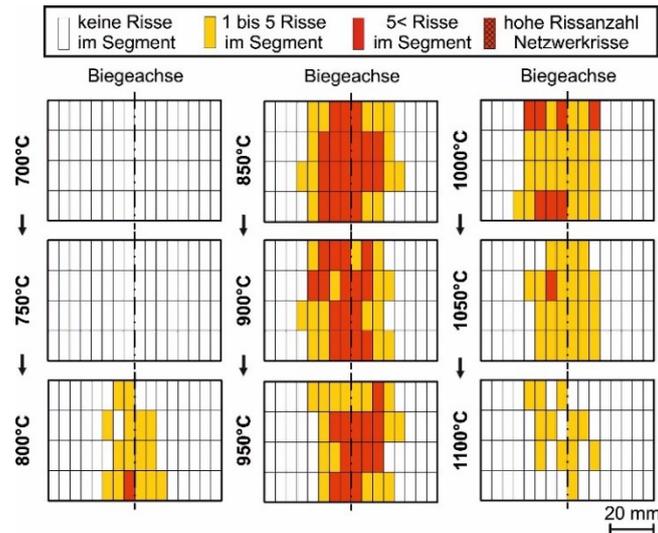


Abbildung 4-28: Rissverteilung der einzelnen Biegeproben der Legierung 2 mit 0,4 % Si und $T_h=1050\text{ °C}$ [4]

In **Abbildung 4-29** ist die Rissverteilung der einzelnen Biegeproben für den Abkühlzyklus mit $T_h=1200\text{ °C}$ veranschaulicht. Optisch ergeben sich für die niederen Biegetemperaturen keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich zu Kühlstrategie 1. Der kritische Temperaturbereich liegt im selben Bereich von 850 bis 950 °C, wobei er hier deutlich ausgeprägter auftritt. Um die Biegeachse treten zum Teil Rissnetzwerke mit einer sehr hohen Anzahl an Rissen auf. Jene Risse, die am weitesten von der Biegeachse entfernt gebildet worden sind, werden im äußeren Bereich der dritten Spalte dokumentiert. Die Biegetemperaturen 1000 und 1050 °C sind jenen des klassischen Kühlzyklus wieder ähnlicher, jedoch mit einer höheren Rissanzahl im Bereich der Biegeachse. Kaum Unterschiede ergeben sich für die Biegeprobe mit 1100 °C. [4]

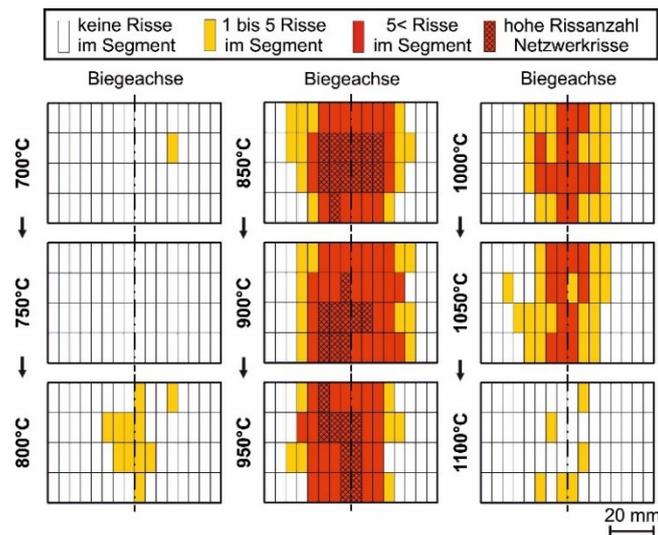


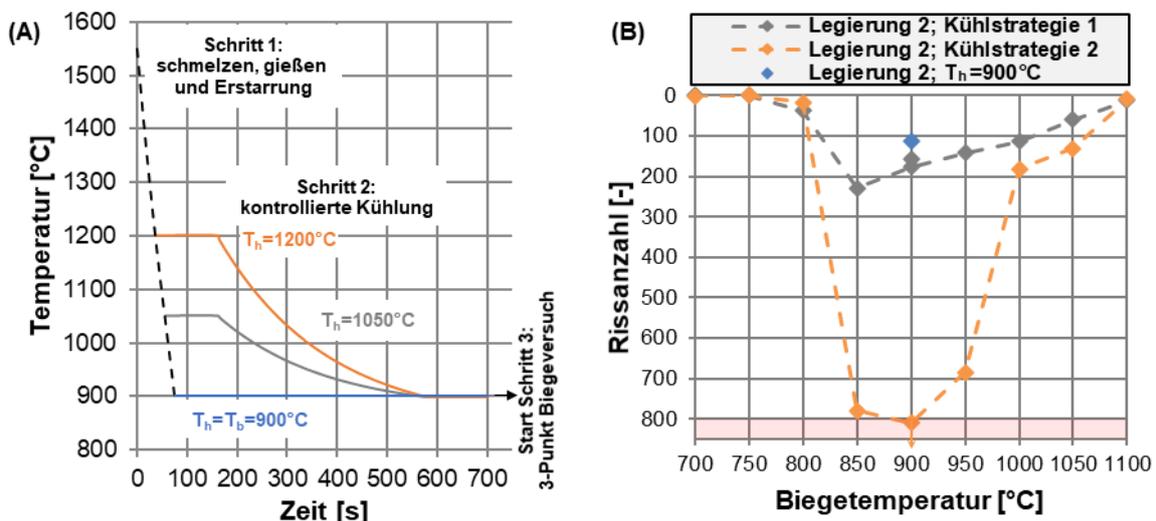
Abbildung 4-29: Rissverteilung der einzelnen Biegeproben der Legierung 2 mit 0,4 % Si und $T_h=1200\text{ °C}$ [4]

In **Abbildung 4-30** (A) sind die drei untersuchten Kühlzyklen der Biegeprobe mit einer Biegetemperatur $T_b=900\text{ °C}$ dargestellt. Das blaue Temperaturprofil repräsentiert hierbei eine spezielle Kühlstrategie der Probe, um eine minimale Oxidation im Temperaturbereich $>1000\text{ °C}$ zu erhalten. Dies wurde durch eine verlängerte Verweilzeit in der Kokille realisiert, wodurch sich die Ausformtemperatur auf rund 1080 °C reduziert. Im Gegensatz zu den beiden anderen Kühlstrategien erfolgt nach dem Ausformen eine direkte Abkühlung auf die Biegetemperatur. Für jene Proben mit $T_b=900\text{ °C}$ fand für alle Kühlstrategien eine Ermittlung der Austenitkorngröße im Nahbereich der Oberfläche statt. Die Messung wurde in einer Tiefe von rund $0,5\text{ mm}$ Entfernung von der Probenoberfläche durchgeführt. Für die Probe mit $T_h=1200\text{ °C}$ wurde eine Korngröße von $607\text{ }\mu\text{m}$ ermittelt, für jene mit $T_h=1050\text{ °C}$ $538\text{ }\mu\text{m}$ und jene mit $T_h=900\text{ °C}$ $589\text{ }\mu\text{m}$. Alle angegebenen Korngrößen beziehen sich auf den ECD (Equivalent Circle Diameter). [4]

Die Rissverteilungskurve in **Abbildung 4-30** (B) zeigt die Risskurve in Abhängigkeit der Biegetemperatur für Kühlstrategie 1 und 2. Der einzelne blaue Datenpunkt bei $T_b=900\text{ °C}$ repräsentiert die Probe mit direkter Abkühlung auf Biegetemperatur. Für die niederen Biegetemperaturen bis $T_b=800\text{ °C}$ ergeben sich kaum Abweichungen hinsichtlich der Rissanzahl. Für 850 °C kommt es zu einer deutlichen Zunahme an Rissen für jene Probe mit der 150 °C höheren Homogenisierungstemperatur. Zu einer deutlichen Veränderung des Rissverhaltens kommt es im kritischen Temperaturbereich von 850 bis 950 °C , wo die im Zuge der Abkühlung nach Kühlzyklus 2 entstandenen intergranularen Vorschädigungen (Vgl. **Abbildung 4-1** (B)) zu ungefähr einer Vervierfachung der Anzahl an gebildeten Risse führt. Der Hochtemperaturbereich zeigt geringe Unterschiede hinsichtlich der gebildeten Risse für

die zwei untersuchten Kühlstrategien. Die kritische Dehnung ε_2 zur Bildung von zwei Rissen ist in **Abbildung 4-30** (C) dargestellt. Ähnliche Werte für die zwei unterschiedlichen Kühlstrategien ergeben sich für die Biegetemperaturen 800 und 1000 °C mit rund 4,3 bzw. 2,9 %. Im kritischen Temperaturbereich verringern sich die Werte von ε_2 für die Proben mit der höheren Haltetemperatur T_h um rund ein Prozent auf zwei Prozent bzw. darunter. Werte von ε_2 kleiner als zwei Prozent sind für den Richtprozess im Stranggießen als kritisch anzusehen. Bei einem direkten Vergleich der Biegeproben $T_b=900$ °C für die unterschiedlichen Kühlstrategien zeigt sich, dass jene Probe die niedrigsten Werte aufweist, welche der geringsten Oxidation ausgesetzt war. Dies ist sowohl für die Anzahl an dokumentierten Rissen als auch für die notwendige kritische Dehnung, um 2 Risse zu bilden, erkennbar. [4]

Die Diagramme von **Abbildung 4-30** (B) und (C) veranschaulichen eine eindeutige Tendenz hinsichtlich der Auswirkung der Hochtemperaturoxidation auf die Oberflächenrissbildung. Eine hohe Ausformtemperatur und Haltetemperatur ($T > T_{Eut}$), wie sie sehr lange für Kühlzyklus 2 vorliegt, bewirkt infolge des Eindringens der flüssigen Fayalitphase entlang der Korngrenzen Defekte, die im Falle einer Zugbelastung zu einer erleichterten Rissbildung führen. Dadurch erhöht sich deren Anzahl im kritischen Temperaturbereich drastisch. Des Weiteren verringert sich die kritische Dehnung zur Bildung von zwei Rissen [4]. Infolge der Verringerung von Ausformtemperatur und Haltetemperatur kommt es zu einer signifikanten Reduzierung der gebildeten intergranularen Defekte (Vgl. **Abbildung 4-2**).



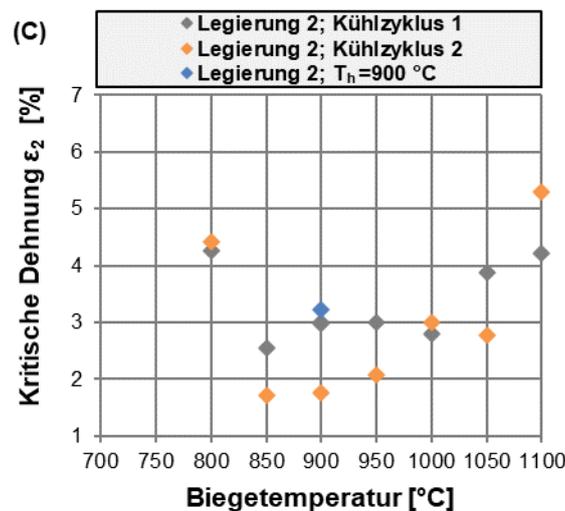


Abbildung 4-30: Auswertungsdiagramme von Legierung 3 mit 0,4 %Silizium für beide Abkühlzyklen: (A) Direkte Gegenüberstellung der untersuchten Kühlzyklen der Biegeprobe mit $T_b=900\text{ °C}$ [4]; (B) Risskurve in Abhängigkeit der Biegetemperatur [4]; (C) Notwendige kritische Dehnung zur Bildung von zwei Rissen in Abhängigkeit der Biegetemperatur [4]

4.3.3 Legierung 3 (0,8 % Silizium)

Hierbei handelt es sich um die untersuchten Proben nach Kühlzyklus 2, die den höchsten Gehalt an Silizium aufweisen. Die Rissverteilung ist in **Abbildung 4-31** dargestellt. Eine geringe Anzahl an Rissen tritt in den inneren Segmenten der Biegeproben mit $T_b=700$ bzw. 750 °C auf. Nahezu überall auf den Proben sind oxidierte Korngrenzen vorhanden deren Tiefe mit zunehmender Dehnung größer wird. Der Übergang von oxidierten bzw. tief oxidierten Korngrenzen zu Rissen erfolgt in Abhängigkeit der Biegetemperatur und liegt im Bereich des 2. bzw. 3. Segments für die kritischen Proben. Im Zuge der Analyse wurde eine Mindesttiefe von mindestens 0,25 % festgelegt, um etwaige Schädigung als Risse zu dokumentieren. Dies entspricht der maximal dokumentierten Tiefe eines intergranularen Defekts aus den In-situ Zunder Versuchen. Eine besonders hohe Konzentration an Rissen ist im Bereich der Biegeachse feststellbar. Dies gilt besonders für die Biegetemperaturen 850 bis 1000 °C in denen Rissnetzwerke teilweise bis zum 4. Segment auftreten (Vgl. **Abbildung 4-33** (C)). Diese sind größtenteils orientierungslos entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen. Entgegen den anderen untersuchten Legierungen zeigt auch der Hochtemperaturbereich ab 1050 °C eine ausgeprägte Rissverteilung.

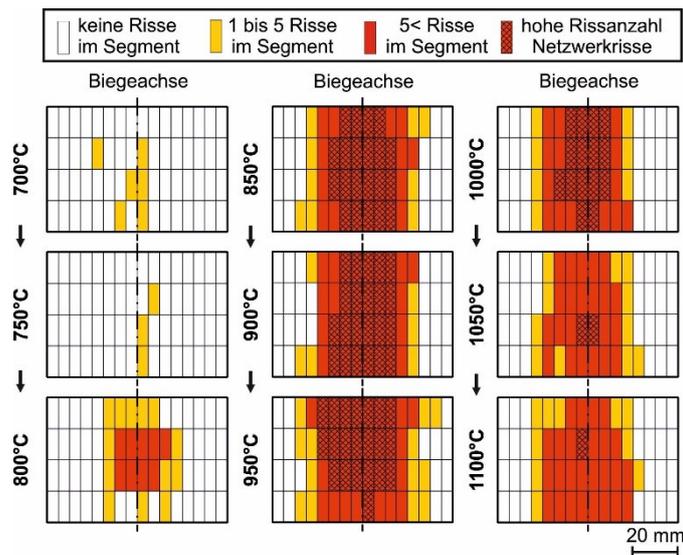


Abbildung 4-31: Rissverteilung der einzelnen Biegeproben der Legierung 3 mit 0,8 % Si und dem Kühlzyklus mit $T_h=1200\text{ °C}$

In **Abbildung 4-32** (A) ist die Risskurve für Legierung 3 mit 0,8 % Silizium abgebildet. Der kritische Temperaturbereich liegt bei 850 °C bis 1000 °C wo zum Teil deutlich mehr als 800 Risse gezählt werden. Die Anzahl der Risse der Proben $T_b=700$ und 750 °C liegt bei 8 bzw. 3 Rissen. Eine erste deutliche Steigerung der Rissanzahl ist für die Biegeprobe $T_b=800$ °C zu erkennen. Die Anzahl an Schädigungen bei 1050 und 1100 °C ist im Bereich von 400 Rissen. Als unkritisch können die Biegetemperaturen 700 bis 800 °C angesehen werden. Die kritischen Dehnungen zur Bildung von 2 Rissen liegen für die Proben 850 bis 950 °C im Bereich von zwei Prozent Dehnung bzw. darunter und sind somit für das Richten im Stranggießprozess als kritisch anzusehen. Auch der Hochtemperaturbereich ab 1000 °C ist mit Werten von knapp über zwei Prozent als problematisch anzusehen. Temperaturen unter 800 °C sind unkritisch. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der kritischen Dehnung ϵ_2 ist in **Abbildung 4-32** (B) dargestellt.

