



Charakterisierung von nichtmetallischen Einschlüssen in Titan legierten ferritischen Chromstählen

Masterarbeit

eingereicht von

Denise Loder

am Lehrstuhl für Metallurgie an der Montanuniversität Leoben
zur Erlangung des akademischen Grades

Diplomingenieur

in der Studienrichtung Metallurgie



Kurzfassung

Titan legierte ferritische Chromstähle sind hinsichtlich mechanischen Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit den austenitischen Edelstählen sehr ähnlich. Das Zulegieren von Titan kann jedoch zu einer Veränderung der Einschlusslandschaft führen: Durch die Zugabe von Titan bilden sich TiN, TiC und Ti(C,N), welche mit anderen endogenen oder exogenen nichtmetallischen Einschlüssen wechselwirken können. Die entstehenden Einschlüsse bzw. Einschlussnester können zu Gießproblemen, wie zum Beispiel Clogging, und Oberflächendefekten im Endprodukt führen. Zur Verbesserung der Vergießbarkeit und der Oberflächenqualität dieser Stähle ist es notwendig, die Entstehung von nichtmetallischen Einschlüssen zu untersuchen, um so die Einschlussbildung und -modifikation gezielt beeinflussen und steuern zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Einschlusslandschaft in der Titan legierten Stahlgüte 1.4520 systematisch von der Sekundärmetallurgie bis zum Kaltband untersucht und die erhaltenen Ergebnisse mit der Literatur verglichen. Als vorrangige analytische Methoden dienten dabei das Lichtmikroskop und die automatisierte REM/EDX-Analyse. Die Charakterisierung der Einschlusslandschaft in Titan legierten ferritischen Chromstählen ist mit verschiedenen metallographischen Herausforderungen verknüpft, auf welche in der Arbeit näher eingegangen wird. Unterschiedliche Typen von TiN werden im Detail charakterisiert und diskutiert. Basierend auf den metallographischen Ergebnissen werden Rückschlüsse auf mögliche Entstehungsursachen und -orte getroffen, welche die Grundlage für eine weitere Prozessoptimierung bilden.

Abstract

Characterisation of non-metallic inclusions in titanium alloyed ferritic chromium steels

Titanium alloyed ferritic chromium steels are comparable to austenitic stainless steels concerning mechanical properties and corrosion resistance. By adding titanium a change in inclusion landscape can occur: The addition of titanium leads to the generation of TiN, TiC and Ti(C,N), which can interact with other endogenous or exogenous non-metallic inclusions. The resulting inclusions can cause casting problems, for example Clogging, and surface defects on the final product. To improve the castability and the surface quality of these steels it is necessary to analyse the formation of non-metallic inclusions in order to control the inclusion formation and -modification specifically. Within the scope of this work the inclusion landscape of the Ti-alloyed steel 1.4520 was analysed systematically from secondary metallurgy to cold rolled strip and the results were compared with literature. The primarily used analytical methods were the optical microscopy and the automated SEM/EDS analysis. The characterisation of the inclusion landscape in Ti-alloyed ferritic chromium steels involves different metallographical challenges, which are described detailed in this work. The different types of TiN are characterised and discussed. Based on the metallographic results conclusions about possible reaction mechanisms and sites regarding inclusion formation and modification are drawn, which are the basis for further process optimisation.

Danksagung

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Jahr 2012 an der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Metallurgie und dem Team Produktqualität bei ThyssenKrupp Nirosta GmbH verfasst.

Ich danke dem Leiter des Lehrstuhls für Metallurgie Herrn Univ.-Prof. Dr.techn. Johannes Schenk und dem Leiter des Teams Produktqualität bei ThyssenKrupp Nirosta GmbH Herrn Dr.-Ing. Araz Barani für die Übertragung dieser Masterarbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinen Betreuern am Lehrstuhl für Metallurgie Frau Ass.Prof. Dr. Susanne Michelic und Herrn Ao.Univ.-Prof. Dr. Christian Bernhard sowie meinem Industriebetreuer Dr.-Ing. Thomas Reip für die Unterstützung im Rahmen dieser Masterarbeit. Sie standen mir stets mit Ratschlägen, fachlichen Anregungen und ihrem großen Erfahrungsschatz auf dem Gebiet der Reinheitsgradmetallurgie zur Seite. Ich möchte auch allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen am Lehrstuhl für Metallurgie, die mich so engagiert bei der Erstellung meiner Masterarbeit unterstützt haben, bedanken.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir das Studium an der Montanuniversität überhaupt erst ermöglicht haben und während diesem immer großes Interesse an meiner Arbeit gezeigt und mich stets bestmöglich unterstützt haben.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner übrigen Familie und meinen Freunden sowie allen hier nicht namentlich erwähnten Personen bedanken, die mich fachlich oder privat unterstützt haben.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

.....
Denise Loder

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract.....	II
Danksagung.....	III
Eidesstattliche Erklärung	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Allgemeine Formelzeichen	VIII
Akronyme.....	IX
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XVII
1 Einleitung	1
2 Einführung in die Titan legierten ferritischen Chromstähle.....	4
2.1 Grundlegendes über korrosionsbeständige Stähle	6
2.1.1 Bezeichnung von korrosionsbeständigen Stählen	7
2.1.2 Einteilung der korrosionsbeständigen Stähle	7
2.2 Die Gruppe der Titan legierten ferritischen Chromstähle	9
2.2.1 Einteilung und Anwendungsgebiete der ferritischen korrosionsbeständigen Edelstähle.....	10
2.2.2 Eigenschaften von Titan legierten ferritischen Chromstählen.....	11
2.2.2.1 Chemische und physikalische Eigenschaften	12
2.2.2.2 Mechanische Eigenschaften.....	14
2.2.2.3 Korrosionsbeständigkeit	15

2.2.2.4	Umformeigenschaften	23
2.2.3	Marktsituation der korrosionsbeständigen ferritischen Edelstähle	25
3	Die Metallurgie der Titan legierten ferritischen Chromstähle	27
3.1	Die Herstellung von Ti-stabilisierten Stählen.....	27
3.1.1	Schmelzmetallurgie	28
3.1.2	Umformen und Wärmebehandlung	29
3.1.3	Chemische Oberflächenbehandlung: Beizen und Passivieren	30
3.2	Schwierigkeiten bei der schmelzmetallurgischen Herstellung und beim Vergießen von Titan legierten ferritischen Chromstählen.....	31
3.2.1	Bildung und Modifikation von Einschlüssen	31
3.2.2	Abscheidung von Einschlüssen in die Schlacke	34
3.2.3	Clogging.....	34
3.2.4	Oberflächendefekte im Endprodukt.....	36
4	Qualitätsrelevante Aspekte bei der Herstellung von Titan legierten Chromstählen	38
4.1	Der Six Sigma Ansatz	38
4.2	Six Sigma Projekt: Entwicklung der optimalen Metallurgie beim Vergießen Ti-stabiler Güten im Stranggussverteiler	41
4.2.1	Phase 1: Define	41
4.2.1.1	Darstellung der konkreten Problemstellung	42
4.2.1.2	Definition des Projektumfangs und –managements.....	42
4.2.1.3	Festlegen der Projektziele	43
4.2.1.4	Ermittlung der wesentlichen Kunden und deren Anforderungen des zu optimierenden Prozesses.....	43
4.2.2	Phase 2: Measure.....	44
4.2.2.1	Vorhandene Daten interpretieren	44
4.2.2.2	Daten erfassen und auswerten.....	45
4.2.2.3	Sicherstellung der Messgenauigkeit.....	48
4.2.3	Phase 3: Analyze.....	50
4.2.3.1	Identifikation von möglichen Haupteinflussgrößen und Ursachen	50
4.2.4	Phase 4: Improve.....	52
4.2.4.1	Ausarbeitung von Lösungsmöglichkeiten	53
4.2.4.2	Lösungen unter Berücksichtigung von Nutzen und Aufwand bewerten und Auswahl der besten Lösung.....	53
4.2.4.3	Ableitung und Implementierung von Maßnahmen.....	53
4.2.5	Phase 5: Control	54

5	Ergebnisse und Diskussion	55
5.1	Oberflächendefekte im Kaltband	55
5.2	Detaillierte Charakterisierung der auftretenden Einschlusstypen	58
5.2.1	Reine Titanitride	59
5.2.2	Titanitride mit Oxidkern	63
5.2.2.1	Wirkung von Einschlüssen als heterogener Keim	66
5.2.2.2	Metallographische Herausforderung bei der Analyse von Oxidkernen	70
5.2.2.3	Bedeutung der Oxidkerne für die Metallurgie	74
5.2.3	Titanitride mit Saum	74
5.2.3.1	Heterogene Keimbildung bei TiN mit Saum	76
5.2.3.2	Metallographische Herausforderung bei der Analyse von Säumen	76
5.2.3.3	Bedeutung der Säume für die Metallurgie	78
5.2.4	Titanitrid-Agglomerate	79
5.2.4.1	Metallographische Herausforderung bei der Analyse von Agglomeraten	80
5.2.4.2	Bedeutung der agglomerierten TiN für die Metallurgie	80
5.3	Untersuchung der Einschlusslandschaft in den Brammen	80
5.3.1	Einschlussgröße in den Brammenproben	82
5.3.2	Einschlussanzahl in den Brammenproben	83
5.3.3	Einschlussgehalt in den Brammenproben	84
5.3.4	Einschlusszusammensetzung in den Brammenproben	87
5.4	Entwicklung der Einschlüsse über die einzelnen Prozessschritte	88
5.4.1	Verlauf des Einschlussgehalts über den Prozess	89
5.4.2	Verlauf der Einschlussgröße über den Prozess	92
5.4.3	Chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über den Prozess	93
5.4.4	Verlauf des N-Gehalts über den Prozess	96
5.4.5	Modifikation von Oxid-Einschlüssen im Prozessverlauf	97
6	Zusammenfassung	104
	Literaturverzeichnis	108

Allgemeine Formelzeichen

[]	Schmelze
()	Schlackenphase, nichtmetallische Einschlüsse
β_{\max}	Grenzziehverhältnis beim Tiefziehen
σ_{LK}	Grenzflächenspannung zwischen Liquid und Katalysator
σ_{SK}	Grenzflächenspannung zwischen Solid und Katalysator
σ_{LS}	Grenzflächenspannung zwischen Liquid und Solid
θ	Benetzungswinkel

Akronyme

Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid/Tonerde
C	Kohlenstoff
Ca	Kalzium
CaO	Kalziumoxid
CLU	Creusot-Loire-Uddeholm
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
EAF	Electric Arc Furnace (Elektrolichtbogenofen)
ECD	Equivalent circle diameter (äquivalenter Kreisdurchmesser)
Fe	Eisen
kfz	kubisch flächen-zentriert
krz	kubisch raum-zentriert
LfM	Lehrstuhl für Metallurgie
Mg	Magnesium
MgO	Magnesiumoxid
Mn	Mangan
MnS	Mangansulfide

