

In-situ Beobachtung des Verhaltens nichtmetallischer Einschlüsse mittels Hochtemperatur-Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie

Die Produktqualität wird entscheidend durch den Reinheitsgrad der Metallschmelzen bestimmt. Die Hochtemperatur-Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie ermöglicht die in-situ Beobachtung von verschiedenen Reaktionen und Phasenumwandlungen im System Metall-Schlacke-Feuerfestmaterial-Einschluss bei Temperaturen bis zu 1600 °C. Der vorliegende Artikel gibt einen Einblick in ausgewählte Beispiele für die Anwendung der Methode zur Untersuchung metallurgischer Fragestellungen.

In-situ observation of inclusion behavior by means of High-Temperature Laser-Scanning Confocal Microscopy

Steel cleanliness essentially influences the final product quality. The High-Temperature Laser-Scanning-Confocal-Microscopy enables the in-situ observation of various reactions and phase transformations in the system metal-slag-refractory material-inclusion at temperatures up to 1600 °C. In the present paper an overview on selected application examples for the investigation of metallurgical questions is given.

1. Einleitung

Der Reinheitsgrad von Metallschmelzen hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Um die steigenden Anforderungen an die Produktqualität zu erfüllen, ist ein grundlegendes Verständnis des Verhaltens von nichtmetallischen Einschlüssen in flüssigen Metallschmelzen sowie während der Erstarrung notwendig. Der Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie an der Montanuniversität Leoben untersucht verschiedene metallurgische Fragestellungen unter Anwendung der sogenannten Hochtemperatur-Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie (HT-LSCM), welche die in-situ Beobachtung von Reaktionen und Wechselwirkungen zwischen Metall, Schlacke, Feuerfestmaterial und nichtmetallischen Einschlüssen bei Temperaturen bis zu 1600 °C [1–4] sowie auch von verschiedenen Phasenumwandlungen während der Erstarrung, wie etwa der peritektischen Umwandlung [5], als auch im festen Zustand [6] ermöglicht. Dadurch können wertvolle Informationen für Optimierungsmaßnahmen in verschiedenen Prozessen der Metallerzeugung gewonnen werden.

Der vorliegende Artikel gibt einen Über-

blick über die Anwendungsbereiche der Methodik am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie.

2. Die Methode

Die Hochtemperatur-Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie verbreitete sich seit den 1990er Jahren ausgehend von Japan [7] vor allem im asiatischen Raum. In Europa ist nur eine geringe Anzahl an vergleichbaren Geräten verfügbar. Am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie besteht der gesamte Versuchsaufbau aus einem Laserkonfokalmikroskop vom Typ VL200DX von Lasertec und einer Hochtemperaturkammer SVF17-SP sowie der zugehörigen Hard- und Software von Yonekura. Aufgrund der Verwendung eines Lasers mit einer Wellenlänge von 407 nm als Strahlungsquelle kann die Oberfläche einer Metallschmelze auch bei hohen Temperaturen sichtbar gemacht werden. Das System ermöglicht max. Heizraten von 1200 K/min, die Kühlrate bei Standardfahrweise liegt bei max. 1000 K/min.

Bild 1 zeigt einen Schnitt durch die Hochtemperaturkammer, einen Blick in die geöffnete Probenkammer von oben sowie eine

Detailaufnahme des Probenhalters mit Tiegel. Die Innenkontur der Kammer ist elliptisch, im unteren Brennpunkt der Ellipse befindet sich die Halogenlampe, im oberen Brennpunkt der Probenhalter mit Tiegel und Probe. An der Unterseite des Probenhalters ist ein Thermoelement befestigt. Abhängig vom Versuchstyp werden verschiedene Tiegelmaterialien verwendet: Für Schlackenversuche kommen in der Regel Pt-Tiegel zur Anwendung, für Versuche an Stahlproben werden Al_2O_3 -Tiegel verwendet. Die zu untersuchenden Proben sind mit einem max. Durchmesser von 7 mm und einer max. Probenhöhe von 2 mm beschränkt. Weitere Details zur Methodik können der Literatur entnommen werden [8].