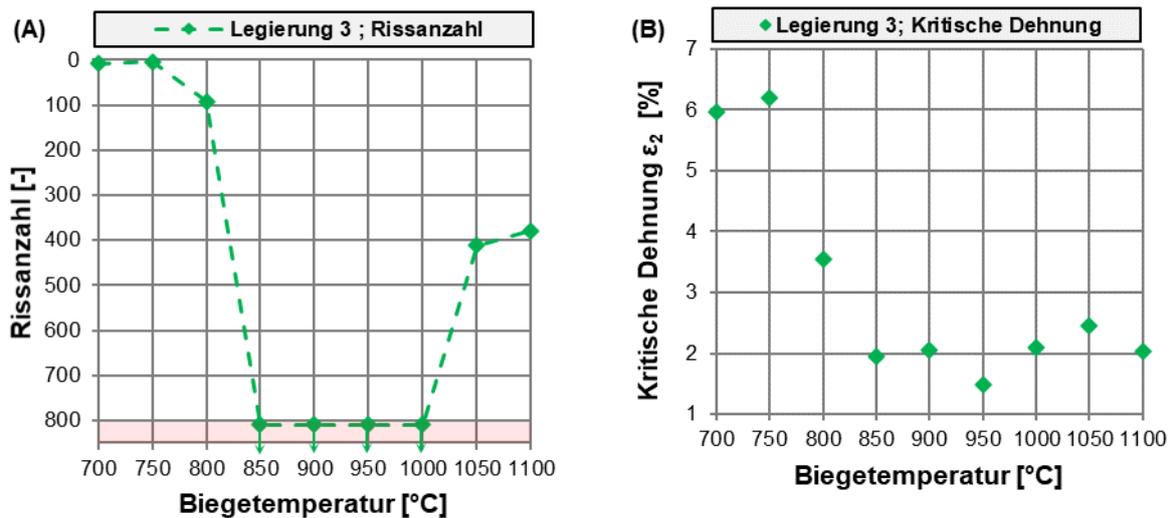
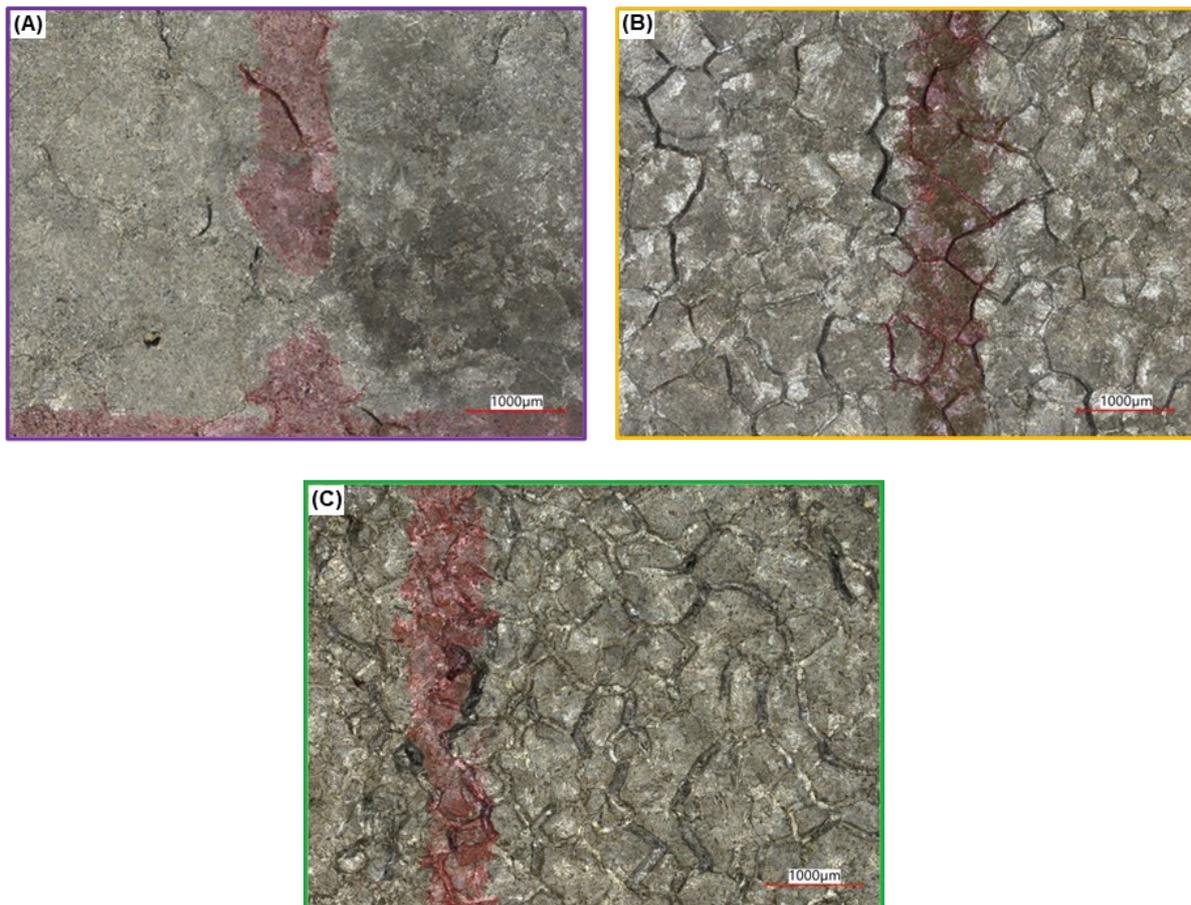


Abbildung 4-32: Auswertungsdiagramme von Legierung 3 mit 0,8 % Silizium; (A) Risskurve in Abhängigkeit der Biegetemperatur; (B) Notwendige kritische Dehnung zur Bildung von zwei Rissen in Abhängigkeit der Biegetemperatur

4.3.4 Direkte Gegenüberstellung der Ergebnisse der einzelnen Legierungen für Kühlzyklus 2

Eine Gegenüberstellung der Oberflächen im Bereich der Biegeachse ist für die drei unterschiedlichen Legierungen in **Abbildung 4-33** dargestellt. Bei den Proben handelt es sich jeweils um eine aus dem für diese Legierung kritischen Temperaturbereich. Die Klassifizierung der auftretenden Risse erfolgt nach der Einteilung von Krobath et. al. [66]. **Abbildung 4-33** (A) zeigt die Oberfläche von Legierung 1, auf der nur singuläre Risse auftreten. Die Risse selbst sind fein und üblicherweise einige hundert Mikrometer lang. Ausnahmen können eine Länge von 1 bis 2 Millimeter erreichen. Die Oberflächen der Legierungen 2 und 3 sind in **Abbildung 4-33** (B) und (C) veranschaulicht. Beide Legierungen zeigen eine stärker ausgeprägte Rissbildung als die siliziumfreie Variante. Die Risse sind im Zentrumsbereich netzwerkartig, deutlich breiter und zumeist mehrere Millimeter lang. Oftmals ist keine eindeutige Aussage hinsichtlich der Anzahl an gebildeten Risse pro Segment mehr möglich. Für Legierung 3 ist dies im Zentrumsbereich tendenziell etwas prägnanter ausgebildet als für Legierung 2. In **Abbildung 4-33** (D) ist die Rissverteilung der 3 untersuchten Legierungen gegenübergestellt. Sie zeigt eine deutliche Zunahme der dokumentierten Risse mit steigendem Gehalt an Silizium für die einzelnen Proben sowohl im Bereich der Biegeachse als auch in den äußeren Segmenten der Biegeproben.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die oberflächliche Austenitkorngroße von ausgewählten Proben im Bereich der Biegeachse mittels der Linescan-Methode ermittelt, um eine Aussage über deren Einfluss auf die Oberflächenrissbildung treffen zu können. Die Linescan-Methode ist ein bewährtes Verfahren für die Ermittlung der Austenitkorngroße mittels des äquivalenten Kreisdurchmessers (ECD). Für Beschreibungen des Messverfahrens wird auf weitere Literatur verwiesen [79–82]. Für die unterschiedlichen Gehalte an Silizium in den Legierungen ist kein eindeutiger Trend bezüglich der Austenitkorngroße erkennbar. Die mittlere Korngroße (mittlerer ECD) der Biegeprobe $T_b=900\text{ °C}$ beträgt für Legierung 1 rund $829\text{ }\mu\text{m}$, gefolgt von Legierung 3 mit $733\text{ }\mu\text{m}$. Die geringste Korngroße zeigt die Probe von Legierung 2 mit $607\text{ }\mu\text{m}$. Für Legierung 3 erfolgte eine Ermittlung der Korngroße in Abhängigkeit von der Biegetemperatur. Die mittlere Korngroße (ECD) beträgt $718\text{ }\mu\text{m}$ für 700 °C , $733\text{ }\mu\text{m}$ für 900 °C und $869\text{ }\mu\text{m}$ für 1100 °C . Bezogen auf Legierung 3 ist hiermit ein leichter Einfluss der permanenten Hochtemperaturlage auf die abschließende Korngroße erkennbar. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die geringen Abweichungen der Austenitkorngroße im kritischen Temperaturbereich wahrscheinlich keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse ausüben wird und der essentielle Einflussfaktor auf die Unterschiede in der Rissbildung die Hochtemperaturoxidation ist.



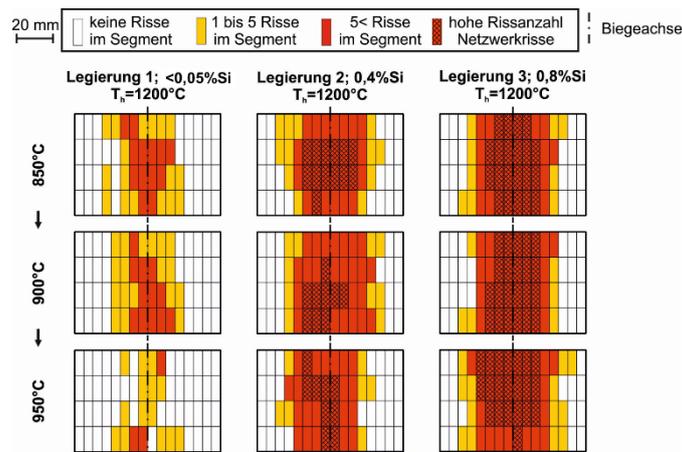


Abbildung 4-33: Gegenüberstellung der Oberflächen im Bereich der Biegeachse:
 (A) Legierung 1 $T_b=850^\circ C$; (B) Legierung 2 $T_b=850^\circ C$; (C) Legierung 3 $T_b=950^\circ C$;
 (D) Rissverteilung von Legierung 1 bis 3 für den Temperaturbereich 850 bis 950 $^\circ C$

Abbildung 4-34 veranschaulicht für alle untersuchten Legierungen die notwendige Stempelkraft in Abhängigkeit der Stempelwegs von 0 bis zum maximalen Weg von 5 mm. Für eine bessere Übersicht in den Diagrammen erfolgt die Darstellung der einzelnen Biegetemperaturen in 100er Schritten. Die siliziumfreie Legierung 1 zeigt für alle Biegetemperaturen die geringsten Stempelkräfte, wodurch die festigkeitssteigernde Wirkung von Silizium bei erhöhten Temperaturen bestätigt werden kann. Sie liegt rund 10 % unter jener von Legierung 2 und rund 15 bis 20 % unter jener von Legierung 3. Für alle Legierungen führt eine Zunahme der Biegetemperatur zu einer Abnahme der Festigkeit und damit zu einer Verringerung der für die Biegung notwendigen Stempelkräfte.

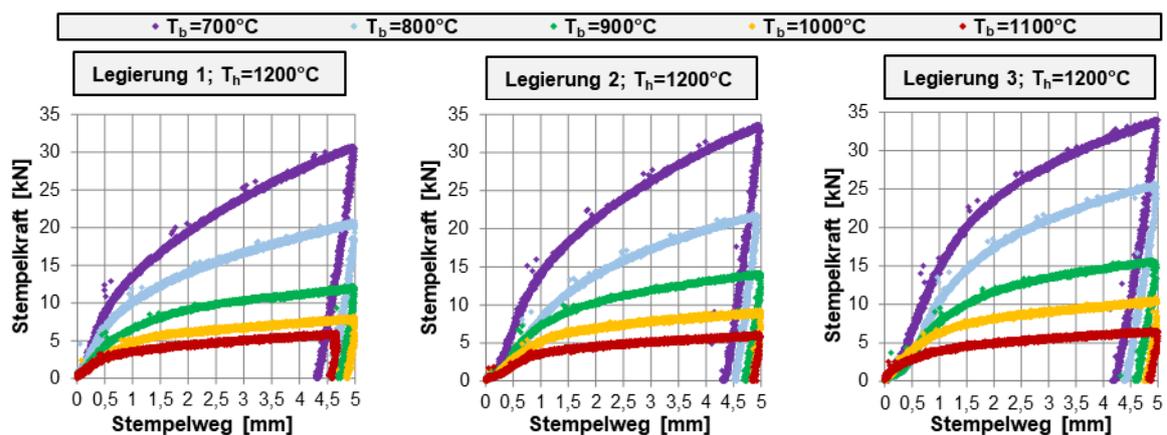


Abbildung 4-34: Einfluss des Gehalts an Silizium auf die Stempelkraft in Abhängigkeit des Stempelwegs

Abbildung 4-35 stellt eine Gegenüberstellung der Rissanzahl, kritischen Dehnung und der rel. max. Risstiefe in Abhängigkeit von der Biegetemperatur für die untersuchten Legierungen dar.

Eine genaue Beschreibung der einzelnen Datenpunkte der drei Legierungen erfolgte bereits in den Kapiteln 4.3.1, 4.3.2 und 4.3.3.

Für alle drei Legierungen bilden sich für die niedrigsten Biegetemperaturen 700 und 750 °C keine bzw. nur eine geringe Anzahl an Rissen aus. Erste Abweichungen sind für die Biegeproben bei 800 °C ersichtlich, bei der sich bei Legierung 3 im Gegensatz zu den ersten beiden Legierungen bereits rund 100 Risse entstehen. Der kritische Temperaturbereich beginnt bei 850 °C, wobei dieser für Legierung 1 bereits bei 900 °C wieder endet. Für Legierung 2 erstreckt er sich bis 950 °C und für Legierung 3 bis 1000 °C. Die Rissanzahl erhöht sich hierbei auf ungefähr 150 für Legierung 1, rund 800 für Legierung 2 und Legierung 3 liegt für alle Biegetemperaturen im kritischen Temperaturbereich über der maximalen Rissanzahl von 800. Der Hochtemperaturbereich ($T_b \geq 1000$ °C) von Legierung 1 ist praktisch frei von Rissen, während Legierung 2 einen rissfreien Zustand erst bei einer Temperatur von 1100 °C erreicht. Im Gegensatz dazu bilden sich für Legierung 3 auch für die Biegetemperaturen 1050 und 1100 °C rund 400 Risse aus. In **Abbildung 4-35 (A)** sind die eben beschriebenen Ergebnisse dokumentiert.

Abbildung 4-35 (B) zeigt die Gegenüberstellung der kritischen Dehnung ϵ_2 zur Bildung von zwei Rissen, wobei sich dieser Parameter ähnlich verhält wie die Rissanzahl. Die siliziumfreie Legierung 1 weist für alle Biegetemperaturen einen höheren Wert der kritischen Dehnung auf als die Legierungen 2 und 3, was bedeutet, dass Legierung 1 bei allen Versuchen eine bessere Oberflächenduktilität aufweist. Für die Biegetemperaturen 850 und 900 °C ist die kritische Dehnung für Legierung 2 tendenziell etwas niedriger als für Legierung 3, wobei beide Legierungen einen für das Stranggießen kritischen Wert von rund 2 % zeigen. Den niedrigsten Wert für die kritische Dehnung hat die Biegeprobe $T_b=950$ °C von Legierung 3 mit 1,5 %. Im Hochtemperaturbereich sind die Werte von ϵ_2 für Legierung 3 im Vergleich zu den anderen beiden Legierungen deutlich verringert.

Eine Gegenüberstellung der Verläufe der relativen maximalen Risstiefe in Abhängigkeit von der Biegetemperatur ist für die drei Legierungen in **Abbildung 4-35 (C)** dargestellt. Sie ähneln den Verläufen der kritischen Dehnung bzw. der Rissanzahl und zeigen ihr Maximum im kritischen Temperaturbereich der jeweiligen Legierungen. Legierung 2 zeigt deutlich tiefere Risse als Legierung 1. Legierung 3 zeigt für sämtliche Temperaturen tiefere Defekte als die anderen beiden Legierungen. Besonders ausgeprägt ist dies für den Hochtemperaturbereich. Entgegen der Rissanzahl und der kritischen Dehnung weist die Probe von Legierung 2 mit einer Biegetemperatur von 900 °C eine geringere Risstiefe auf als jene von Legierung 1. Hierbei ist es möglich, dass es aufgrund der eher feinen Risse nicht möglich war die Risse weitestgehend auszuleuchten und somit die Messungen ein verzerrtes Bild darstellen. Es ist

davon auszugehen, dass die Tiefe normalerweise in einem ähnlichen Bereich liegt wie die der Proben mit Biegetemperaturen von 850 und 950 °C. Zusammenfassend kann angemerkt werden, dass die Risstiefenvermessung beim qualitativen Gegenüberstellen ein klares Bild zwischen siliziumfrei und Silizium legiert zeigt. Das bedeutet, dass die gemessene Risstiefe als Vergleichsparameter für IMC-Biegeproben herangezogen werden kann. Das Beispiel von Legierung 2 bei 900 °C zeigt jedoch auch, dass bei einer quantitativen Auswertung darauf hingewiesen werden muss, dass die Rissöffnung ein limitierender Faktor sein kann. Bei entsprechend schmaler Öffnung und tiefen Rissen ist es möglicherweise nur bedingt und unter Verwendung der passenden Vergrößerung möglich die Tiefe korrekt zu bestimmen. Die Methode der direkten Rissvermessung ist demnach noch in weiterer Entwicklung, um damit auch quantitative Vergleiche mit dem Ausschluss von möglichen Einflussfaktoren durchführen zu können.