Mo	Molybdän
N	Stickstoff
Nb	Niob
Ni	Nickel
NME	Nichtmetallische Einschlüsse
O	Sauerstoff
PRE	pitting resistance equivalent (Lochkorrosionswiderstand)
SGA	Stranggießanlage
Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumoxid
Ti	Titan
Ti(C,N)	Titancarbonitrid/Titancarbonitride
TiC	Titancarbid/Titancarbide
TiN	Titannitrid/Titannitride
TiO ₂	Titanoxid
TKN	ThyssenKrupp Nirosta GmbH
Zr	Zirkon
ZrO ₂	Zirkonoxid

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Preisentwicklung von Nickel (2002 - 2012), nach [4].....	5
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Passivschichtbildung, nach [1].	6
Abbildung 2-3: Die vier Gruppen von korrosionsbeständigen Stählen hinsichtlich kristallinem Gefüge, nach [10].	8
Abbildung 2-4: Schöffler Diagramm [12].....	9
Abbildung 2-5: Stammbaum der ferritischen korrosionsbeständigen Stähle, nach [8].	10
Abbildung 2-6: Spannungs-Dehnungs-Kurven für verschiedene korrosionsbeständige Stähle [15].....	14
Abbildung 2-7: Beständigkeit gegen atmosphärische Korrosion unterschiedlicher Stahlgüten [1].....	15
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der interkristallinen Korrosion [14].	16
Abbildung 2-9: REM-Aufnahmen eines Stahls mit unterschiedlichem Mn-Gehalt vor (oben) und nach (unten) einem Lochkorrosionstest, nach [25].....	18
Abbildung 2-10: Mechanismus der Lochkorrosion durch Auflösen von MnS, nach [25]...	19
Abbildung 2-11: Lochfraßbeständigkeit von korrosionsbeständigen Ferriten und Austeniten [1].....	21
Abbildung 2-12: Vergleich der PRE-Werte von korrosionsbeständigen Austeniten und Ferriten [1].....	22

Abbildung 2-13: Grenzformänderungskurven für verschiedene korrosionsbeständige Stahlsorten [1].....	24
Abbildung 2-14: Produktionsmenge Korrosionsbeständiger Stahl (2001 – 2011), nach [43].	25
Abbildung 2-15: Produktionsanteile von korrosionsbeständigen Werkstoffgruppen an der Gesamtproduktion (2002 – 2011) [11].	26
Abbildung 3-1: Klassische Route zur Herstellung von korrosionsbeständigem Stahl [44].	28
Abbildung 3-2: Schematische Darstellung eines eingeschlossenen Konverterschlacketropfens, der mit den Desoxidationsmitteln Si und Mn reagiert hat, nach [5].	32
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung eines mehrphasigen Einschlusses aus einem MgO·Al ₂ O ₃ -Spinell-Kern, der von Ti-Oxid umwachsen ist, nach [5].	32
Abbildung 3-4: Schematische Darstellung eines mehrphasigen Einschlusses, bei dem sich aus einem flüssigen Schlacketropfen Al ₂ TiO ₅ -Kristalle ausgeschieden haben, nach [5].	33
Abbildung 3-5: Schematische Darstellung eines mehrphasigen Einschlusses aus TiN mit einem MgO·Al ₂ O ₃ -Spinell-Kern, auf den beim Abkühlen NbN aufgekeimt ist, nach [5].	33
Abbildung 3-6: Schematische Darstellung eines mehrphasigen Einschlusses bestehend aus einem eingeschlossenen Schlacketropfen, der von CaO·TiO ₂ umwachsen ist, nach [5].	33
Abbildung 3-7: Schematische Darstellung der Entstehung von Clogging, Clusterbildung und Oberflächendefekten durch TiN-Einschlüsse in Ti-stabilisierten Edelstählen [5].	35
Abbildung 3-8: REM-Aufnahme und EDX-Spektren eines Clusters aus TiN-Einschlüssen, festem Stahl und Gießpulver, nach [5].	37
Abbildung 4-1: Prinzip von Six Sigma [55].	39
Abbildung 4-2: Die drei Dimensionen von Six Sigma [55].	40
Abbildung 4-3: DMAIC-Regelkreis [55].	41
Abbildung 4-4: Projektumfang – Six Sigma Projekt.	43

Abbildung 4-5: SIPOC-Modell.....	44
Abbildung 4-6: Zusammenhang von Stickstoffgehalt und Anteil an fehlerhaften Bändern.	45
Abbildung 4-7: Vergleich der Größenverteilung von NME in zwei Stählen [60].....	49
Abbildung 4-8: Lage der Stahlgüten 1.4510 und 1.4520 im Ti-N-Gleichgewicht.	51
Abbildung 5-1: Offene Einschlusszeile auf einem untersuchten Kaltband.....	56
Abbildung 5-2: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Einschlusszeile auf einem untersuchten Kaltband.	56
Abbildung 5-3: REM/EDX-Analyse einer Einschlusszeile auf einem untersuchten Kaltband.....	57
Abbildung 5-4: REM/EDX-Analyse einer Einschlusszeile auf einem untersuchtem Kaltband. Die Ergebnisse der EDX-Analysen sind Tabelle 5-I zu entnehmen.	57
Abbildung 5-5: Einteilung der detektierten titanhaltigen Einschlüsse.	59
Abbildung 5-6: Einfluss der Temperatur auf das Ti-N-Gleichgewicht (Thermodynamische Berechnungen mit <i>FactSage</i>).	60
Abbildung 5-7: Einfluss des Cr-Gehalts auf das Ti-N-Gleichgewicht (Thermodynamische Berechnungen mit <i>FactSage</i>).	61
Abbildung 5-8: Einfluss des O-Gehalts auf das Ti-N-Gleichgewicht (Thermodynamische Berechnungen mit <i>FactSage</i>).	61
Abbildung 5-9: Vergleich des Ti-N-Gleichgewicht nach <i>FactSage</i> mit <i>ThermoCalc</i>	62
Abbildung 5-10: Vergleich des Ti-N-Gleichgewicht nach <i>FactSage</i> mit Ergebnissen in der Literatur, nach [63], [68], [69].	62
Abbildung 5-11: Oxidischer Kern (MgO) in TiN.	64
Abbildung 5-12: Oxidischer Kern (MgO, CaO) in TiN.	64
Abbildung 5-13: Titannitride mit Kern.	65
Abbildung 5-14: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum eines sulfidischen Kerns (MgS, CaS) in TiN.....	65
Abbildung 5-15: Schema der heterogenen Keimbildung, nach [73].	67

Abbildung 5-16: Einfluss von SiO_2 -, ZrO_2 -, Al_2O_3 - und TiO_2 -Partikeln auf die Keimbildung [74].	68
Abbildung 5-17: Ergebnisse der EDX-Messzeit-Variation.	71
Abbildung 5-18: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiN mit Saum.	75
Abbildung 5-19: REM/EDX-Analyse eines TiN mit Saum.	75
Abbildung 5-20: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiN-Agglomeraten mit Saum.	76
Abbildung 5-21: REM/EDX-Analyse eines TiN-Einschlusses mit TiC-Saum. Die Ergebnisse der EDX-Analysen sind Tabelle 5-VI zu entnehmen.	77
Abbildung 5-22: Die Unterscheidung zwischen reinen TiN (links) und TiN mit Saum (rechts) ist nur aufgrund der Form möglich: Reine TiN weisen eine gerade, kantige Form auf, TiN mit Saum eine wellige, unregelmäßige Form.	78
Abbildung 5-23: REM-Aufnahmen von agglomerierten TiN.	79
Abbildung 5-24: Lage der Brammenproben im Strang.	81
Abbildung 5-25: Probenpositionen in den Brammenproben.	81
Abbildung 5-26: Verlauf der Größe der titanhaltigen Einschlüsse über die Brammenhöhe - Bramme 2.	82
Abbildung 5-27: Verlauf der Größe der titanhaltigen Einschlüsse über die Brammenhöhe - Bramme 3.	82
Abbildung 5-28: Verlauf der Anzahl der titanhaltigen Einschlüsse über die Brammenhöhe - Bramme 2.	83
Abbildung 5-29: Verlauf der Anzahl der titanhaltigen Einschlüsse über die Brammenhöhe - Bramme 3.	84
Abbildung 5-30: Verlauf des Einschlussgehalts der titanhaltigen Einschlüsse über die Brammenhöhe - Bramme 2.	85
Abbildung 5-31: Verlauf des Einschlussgehalts der titanhaltigen Einschlüsse über die Brammenhöhe - Bramme 3.	85
Abbildung 5-32: Verteilung der oxidischen NME im Gussblock für verschiedene Desoxidationsmittel [60].	86
Abbildung 5-33: Einschlussgehalt verschiedener Brammen.	87

Abbildung 5-34: Chemische Zusammensetzung der titanhaltigen Einschlüsse in den verschiedenen Brammenpositionen – Bramme 2.	88
Abbildung 5-35: Verlauf des Einschlussgehaltes – Pfanne 1.	90
Abbildung 5-36: Prozentueller Anteil der Einschlussklassen am Gesamteinschlussgehalt – Pfanne 1.	90
Abbildung 5-37: Makroeinschluss in der Probe Pfanne 4 – nach Ti.	91
Abbildung 5-38: Spektrum eines Makroeinschlusses in der Probe Pfanne 4 – nach Ti. ...	92
Abbildung 5-39: Verlauf der Einschlussgröße – Pfanne 1.	92
Abbildung 5-40: Chemische Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse in der Probe Abstich AOD – Pfanne 1.	94
Abbildung 5-41: Chemische Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse in der Probe vor der Ti-Zugabe – Pfanne 1.	94
Abbildung 5-42: Chemische Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse in der Probe Abstich AOD – Pfanne 4.	95
Abbildung 5-43: Chemische Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse in der Probe vor der Ti-Zugabe – Pfanne 1.	95
Abbildung 5-44: Chemische Zusammensetzung der oxidischen NME – Pfanne 4.	96
Abbildung 5-45: Verlauf des N-Gehalts über den Prozess.	97
Abbildung 5-46: Schematische Darstellung der Entwicklung von oxidischen Einschlüssen über den Prozess [44].	98
Abbildung 5-47: REM-Aufnahme eines fast reinen CaO-SiO ₂ -Einschluss, nach [44].	99
Abbildung 5-48: Mapping eines fast reinen CaO-SiO ₂ -Einschluss.	100
Abbildung 5-49: REM-Aufnahme eines CaO-SiO ₂ -Einschlusses mit beginnender Bildung von MgO.Al ₂ O ₃ -Kristallen, nach [44].	100
Abbildung 5-50: Mapping eines CaO-SiO ₂ -Einschlusses mit beginnender Bildung von MgO.Al ₂ O ₃ -Kristallen.	101
Abbildung 5-51: REM-Aufnahme eines Einschlusses mit einer Matrix aus CaO und SiO ₂ und deutlich ausgeprägten MgO.Al ₂ O ₃ -Kristallen, nach [44].	101
Abbildung 5-52: Mapping eines Einschlusses mit einer Matrix aus CaO und SiO ₂ und deutlich ausgeprägten MgO.Al ₂ O ₃ -Kristallen.	102

Abbildung 5-53: REM-Aufnahme eines Mangansilikat-Einschluss mit Gehalten an Chromoxid, nach [44]..... 102