Nach dem eigentlichen Versuch können die Proben in weiterführenden Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert und die zuvor im Hochtemperaturregime beobachteten Einschlüsse hinsichtlich ihrer Zusammensetzung charakterisiert werden. Um eine genaue und repräsentative Untersuchung zu ermöglichen, ist ein sehr rasches Abkühlen der Probe erforderlich.

3. Anwendungsbeispiele

3.1 Einschlussagglomeration

Zur Untersuchung des Agglomerationsverhaltens verschiedener nichtmetallischer Einschlüsse in unterschiedlichen Stahlgüten wird ein Stahlplättchen in einen Al_2O_3 Tiegel gelegt. Die Stahlprobe wird einem vorab definierten Zeit-Temperaturprofil unterworfen und teilweise aufgeschmolzen. Ziel ist es, einen möglichst konstanten flüssigen Metallpool in der Mitte der Probe zu erzeugen. Sobald die Liquidustemperatur der Stahlschmelze erreicht ist, beginnen sich die nichtmetallischen Partikel an der Stahloberfläche zu bewegen. Grundsätzlich ist die Kapillaranziehung zwischen einem Partikel-paar in flüssigem Stahl sehr stark durch die Einschlussmorphologie beeinflusst [9]: Die

Autoren:

Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. **Susanne**

Michelic,

Ing. quim. **Uxia Dieguez-Salgado,**

Dipl.-Ing. Dr. mont. **Denise Loder,**

Ao.-Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. **Christian**

Bernhard,

Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie,

Montanuniversität Leoben, Franz Josef Straße

18, 8700 Leoben, Österreich

*Korrespondenzautor:

susanne.michelic@unileoben.ac.at

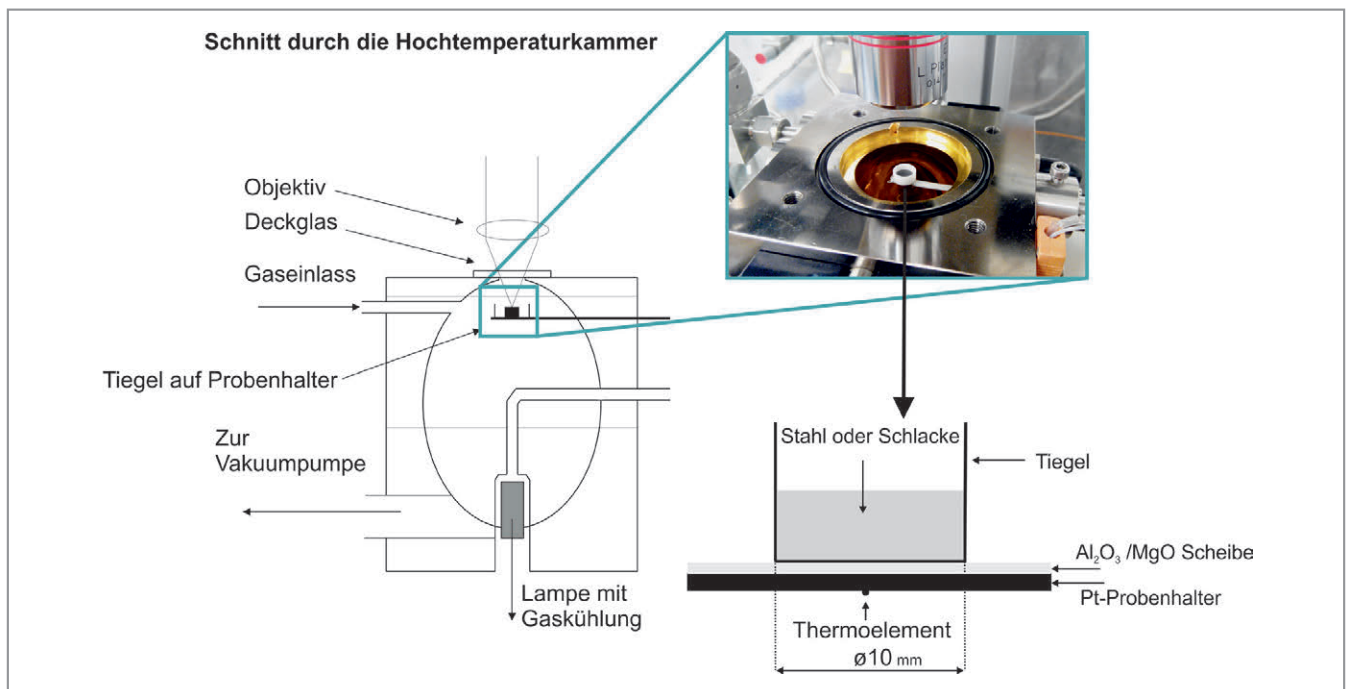


Bild 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus in der Hochtemperaturkammer.