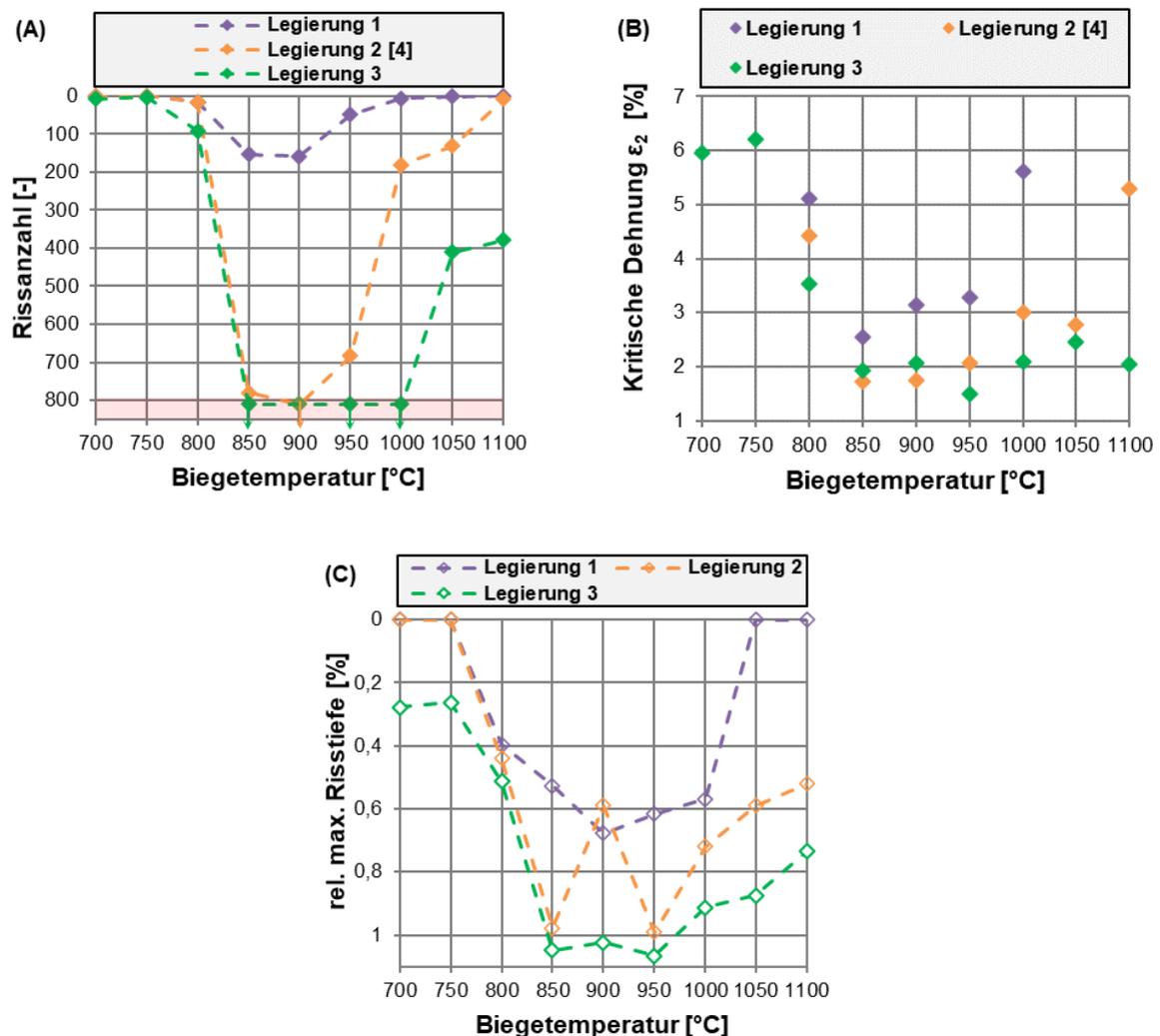


Abbildung 4-35: Direkte Gegenüberstellung der untersuchten Legierungen für Kühlstrategie 2 hinsichtlich: (A) Rissanzahl; (B) Kritische Dehnung; (C) rel. max. Risstiefe

Mit Bedacht an mögliche Limitierungen einer quantitativen Bestimmung der Defekttiefen wurden selbige in Abhängigkeit des Abstands zur Biegeachse und der eingebrachten Dehnung für die Proben mit $T_b=850\text{ °C}$ gemessen und in **Abbildung 4-36 (A)** gegenübergestellt. Weiters sind die Bereiche der einzelnen Segmente, in denen Rissvermessung stattfand, farblich und mit Zahlen gekennzeichnet. Hellrot steht für die innerste bzw. die achte Spalte, während hellblau die erste und äußerste Spalte beschreibt. In **Abbildung 4-36 (B)** sind die Spalten in denen Risse im Auswertungsraster vermessen wurden farblich gekennzeichnet. Die Bildung des Mittelwerts erfolgt über die Ausmessung von zehn signifikanten Rissen bzw. Schädigungen pro Spalte.

In der äußersten Spalte beträgt die Tiefe der Schädigungen entlang der Korngrenzen in Relation zur Probendicke rund 0,18 % für Legierung 2 und 3, wodurch sie in der Rissauswertung unberücksichtigt bleiben (Vgl. **Abbildung 4-29** und **Abbildung 4-31**). Bei diesen Defekten handelt es sich um intergranulare Oxidationsschädigungen, die bereits teilweise durch die sehr niedrigen Dehnungen aufgeweitet und vergrößert wurden. Für Legierung 1 ist daher in den äußersten Segmenten keine Schädigung dokumentiert worden, was mit den Untersuchungen der intergranularen Defekttiefe korreliert. Eine Verringerung des Abstands zur Biegeachse und die damit verbundene Erhöhung der in das Material eingebrachte Dehnung bzw. Spannung führt zu einer Steigerung der mittleren Tiefe auf rund 0,3 % für alle drei Legierungen. Der lila Datenpunkt von Legierung 1 ist hierbei durch einen Stern gekennzeichnet, da im Gegensatz zu den anderen beiden Legierungen nur drei anstatt zehn Defekte für die Vermessung vorhanden sind und somit aufgrund der verringerten Anzahl an ausgewerteten Defekten die direkte Vergleichbarkeit nur eingeschränkt gegeben ist.

Von Spalte 4 bis 6 ist für die Legierungen 2 und 3 ein erster stärkerer Anstieg der mittleren relativen Risstiefe von rund 0,32 auf 0,55 % zu verzeichnen. Die Steigerung der Defekttiefe von Legierung 1 auf rund 0,38 % ist dabei deutlich geringer. Eine weitere Erhöhung der Defekttiefe erfolgt in Spalte 8, welche sich unmittelbar um die Biegeachse befindet. In diesem Bereich zeigen die Defekte von Legierung 1 einen Anstieg auf eine durchschnittliche Tiefe von 0,43 %, gefolgt von Legierung 2 mit 0,81 % und Legierung 3 mit 0,89 %. Die Zunahme in der Risstiefe ist für die Legierungen 2 und 3 deutlich ausgeprägter als jene von Legierung 1. Zurückzuführen sind die Unterschiede der siliziumfreien Legierung im Vergleich zu Legierung 2 und 3 auf die fehlenden intergranularen Defekte von Legierung 1, wodurch die Spannungskonzentration im Bereich der Korngrenze deutlich geringer ist. Für Legierung 3 ist eine Entwicklung der Riss- bzw. Defekttiefe mit Größenvergleich in **Abbildung 4-36 (C)** veranschaulicht. Für diese Darstellung wurden jene Schädigungen ausgewählt, welche die geringste Abweichung zum errechneten Mittelwert aufweisen.

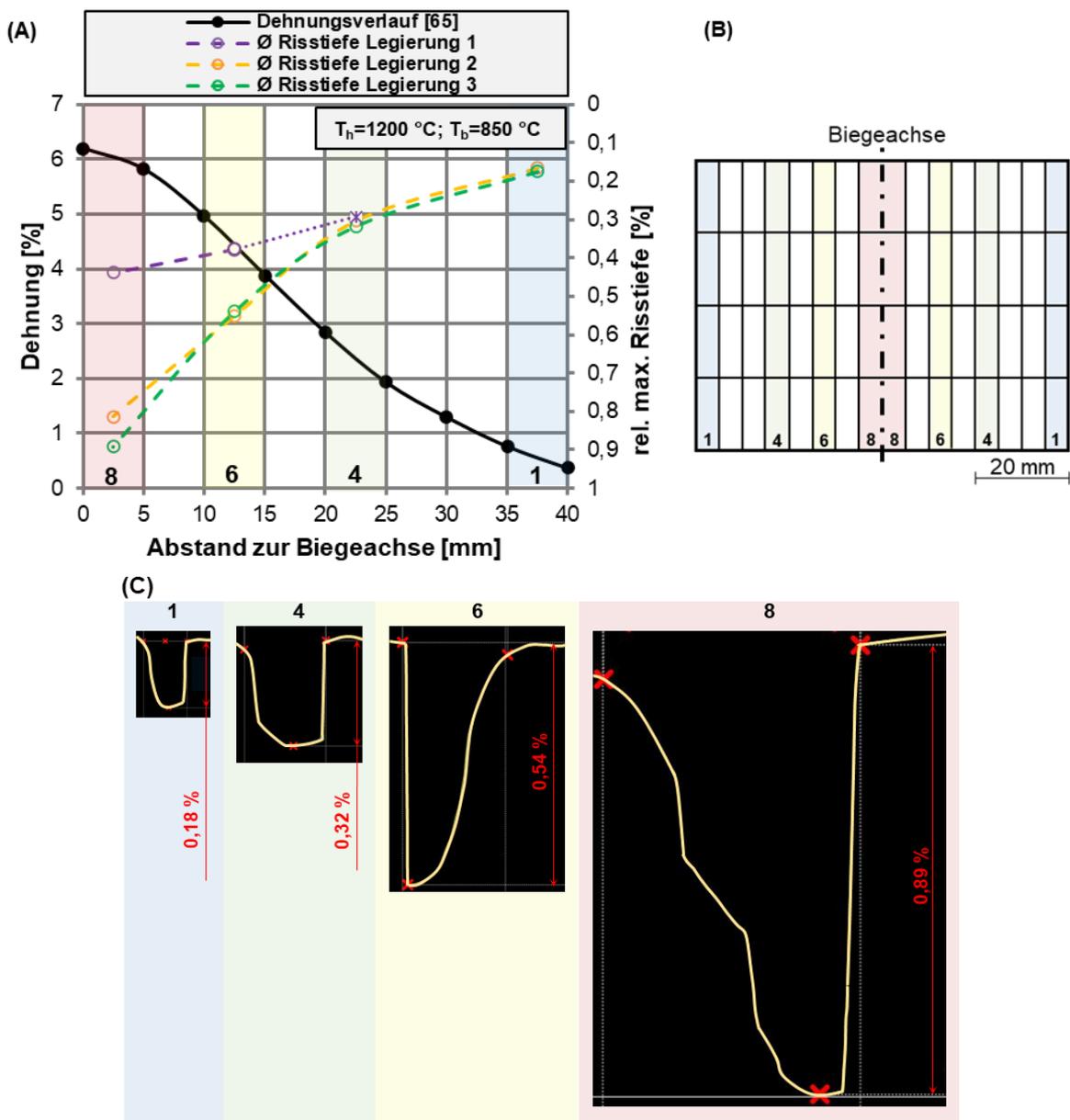


Abbildung 4-36: Evolution der mittleren Risstiefe in Prozent zur Probendicke vom äußersten bis zum innersten Segment für die Biegeproben $T_b=850\text{ °C}$: (A) Eingebraachte Dehnung und rel. max. Risstiefe in Abhängigkeit zum Abstand zur Biegeachse; (B) Auswertungsraster mit den gekennzeichneten Segmenten; (C) Vermessene Risse der Rissevolution für Legierung 3

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine Erhöhung des Gehalts an Silizium zu einer drastischen Steigerung hinsichtlich der Rissanzahl führt und sich der kritische Temperaturbereich zu höheren Biegetemperaturen aufweitet. Des Weiteren führt eine erhöhte Konzentration an Silizium zu einer deutlich verstärkten Rissbildung im Hochtemperaturbereich, die für Legierung 3 besonders ausgeprägt ist. Erklärbar wäre dies infolge der höheren Festigkeit von Legierung 3, wodurch die für die Biegung notwendigen Stempelkräfte größer sind (Vgl. **Abbildung 4-34**). In Kombination mit den vorhandenen intergranularen Defekten führt dies zu einer höheren Spannungskonzentration im Bereich der

Korngrenzen, wodurch die Rissbildung erleichtert wird. Neben der erhöhten Rissanzahl führt ein steigender Gehalt an Silizium in den Legierungen zu einer Verringerung der kritischen Dehnung und tieferen Rissen. Die Verläufe der drei Auswertungsparameter in Abhängigkeit von der Biegetemperatur zeigen nur geringe Abweichungen zueinander.

Bezogen auf die Biegeproben mit $T_b=850$ °C bewirkt eine Verringerung des Abstandes vom Randbereich des Auswertungsrasters hin zur Biegeachse neben einer Erhöhung der Anzahl an Rissen auch eine Vertiefung der gebildeten Defekte. Für die Legierungen 2 und 3 ist diese Zunahme infolge einer Spannungskonzentration an den intergranularen Defekten deutlich ausgeprägter als für jene von Legierung 1. Für die Legierungen 2 und 3 sind lediglich im innersten Segment Unterschiede für die mittlere Risstiefe feststellbar.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Neigung von Stählen zur Bildung von Oberflächenrissen im Stranggießprozess wurde bisher in erster Linie durch konventionelle Heißzugversuche geprüft. Dabei wird die gemessene Brucheinschnürung bei erhöhten Temperaturen als Maß für die Duktilität herangezogen. Heißzugversuche werden im Regelfall unter inerter Atmosphäre, also ohne Oberflächenoxidation, durchgeführt und der Einfluss von Oxidationsphänomenen wird damit ausgeschlossen. Vorgegangene Untersuchungen mit dem „In-situ Materials Characterization by Bending (IMC-B)“ - Test zeigten einen deutlichen Einfluss intergranularer Oxidation auf die Rissbildung im Temperaturbereich des sogenannten zweiten Duktilitätstiefs. Die vorliegende Arbeit verfolgt einen neuen Ansatz der parallel die Rissbildung im IMC-B Test bewertet und den dabei gewählten Temperaturzyklus in einer „Simultanen Thermischen Analyse (STA)“ unter oxidierender Atmosphäre nachgebildet, um gezielt die intergranulare Oxidation zu untersuchen. Die Ausprägung der intergranularen Oxidation soll mit dem Rissbefall korreliert werden, um aus Oxidationsversuchen eine Vorhersage für die Rissempfindlichkeit von Stählen im Stranggießprozess zu ermöglichen.

Für die ersten Untersuchungen wurden Silizium legierte Stähle ausgewählt, da Silizium bei ausreichend hoher Oxidationstemperatur zu einer ausgeprägten Vorschädigung der Korngrenzen infolge der Bildung einer flüssigen Phase führt. Über die Wirkung von Silizium auf die Bildung von Oberflächenrissen ist bisher nur wenig bekannt, die Arbeit bietet also auch hier Neuwert.