Abbildung 5-54: Mapping eines Mangansilikat-Einschluss mit Gehalten an Chromoxid..... 103

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-I: Bedeutung der Werkstoffnummern von korrosionsbeständig Stählen [7], [10].....	7
Tabelle 2-II: Die fünf ferritischen korrosionsbeständigen Stahlgruppen [1], [7], [14].	11
Tabelle 2-III: Chemische Zusammensetzung der Stahlgüten 1.4510 und 1.4520 [14].	12
Tabelle 2-IV: Physikalische Eigenschaften der Stahlgüten 1.4510 und 1.4520 [1], [14].....	13
Tabelle 2-V: Mechanische Eigenschaften für die Stahlgüten 1.4510 und 1.4520 im kaltgewalzten Zustand [1], [10], [14].	14
Tabelle 3-I: Beizen und Passivieren von korrosionsbeständigen Stählen [9].	31
Tabelle 4-I: Untersuchte Proben und verwendete Methoden zur allgemeinen Charakterisierung der Einschlusslandschaft in den Endprodukten.....	46
Tabelle 4-II: Untersuchte Proben und verwendete Methoden zur Analyse der Veränderung der Einschlusslandschaft über den Prozess.	47
Tabelle 4-III: Standardeinstellungen für automatisierte REM/EDX-Messungen.	48
Tabelle 5-I: Ergebnisse der EDX-Analyse eines Fehlers auf einem Kaltband.....	58
Tabelle 5-II: Stahlzusammensetzung für die thermodynamischen Berechnungen.....	60
Tabelle 5-III: Benetzungswinkel von Oxiden in flüssigem Stahl [73].....	69
Tabelle 5-IV: Ergebnisse der Parametervariation zur Detektion von Oxidkernen bei der automatisierten REM/EDX-Analyse.....	72

Tabelle 5-V: Ergebnisse der manuellen Größenanalyse von TiN mit Kern. 73

Tabelle 5-VI: Ergebnisse der EDX-Analyse eines TiN-Einschlusses mit TiC-Saum..... 77

1 Einleitung

Titan legierte ferritische Chromstähle gehören zur Gruppe der korrosionsbeständigen Edelstähle. Die ferritischen Chromstähle enthalten kein Nickel und weisen daher einen niedrigeren, stabileren Preis als Austenite auf. Hinsichtlich mechanischen Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit sind die korrosionsbeständigen ferritischen Edelstähle, insbesondere die Ti-stabilisierten Ferrite, den austenitischen Chromnickelstählen sehr ähnlich. Dies ist auch der Grund, warum Titan legierte ferritische Chromstähle in den letzten Jahren deutlich an Bedeutung gewonnen haben und sie heute die korrosionsbeständigen Austenite schon in vielen Bereichen ersetzen.

Das Zulegieren von Titan kann jedoch zu einer Veränderung der Einschlusslandschaft führen: Durch die Zugabe von Titan bilden sich Titannitride (TiN), Titancarbid (TiC) und Titancarbonitride (Ti(C,N)), welche mit anderen endogenen oder exogenen nichtmetallischen Einschlüssen (Schlackeneinziehungen oder Feuerfestmaterial) wechselwirken können. Die entstehenden Einschlüsse bzw. Einschlussnester können zu Gießproblemen und Oberflächendefekten im Endprodukt führen. Zur Verbesserung der Vergießbarkeit und der Oberflächenqualität dieser Stähle ist es notwendig, die Entstehung der nichtmetallischen Einschlüsse zu untersuchen, um so die Einschlussbildung und -modifikation gezielt beeinflussen und steuern zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Einschlusslandschaft in der Titan legierten Stahlgüte 1.4520 systematisch von der Sekundärmetallurgie bis zum Kaltband analysiert.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird eine ausführliche Literaturstudie über die Eigenschaften und die Herstellung von Titan legierten ferritischen Chromstählen gegeben. Die Eigenschaften eines Stahls werden durch verschiedene Faktoren wie chemische Zusammensetzung, Gefüge, etc. beeinflusst. Ein Faktor, der hierbei oft vernachlässigt wird, ist der Reinheitsgrad. Nichtmetallische Einschlüsse (NME) verschlechtern die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit. Da gerade bei korrosionsbeständigen Edelstählen die Beständigkeit in korrosivem Medium eine essentielle Eigenschaft ist, wird der Einfluss von nichtmetallischen Einschlüssen auf das Korrosionsverhalten detailliert beschrieben. Die Einschlusslandschaft hat aber nicht nur einen maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften, sondern auch auf den Herstellprozess. So können zum Beispiel agglomerierte TiN zu Clogging während des Gießprozesses oder zu Einschlussnestern an der Brammenoberfläche führen. Die bei der Herstellung von Titan legierten Chromstählen auftretenden Schwierigkeiten sollen daher erläutert werden. Aufgrund der großen Bedeutung des Reinheitsgrades bei Titan legierten Ferriten ist es notwendig Informationen über die Einschlusslandschaft zu sammeln. Im ersten Schritt soll dazu eine intensive Recherche in der Literatur über die Bildung und Modifikation von Einschlüssen in Titan legierten korrosionsbeständigen Edelstählen erfolgen.

Der zweite Teil der Arbeit verdeutlicht die Bedeutung des Reinheitsgrades für die Produktqualität bzw. die Produktivität des Herstellprozesses. Da es beim Vergießen von Titan legierten Chromstählen zur Bildung von nestartig angeordneten Einschlüssen, meist Titanitride vergesellschaftet mit Oxiden, auf oder knapp unter der Brammenoberfläche kommen kann, sind die Schleifverluste und der Ausschuss bei diesen Stahlgütern hoch. Um die Produktivität zu steigern wird im Rahmen eines Six Sigma Projektes dieses Phänomen systematisch untersucht und Verbesserungen im Herstellungsprozess zur Vermeidung dieser Fehler vorgenommen. Teil 2 dieser Arbeit beschreibt das durchgeführte Six Sigma Projekt und erläutert die Durchführung der einzelnen Phasen (Define – Measure – Analyze – Improve – Control) detailliert. Besonders wird dabei auf die im Rahmen der Phase Measure durchgeführten Untersuchungen und die dafür verwendeten analytischen Methoden eingegangen. Die vorrangigen analytischen Methoden stellen das Lichtmikroskop und die automatisierte REM/EDX-Analyse dar. Um die Schwierigkeiten und Herausforderungen bei der Bestimmung des Reinheitsgrades eines Stahls aufzuzeigen ist diese Thematik besonders hervorgehoben.

Im dritten Teil der Arbeit werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen dargestellt und diskutiert. Die durchgeführten Analysen lassen sich in zwei Phasen unterteilen. In Phase 1 erfolgt eine allgemeine Charakterisierung der Einschlusslandschaft in der Titan legierten Stahlgüte 1.4520. Dazu werden Oberflächendefekte und die vorhandenen Einschlüsse in Kaltbändern und Brammenproben untersucht. Ein Schwerpunkt der allgemeinen Charakterisierung wird auf die Einschlussklasse der Titanitride gelegt. Um die Bildung von TiN besser zu verstehen werden thermodynamische Berechnungen des Ti-N-Gleichgewichts durchgeführt und mit der Literatur verglichen. Weiters sollen die unterschiedlichen Typen von TiN charakterisiert und diskutiert werden. Die Charakterisierung der einzelnen TiN-Typen ist mit verschiedenen metallographischen Herausforderungen verknüpft. Da die metallographische Analyse eine maßgebliche Bedeutung für die Metallurgie bzw. die metallurgischen Maßnahmen hat, wird auf die metallographischen Herausforderungen detailliert eingegangen. Um die Einschlusslandschaft im Endprodukt gezielt beeinflussen zu können, sind Informationen über die Bildung und Modifikation der NME über den Prozess nötig. Daher wurde in Phase 2 die Veränderung der Einschlusslandschaft über den Prozess (Schmelzverfolgung) untersucht. Es wurden Proben aus den einzelnen Prozessstufen vom AOD-Konverter bis zur Bramme genommen und die Art, Anzahl und Größe der vorhandenen NME bestimmt. Die aus den Analysen resultierenden Ergebnisse werden mit Hilfe von Vergleichen aus der Literatur verifiziert und interpretiert. Aus den gewonnenen Informationen der allgemeinen Charakterisierung und der Schmelzverfolgung werden abschließend mögliche Ansätze zur Beeinflussung der Einschlusslandschaft und somit zur Prozessoptimierung zur Verbesserung der Produktqualität und zur Steigerung der Produktivität abgeleitet.

2 Einführung in die Titan legierten ferritischen Chromstähle

Die mengenmäßig bedeutendste Gruppe unter den korrosionsbeständigen Stählen sind korrosionsbeständige Austenite. Die wichtigsten Legierungselemente in korrosionsbeständigen austenitischen Stählen sind Chrom und Nickel. Chrom ist für die Korrosionsbeständigkeit verantwortlich, Nickel stabilisiert den Austenit. In den letzten Jahren kam es zu einem enormen Anstieg des Nickelpreises (siehe **Abbildung 2-1**), der sich auch in den Herstellkosten und dem Preis von korrosionsbeständigen Austeniten niedergeschlagen hat. Produzenten und Konsumenten suchten daher nach kostengünstigeren nickelfreien Alternativen für den klassischen austenitischen korrosionsbeständigen Stahl, welche kein Nickel enthalten, aber trotzdem zufriedenstellende Eigenschaften hinsichtlich Verarbeitung und Gebrauch aufweisen. Das Ergebnis waren korrosionsbeständige Ferrite. Ferritische korrosionsbeständige Stähle enthalten kein Nickel und bieten somit einen niedrigeren, stabileren Preis als Austenite. Hinsichtlich mechanischen Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit sind die korrosionsbeständigen Ferrite trotzdem den teureren Austeniten sehr ähnlich. Das heißt ferritische korrosionsbeständige Stähle bieten einen niedrigeren, stabileren Preis als Austenite und gute technische Eigenschaften, weshalb korrosionsbeständige Ferrite in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen haben. [1], [2], [3]

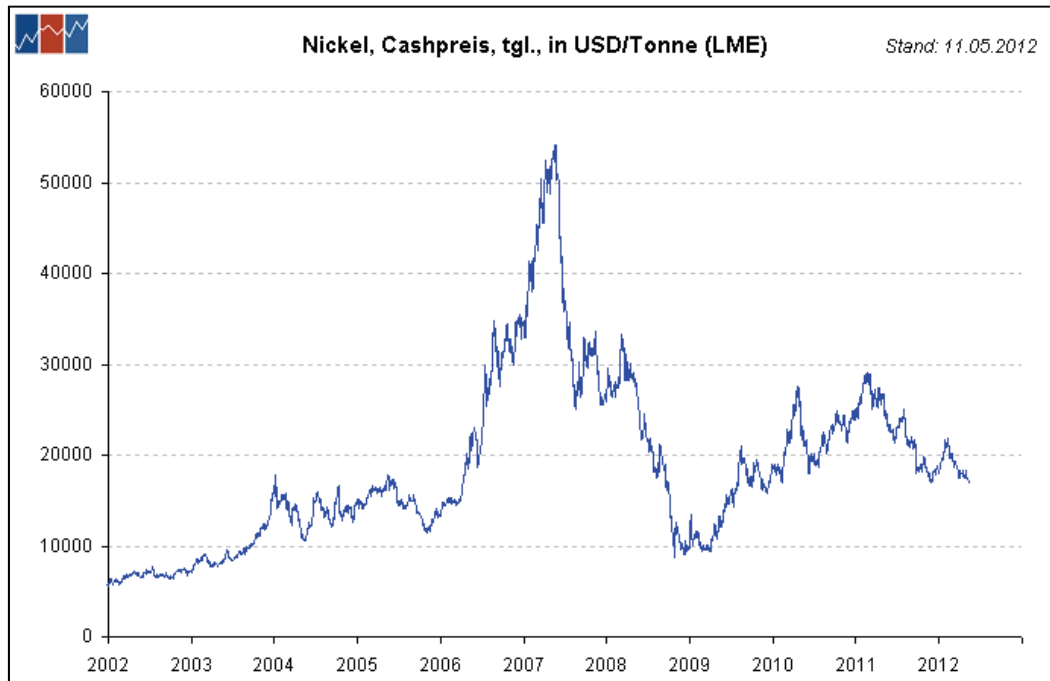


Abbildung 2-1: Preisentwicklung von Nickel (2002 - 2012), nach [4].