Anziehung zwischen zwei festen Partikeln ist deutlich stärker als zwischen zwei flüssigen Einschlüssen. Aber auch die Partikelgröße und -dichte, der Kontaktwinkel zwischen Einschluss und Schmelze sowie die Grenzflächenspannung beeinflussen die Anziehung [10]. Neben einer rein qualitativen Analyse unterschiedlicher Einschlusstypen, können mit dem Ansatz von Yin et al. [11] auch quantitative Aussagen getroffen werden. Diese berechnen die Anziehungskraft basierend auf der gemessenen Beschleunigung und der Partikelmasse. Dabei wird eine elliptische Partikelform angenommen und die Beschleunigung eines Partikels aufgrund dessen Posi-

tionsveränderung mit der Zeit in Richtung eines ruhenden Partikels bestimmt. Daraus kann schlussendlich eine Kraft berechnet werden. Details zur quantitativen Auswertung des Agglomerationsverhaltens sind in der Literatur zu finden [9, 11–13].

Abhängig vom Einschlusstyp kann das Agglomerationsverhalten deutliche Unterschiede aufweisen. Bild 2 zeigt einerseits ein Einschlussagglomerat aus vielen festen Al_2O_3 Partikeln in einem niedriglegierten Kohlenstoffstahl. Al_2O_3 Partikeln weisen eine sehr starke Tendenz zur Agglomeration auf; deren Bildung kann aber in der Praxis aufgrund der notwendigen Desoxidation der

Stahlschmelze mit Aluminium in vielen Fällen kaum vermieden werden. Diese gebildeten Einschlüsse können in nachfolgenden Prozessen, vor allem während des Stranggießens zu Problemen führen. Das Auftreten von „Clogging“ [14] – ein Zuwachsen des Eintauchgusses aufgrund von Anlagerungen an das Feuerfestmaterials – führt zu Unregelmäßigkeiten während des Gießens und kann neben Qualitätsverlusten am gegossenen Halbzeug auch zum Gießabbruch führen. Eine gängige Methode das Clogging möglichst zu verhindern ist die sogenannte Ca-Behandlung [15]. Dadurch kommt es zu einer Modifikation der festen Al_2O_3 -Einschlüsse in Form von flüssigen Calciumaluminaten. Durch diese Veränderung des Einschlusstyps kann die Agglomerationsneigung signifikant verringert werden (siehe Bild 2).

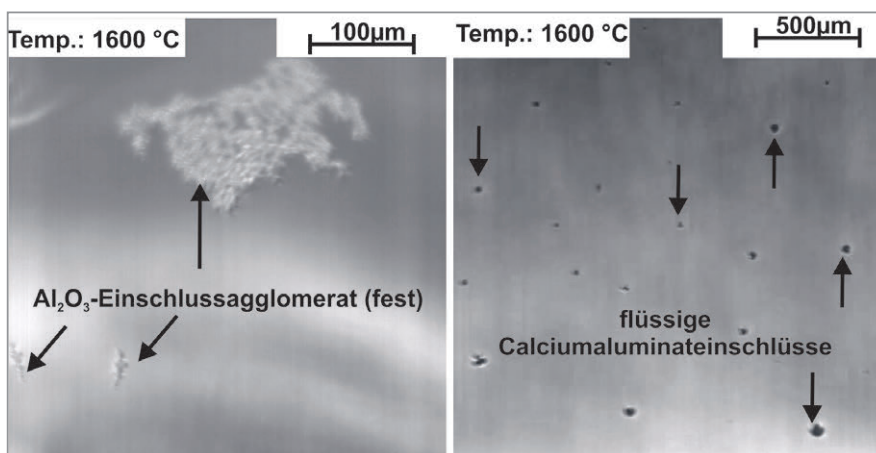


Bild 2: Vergleich des Agglomerationsverhaltens von festen Al_2O_3 Einschlüssen und flüssigen Calciumaluminat-Einschlüssen in Stahlschmelzen bei 1600 °C.