Die Untersuchungen erfolgten mittels des IMC-B Tests, In-situ Zündversuchen, welche im Zuge der IMC-B Tests durchgeführt wurden, und Oxidationsversuchen in der STA. Bei den untersuchten Legierungen handelte es sich um einen 0,17 % C Stahl mit drei variierenden Gehalten an Silizium (Legierung 1 mit 0,001 % Si; Legierung 2 mit 0,4 % Si; Legierung 3 mit 0,8 % Si). Des Weiteren fand in den STA Versuchen die Untersuchung einer Eisen-Silizium Modelllegierung (Reineisen; Fe-0,4Si und Fe-0,8Si) statt. In der nachfolgenden Auflistung sind

die Ergebnisse der einzelnen Punkte und die daraus gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst.

In-situ Zunderversuche:

- Die Bildung von intergranularen Defekten bei einer Temperatur von $T_h=1200\text{ °C}$ wird durch die Infiltration einer flüssigen Phase entlang der Austenitkorgrenzen begünstigt. EDX-Spektrumsanalysen zeigen, dass die Zusammensetzung der Phase, bezogen auf das Zweistoffsystem FeO-SiO_2 , im Bereich zwischen reinem Fayalit und dem Fayalit-Wüstit Eutektikum liegt. Die Zusammensetzung der Phase ist unabhängig von der untersuchten Legierung und sie enthält ein bis drei Prozent Mangan.
- Alle Oxidationsversuche mit Ausnahme der nahezu siliziumfreien Legierung 1 zeigen eine ausgeprägte Anreicherung von Silizium entlang der Grenzfläche Stahl/Zunder.
- Intergranulare Defekte in Legierung 1 sind auf Spurenelemente zurückzuführen. Die Tiefe der intergranularen Oxidation bei einer Temperatur von 1200 °C nimmt mit steigendem Siliziumgehalt zu.
- Eine Erhöhung der Endtemperatur im IMC-B Kühlzyklus führt zu einer geringeren Tiefe der intergranularen Defekte, da die umliegende Stahlmatrix bei höheren Temperaturen stärker verzündert, wodurch die Tiefe wieder abnimmt.
- Die im Nahbereich der Oberfläche und den intergranularen Defekten auftretenden internen Oxide bestehen aus Silizium- und Manganoxiden. Die interne Oxidation ist für Legierung 3 prägnanter.
- Ein Kühlzyklus mit einer Halte-/Oxidationstemperatur von $T_h=1050\text{ °C}$ führt kaum zur Bildung von intergranularen Defekten.

STA-Untersuchung der Fe-Si Modelllegierungen:

- Untersuchungen der Eisen-Silizium Modelllegierungen zeigen für eine Oxidationsdauer von fünf Minuten bei 1200 °C keinen wesentlichen Unterschied in der intergranularen Defekttiefe unabhängig von den gewählten Prozessparametern. Reineisen zeigt vereinzelte kleine intergranulare Defekte, die auf den geringen Spurenelementgehalt zurückzuführen sind.
- Für die durchgeführten Versuche ist kein Trend bezüglich des Einflusses von Silizium auf die Massenzunahme während der Oxidation erkennbar.

STA-Reproduktionsversuche:

- Es erfolgte eine erfolgreiche Nachbildung der Temperaturprofile der beiden IMC-B Kühlzyklen in der STA. Versuchswiederholungen in der STA demonstrierten die Reproduzierbarkeit hinsichtlich des Temperaturprofils, der Massenzunahme und der erzeugten Tiefe der intergranularen Defekte. Die Zusammensetzung der gebildeten Phasen und internen Oxiden entspricht jenen der In-situ Zünderversuchen.
- Die Massenzunahme ist für den Kühlzyklus mit $T_h=1200\text{ °C}$ um den Faktor drei höher als für jenen mit $T_h=1050\text{ °C}$.
- Der Kühlzyklus mit $T_h=1200\text{ °C}$ zeigt für Legierung 3 grundsätzlich eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der intergranularen Defekttiefe im Vergleich zu den In-situ Zünderversuchen. Die Ergebnisse der In-situ Zünderversuche des Kühlzyklus mit $T_h=1050\text{ °C}$ sind in der STA mit den derzeit gewählten Parametern nicht reproduzierbar, da in der STA die Defekttiefen um rund 50 % höher und die Defektdichten sechsmal so groß sind.

IMC-B Test:

- Die im Zuge der Hochtemperaturoxidation gebildeten intergranularen Defekte führen im Zuge des Biegevorgangs beim IMC-B Tests zu einer deutlich erleichterten Rissbildung.
- Für den Kühlzyklus mit $T_h=1200\text{ °C}$ bewirkt eine Erhöhung des Siliziumgehalts eine Aufweitung des kritischen Temperaturbereichs für die Rissbildung hin zu höheren Temperaturen. Besonders ausgeprägt ist dies für Legierung 3. Mit Ausnahme von Legierung 1 sind die in der Biegeachse auftretenden Risse im kritischen Temperaturbereich netzwerkartig. Alle drei untersuchten Legierungen bilden für die Biegetemperaturen 700 und 750 °C keine bzw. nur eine sehr geringe Anzahl an Rissen aus.
- Für Legierung 2 und 3 liegen die Werte der kritischen Dehnung zur Bildung von zwei Rissen teilweise bei unter zwei Prozent wodurch sie für den Richtprozess des Stranggießens als kritisch anzusehen sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse früherer Veröffentlichungen hinsichtlich des Hochtemperaturoxidationsverhalten eines Silizium legierten Stahls bestätigt werden konnten und die möglichen Auswirkungen unterschiedlicher Gehalte von Silizium auf die Oberflächenrissbildung an Proben des In-situ Biegeversuchs nachgewiesen wurden. Die Vorhersage von intergranularen Defekten eines 0,17 % C Stahls in der STA ist damit erstmals möglich. Dieses Ergebnis ist insofern von Bedeutung, als die bevorstehende Umstellung der

Stahlherstellung auf Elektrolichtbogenofen und Schrotteinsatz zu einem höheren Gehalt an Spurenelementen (z.B. Cu, Sn, Pb, As, Mo, Cr, Ni) führen wird und alle diese Elemente auch auf die intergranulare Oxidation wirken. Ein einfaches Werkzeug für die Bewertung des Einflusses von Spurenelementen auf die Oberflächenrissbildung ist somit vorhanden und dieses wird auch im Zuge weiterführender Projekte im Rahmen des Kompetenzzentrums K1-MET für entsprechende Untersuchungen verwendet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Wirtschaftsvereinigung Stahl, <https://www.stahl-online.de/index.php/service/stahlerzeugung/3/> aufgerufen am 21.12.2020.
- [2] Dippenaar, R.J., S.C. Moon and E.S. Szekeres, Strand Surface Cracks - The Role of Abnormally Large Prior-austenite Grains; *Iron & Steel Technology*, 4 (2007), No. 7, P.105–115.
- [3] Melford D. A., 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.
- [4] Krobath, R., 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.
- [5] BIRKS, N., G. H. MEIER and F. S. PETTIT, INTRODUCTION TO THE HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF METALS, 2nd Edition, Cambridge University Press, 2006.
- [6] Liu, Y., C. Yang, F. Chai, T. Pan and H. Su, High Temperature Oxidation Resistance of 9Ni Steel, *J. Iron Steel Res. Int.* 21 (2014), 10, pp. 956–963.
- [7] Suarez, L., J. Schneider and Y. Houbaert, High-Temperature Oxidation of Fe- Si Alloys in the Temperature Range 900-1250°C, *DDF* 273-276 (2008), pp. 661–666.
- [8] Martínez-Cázares, G.M., R.D. Mercado-Solís, R. Colás and N.F. Garza-Montes-de-Oca, High temperature oxidation of silicon and copper–silicon containing steels, *Ironmaking & Steelmaking* 40 (2013), 3, pp. 221–230.
- [9] Song, E.-J., High Temperature Oxidation of Si-Containing Steel, Master thesis, 2011.
- [10] Kusabiraki, K., R. Watanabe, T. Ikehata, M. Takeda, T. Onishi and X. Guo, High-temperature Oxidation Behavior and Scale Morphology of Si-containing Steels, *ISIJ Int.* 47 (2007), 9, pp. 1329–1334.
- [11] Lee, D.B. and J.W. Choi, High Temperature Oxidation of Steels in Air and CO₂–O₂ Atmosphere, *Oxid Met* 64 (2005), 5-6, pp. 319–329.

- [12] Taniguchi, S., K. Yamamoto, D. Megumi and T. Shibata, Characteristics of scale/substrate interface area of Si-containing low-carbon steels at high temperatures, *Materials Science and Engineering: A* 308 (2001), 1-2, pp. 250–257.
- [13] Wagner C., Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 21B (1933), 1.
- [14] Young, D.J., High temperature oxidation and corrosion of metals, 2nd edition, Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, 2016.
- [15] CHEN, R.Y. and W.Y.D. YUEN, Copper Enrichment Behaviours of Copper-containing Steels In Simulated Thin-slab Casting Processes, *ISIJ International*, 45(6), 807-816 (2005).
- [16] WOLF, M.M., Fine intergranular surface cracks in bloom casting, *ISIJ Int.* 24 (1984), 5, pp. 351–358.
- [17] ZEZE, M., A. TANAKA and R. TSUJINO, Formation Mechanism of Sliver-type Surface Defect with Oxide Scale on Sheet and Coil, *Tetsu-to-Hagane* 87 (2001), 2, pp. 85–92.
- [18] Bernhard, C., B. Linzer, P. Presoly, I. Watzinger and J. Watzinger, Evaluation of AHSS concepts with a focus on the product properties and appropriate casting characteristics of Arvedi ESP thin slab casters, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 529 (2019), pp. 12071.
- [19] Höfler T., M. Auinger, B. Linder, G. Angeli and H. Danninger, ANALYSING AND MODELING HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF STEEL SLABS DURING REHEATING, 11th international Rolling Conference (2019).
- [20] Wagner, C., Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 63 (1959), 7, pp. 772–782.
- [21] RAPP, R.A., Kinetics, Microstructures and Mechanism of Internal Oxidation - Its Effect and Prevention in High Temperature Alloy Oxidation, *Corrosion* 21 (1965), 12, pp. 382–401.
- [22] KUSANO, A., H. MISUMI and S. HARADA, The Mechanism of the Internal Oxidation Layer along the Surface Crack on the Slab (asiatisch), *Tetsu-to-Hagane* 81 (1995), 1, pp. 52–57.
- [23] Ohba, Y., Y. Yamashita, K.-i. Ohno, T. Maeda, K. Nishioka and M. Shimizu, Formation Mechanism of Oxide Particles in Subscale Layer around Surface Cracks of Steel (asiatisch), *Tetsu-to-Hagane* 95 (2009), 7, pp. 531–540.
- [24] Böhm, G. and M. Kahlweit, Über die innere Oxydation von Metallegierungen, *Acta Metallurgica* 12 (1964), 5, pp. 641–648.
- [25] Jahns, K., K. Balinski, M. Landwehr, V.B. Trindade, J. Wübbelmann and U. Krupp, Modeling of Intergranular Oxidation by the Cellular Automata Approach, *Oxid Met* 87 (2017), 3-4, pp. 285–295.
- [26] Sabioni, A.C.S., R.P.B. Ramos, V. Ji, F. Jomard, W.A.d.A. Macedo, P.L. Gastelois and V.B. Trindade, About the Role of Chromium and Oxygen Ion Diffusion on the Growth Mechanism of Oxidation Films of the AISI 304 Austenitic Stainless Steel, *Oxid Met* 78 (2012), 3-4, pp. 211–220.

- [27] Kaur, I., Y. Mishin and W. Gust, Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion, 3., rev. and enlarged ed., Wiley, Chichester, 1995.
- [28] Douglass, D.L., A critique of internal oxidation in alloys during the post-wagner era, *Oxid Met* 44 (1995), 1-2, pp. 81–111.
- [29] Mehrer, H., Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Springer-Verlag GmbH, Berlin Heidelberg, 2007.
- [30] Fisher, J.C., Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion, *Journal of Applied Physics* 22 (1951), 1, pp. 74–77.
- [31] Inoue, Y., N. Hiraide, A. Hayashi and K. Ushioda, Effect of Titanium on Oxidation Behavior of High-Purity Ferritic Stainless Steel, *Mater. Trans.* 60 (2019), 9, pp. 1968–1976.
- [32] Auinger, M., V.G. Praig, B. Linder and H. Danninger, Grain boundary oxidation in iron-based alloys, investigated by ^{18}O enriched water vapour – The effect of mixed oxides in binary and ternary Fe–{Al, Cr, Mn, Si} systems, *Corrosion Science* 96 (2015), pp. 133–143.
- [33] Rapp R.A., The transition from internal to external oxidation and the formation of interruption bands in silver-indium alloys, *Acta Metallurgica* 9 (1961), 8, pp. 730–741.
- [34] Lashgari, V.A., C. Kwakernaak and W.G. Sloof, Transition from Internal to External Oxidation of Mn Steel Alloys, *Oxid Met* 81 (2014), 3-4, pp. 435–451.
- [35] Bowen, N.L. and J.F. Schairer, The system, FeO-SiO₂, *American Journal of Science* s5-24 (1932), 141, pp. 177–213.
- [36] Svedung I. and N.-G.Vannerberg, The influence of silicon on the oxidation properties of iron, *Corrosion Science* 14 (1974), 6, pp. 391–399.
- [37] Adachi T. and G. H. Meier, Oxidation of iron-silicon alloys, *Oxid Met* 27 (1987), 5-6, pp. 347–366.
- [38] Yang, Y.-L., C.-H. Yang, S.-N. Lin, C.-H. Chen and W.-T. Tsai, Effects of Si and its content on the scale formation on hot-rolled steel strips, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008), 2, pp. 566–571.
- [39] Alaoui Mouayd, A., 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.
- [40] Ban, T., K. Bohnenkamp and H.-J. Engell, It seems that the crystalline The Formation of protective films on Iron-Silicon alloys, *Corrosion Science* 19 (1979), pp. 283–293.
- [41] Tuck, C.W., Non-protective and protective scaling of a commercial 1¼% silicon-iron alloy in the range 800°C-1000°C, *Corrosion Science* 5 (1965), 9, pp. 631–643.
- [42] Logani, R. C. and W. W. Smeltzer, The development of the wustite-fayalite scale on an iron-1.5 wt.% silicon alloy at 1000C, *Oxid Met* 3 (1971), 1, pp. 15–32.

- [43] Diéz-Ercilla, M., T. Ros-Yáñez, R. Petrov, Y. Houbaert and R. Colás, Oxidation of silicon steels, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 39 (2004), 4, pp. 295–300.
- [44] Nilsonthi, T., Oxidation behaviour of hot-rolled Si-containing steel in water vapour between 600 and 900°C, *Materials Today: Proceedings* 5 (2018), 3, pp. 9552–9559.
- [45] Liu, X.-j., Y.-q. He, G.-m. Cao, T. Jia, T.-z. Wu and Z.-y. Liu, Effect of Si Content and Temperature on Oxidation Resistance of Fe-Si Alloys, *J. Iron Steel Res. Int.* 22 (2015), 3, pp. 238–244.
- [46] Liu, X.-j., G.-m. Cao, Y.-q. He, T. Jia and Z.-y. Liu, Effect of Temperature on Scale Morphology of Fe-1.5Si Alloy, *J. Iron Steel Res. Int.* 20 (2013), 11, pp. 73–78.
- [47] Fukagawa T., H. Okada and Y. Maehara, Mechanism of Red Scale Defect Formation in Si-added Hot-rolled Steel Sheets, *ISIJ International* 34 (1994), 11, pp. 906–911.
- [48] Okada, H., T. Fukagawa, H. Ishihara, A. Okamoto, M. Azuma and Y. Matsuda, Prevention of Red Scale Formation during Hot Rolling of Steels, *ISIJ International* 35 (1995), 7, pp. 886–891.
- [49] Fukagawa, T., H. Okada, Y. MAEHARA and H. FUJIKAWA, Effect of Small Amount of Ni on Hydranlic-descaling-ability in Si-added Hot-rolled Steel Sheets, *Tetsu-to-Hagane* 82 (1996), 1, pp. 63–68.
- [50] Melfo, W., H. Bolt, M. Rijnders, D. Staalman, C.B. Castro, D. Crowther and B. Jana, Experimental Study on Primary Scale Formation and Descalability on Steels Containing Ni and Ni+Si, *ISIJ Int.* 53 (2013), 5, pp. 866–873.
- [51] Yuan, Q., G. Xu, M. Zhou, B. He and H. Hu, The Effect of P on the Microstructure and Melting Temperature of Fe₂SiO₄ in Silicon-Containing Steels Investigated by In Situ Observation, *Metals* 7 (2017), 2, pp. 37.
- [52] Zhou, M.X., G. Xu and Q. Yuan, The morphologies of oxide scale in a Si-containing steel, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 244 (2017), pp. 12026.
- [53] Yuan, Q., G. Xu, M. Zhou and B. He, The Effect of the Si Content on the Morphology and Amount of Fe₂SiO₄ in Low Carbon Steels, *Metals* 6 (2016), 4, pp. 94.
- [54] Kizu T, Yasunobu N., Toru I. and Yoshihiro H., Intergranular and Internal Oxidation during Hot-rolling Process in Ultra-low Carbon Steel, *ISIJ Int.* 42 (2002), 2, pp. 206–214.
- [55] M. Sugiyama, *The Heating and Oxidation of Metals*, Seibundo Press, Tokyo, (1965), 1.
- [56] J. H. Swisher and E. T. Turkdogan, Solubility, permeability and diffusivity of oxygen in solid iron, *TRANSACTIONS OF THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME* (1967), 239, pp. 426–431.
- [57] Choi, Y.H., K.-S. Park, T.-K. Jeong, J.S. Lee and D.-W. Suh, Oxidation behaviour in Si-containing low-carbon steels, *Materials Science and Technology* 33 (2017), 8, pp. 991–997.
- [58] Cramb, A.W., *The making, shaping and treating of steel*, 11. ed., Association for Iron & Steel Technology, Warrendale, Pa., 2010.