Um bei korrosionsbeständigen Ferriten optimale mechanische Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeiten einzustellen, sind spezielle Legierungskonzepte notwendig. So kann zum Beispiel durch Zulegieren von Stabilisierungselementen, wie Titan oder Niob, die Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion gesichert und die Schweißseignung verbessert werden. Ti-legierte ferritische Chromstähle gewinnen daher immer mehr an Bedeutung und nehmen auf Kosten der Austenite ein immer breiteres Marktsegment ein. Jedoch wirft dieses Legierungskonzept neue Herausforderungen auf. Das Zulegieren von Titan kann zu einer Veränderung der bestehenden Einschlusslandschaft führen: Durch die Zugabe von Titan bilden sich TiN, TiC und Ti(C,N), welche mit anderen endogenen oder exogenen (Schlackeneinziehungen oder Feuerfestmaterial) nichtmetallischen Einschlüssen wechselwirken können. Die entstehenden Einschlüsse bzw. Einschlussnester können zu Gießproblemen, wie zum Beispiel Clogging, und auch Oberflächendefekten im Endprodukt führen. [1], [2], [3], [5], [6]

In diesem Kapitel werden daher die Eigenschaften von Titan legierten ferritischen Chromstählen näher beleuchtet, wobei vor allem auf die Unterschiede der Eigenschaften von korrosionsbeständigen Austeniten und Ferriten eingegangen wird. Weiters wird durch eine Beschreibung der Anwendungsgebiete und der Marktsituation der korrosionsbeständigen Stähle die Bedeutung Titan legierter Chromstähle aufgezeigt.

2.1 Grundlegendes über korrosionsbeständige Stähle

Korrosionsbeständige Stähle sind Eisenlegierungen mit mindesten 10,5 % Chrom und maximal 1,2 % Kohlenstoff. Das Chrom, welches gelöst im Eisen-Mischkristall vorliegen muss, lässt den Werkstoff unter Sauerstoffeinwirkung eine schützende, dichte und unsichtbare Passivschicht aus Chromoxid an der Oberfläche bilden (siehe **Abbildung 2-2**), welche dem Werkstoff eine hohe Beständigkeit gegen Korrosion verleiht. Je höher der Cr-Gehalt im Stahl desto dicker ist die Passivschicht. Wird die Passivschicht beschädigt, bildet sie sich in Gegenwart von Luft oder Wasser sofort wieder nach. [1], [7], [8], [9]

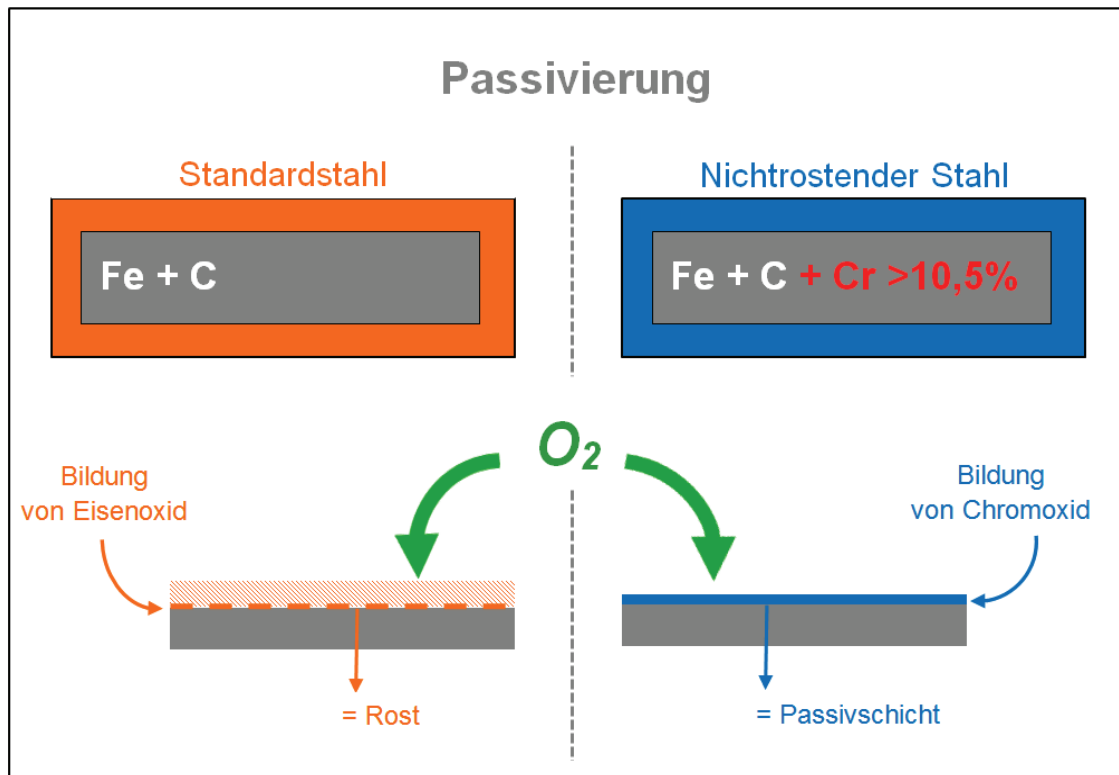


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Passivschichtbildung, nach [1].

Korrosionsbeständige Stähle werden umgangssprachlich auch als nichtrostende oder rostfreie Stähle bezeichnet. Eine alte, aber teilweise heute noch immer gebräuchliche, Bezeichnung für korrosionsbeständige Stähle ist „RSH-Stähle“ (Rost-, Säure- und Hitzebeständige Stähle). [7], [8], [9]

2.1.1 Bezeichnung von korrosionsbeständigen Stählen

Jede Stahlsorte ist durch einen Kurznamen, der die chemische Zusammensetzung kennzeichnet, und eine Werkstoffnummer charakterisiert. Die Bedeutung der Werkstoffnummern ist **Tabelle 2-I** zu entnehmen. [9], [10]

Tabelle 2-I: Bedeutung der Werkstoffnummern von korrosionsbeständig Stählen [7], [10].

1.40xx	Cr-Stahl mit < 2,5 % Ni	ohne Mo, Nb oder Ti
1.41xx		mit Mo, aber ohne Nb oder Ti
1.43xx	Cr-Stahl mit \geq 2,5 % Ni	ohne Mo, Nb oder Ti
1.44xx		mit Mo, aber ohne Nb oder Ti
1.45xx	Cr-, CrNi- oder CrNiMo-Stähle mit Sonderzusätzen (Cu, Nb, Ti, ...)	
1.46xx		

2.1.2 Einteilung der korrosionsbeständigen Stähle

Die korrosionsbeständigen Stähle werden nach ihrem kristallinen Gefüge in vier Gruppen unterteilt (siehe **Abbildung 2-3**): [8], [9], [10], [11]

- Austenitische Stähle:

Austenitische korrosionsbeständige Stähle sind Eisen-Chrom-Nickel-(Molybdän)-Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt kleiner 0,1 %. Rund 70 % des weltweit eingesetzten korrosionsbeständigen Stahls sind austenitisch.

- Ferritische Stähle:

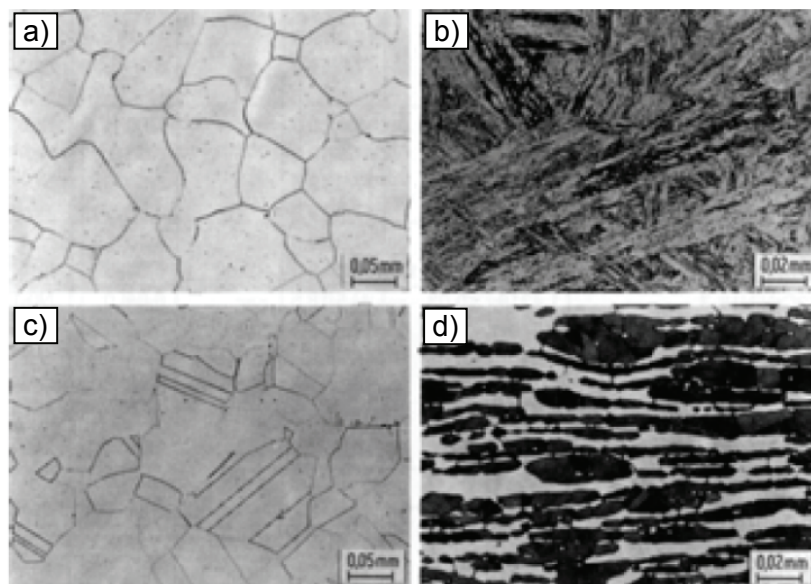
Ferritische korrosionsbeständige Stähle sind Eisen-Chrom-Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt kleiner 0,1 %. Mit einem Anteil von 27 % an der Gesamtproduktion stellen korrosionsbeständige Ferrite die mengenmäßig zweitgrößte Gruppe der korrosionsbeständigen Stähle dar. Ferritische Stähle sind magnetisch. Die korrosionsbeständigen Ferrite lassen sich in zwei Untergruppen unterteilen: Stähle mit 11 – 13 % Chrom und Stähle mit ca. 17 % Chrom, wobei letztere eine deutlich höhere Korrosionsbeständigkeit besitzen.

- Martensitische Stähle:

Martensitische Stähle sind Eisen-Chrom-Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt größer 0,1 %. 2 % der korrosionsbeständigen Stähle sind martensitisch. Martensitische Stähle sind magnetisch und im Gegensatz zu den anderen korrosionsbeständigen Stählen härtbar.

- Duplex-Stähle:

Duplex-Stähle sind Eisen-Chrom-Nickel-Legierungen mit gemischt austenitisch-ferritischem Gefüge. 1 % der korrosionsbeständigen Stähle weisen ein Duplex-Gefüge auf. Duplex-Stähle sind magnetisch.