3.2 Einschlussauflösung in Schlacken

Die Bildung von nichtmetallischen Einschlüssen im Stahl kann nicht gänzlich vermieden werden. Es ist daher essentiell, in den einzelnen Prozessschritten eine möglichst gute Abscheidung der gebildeten Einschlüsse zu ermöglichen. Der Abscheidvorgang besteht aus folgenden Teilschritten: Transport des Partikels an die Phasengrenze Stahl/Schlacke, Passieren der Phasengrenze und der folgenden Auflösung des Partikels in der Schlacke. Eine möglichst rasche Partikelauflösung

in der Schlacke ist wesentlich, um eine durch Strömung bedingte Rückführung des Partikels in die Schmelze zu vermeiden.

Mit dem HT-LSCM kann die Auflösung von Oxiden in verschiedenen Schlacken untersucht werden [2, 16]. Dazu wird ein synthetischer Partikel mit einem Durchmesser von 400 μm auf einer vorgeschmolzenen Schlacke positioniert. Die Schlacke kann entweder im Labor aus Reinkomponenten hergestellt werden; es ist aber auch die Untersuchung von Schlackenproben direkt aus der betrieblichen Praxis möglich. Die Probe wird bis zur Versuchstemperatur, welche in der Regel über der Liquidustemperatur der Schlacke liegt, aufgeheizt. Dann wird die Durchmesserabnahme des Partikels mit der Zeit beobachtet. Weitere Informationen zum Versuchsablauf selbst sowie Ergebnisse zu bereits untersuchten Schlackensystemen und Einschlusstypen können der Literatur entnommen werden [17, 18]. Bild 3 zeigt beispielhaft Bilder eines SiO_2 -Auflöseversuchs im LSCM sowie den Vergleich der Auflöszeiten in unterschiedlichen Schlacken im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Die Bild zeigt ebenso die Liquidusprojektion des Schlackensystems als Funktion der Temperatur, berechnet mit FactSage 6.0. Durch die Kombination mit thermodynamischen Berechnungen können auch die Aktivitätsverhältnisse sowie mögliche Reaktionen

zwischen Partikel und Schlacke analysiert werden. Neben einem wie in Bild 3 gezeigten Vergleich der absoluten Auflöszeiten, ist es auch möglich den Auflösemechanismus sowie Diffusionskoeffizienten für das untersuchte System zu bestimmen [17]. Für alle bisher untersuchten Zusammensetzungen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-CaF}_2$ ergab sich ein maßgeblicher Einfluss der Schlackenviskosität auf das Auflösverhalten. Während hoch viskose Schlacken zu einer S-förmigen normalisierten Auflössekurve tendieren, zeigen niedrig viskose Schlacken einen eher parabolischen Verlauf [17].

3.3 Reaktion von Einschlüssen mit Feuerfestmaterial

Der Reinheitsgrad von Stahlschmelzen kann auch durch die Reaktion der Schmelze mit dem Feuerfestmaterial in unterschiedlichen Prozessschritten beeinflusst werden. Im HT-LSCM können auch diese Reaktionen in-situ beobachtet werden. Das Verhalten von unterschiedlichen Partikeln an der Phasengrenze Stahl/Feuerfestmaterial ist in Bild 4 dargestellt. Das Feuerfestmaterial wird in diesem Fall von einem Al_2O_3 Partikel repräsentiert, welcher in der Mitte des flüssigen niedriglegierten Stahls positioniert wurde. Dieses kann aber auch durch industrielle Materialien

ersetzt werden. Die Partikel B, C und D bewegen sich in der Stahlschmelze in Richtung der Phasengrenze. Während es im Fall von Partikel B und D sehr rasch zur Adhäsion der Einschlüsse am Feuerfestmaterial kommt, ist Partikel C zwar ebenfalls sehr nah an der Phasengrenze, eine Adhäsion findet jedoch nicht statt. Diese Unterschiede im Adhäsionsverhalten werden abschließend mittels postmortem Analysen im REM im Detail analysiert und so Rückschlüsse auf die Wechselwirkung verschiedener Einschlusstypen an der Phasengrenze Stahl/Feuerfest gezogen [12, 13].