- [59] K. Schwerdtfeger (Ed.), Metallurgie des Stranggiessens: Giessen und Erstarren von Stahl, Stahleisen, Düsseldorf, 1992.
- [60] Pineda Huitron, R.M., 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.
- [61] Szekeres, E.S., A Review of Strand Casting Factors Affecting Trans-verse Cracks; in: Proceedings of the 6th International Conference on Clean Steel, Balatonfüred, Hungary, 2002, pp 324–338.
- [62] Schmidt F. and Gross O., The Continuous Casting of Small Sections; *Steel International*, 3 (1967), No. 1, P.11-23.
- [63] Krobath R. and C. Bernhard, A New Experimental Setup for the Simulation of Surface Crack Formation in the Continuous Casting Process, *AISTech Proceedings* (2017), pp. 1827–1837.
- [64] Krajewski, P., 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 Huetttenmaenn Monatsh* 160 (2015), 3, pp. 109–116.
- [65] Krobath, M., R. Krobath, C. Bernhard and W. Ecker, Elasto-Viscoplastic Material Model of a Directly-Cast Low-Carbon Steel at High Temperatures, *Materials (Basel, Switzerland)* 13 (2020), 10.
- [66] Krobath, R. and C. Bernhard, Experimental Quantification of Critical Parameters for Prediction of Surface Crack Formation in Continuous Casting, *steel research int.* 20 (2020), pp. 2000234.
- [67] Hao, M., B. Sun and H. Wang, High-Temperature Oxidation Behavior of Fe-1Cr-0.2Si Steel, *Materials (Basel, Switzerland)* 13 (2020), 3.
- [68] Cao, G.-m., X.-j. Liu, B. Sun and Z.-y. Liu, Morphology of Oxide Scale and Oxidation Kinetics of Low Carbon Steel, *J. Iron Steel Res. Int.* 21 (2014), 3, pp. 335–341.
- [69] Yuan, Q., G. Xu, W. Liang, M. Zhou and H. Hu, Effects of oxygen concentration on the passivation of Si-containing steel during high-temperature oxidation, *Corrosion Reviews* 36 (2018), 4, pp. 385–393.
- [70] Yuan, Q., G. Xu, B. He, M.-x. Zhou and H.-j. Hu, A Method to Reduce the Oxide Scale of Silicon-Containing Steels by Adjusting the Heating Route, *Trans Indian Inst Met* 71 (2018), 3, pp. 677–684.
- [71] Li, F., Oxidation Kinetics and Oxide Scale Morphology of Fe-1.5Si Alloy, *AMR* 774-776 (2013), pp. 887–891.
- [72] Mazur, K. and M. Hebda, Analysis of the oxidation process of powders and sinters of the austenitic stainless steel, *J Therm Anal Calorim* 133 (2018), 1, pp. 115–122.
- [73] Sauerhammer, B., M. Spiegel, D. Senk, E. Schmidt, S. Sridhar and M. Safi, Effect of liquid phase on scale formation during high-temperature oxidation of AlSi-transformation-induced plasticity steel surfaces, *Metall and Materi Trans B* 36 (2005), 4, pp. 503–512.

- [74] Zhang, H., L. Yu, T. Liu, H. Ni, Y. Li, Z. Chen and Y. Yang, Optimizing the preheating temperature of hot rolled slab from the perspective of the oxidation kinetic, *Journal of Materials Research and Technology* 9 (2020), 6, pp. 12501–12511.
- [75] Chen, Y.R., Y. Liu and C. Li, Comparison of the oxidation behaviour of 60Si2MnA at 800 – 1200 °C in dry and wet air, *Materials at High Temperatures* 10 (2020), 7, pp. 1–16.
- [76] Presoly, P., R. Pierer and C. Bernhard, Identification of Defect Prone Peritectic Steel Grades by Analyzing High-Temperature Phase Transformations, *Metall and Mat Trans A* 44 (2013), 12, pp. 5377–5388.
- [77] Mintz, B. 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.
- [78] Crowther, D.N., The Effects of Microalloying Elements on Cracking During Continuous Casting, *The Use of Vanadium in Steel - Proceedings of the Vanitec Symposium, Beijing, China, (2001).*
- [79] Europäisches Komitee für Normung, *Stahl - Mikrophotographische Bestimmung der scheinbaren Korngröße (EN ISO 643:2003)*, Europäisches Normungsinstitut, Brüssel, 2003.
- [80] Giumelli, A.K., M. Militzer and E.B. Hawbolt, Analysis of the Austenite Grain Size Distribution in Plain Carbon Steels, *ISIJ Int.* 39 (1999), 3, pp. 271–280.
- [81] Vander Voort, G.F., *Metallography: Principles and practice*, ASM International, McGraw-Hill Book Co., New York, 1984.
- [82] Fuchs, N., *In-situ Beobachtung von Austenitkornwachstum und Phasenumwandlungen in Stählen mittels Hochtemperatur-Laser-Scanning-Konfokal-Mikroskopie*, Masterarbeit, Leoben, 2016.

Anhang A

A.1 Zeit Temperatur Programme der STA

Tabelle A.1-I: STA Versuchsprogramm für Legierung 3 mit $T_b=700$ °C und Kühlzyklus 2

Legierung 3_ $T_b=700$ °C_ Kühlzyklus 2					
Aktion	Zeit [s]	Zieltemperatur [°C]	Heizrate/Kühlrate [°C/min]	Segmentzeit [s]	Atmosphäre
Start	0	25	0	0	Ar
heizen	1763	1200	40	1763	
	2483	1320	10	720	
homogenisieren 1	3083	1320	0	600	
kühlen 1	3143	1260	-60	60	
homogenisieren 2	3203	1260	0	60	synthetische Luft
kühlen 2	3233	1200	-120	30	
homogenisieren 3	3318	1200	0	85	
kühlen 2	3493	850	-120	175	
kühlen 3	3743	700	-36	250	
homogenisieren 4	3858	700	0	125	
homogenisieren 5	4033	700	0	175	
Biegevorgang	4033	700	0	175	
kühlen 5	4718	25	-60	685	

Tabelle A.1-II: STA Versuchsprogramm für Legierung 3 mit $T_b=850\text{ °C}$ und Kühlzyklus 2

Legierung 3 $T_b=850\text{ °C}$ Kühlzyklus 2					
Aktion	Zeit [s]	Zieltemperatur [°C]	Heizrate/Kühlrate [°C/min]	Segmentzeit [s]	Atmosphäre
Start	0	25	0	0	Ar
heizen	1763	1200	40	1763	
	2483	1320	10	720	
homogenisieren 1	3083	1320	0	600	
kühlen 1	3143	1260	-60	60	
homogenisieren 2	3203	1260	0	60	synthetische Luft
kühlen 2	3233	1200	-120	30	
homogenisieren 3	3318	1200	0	85	
kühlen 2	3478	960	-90	160	
kühlen 3	3742	850	-25	264	
homogenisieren 4	3858	850	0	125	
homogenisieren 5	4033	850	0	175	
Biegevorgang					
kühlen 5	4858	25	-60	825	

Tabelle A.1-III: STA Versuchsprogramm für Legierung 2 mit $T_b=900\text{ °C}$ und Kühlzyklus 2

Legierung 2 $T_b=900\text{ °C}$ Kühlzyklus 2					
Aktion	Zeit [s]	Zieltemperatur [°C]	Heizrate/Kühlrate [°C/min]	Segmentzeit [s]	Atmosphäre
Start	0	25	0	0	Ar
heizen	1763	1200	40	1763	
	2483	1320	10	720	
homogenisieren 1	3083	1320	0	600	
kühlen 1	3123	1310	-15	40	
homogenisieren 2	3183	1310	0	60	synthetische Luft
kühlen 2	3238	1200	-120	55	
homogenisieren 3	3298	1200	0	60	
kühlen 2	3393	1050	-95	95	
kühlen 3	3714	900	-28	321	
homogenisieren 4	3839	900	0	125	
homogenisieren 5	4014	900	0	175	
Biegevorgang					
kühlen 5	4889	25	-60	875	

Tabelle A.1-IV: STA Versuchsprogramm für $T_b=900\text{ °C}$ und Kühlzyklus 2_Mittelwertsversuch

$T_b=900\text{ °C}$ Mittelwertskurve_Kühlzyklus 2					
Aktion	Zeit [s]	Zieltemperatur [°C]	Heizrate/Kühlrate [°C/min]	Segmentzeit [s]	Atmosphäre
Start	0	25	0	0	Ar
heizen	1763	1200	40	1763	
	2483	1320	10	720	
homogenisieren 1	3083	1320	0	600	
kühlen 1	3123	1280	-60	40	
homogenisieren 2	3183	1280	0	60	synthetische Luft
kühlen 2	3223	1200	-120	40	
homogenisieren 3	3303	1200	0	80	
kühlen 2	3393	1050	-95	95	
kühlen 3	3714	900	-28	321	
homogenisieren 4	3839	900	0	125	
homogenisieren 5	4014	900	0	175	
Biegevorgang					
kühlen 5	4889	25	-60	875	

Tabelle A.1-V: STA Versuchsprogramm für $T_b=1100\text{ °C}$ und Kühlzyklus 2_Mittelwertsversuch

T _b =1100 °C_Mittelwertskurve_Kühlzyklus 2					
Aktion	Zeit [s]	Zieltemperatur [°C]	Heizrate/Kühlrate [°C/min]	Segmentzeit [s]	Atmosphäre
Start	0	25	0	0	Ar
heizen	1763	1200	40	1763	
	2483	1320	10	720	
homogenisieren 1	3083	1320	0	600	
kühlen 1	3123	1280	-60	40	
homogenisieren 2	3183	1280	0	60	synthetische Luft
kühlen 2	3223	1200	-120	40	
homogenisieren 3	3303	1200	0	80	
kühlen 2	3356	1160	-45,0	53	
kühlen 3	3716	1100	-10,0	360	
homogenisieren 4	3841	1100	0	125	
homogenisieren 5					
Biegevorgang	4016	1100	0	175	
kühlen 5	5091	25	-60	1075	

Tabelle A.1-VI: STA Versuchsprogramm für $T_b=900\text{ °C}$ und Kühlzyklus 1_Mittelwertsversuch

T _b =900 °C_Kühlzyklus 1_Mittelwertskurve					
Aktion	Zeit [s]	Zieltemperatur [°C]	Heizrate/Kühlrate [°C/min]	Segmentzeit [s]	Atmosphäre
Start	0	25	0	0	Ar
heizen	1763	1200	40	1763	
	2483	1320	10	720	
homogenisieren 1	3083	1320	0	600	
kühlen 1	3228	1175	-60	145	
homogenisieren 2	3288	1175	0	60	synthetische Luft
kühlen 2	3350	1050	-120	62	
homogenisieren 3	3403	1050	0	53	
kühlen 2	3524	975	-36	121	
kühlen 3	3824	900	-15	300	
homogenisieren 4	3949	900	0	125	
homogenisieren 5					
Biegevorgang	4124	900	0	175	
kühlen 5	4999	25	-60	875	

Tabelle A.1-VII: STA Versuchsprogramm der Modelllegierungsversuche

Verständnisversuch					
Aktion	Zeit [s]	Zieltemperatur [°C]	Heizrate/Kühlrate [°C/min]	Segmentzeit [s]	Atmosphäre
Start	0	25	0	0	Ar
heizen	1763	1200	40	1763	
homogenisieren	2063	1200	0	300	
Oxidation	2363	1200	0	300	Oxidationsmedium
kühlen	3538	25	-60	1175	Ar

A.2 REM Aufnahmen der Zünderversuche

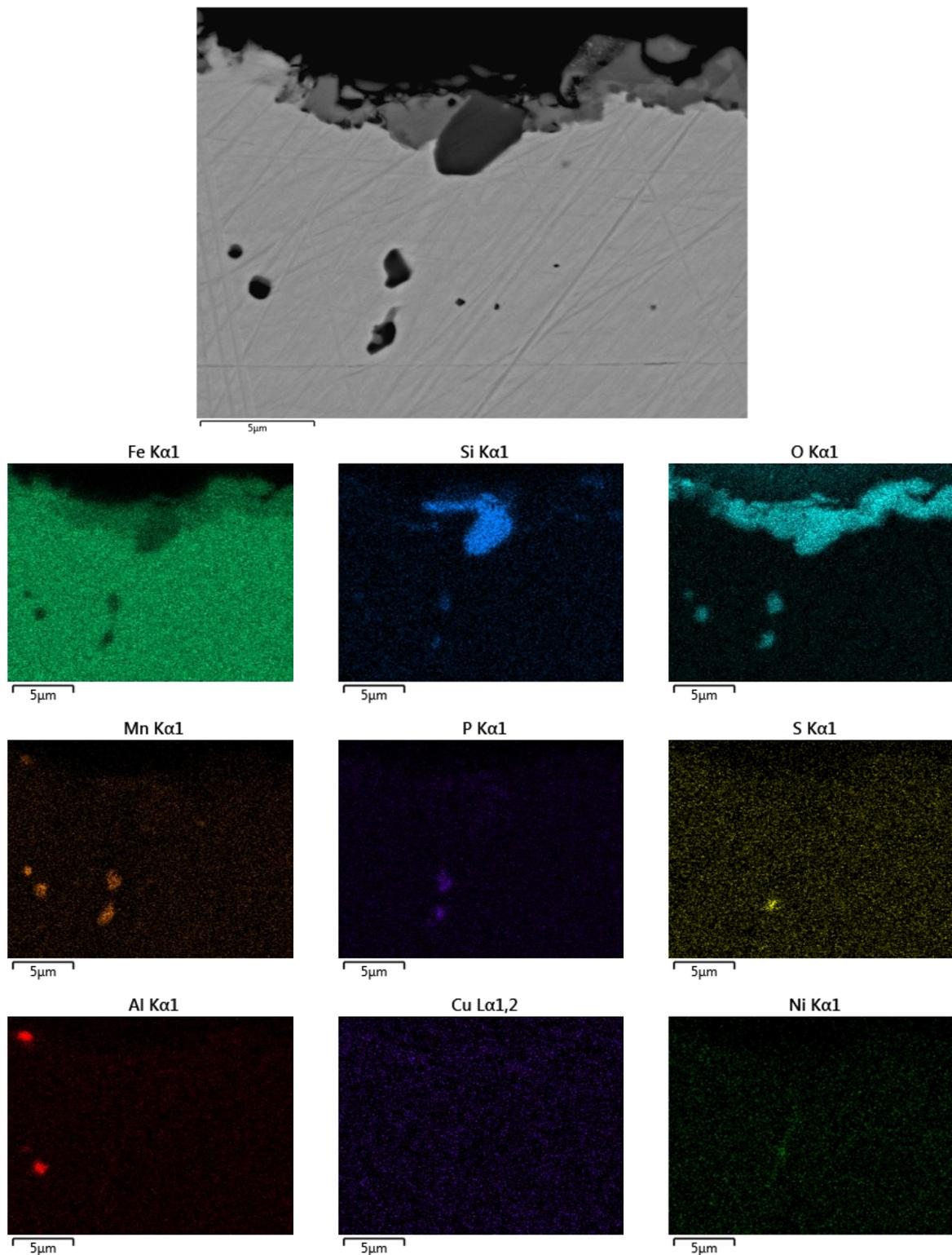


Abbildung A.2-1: Elektronenbild eines intergranularen Defekts und die dazugehörige qualitative Elementverteilung für Legierung 1 und Kühlzyklus 2 (In-situ Zünderversuch)