- a) Ferritisches Gefüge (1.4511)
- b) Martensitisches Gefüge (1.4313)
- c) Austenitisches Gefüge (1.4301)
- d) Austenitisch-ferritisches Gefüge (1.4462)

Abbildung 2-3: Die vier Gruppen von korrosionsbeständigen Stählen hinsichtlich kristallinem Gefüge, nach [10].

Die Gefügestruktur lässt sich über die Legierungselemente einstellen. Der Einfluss der wichtigsten Legierungselemente von korrosionsbeständigen Stählen ist im so genannten Schöffler Diagramm (siehe **Abbildung 2-4**) dargestellt. Das auf der y-Achse aufgetragene Ni-Äquivalent berücksichtigt die Austenit-stabilisierenden Elemente, das auf der x-Achse aufgetragene Cr-Äquivalent die Ferrit-stabilisierenden Elemente. Die genaue Berechnung der Äquivalente erfolgt nach Gleichung (2-1) bzw. (2-2). [12], [13]

$$Ni - \text{Äquivalent} = \%Ni + 30 \cdot (\%C + \%N) + 0,5 \cdot \%Mn \quad (2-1)$$

$$Cr - \text{Äquivalent} = \%Cr + 1,4 \cdot \%Mo + 1,5 \cdot \%Si + 0,5 \cdot \%Nb + 2 \cdot \%Ti \quad (2-2)$$

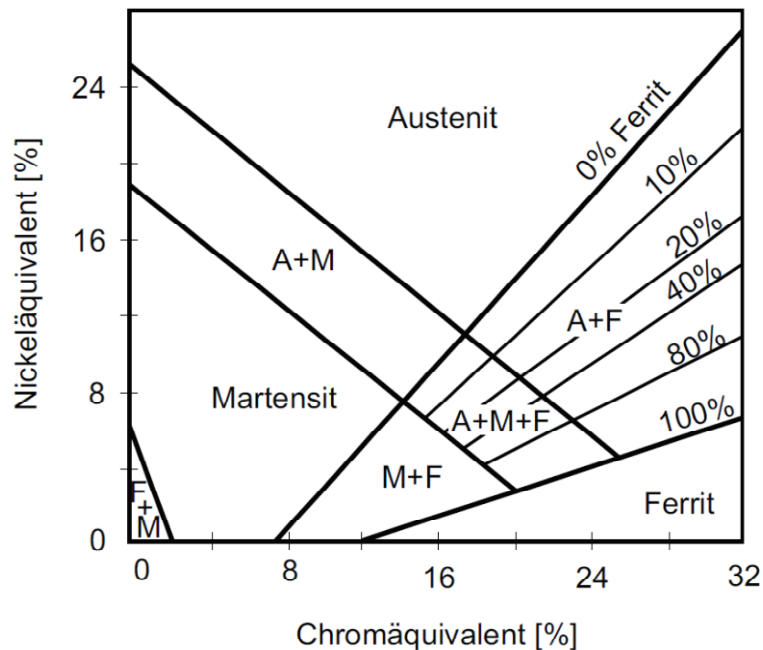


Abbildung 2-4: Schäffler Diagramm [12].

2.2 Die Gruppe der Titan legierten ferritischen Chromstähle

Im Folgenden wird die Gruppe der Ti-stabilisierten Stähle innerhalb der korrosionsbeständigen Ferrite abgegrenzt und die Eigenschaften dieser Stahlgruppe beschrieben. Dabei sollen vor allem die unterschiedlichen Eigenschaften von korrosionsbeständigen Ferriten und korrosionsbeständigen Austeniten diskutiert werden. Weiters erfolgt eine Analyse der Marktsituation der korrosionsbeständigen Stähle. Abschließend werden Anwendungsbeispiele für Stähle aus der Gruppe der Titan legierten ferritischen Chromstählen angeführt.

2.2.1 Einteilung und Anwendungsgebiete der ferritischen korrosionsbeständigen Edelstähle

In **Abbildung 2-5** ist der Stammbaum der ferritischen korrosionsbeständigen Stähle gezeigt. Die Grundgüte der ferritischen korrosionsbeständigen Stähle ist die Güte 1.4016. Durch die Zugabe von Chrom und Molybdän kann die Korrosionsbeständigkeit erhöht werden. Durch Zulegieren von Titan, Niob und/oder Zirkon kann die Schweißseignung verbessert werden. Ti, Nb und Zr sind karbidbildende Elemente, welche den Kohlenstoff im Stahl abbinden und so die Bildung von Chromkarbiden beim Schweißen verhindern. Solche Stähle werden als stabilisierte korrosionsbeständige Stähle bezeichnet. Mit Titan, Niob oder Zirkon stabilisierte Stähle sind daher stabiler gegen interkristalline Korrosion und sind auch bei dickeren Abmessungen ohne nachfolgende Wärmebehandlung schweißbar. [8], [9], [10]

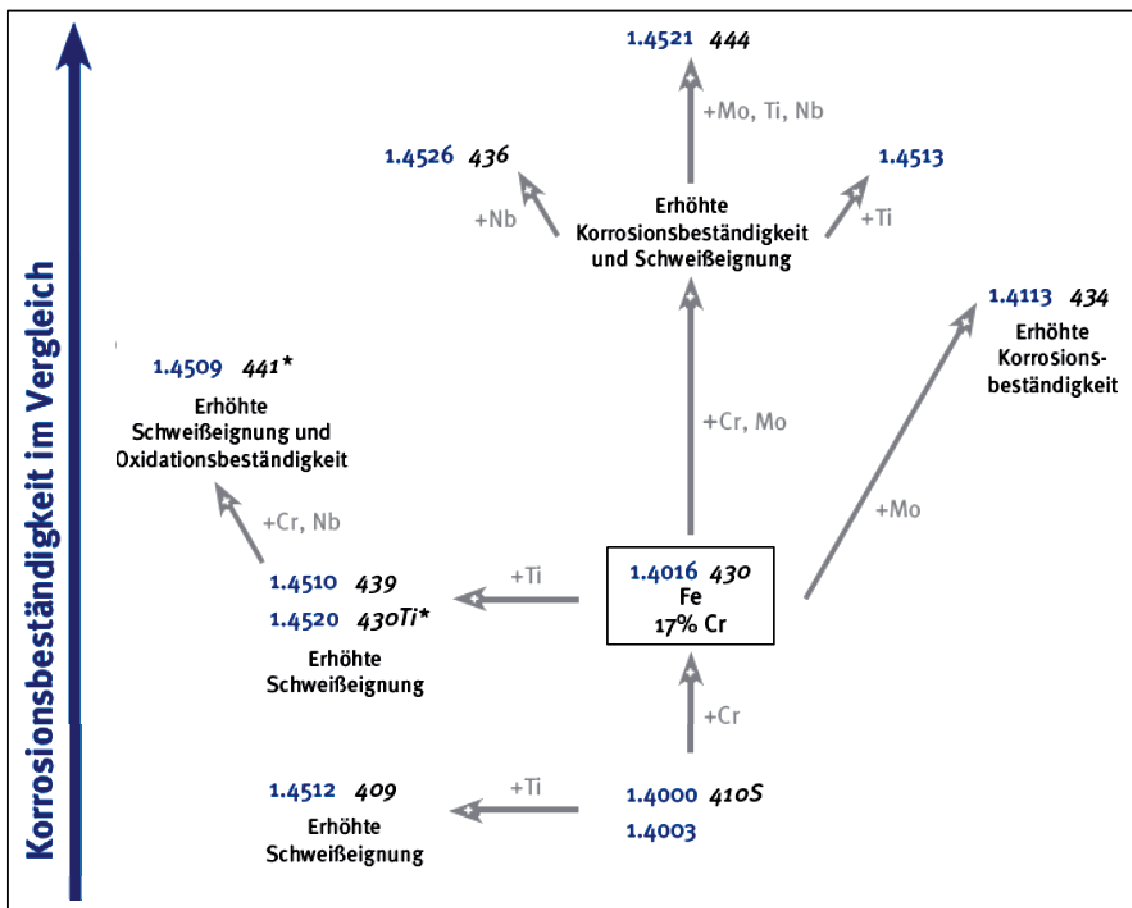


Abbildung 2-5: Stammbaum der ferritischen korrosionsbeständigen Stähle, nach [8].

Die ferritischen korrosionsbeständigen Stähle lassen sich, wie in **Tabelle 2-II** gezeigt, nach ihrer chemischen Zusammensetzung in fünf Untergruppen teilen. [1]

Tabelle 2-II: Die fünf ferritischen korrosionsbeständigen Stahlgruppen [1], [7], [14].

Standardstähle			Spezialstähle	
Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	Gruppe 4	Gruppe 5
10 – 14 % Cr	14 – 18 % Cr	14 – 18 % Cr, stabilisiert mit Nb und/oder Ti	Mo > 0,5 %	Weitere Güten
1.4512, 1.4003	1.4016	1.4509, 1.4510, 1.4520	1.4113, 1.4526, 1.4521	
leicht korrosive Umgebung: Container, Auto- busse, Bahn- waggons, Rahmen für LCD-Monitore	Waschmaschinen- trommeln, Innen- raumverkleidungen, Haushaltsgegen- ständen, Spül- maschinen, Töpfe und Pfannen	Auspuffanlagen, Waschmaschinen, Wärmetauscher, Schalldämpfer, Bahnsteigtüren, Aufzugskabinen, Leuchtenmasten, Dächer Dach- rinnen, Kofferraum- schweller,	Warmwassertanks, Auspuffanlagen, elektrische Wasserkocher, Mikrowellenöfen, Verkleidungen und Zierteile von PKWs	Einsatz in Seeklima oder anderen stark korrosiven Umgebungen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Titan legierten ferritischen Chromstählen, insbesondere mit den beiden Güten 1.4510 und 1.4520, da diese neben 1.4509 die wichtigsten Ti-stabilisierten Stahlgüten darstellen und in der Literatur auch am häufigsten behandelt werden. [1], [8]

2.2.2 Eigenschaften von Titan legierten ferritischen Chromstählen

Die Haupteigenschaften von ferritischen korrosionsbeständigen Stählen sind hohe Korrosionsbeständigkeit, niedrigere Herstellkosten, stabilere Preise aufgrund des Verzichts auf Nickel als Legierungselement, niedrige Lebensdauer Gesamtkosten, attraktives Aussehen, gute Festigkeit, Hitzebeständigkeit, vollständige Recyclingfähigkeit, Lebensmitteltauglichkeit, gute Verarbeitbarkeit und leichte Reinigung. Ti legierte ferritische Chromstähle weisen dazu noch eine gute Schweißbarkeit auf. [1], [8]

Die Eigenschaften von korrosionsbeständigen Stählen können durch Zulegieren verschiedener Elemente verbessert werden: [10]

- Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit durch höhere Cr-Gehalte oder durch Zulegieren von Nickel und/oder Molybdän.
- Steigerung der Festigkeit und der Korrosionsbeständigkeit durch das Zulegieren von Stickstoff.
- Verbesserung der Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion durch Zulegieren von Niob und/oder Titan.
- Bessere Spanbarkeit durch höhere Schwefelgehalte.