3.4 Einschlüsse als Keimstellen für Azikularferrit

Neben Reaktionen und Wechselwirkungen von Einschlüssen im Stahl bei Temperaturen über Liquidus, können Einschlüsse auch während der Erstarrung bzw. bei Phasenumwandlungen im festen Zustand eine wichtige Rolle spielen. Ein Beispiel dafür ist die Bildung von azikularem Ferrit (AF) an nichtmetallischen Einschlüssen, welche als potentielle heterogene Keimstelle wirken. Diese charakteristische Mikrostruktur kann eine deutliche Verbesserung der Zähigkeit in unterschiedlichen Stahltypen bewirken [19, 20]. Im Mittelpunkt der Forschungsarbeiten steht hier die systematische Untersuchung von Einflussfaktoren

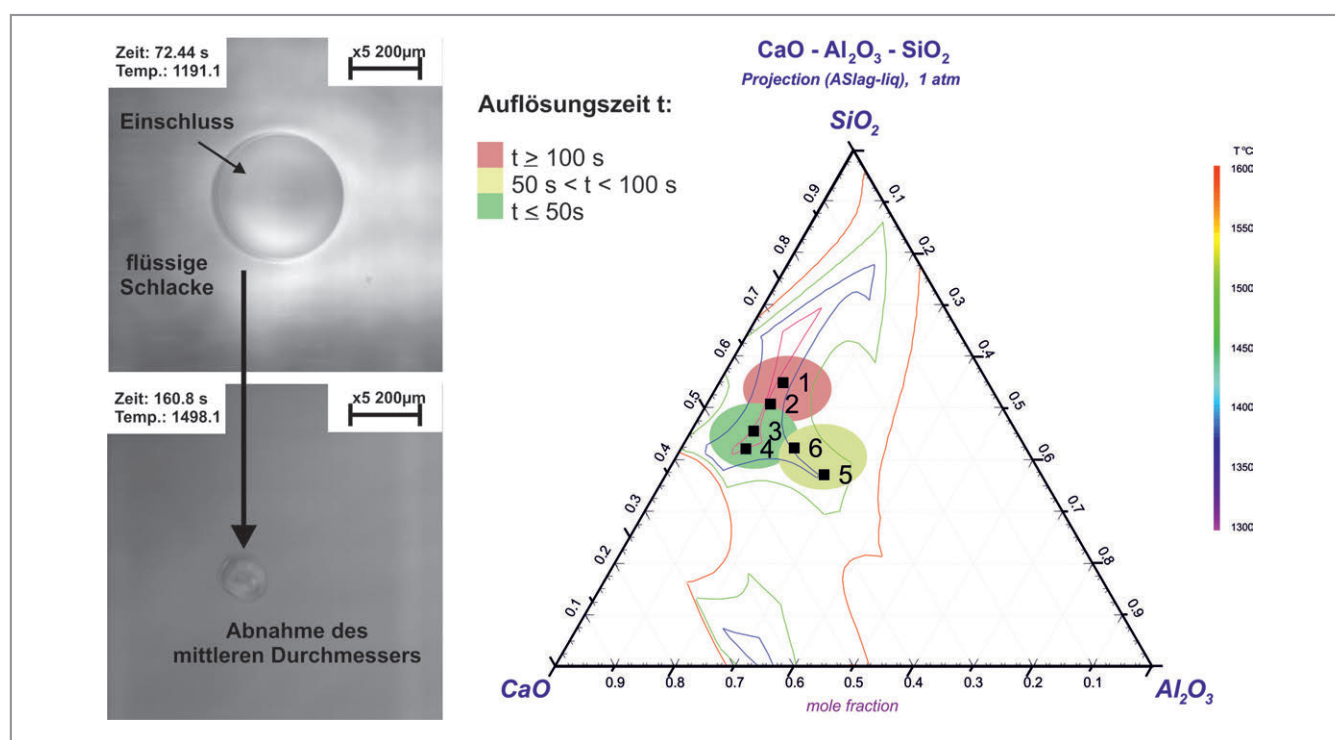


Bild 3: HT-LSCM Bilder vom Beginn und gegen Ende des Auflösensvorgangs eines SiO_2 Partikels in einer $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Schlacke und zugehörige Liquidusprojektion des Systems mit einem Vergleich der Auflöszeiten unterschiedlicher Zusammensetzungen; in Anlehnung an [17].