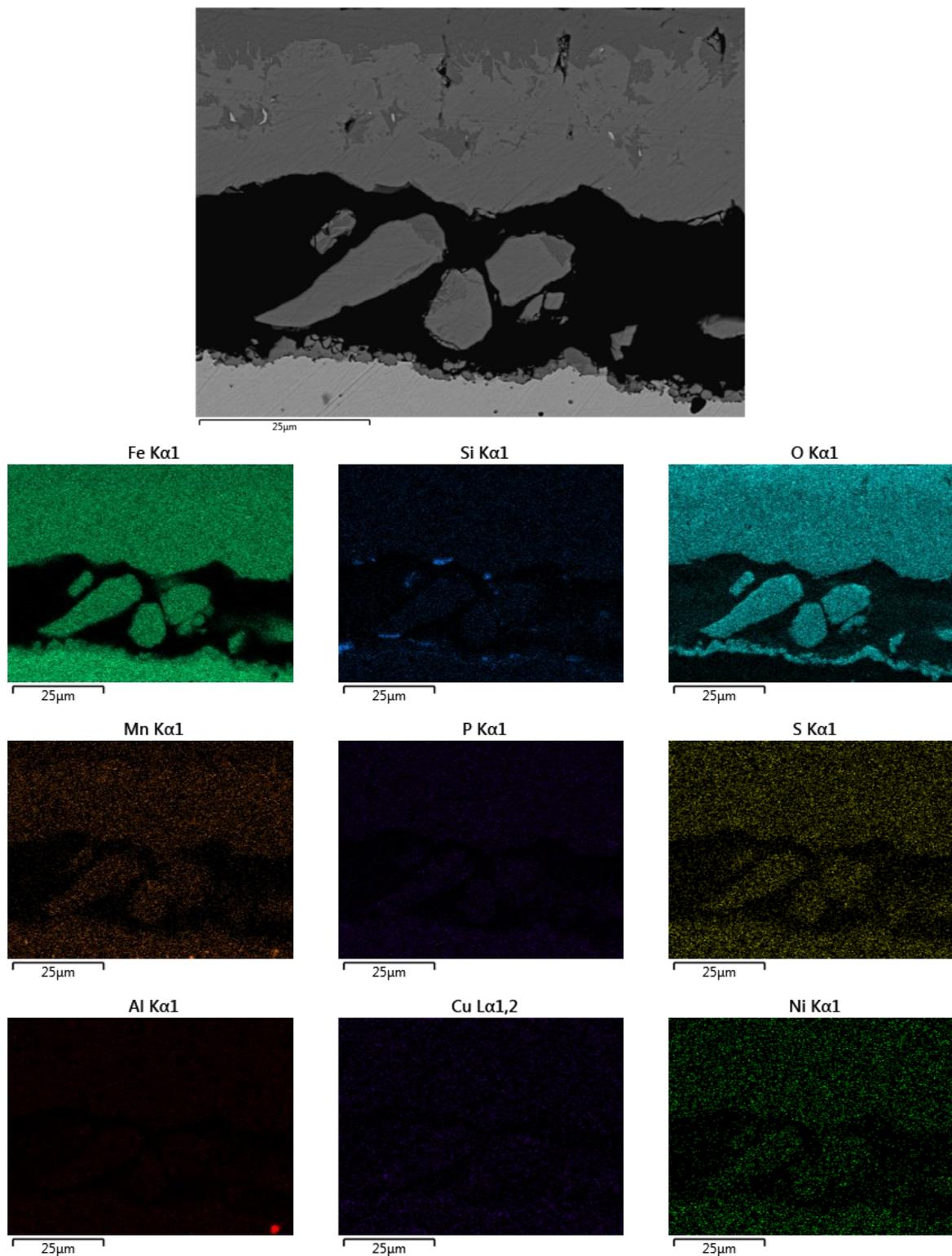


Abbildung A.2-2: Elektronenbild der Grenzschicht und die dazugehörige qualitative Elementverteilung Zunder/ Stahl für Legierung 1 und Kühlzyklus 2 (In-situ Zünderversuch)

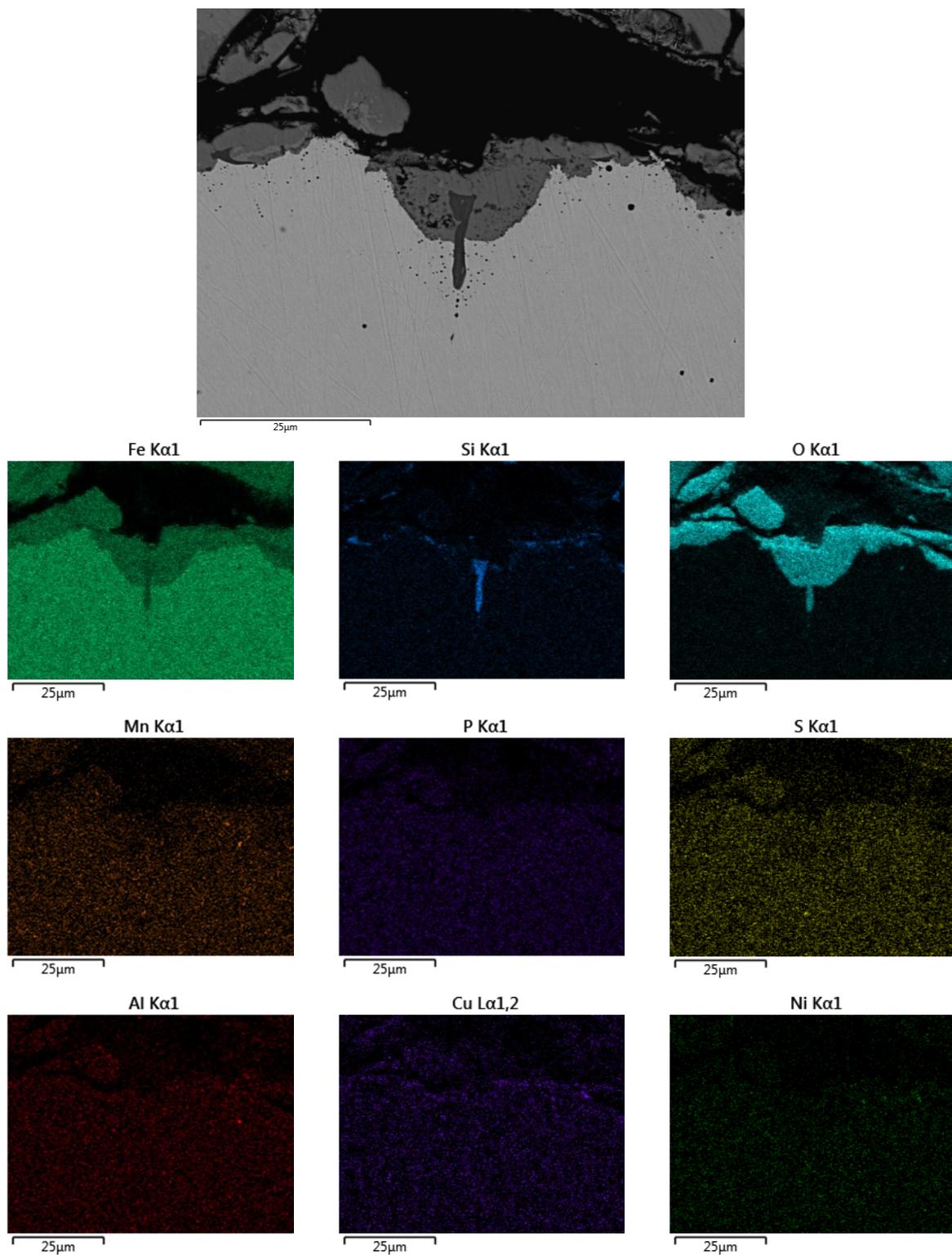


Abbildung A.2-3: Elektronenbild eines intergranularen Defekts und die dazugehörige qualitative Elementverteilung für Legierung 2 und Kühlzyklus 2 (In-situ Zünderversuch)

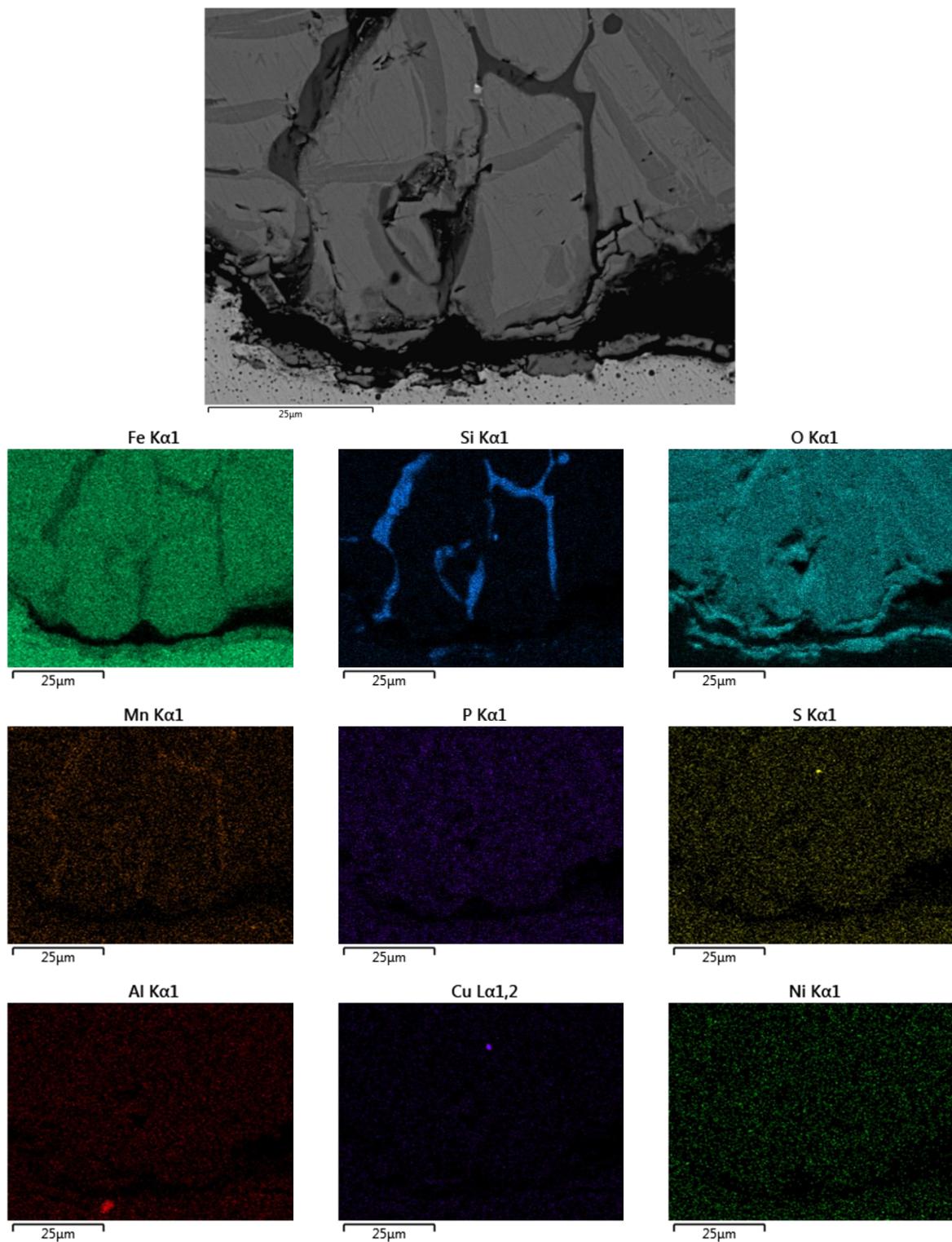


Abbildung A.2-4: Elektronenbild der Grenzschicht und die dazugehörige qualitative Elementverteilung Zunder/ Stahl für Legierung 2 und Kühlzyklus 2 (In-situ Zundersversuch)

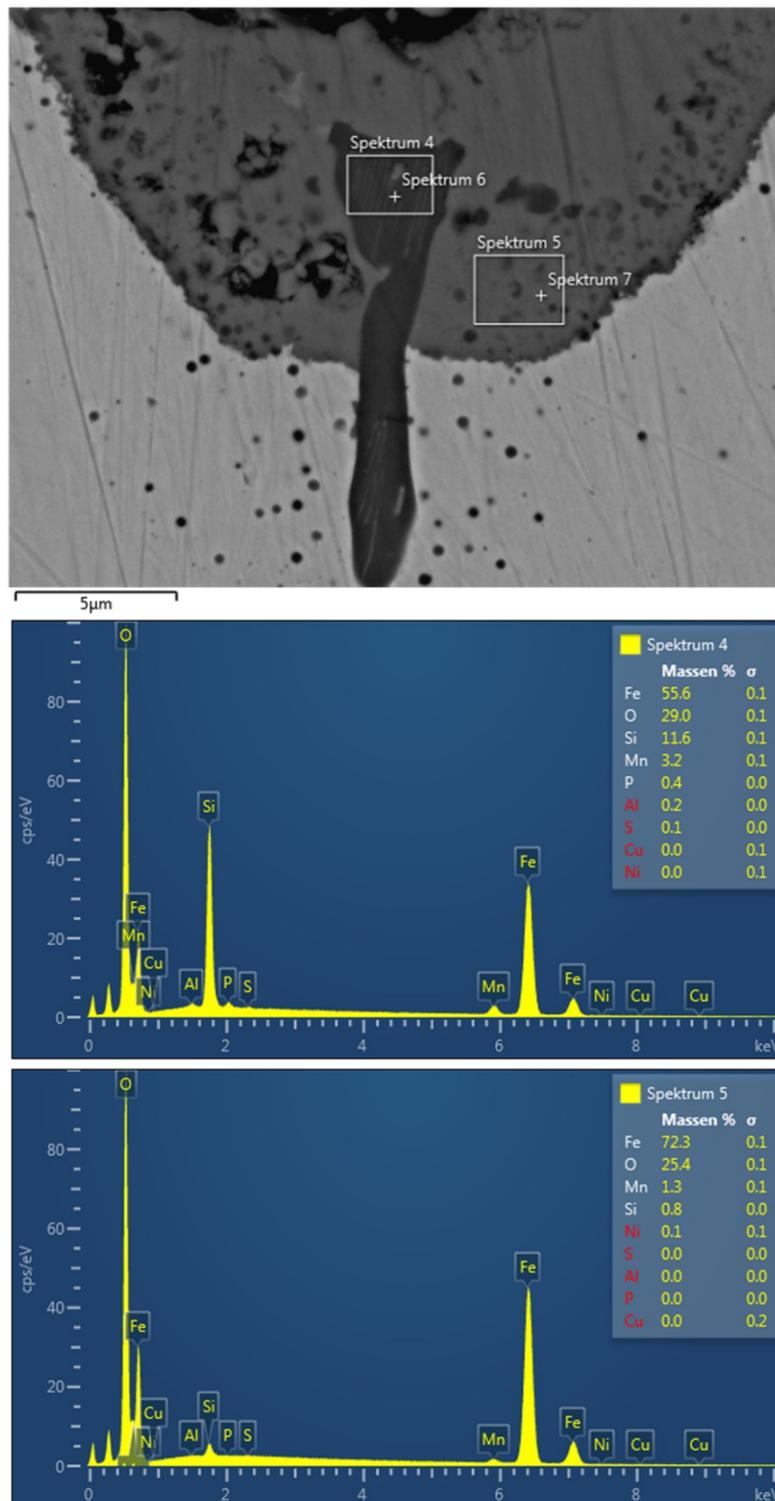


Abbildung A.2-5: Elektronenbild eines verzündeten intergranularen Defekts und die Spektrumsanalysen der Phasen für Legierung 2 und Kühlzyklus 2 (In-situ Zünderversuch)