In der Vergangenheit galten die korrosionsbeständigen Ferrite gegenüber den Austeniten in ihren Eigenschaften, vor allem hinsichtlich Umform- und Schweißbarkeit, als deutlich unterlegen. Jedoch genügen die neu entwickelten ferritischen korrosionsbeständigen Stahlgüten einer immer größer werdenden Anforderungspalette. [1]

2.2.2.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Die chemische Zusammensetzung der Stahlgüten 1.4510 (X3CrTi17) und 1.4520 (X2CrTi17) sind **Tabelle 2-III** zu entnehmen.

Tabelle 2-III: Chemische Zusammensetzung der Stahlgüten 1.4510 und 1.4520 [14].

<i>alle Werte in Gew.-%</i>		C	Cr	Ti	N
1.4510	mind.	-	16,0	4 x (C+N) + 0,15	-
	max.	0,05	18,0	0,80	-
1.4520	mind.	-	16,0	0,30	-
	max.	0,025	18,0	0,60	0,015

Die physikalischen Eigenschaften von Ti-stabilisierten ferritischen Stahlgüten sind in **Tabelle 2-IV** zusammengefasst.

Tabelle 2-IV: Physikalische Eigenschaften der Stahlgüten 1.4510 und 1.4520 [1], [14].

	1.4510	1.4520
Dichte [g/cm ³]	7,7	7,7
Elektrischer Widerstand bei 20 °C [$\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$]	0,6	0,7
Spezifische Wärmekapazität bei 20 °C [J/kg \cdot °C]	460	430
Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C [W/m \cdot °C]	25	20
Wärmeausdehnungskoeffizient bei 100 °C [$10^{-6}/\text{°C}$]	10,0	10,4
Wärmeausdehnungskoeffizient bei 500 °C [$10^{-6}/\text{°C}$]	11,0	11,9
E-Modul bei 20 °C [kN/mm ²]	220	223

Magnetismus

Ein großer Vorteil der korrosionsbeständigen Ferrite gegenüber anderen korrosionsbeständigen Stählen ist ihr Magnetismus. Oft liegt das Missverständnis vor, dass Stähle, die magnetisierbar sind, nicht korrosionsbeständig sind. Aber Magnetismus und Korrosionsbeständigkeit beeinflussen einander nicht, Magnetismus hängt nur vom Atomgitter ab, Korrosionsbeständigkeit nur von der chemischen Zusammensetzung, insbesondere vom Cr-Gehalt. [1]

Thermisches Verhalten

Hinsichtlich thermischen Verhalten weisen korrosionsbeständige Ferrite gegenüber austenitischen korrosionsbeständigen Stählen zwei große Vorteile auf: Ferritische Stähle besitzen eine geringere Wärmeausdehnung und eine höhere Wärmeleitfähigkeit als Austenite. [1]

Fertigungseigenschaften

Ferritische korrosionsbeständige Stähle sind leichter bearbeitbar und zerspanbar als korrosionsbeständige Austenite. [1]

2.2.2.2 Mechanische Eigenschaften

Abbildung 2-6 zeigt die Spannungsdehnungskurven für korrosionsbeständige Stähle mit martensitischem, ferritischem, austenitischem und ferritisch-austenitischem Gefüge. Die Kurven gelten mit Ausnahme des Martensits für geglähte Stähle, da dies der übliche Lieferzustand dieser Stahlgüten ist. Es ist zu sehen, dass martensitische Stähle eine hohe Festigkeit, aber eine geringe Duktilität aufweisen. Austenitische Stähle zeigen eine deutlich höhere Duktilität, aber eine geringere Festigkeit. Ferritische und ferritisch-austenitische (Duplex) Stähle liegen dazwischen. Üblicherweise besitzen ferritische Stähle eine höhere Streckgrenze als Austenite. [1], [15]

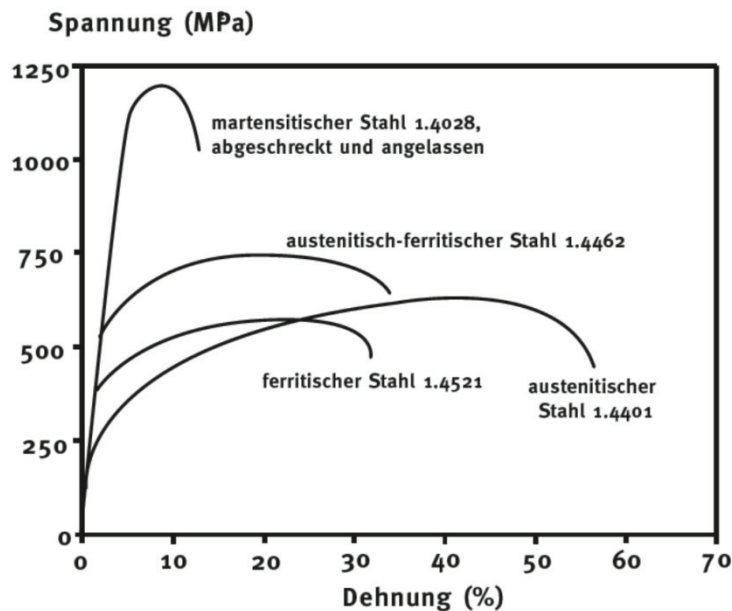


Abbildung 2-6: Spannungs-Dehnungs-Kurven für verschiedene korrosionsbeständige Stähle [15].

Die mechanischen Eigenschaften für die ferritischen Stahlgüten 1.4510 und 1.4520 sind **Tabelle 2-V** zu entnehmen.

Tabelle 2-V: Mechanische Eigenschaften für die Stahlgüten 1.4510 und 1.4520 im kaltgewalzten Zustand [1], [10], [14].

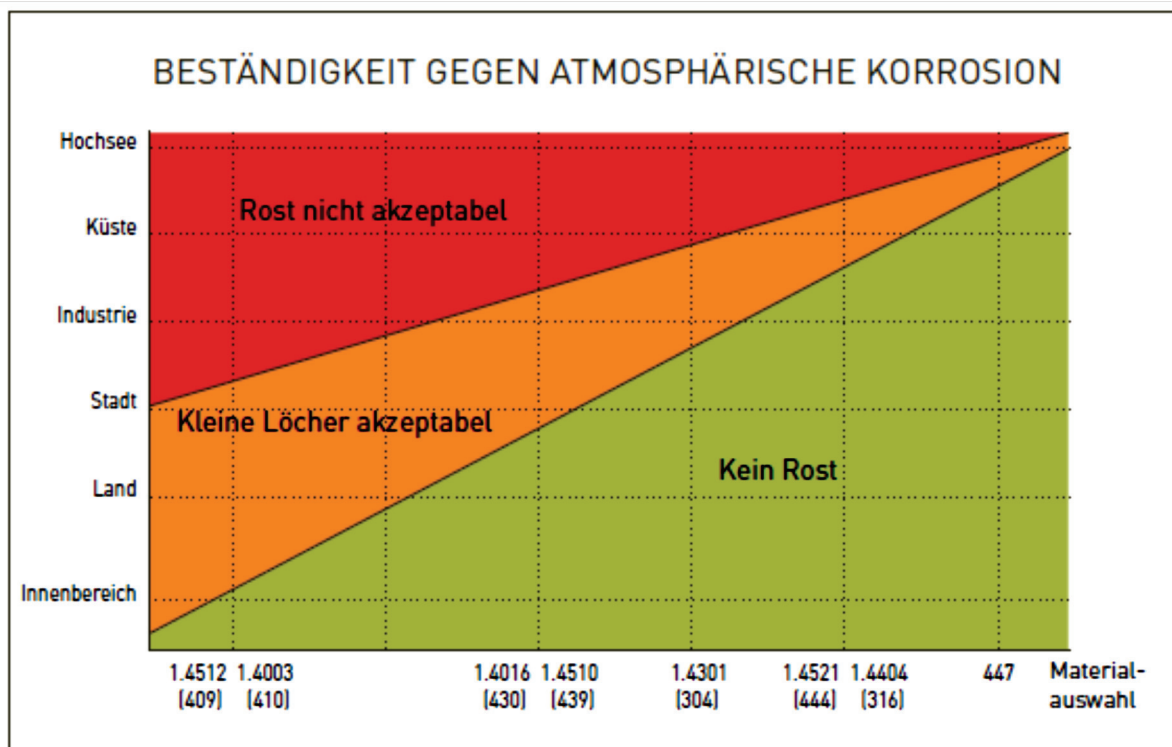
	$R_{p0,2}$ min [MPa]	R_m [MPa]	A_{80} min [%]
1.4510	≥ 240	420 - 600	≥ 23
1.4520	200	380 - 530	24

2.2.2.3 Korrosionsbeständigkeit

Beim Vergleich der Korrosionsbeständigkeit von Ferriten und Austeniten lässt sich keine generelle Aussage treffen, da abhängig von der Korrosionsart sowohl Ferrite als auch Austenite eine bessere Beständigkeit aufweisen können.

- Atmosphärische Korrosion:

Atmosphärische Korrosion entsteht durch einen nassen Film auf der Stahloberfläche, der sich durch die Kombination von Luftfeuchtigkeit und Fremdstoffen bildet. Ferritische korrosionsbeständige Stähle weisen hinsichtlich atmosphärischer Korrosion ein stark unterschiedliches Verhalten auf (siehe **Abbildung 2-7**), weshalb es wichtig ist, die für eine Anwendung passende Stahlgüte auszuwählen. Die Stahlgüte 1.4510 liegt im guten Mittelbereich hinsichtlich atmosphärischer Korrosion was bedeutet, dass der Stahl 1.4510 nicht die höchste Beständigkeit gegen Korrosion aufweist, er jedoch durchaus für viele Anwendungen in leicht bis mittlerer korrosiver Umgebung ausreichend und in diesen Anwendungsfällen problemlos der teureren Varianten vorziehbar ist. [1]



Ferrite: ASTM 400er Serie

Austenite: ASTM 300er Serie

Abbildung 2-7: Beständigkeit gegen atmosphärische Korrosion unterschiedlicher Stahlgüten [1].

- Interkristalline Korrosion:

Bei interkristalliner Korrosion erfolgt ein Abtrag der Korngrenzen während die Körner selbst nicht oder nur kaum angegriffen werden, so dass die Körner ihren Zusammenhalt verlieren. Dieser Effekt ist in **Abbildung 2-8** schematisch dargestellt. Die Ursache der interkristallinen Korrosion bei korrosionsbeständigen Stählen sind Chromkarbidausscheidungen an den Korngrenzen, die zu einer Chromverarmung in den korngrenznahen Bereichen führen. [12], [15], [16]

Korrosionsbeständige Ferrite sind im Schnitt weniger anfällig für durch Schweißen verursachte interkristalline Korrosion als korrosionsbeständige Austenite. Für eine vollständige Stabilisierung sollte der Ti-Gehalt ca. fünfmal höher als der C-Gehalt sein. Korrosionsbeständige ferritische Stähle lassen sich prinzipiell nach den gleichen Verfahrensweisen wie korrosionsbeständige Austenite schweißen. Es sollte beim Schweißen von korrosionsbeständigen Ferriten nur darauf geachtet werden, die Wärmeeinbringung und die Größe des Schmelzbads möglichst klein zu halten um die Bildung von Chromkarbiden und Grobkorn zu vermeiden. [1], [9], [17]

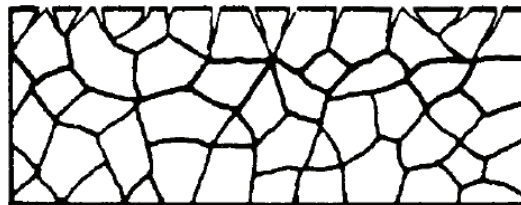


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der interkristallinen Korrosion [14].