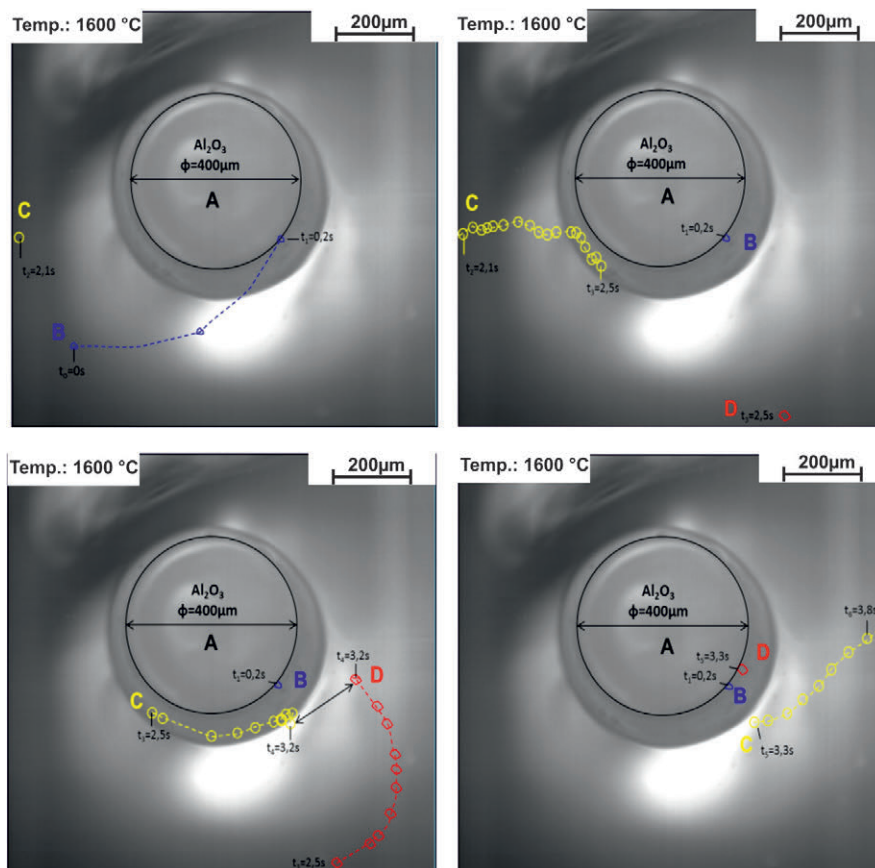


Bild 4: Verhalten von nichtmetallischen Einschlüssen B, C und D in der Nähe bzw. an der Phasengrenze Stahl/Feuerfest (dargestellt in Form eines Partikels A); in Anlehnung an [12, 13].

ren als auch der zugrundeliegenden Mechanismen für die AF-Keimung [21–23]. Neben Einschlüssen und der Stahlzusammensetzung sind auch die Kühlrate und die Austenitkorngröße entscheidend. Beides kann im HT-LSCM an zuvor gezielt erschmolzenen Proben mit einer definierten Einschlusslandschaft simuliert werden. Bild 5 zeigt die Keimung und das Nadelwachstum von AF an einem nichtmetallischen Einschluss beispielhaft in einem niederkohligen HSLA-Stahl. Abschlie-

ßend wird die im HT-LSCM untersuchte Probe metallographisch hinsichtlich der einzelnen Gefügebestandteile als auch der aktiven nichtmetallischen Einschlüsse charakterisiert [24].