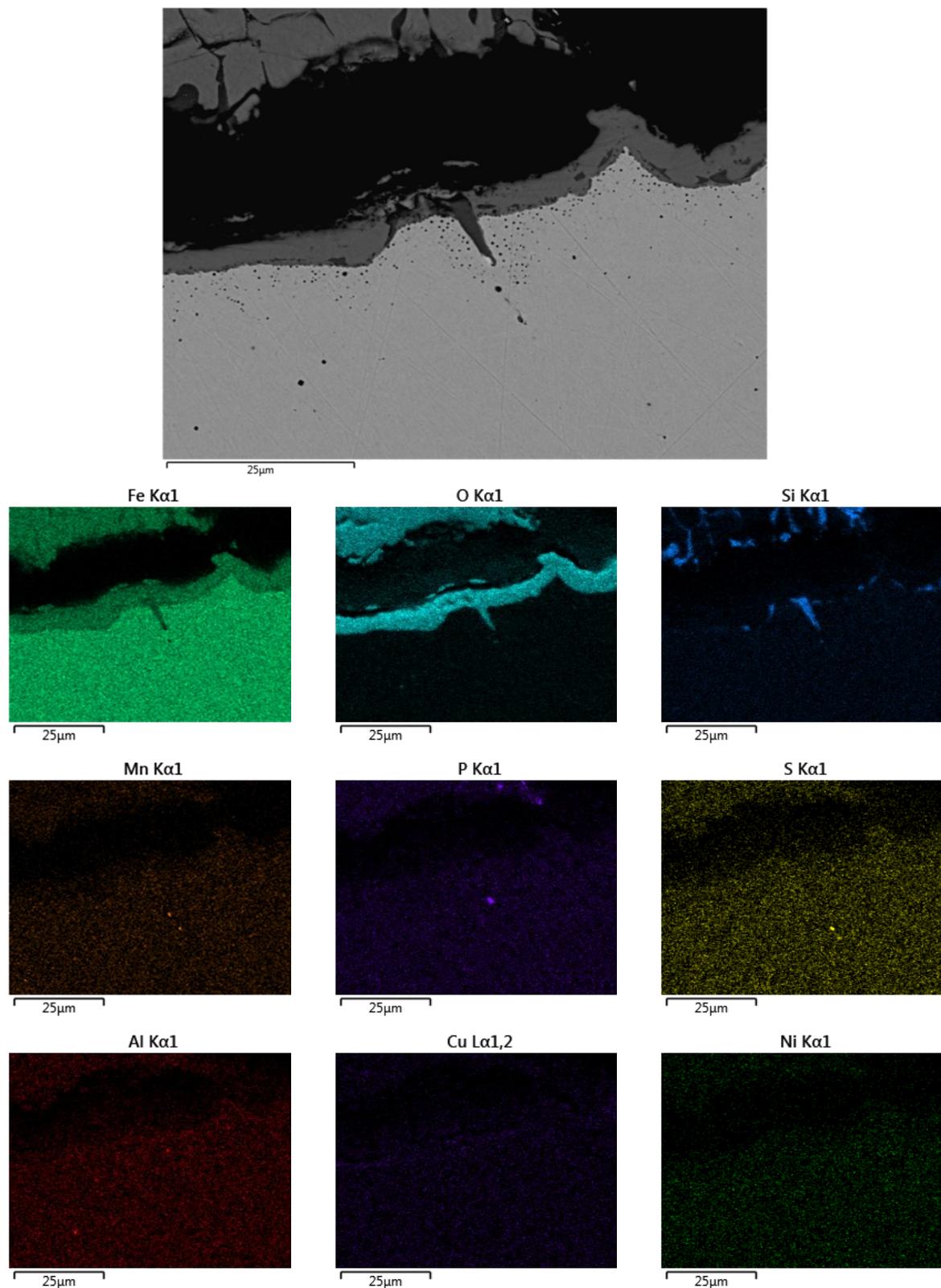


Abbildung A.2-6: Elektronenbild eines intergranularen Defekts und die dazugehörige qualitative Elementverteilung für Legierung 2 und Kühlzyklus 1 (In-situ Zünderversuch)

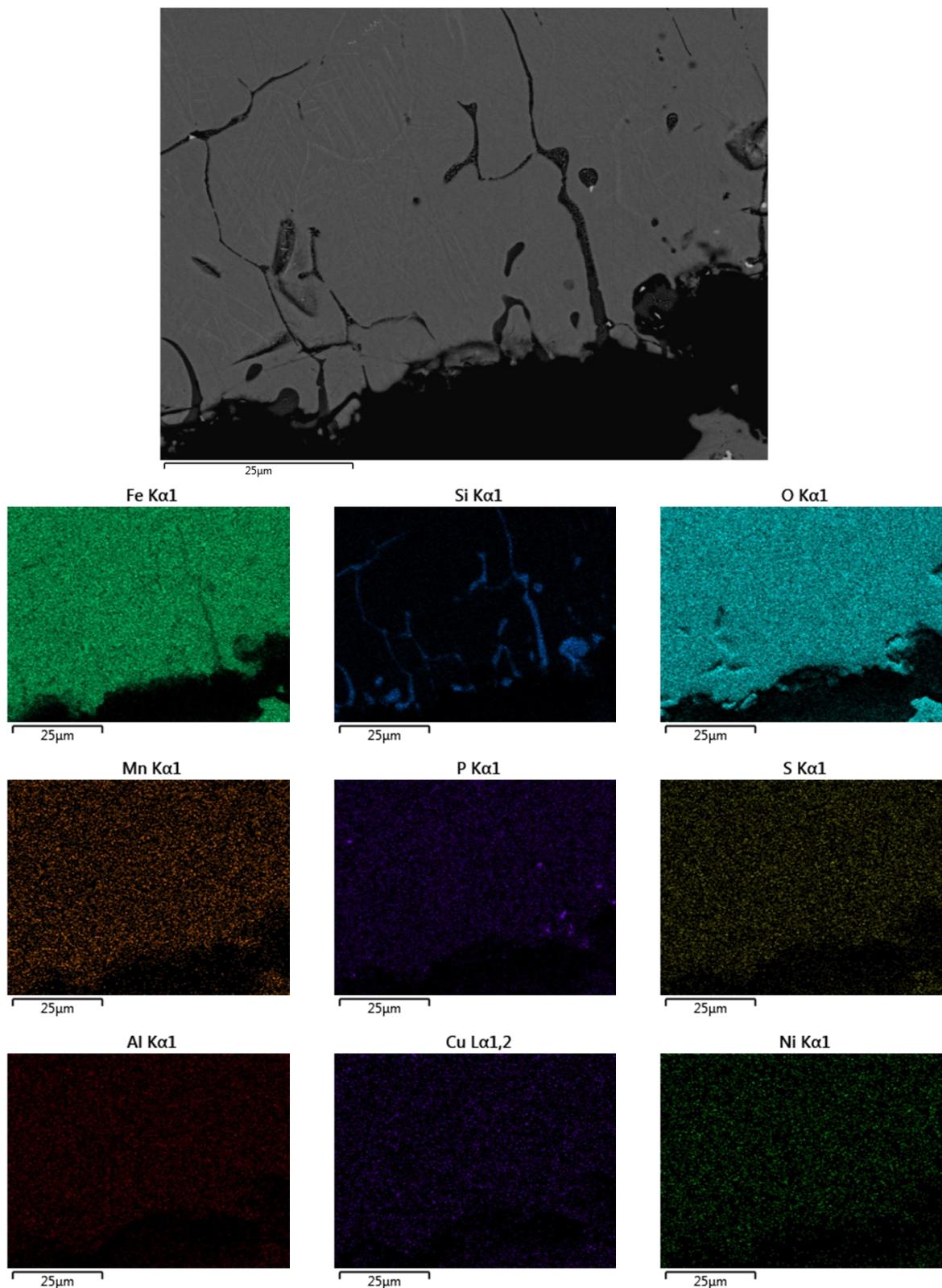


Abbildung A.2-7: Elektronenbild der Grenzschicht und die dazugehörige qualitative Elementverteilung Zunder/ Stahl für Legierung 2 und Kühlzyklus 1 (In-situ Zunderversuch)

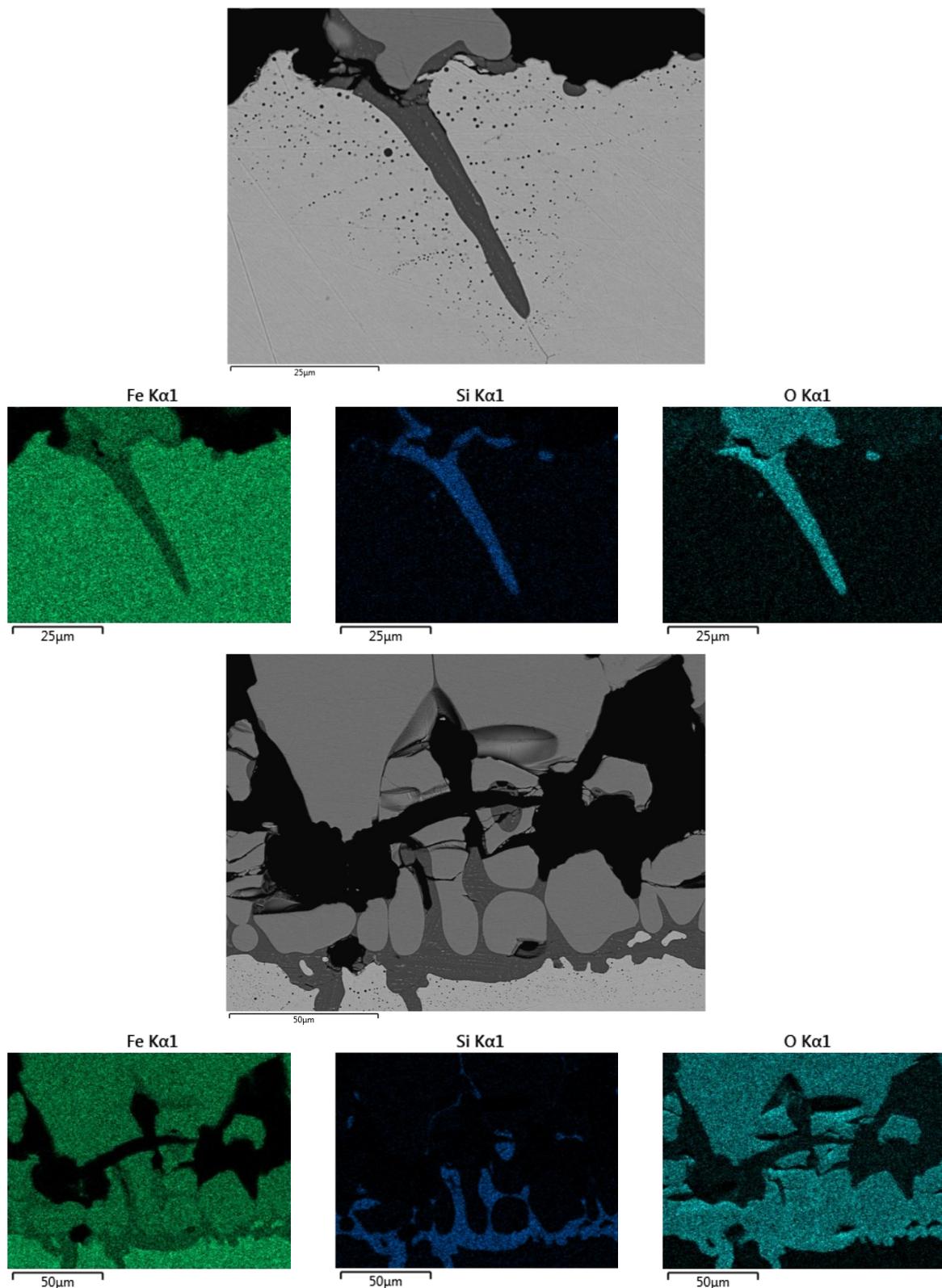


Abbildung A.2-8: Elektronenbild eines intergranularen Defekts und der Grenzschicht Stahl/Zunder für Legierung II und Oxidationszyklus A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O₂) inkl. der qualitativen Elementverteilung (STA Versuch)

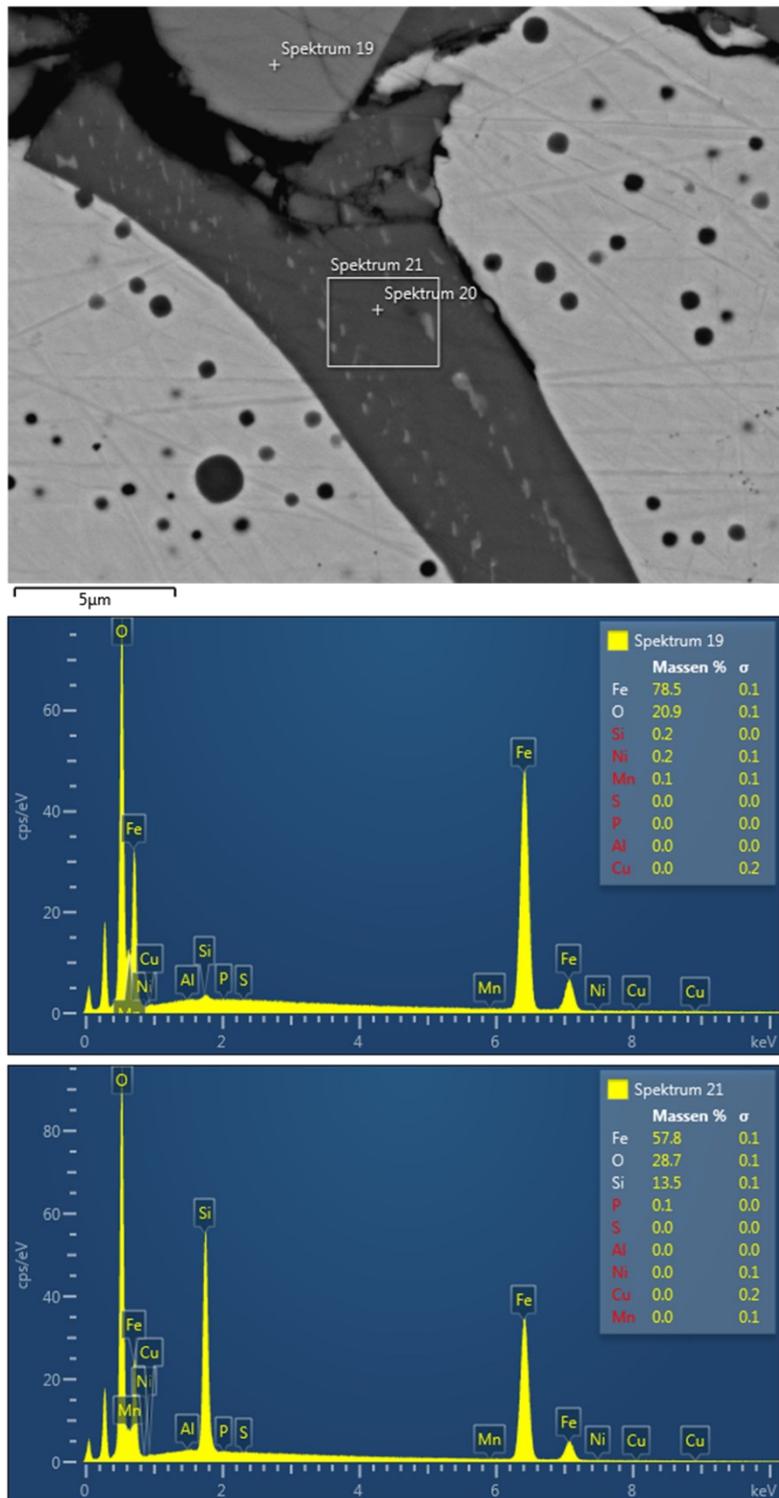


Abbildung A.2-9: Elektronenbild eines intergranularen Defekts im Detail und die EDX-Analysen der Phasen für Legierung II und Oxidationszyklus A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O₂) (STA-Versuch)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Richardson-Ellingham Diagramm [5]	4
Abbildung 2-2: Konzentrationsprofil des Sauerstoffs und Legierungselements B [5,20]	7
Abbildung 2-3: (A) Schematische Darstellung der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Metallen in Abhängigkeit der Temperatur; (B) Diffusionslänge bzw. -tiefe eines polykristallinen Werkstoffs infolge einer Diffusionsquelle [29]	10
Abbildung 2-4: Phasendiagramm FeO-SiO ₂ [35].....	11
Abbildung 2-5: (A) SEM Aufnahme der Oberfläche und Auger-Spektren der gekennzeichneten Bereiche für Fe-3,25 % Si; (B) Querschliff einer Legierung Fe-1,55 % Si; (C) Querschliff einer Legierung Fe-3,55 % Si im Bereich einer Oxidinsel [39].....	12
Abbildung 2-6: Verzunderungsverhalten eines Low Carbon Sahls mit unterschiedliche Gehalten an Silizium in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur und -zeit [39].....	14
Abbildung 2-7: Einfluss von Silizium und Nickel auf die Ausbildung des Interfaces Zunder/Stahl [50]	15
Abbildung 2-8: (A) Zunderausbildung einer Fe-1,88 % Si Legierung oxidiert für 3 min an Luft bei 1203 °C; (B) Detailaufnahme der Grenzschicht Zunder/Stahl [12]	16
Abbildung 2-9: (A) Schematischer Vorgang bei der Bildung intergranularer Oxidation; (B) SEM Aufnahme eines intergranularen Defekts [54].....	18
Abbildung 2-10: Vergleich der berechneten und gemessenen und Werte von IGOT _{max} und IGOT [54]	19
Abbildung 2-11: Vergleich der berechneten und gemessenen und Werte von X [54]	20
Abbildung 2-12: Abhängigkeit der internen und intergranularen Oxidation von Zeit, Temperatur und Sauerstoffkonzentration [54].....	21
Abbildung 2-13: Gegenüberstellung der Zunderdicke für unterschiedliche Si-Gehalte und Oxidationstemperaturen [12]	22