Zur Vermeidung der Bildung von Chromkarbiden gibt es drei wesentliche Punkte: [12], [15], [16]

- Kohlenstoffgehalt auf unter 0,02 % absenken
- Vorhandenen Kohlenstoff durch Stabilisierungselement wie Nb oder Ti, die eine größere Kohlenstoffaffinität als Cr aufweisen, abbinden
- Chromkarbidausscheidungen entstehen im Temperaturbereich von 400 – 800 °C. Bei Wärmebehandlungen oder beim Schweißen ist daher besondere Vorsicht geboten.

- Lochkorrosion:

Als Kenngröße für die Lochfraßbeständigkeit eines Werkstoffs dient der PRE(N)-Wert (pitting resistance equivalent). Der PRE(N)-Wert berücksichtigt den positiven Einfluss von Chrom, Molybdän und Stickstoff auf die Beständigkeit gegen Lochkorrosion. In der Literatur sind verschiedenste Formeln zur Berechnungen des PRE(N)-Werts zu finden (vergleiche Literaturstudie von Cleland [18]). Die häufigste zu findende Form ist Gleichung (2-3). [18], [19]

$$PRE(N) = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + (16 - 30) \cdot \%N \quad (2-3)$$

Jedoch sollte der PRE(N)-Wert nicht als alleiniges Maß für die Lochfraßbeständigkeit verwendet werden, da der Wert nur die Legierungslage und nicht das Herstellverfahren und den Reinheitsgrad des Werkstoffs berücksichtigt. Der Reinheitsgrad hat jedoch einen maßgeblichen Einfluss auf die Lochfraßbeständigkeit. So stellten zum Beispiel Ryan et al. [20] in ihren Untersuchungen hinsichtlich Lochkorrosion fest, dass der Großteil der Pitting-Erscheinungen an NME erfolgt. Stewart und Williams [21] stellten beim Vergleich von hochreinen Stählen und industriellen Konstruktionsstählen fest, dass das für den Beginn von Lochfraß nötige Potential umso höher ist, je reiner der Stahl ist. Stewart und Williams untersuchten auch detailliert das Auslösen von Pitting und stellten fest, dass vor allem S-reiche Einschlüsse als Keimbildungsort dienen und dass die Lebensdauer von metastabilen Pits abhängig von der Größe des Einschlusses ist. [18], [20], [21], [22], [23], [24]

In der Literatur sind diverse Erklärungen wie NME die Lochkorrosion beeinflussen zu finden. Obwohl sich diese teilweise widersprechen, sind sich doch alle Autoren einig, dass sulfidische Einschlüsse, insbesondere Mangansulfide, den schädlichsten Einfluss auf die Lochfraßbeständigkeit haben. Wijesinghe und Blackwood [23] untersuchten mittels Rasterkraftmikroskop in situ die Vorgänge bei Lochkorrosion. Es zeigte sich, dass Lochkorrosion fast ausschließlich an MnS beginnt. Pardo et al. [25] untersuchten mittels REM Stähle vor und nach Lochkorrosionstests. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in **Abbildung 2-9** gezeigt. Wie aus der Abbildung zu entnehmen, nimmt mit steigendem Mn-Gehalt der Anteil an NME (primär MnS) und damit die Anzahl an Pitting-Löchern zu. [23], [24], [25]

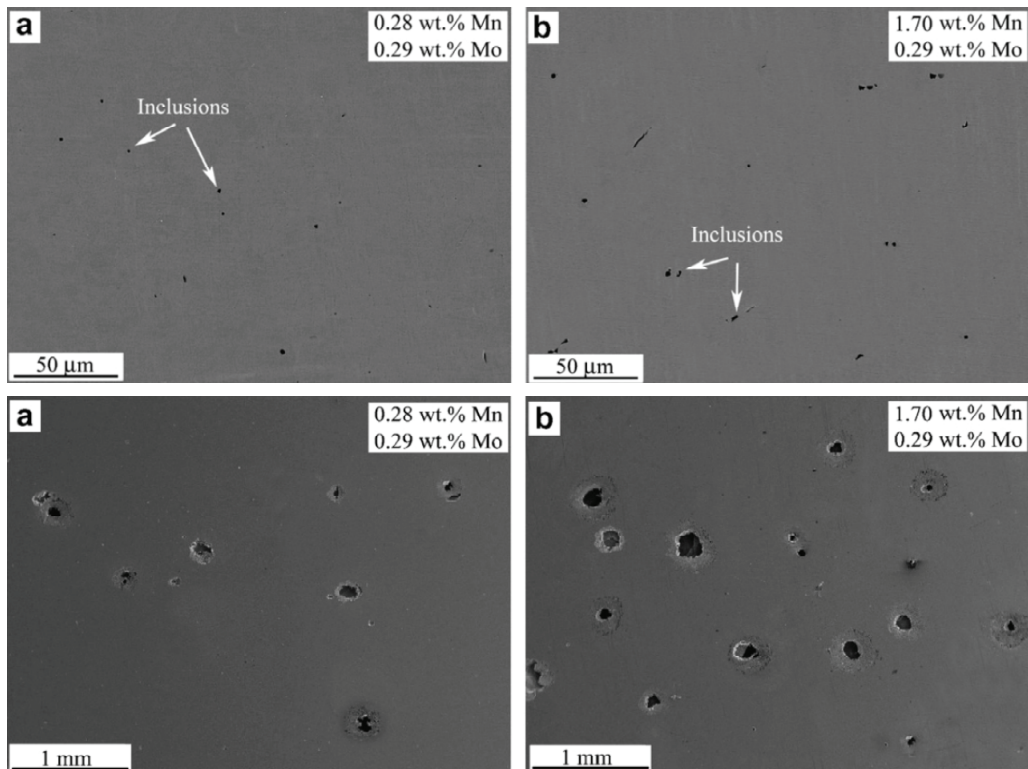


Abbildung 2-9: REM-Aufnahmen eines Stahls mit unterschiedlichem Mn-Gehalt vor (oben) und nach (unten) einem Lochkorrosionstest, nach [25].

Basierend auf diesen Beobachtungen sind für Wijesinghe und Blackwood [23] drei Hauptursachen für Lochkorrosion zu definieren, welche sich auch mit Veröffentlichungen anderer Autoren decken: [20], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33]

- Auflösung von NME:

MnS besitzen eine geringere elektrochemische Stabilität als korrosionsbeständiger Stahl, weshalb sich MnS in korrosiver Umgebung leicht auflösen und die nicht passivierte Grenzfläche Einschluss-Matrix freilegen, welche als Auslöser für Lochkorrosion dienen kann. Pardo et al. [25] stellten diesen Zusammenhang in zwei Schritten graphisch dar (siehe **Abbildung 2-10**). Williams et al. [26] berichteten von einer Schwefelkruste, die sich beim Auflösen des MnS über dem Einschluss und auf dem umgebenden Stahl entsteht. Unter der Kruste entsteht ein sulfid- und chloridreiches Milieu, welches die Lochkorrosion verstärkt.

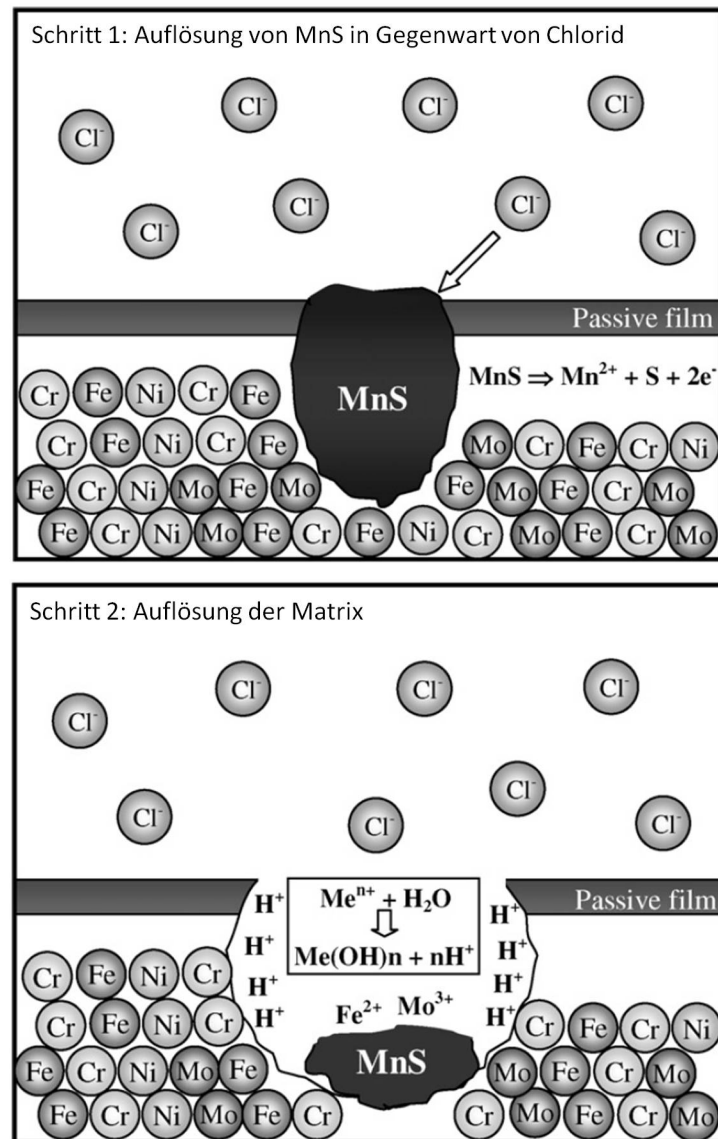


Abbildung 2-10: Mechanismus der Lochkorrosion durch Auflösen von MnS, nach [25].

- Chromverarmung in der Umgebung von NME:

Chrom kann Mangan in sulfidischen Einschlüssen substituieren, so dass es zu (Cr,Mn)S-Einschlüssen und einer Chromverarmung rund um den Einschluss kommt. Diese Cr-verarmte Zone weist eine erhöhte Anfälligkeit für Lochkorrosion auf.