4. Zusammenfassung

Die Hochtemperatur-Laser Scanning Konfokalmikroskopie bietet die Möglichkeit, Reaktionen von nichtmetallischen Einschlüs-

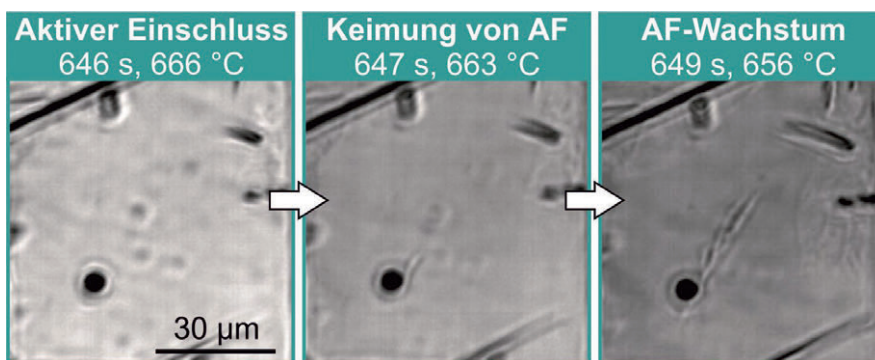


Bild 5: Nichtmetallische Einschlüsse als heterogene Keimstellen für die Bildung von azikularem Ferrit (AF): Darstellung des Nadelwachstums an einem Einschluss im HT-LSCM.

sen mit Stahl, Schlacke und Feuerfestmaterial sowie Phasenumwandlungen in-situ zu beobachten. Durch diese detaillierte Analyse können in Kombination mit anderen thermodynamischen, kinetischen und metallographischen Methoden wertvolle Ergebnisse für eine kontinuierliche Verbesserung des Reinheitsgrades sowie der Mikrostruktur und damit der Produktqualität erzielt werden. ◀

Danksagung

Der österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft) vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), und den Ländern Steiermark und Tirol, vertreten durch die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH (SFG) sowie die Standortagentur Tirol, wird für die Förderung im Rahmen des COMET Förderprogramms und dem Österreichischen Wissenschaftsfonds (FWF) für die Förderung im Rahmen des Projekts TRP 266-N19 sei herzlich gedankt.

Referenzen

- [1] Kimura S., Nabeshima Y., Nakajima K. and S. Mizoguchi. Behavior of the nonmetallic inclusions in front of the solid-liquid interface in low carbon steels. Metallurgical and Materials Transactions B 31B (2000),1013–1021.
- [2] Yi K. W., Tse C., Park J. H., Valdez M., Cramb A. W. and S. Sridhar. Determination of dissolution time of Al2O3 and MgO inclusions in synthetic Al2O3-CaO-MgO slags. Scandinavian Journal of Metallurgy 32,(4) (2003),177–184.
- [3] Shibata H., Yin H., Yoshinaga S., Emi T. and M. Suzuki. In-situ Observation of Engulfment and Pushing of Nonmetallic Inclusions in Steel Melt by Advancing Melt/Solid Interface. ISIJ International 38,(2) (1998),149–156.
- [4] Sridhar S., Lee P. D. and P. Rockett. Experimental Techniques for In Situ Characterization of Evolving Solidification Microstructures. HTLSCM + X-Ray: American Foundry Society, (2002), 147–158.
- [5] Reid M., Phelan D. and R. Dippenaar. Concentric solidification for high temperature laser scanning confocal microscopy. ISIJ International 44,(3) (2004),565–572.
- [6] Bin W. and S. Bo. In Situ Observation of the Evolution of Intragranular Acicular Ferrite at Ce-Containing Inclusions in 16Mn Steel. Steel research international 83,(5) (2012),487–495.
- [7] Chikama H., Shibata H., Emi T. and M. Suzuki. „In-situ“ Real Time Observation of Planar to Cellular and Cellular to Dendritic Transition of Crystals Growing in Fe-C Alloy Melts. Materials Transactions, JIM 37,(4) (1996),620–626.
- [8] Bernhard C., Schider S., Sormann A., Xia G. and S. Ilie. Erste Ergebnisse des neuen Hochtemperatur-Konfokalmikroskops am Lehrstuhl für Metallurgie. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 156,(5) (2011),161–167.