Abbildung 2-14: Infiltrationstiefe der Flüssigphase in den Zunder und das Substrat in Abhängigkeit des Siliziumgehalts [12].....	23
Abbildung 2-15: Unorientiertes Rissnetzwerk „Crazing“ eines 0,17 % C Stahls [4].....	24
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des IMC-B Versuchs [63].....	27
Abbildung 3-2: Kühlstrategien des IMC-Biegeversuchs.....	28
Abbildung 3-3: Simulierter Dehnungsverlauf für $T_b=900\text{ °C}$ [66].....	29
Abbildung 3-4: Biegeprobe im Gusszustand.....	29
Abbildung 3-5: Darstellung des 3-Punkt Biegeversuchs und die Position des Rasters für die anschließende Auswertung.....	30
Abbildung 3-6: Beispielhafte Darstellung der Rissvermessung.....	31
Abbildung 3-7: Probengeometrie für die STA Versuche.....	32
Abbildung 3-8: (A) Messapparatur der Thermogravimetrie; (B) DTA-TG Probenhalter mit verzunderter Probe; (C) Vollständiger STA Zyklus aller gemessenen Parameter.....	34
Abbildung 3-9: Schnittbild der STA 449 Jupiter.....	35
Abbildung 3-10: (A) Schematische Darstellung des Einfluss der Gasmenge; (B) Sauerstoffkonzentration im Abgas für zwei unterschiedliche Gasmengen und Sauerstoffpartialdrücke.....	37
Abbildung 3-11: (A) Temperaturzyklus der Modelllegierungsversuche; (B) Gleichgewichtsphasendiagramm für das System Fe-C-1 % Si inklusive DSC Datenpunkten [76].....	39
Abbildung 3-12: Testzyklus mit unterschiedlichen Kühlraten.....	40
Abbildung 3-13: (A) Zeit-Temperaturzyklus der Biegeprobe von Legierung 3 mit $T_b=1100\text{ °C}$; (B) Detailaufnahme des Abkühlzyklus.....	41
Abbildung 3-14: Gegenüberstellung des angepassten und originalen STA Kühlprogramms mit jenen des Biegeversuchs.....	43
Abbildung 3-15: Vorversuche zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit.....	44
Abbildung 4-1: (A) Nital geätztes Übersichtsbild der Biegeprobe Legierung 3 $T_b=700\text{ °C}$; (B) Intergranuläre Defekte im Detail.....	46
Abbildung 4-2: Gegenüberstellung der gemessenen intergranularen Oxidationstiefen der einzelnen Legierungen und deren Häufigkeit.....	48
Abbildung 4-3: (A) Intergranuläre Oxidationstiefe in Abhängigkeit der untersuchten Legierungen; (B) Intergranuläre Oxidationstiefe von Legierung 3 in Abhängigkeit von der Biegetemperatur.....	48

Abbildung 4-4: (A) Schematische Darstellung der Tiefenentwicklung der intergranularen Oxidation; (B) Lichtmikroskopische Aufnahme eines verzünderten intergranularen Defekts; (C) Detailaufnahme des intergranularen Defekts	50
Abbildung 4-5: Einfluss der intergranularen Oxidation auf die Probenoberfläche: (A) Legierung 1 mit Biegetemperatur 750 °C; (B) Legierung 3 mit Biegetemperatur 750 °C	50
Abbildung 4-6: Quantitative Analyse der im Bereich von intergranularen Defekten vorliegenden Phasen für Legierung 1 und Kühlzyklus 2: (A) Übersichts- und Detailaufnahme des untersuchten Bereichs; (B) Spektrum der hellen Oxidphase; (C) Spektrum der dunklen Oxidphase	51
Abbildung 4-7: Qualitative Elementverteilung eines intergranularen Defekts von Legierung 3 und Kühlzyklus 2	53
Abbildung 4-8: Detailaufnahme mit qualitativer Elementverteilung des intergranularen Defekts und der umgebenden internen Oxide	54
Abbildung 4-9: Elektronenbild der Grenzschicht und die dazugehörige qualitative Elementverteilung Zunder/Stahl für Legierung 3.....	55
Abbildung 4-10: Vergleich der Massenzunahme der Legierungen I bis III für Versuch B-2 (A) und A-1 (B) bei 1200 °C	57
Abbildung 4-11: Vergleich der Massenzunahme aller Versuche in Abhängigkeit des Gehalts an Silizium bei 1200 °C	58
Abbildung 4-12: Gegenüberstellung der Zunderproben von Legierung III	59
Abbildung 4-13: Schliffmosaike der einzelnen Proben von Legierung III	60
Abbildung 4-14: Intergranulare Defekte der einzelnen Legierungen bei.....	61
Abbildung 4-15: (A) Intergranulare Oxidationstiefe in Abhängigkeit des Gehalts an Silizium (A); (B) Häufigkeit an intergranularen Oxidationsdefekten pro Millimeter; (C) Histogramm der vermessenen intergranularen Defekte für Legierung III und Versuch A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O ₂)	63
Abbildung 4-16: Quantitative Analyse der im Bereich des intergranularen Defekts vorliegenden Phasen für Legierung II und Versuch A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O ₂): (A) Übersichts- und Detailaufnahme des untersuchten Bereichs; (B) Spektrum der hellen Oxidphase; (C) Spektrum der dunklen Oxidphase	64
Abbildung 4-17: Übersichtsaufnahme und qualitative Elementverteilung von Fe, Si und O von Legierung II und Versuch A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O ₂): (A) Intergranularer Defekt; (B) Grenzschicht Stahl/Zunder	65
Abbildung 4-18: Gegenüberstellung der gemessenen Temperaturprofile des IMC-Biegeversuchs mit jenen der STA-Versuche	68

Abbildung 4-19: (A) Vergleich der Massenzunahme der Mittelwertskurven für Kühlzyklus 2; (B) Gegenüberstellung des Temperaturprofils und der Massenzunahme von Legierung 2 für beide Kühlzyklen; (C) Massenzunahme aller Versuche in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt.....	70
Abbildung 4-20: (A) Gegenüberstellung der intergranularen Defekttiefe der STA Versuche mit jenen der In-situ Zünderversuche für Kühlzyklus 2; (B) Vergleich der intergranularen Oxidationstiefe für Legierung 3 in Abhängigkeit der Biegetemperatur; (C) Intergranulare Defekttiefe der Mittelwertsversuche; (D) Defekthäufigkeit pro 5 mm Auswertungslänge.....	73
Abbildung 4-21: Klassenverteilung der intergranularen Oxidationstiefe für die In-situ Zünderversuche und die STA Versuche.....	74
Abbildung 4-22: Elektronenbild eines intergranularen Defekts und die dazugehörige qualitative Elementverteilung für Legierung 2 und Kühlzyklus 1	75
Abbildung 4-23: Elektronenbild eines intergranularen Defekts und die dazugehörige qualitative Elementverteilung für Legierung 2 und Kühlzyklus 2	76
Abbildung 4-24: (A) Abhängigkeit der Dehnung und Dehnrates vom Abstand zur Biegeachse; (B) Vorliegende Spannungen in Abhängigkeit vom Abstand zur Biegeachse [65]	78
Abbildung 4-25: Legende des Auswertungsrasters der Biegeproben.....	79
Abbildung 4-26: Rissverteilung der einzelnen Biegeproben der Legierung 1 mit 0 % Si und dem Kühlzyklus mit $T_h=1200\text{ °C}$	79
Abbildung 4-27: (A) Risskurve der Legierung mit 0 % Silizium in Abhängigkeit der Biegetemperatur; (B) Notwendige kritische Dehnung zur Bildung von zwei Rissen in Abhängigkeit der Biegetemperatur	80
Abbildung 4-29: Rissverteilung der einzelnen Biegeproben der Legierung 2 mit 0,4 % Si und $T_h=1050\text{ °C}$ [4].....	81
Abbildung 4-30: Rissverteilung der einzelnen Biegeproben der Legierung 2 mit 0,4 % Si und $T_h=1200\text{ °C}$ [4].....	82
Abbildung 4-31: Auswertungsdiagramme von Legierung 3 mit 0,4 % Silizium für beide Abkühlzyklen: (A) Direkte Gegenüberstellung der untersuchten Kühlzyklen der Biegeprobe mit $T_b=900\text{ °C}$ [4]; (B) Risskurve in Abhängigkeit der Biegetemperatur [4]; (C) Notwendige kritische Dehnung zur Bildung von zwei Rissen in Abhängigkeit der Biegetemperatur [4].....	84
Abbildung 4-32: Rissverteilung der einzelnen Biegeproben der Legierung 3 mit 0,8 % Si und dem Kühlzyklus mit $T_h=1200\text{ °C}$	85
Abbildung 4-33: Auswertungsdiagramme von Legierung 3 mit 0,8 % Silizium; (A) Risskurve in Abhängigkeit der Biegetemperatur; (B) Notwendige kritische Dehnung zur Bildung von zwei Rissen in Abhängigkeit der Biegetemperatur	86

Abbildung 4-35: Gegenüberstellung der Oberflächen im Bereich der Biegeachse: (A) Legierung 1 $T_b=850\text{ °C}$; (B) Legierung 2 $T_b=850\text{ °C}$; (C) Legierung 3 $T_b=950\text{ °C}$; (D) Rissverteilung von Legierung 1 bis 3 für den Temperaturbereich 850 bis 950 °C	88
Abbildung 4-36: Einfluss des Gehalts an Silizium auf die Stempelkraft in Abhängigkeit des Stempelwegs	88
Abbildung 4-37: Direkte Gegenüberstellung der untersuchten Legierungen für Kühlstrategie 2 hinsichtlich: (A) Rissanzahl; (B) Kritische Dehnung; (C) rel. max. Risstiefe	90
Abbildung 4-38: Evolution der mittleren Risstiefe in Prozent zur Probendicke vom äußersten bis zum innersten Segment für die Biegeproben $T_b=850\text{ °C}$: (A) Eingebrachte Dehnung und rel. max. Risstiefe in Abhängigkeit zum Abstand zur Biegeachse; (B) Auswertungsraster mit den gekennzeichneten Segmenten; (C) Vermessene Risse der Rissevolution für Legierung 3.....	92
Abbildung A.2-1: Elektronenbild eines intergranularen Defekts und die dazugehörige qualitative Elementverteilung für Legierung 1 und Kühlzyklus 2 (In-situ Zunderversuch).....	A-4
Abbildung A.2-2: Elektronenbild der Grenzschicht und die dazugehörige qualitative Elementverteilung Zunder/ Stahl für Legierung 1 und Kühlzyklus 2 (In-situ Zunderversuch).....	A-5
Abbildung A.2-3: Elektronenbild eines intergranularen Defekts und die dazugehörige qualitative Elementverteilung für Legierung 2 und Kühlzyklus 2 (In-situ Zunderversuch).....	A-6
Abbildung A.2-4: Elektronenbild der Grenzschicht und die dazugehörige qualitative Elementverteilung Zunder/ Stahl für Legierung 2 und Kühlzyklus 2 (In-situ Zunderversuch).....	A-7
Abbildung A.2-5: Elektronenbild eines verzunderten intergranularen Defekts und die Spektrumsanalysen der Phasen für Legierung 2 und Kühlzyklus 2 (In-situ Zunderversuch)	A-8
Abbildung A.2-6: Elektronenbild eines intergranularen Defekts und die dazugehörige qualitative Elementverteilung für Legierung 2 und Kühlzyklus 1 (In-situ Zunderversuch).....	A-9
Abbildung A.2-7: Elektronenbild der Grenzschicht und die dazugehörige qualitative Elementverteilung Zunder/ Stahl für Legierung 2 und Kühlzyklus 1 (In-situ Zunderversuch).....	A-10
Abbildung A.2-8: Elektronenbild eines intergranularen Defekts und der Grenzschicht Stahl/Zunder für Legierung II und Oxidationszyklus A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O_2) inkl. der qualitativen Elementverteilung (STA Versuch)	A-11
Abbildung A.2-9: Elektronenbild eines intergranularen Defekts im Detail und die EDX-Analysen der Phasen für Legierung II und Oxidationszyklus A-1 (249 ml/min und 20 Vol.-% O_2) (STA-Versuch)..	A-12

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-I: Zusammensetzung des untersuchten IF-Stahls [53].....	17
Tabelle 2-II: Zusammensetzung der untersuchten Legierungen [12].....	22
Tabelle 3-I: Auflistung der wesentlichen Oxidationsparameter unterschiedlicher Veröffentlichungen	36
Tabelle 3-II: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen.....	38
Tabelle 3-III: STA Versuchsprogramm für Legierung 3 mit $T_b=1100\text{ °C}$	42
Tabelle 4-I: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen.....	45
Tabelle 4-II: Zusammenfassung der Ergebnisse der Modelllegierungsversuche für die lange Probenseite	67
Tabelle 4-III: Zusammenfassung der Ergebnisse der In-situ Zünderversuche und STA Versuche	77
Tabelle A.1-I: STA Versuchsprogramm für Legierung 3 mit $T_b=700\text{ °C}$ und Kühlzyklus 2	A-1
Tabelle A.1-II: STA Versuchsprogramm für Legierung 3 mit $T_b=850\text{ °C}$ und Kühlzyklus 2	A-2
Tabelle A.1-III: STA Versuchsprogramm für Legierung 2 mit $T_b=900\text{ °C}$ und Kühlzyklus 2	A-2
Tabelle A.1-IV: STA Versuchsprogramm für $T_b=900\text{ °C}$ und Kühlzyklus 2_Mittelwertsversuch.....	A-2
Tabelle A.1-V: STA Versuchsprogramm für $T_b=1100\text{ °C}$ und Kühlzyklus 2_Mittelwertsversuch.....	A-3
Tabelle A.1-VI: STA Versuchsprogramm für $T_b=900\text{ °C}$ und Kühlzyklus 1_Mittelwertsversuch.....	A-3
Tabelle A.1-VII: STA Versuchsprogramm der Modelllegierungsversuche	A-3

GEORG GAISER

Judendorferstraße 47/8, 8700 Leoben



PERSÖNLICHE ANGABEN

Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	Österreich
Geburtsdatum	07.12.1991
Geburtsort	Rottenmann

AUSBILDUNG

1998–2002	Volksschule Weißenbach/Liezen
2002–2004	Gymnasium Stainach
2004–2006	Realgymnasium Stainach
2006–2011	HTL Trieben
2012–2021	Montanuniversität Leoben (Studienrichtung Metallurgie)

BERUFLICHE PRAKTIKA

08 – 09/2015	voestalpine Stahl Donawitz GmbH, Studiumspraktikum, Strangguss CC2
08 – 09/2016	voestalpine Stahl Donawitz GmbH, Studiumspraktikum, Strangguss CC3
08 – 09/2017	voestalpine Stahl Donawitz GmbH, Studiumspraktikum, Strangguss CC2
08 – 09/2018	voestalpine Stahl Donawitz GmbH, Studiumspraktikum, Strangguss CC2
04 – 06/2018 und 10/2018 – 03/2021	Studentischer Mitarbeiter am LfESM (Arbeitsgebiet Metallographie)