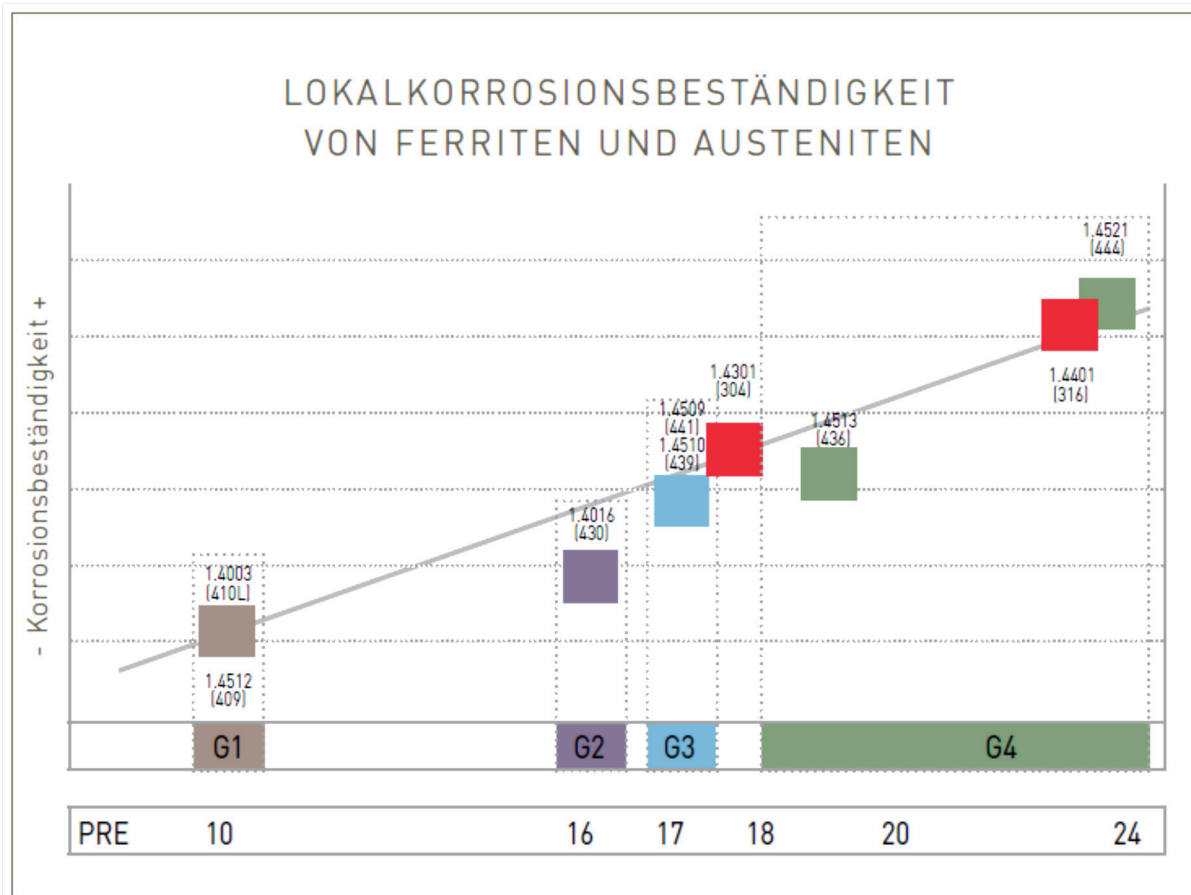
- Risse und Hohlräume rund um NME:

Aufgrund von mechanischen Beanspruchungen und unterschiedlichem thermischen Verhalten kann es zu Mikrorissen und Hohlräumen an der Grenze zwischen Einschluss und Metall kommen, welche als Startpunkt für Lochkorrosion fungieren können.

Neben der chemischen Zusammensetzung des Einschlusses sind auch die Form, die Größe und die Verteilung der NME hinsichtlich Lochkorrosion von Bedeutung. Die Form wiederum hängt vom Herstellungsweg, insbesondere der Warmformgebung, dem Sauerstoffgehalt des Stahls und den Abkühlbedingungen ab. Die Größe beeinflusst einerseits die Lebensdauer von metastabilen Pits und andererseits beobachteten Ke und Alkire [34], [35], dass nur Einschlüsse größer $0,7\ \mu\text{m}$ als Keimstellen für stabile Lochkorrosion dienen. Weiters ist auch die Lage der NME ausschlaggebend, da nur oberflächennahe Einschlüsse als Keimstellen für Pitting dienen können. [21], [22], [23], [25], [30], [34], [35], [36], [37], [38], [39]

Ha et al. [28] untersuchten den Einfluss von Einschlüssen auf die Lochkorrosion in Ti-legierten ferritischen Chromstählen. Es zeigte sich, dass TiN praktisch immun gegen Lochkorrosion sind. Ti-haltige oxidische Einschlüsse, wie (Ti,Ca)-Oxide, dienen aber als Keimstellen für Lochkorrosion. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Lochfraßbeständigkeit mit zunehmendem Ti-Gehalt und abnehmendem Ca-Gehalt in den Oxiden zunimmt. [28]

Wie in **Abbildung 2-11** zu sehen, weisen nur Stähle der Untergruppe 4 (Mo-legierte Ferrite) eine bessere Beständigkeit gegen Lokalkorrosion (Lochfraß) auf als korrosionsbeständige Austenite. Die Lochfraßbeständigkeit der Stähle aus Untergruppe 3 (z. B. 1.4510) liegt unter jener des klassischen korrosionsbeständigen Austenits (1.4301). Der Unterschied ist aber nur sehr gering, weshalb Ti legierte ferritische Chromstähle hinsichtlich Beständigkeit gegen Lochfraß mit korrosionsbeständigen Austeniten vergleichbar sind und diese auch in vielen Anwendungen ersetzen können. [1]



Ferrite (ASTM 400er Serie): G1 = Untergruppe 1, G2 = Untergruppe 2,

G3 = Untergruppe 3, G4 = Untergruppe 4

Austenite (ASTM 300er Serie)

Abbildung 2-11: Lochfraßbeständigkeit von korrosionsbeständigen Ferriten und Austeniten [1].

Dass Ti-legierte ferritische Chromstähle hinsichtlich Lochfraßbeständigkeit durchaus mit korrosionsbeständigen Austeniten gleichzusetzen sind, verdeutlicht auch **Abbildung 2-12**, in der die PRE(N)-Zahl verschiedener austenitischer und ferritischer korrosionsbeständiger Stähle aufgetragen ist. Die Abbildung zeigt, dass die Stahlgüte 1.4510 hinsichtlich PRE(N)-Wert zwar nicht die höchste Lochfraßbeständigkeit aufweist, aber für viele Anwendungen in leicht bis mittlerer korrosiver Umgebung ausreichend ist und in diesen Anwendungsfällen problemlos der teureren Ni-haltigen austenitischen Variante vorgezogen werden kann. [1]

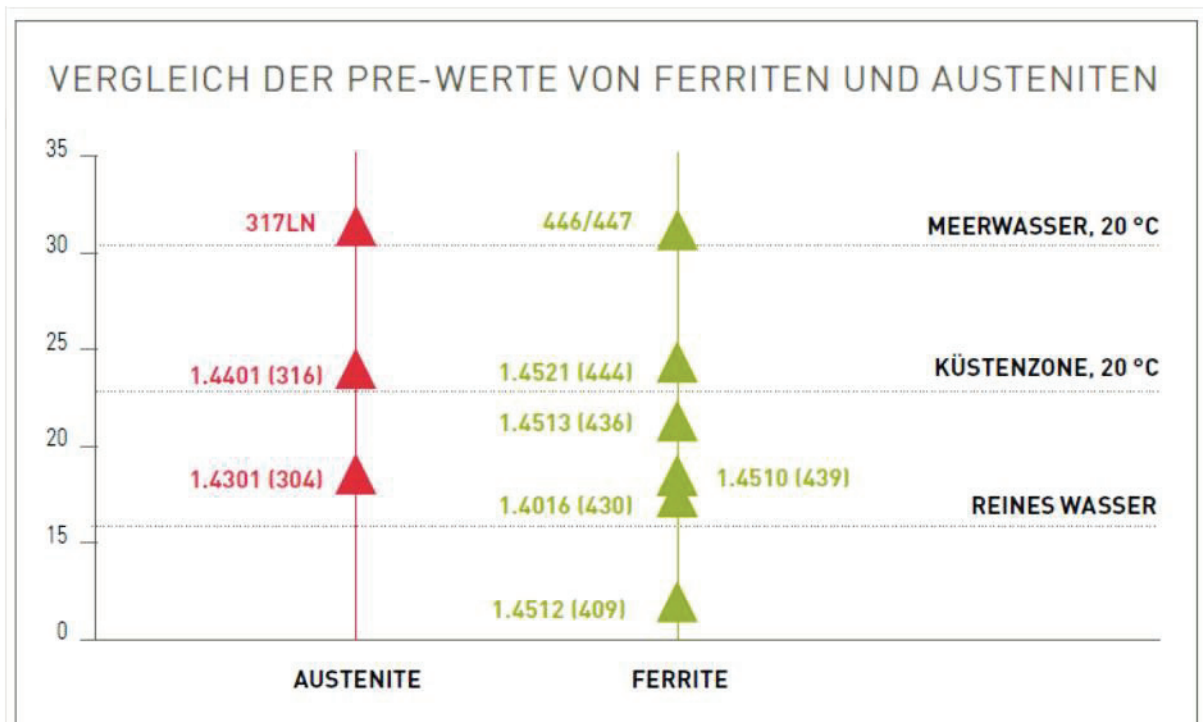


Abbildung 2-12: Vergleich der PRE-Werte von korrosionsbeständigen Austeniten und Ferriten [1].

Die Neigung zu Lochkorrosion lässt sich durch mehrere Faktoren verringern: [14]

- metallisch blanke Oberfläche, welche das Anhaften von Ablagerungen erschwert (daher ist es wichtig Anlauffarben und Zunderreste nach dem Schweißen, Fremdeisenabrieb, Fremdrost, Schleifmittelrückstände, etc. gründlich zu entfernen)
- hoher sulfidischer Reinheitsgrad (sulfidische Ausscheidungen an der Oberfläche begünstigen Lochkorrosion)
- niedrige Temperaturen
- Spannungsrisskorrosion:

Korrosionsbeständige Ferrite weisen, im Gegensatz zu korrosionsbeständigen Austeniten, eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen chlorinduzierte Spannungsrisskorrosion auf. Die Ursache für den großen Unterschied in der Anfälligkeit für chlorinduzierte Spannungsrisskorrosion von Austeniten und Ferriten lässt sich auf den Nickelgehalt zurückführen. Copson [40] zeigte durch Untersuchung von Legierungen mit unterschiedlichem Nickelgehalt, dass bei einem Nickelgehalt von ca. 12 % ein Minimum der Korrosionsbeständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion existiert. Bei niedrigeren oder höheren

Ni-Gehalten steigt die Korrosionsbeständigkeit an. Da Ferrite kein Nickel enthalten, Austenite aber üblicherweise einen Ni-Gehalt in der Nähe des Korrosionsbeständigkeitsminimums aufweisen, besitzen korrosionsbeständige Ferrite eine deutlich höhere Beständigkeit gegen chlorinduzierte Spannungsrisskorrosion als Austenite. [1], [10], [12], [40], [41], [42]

- Hochtemperaturkorrosion:

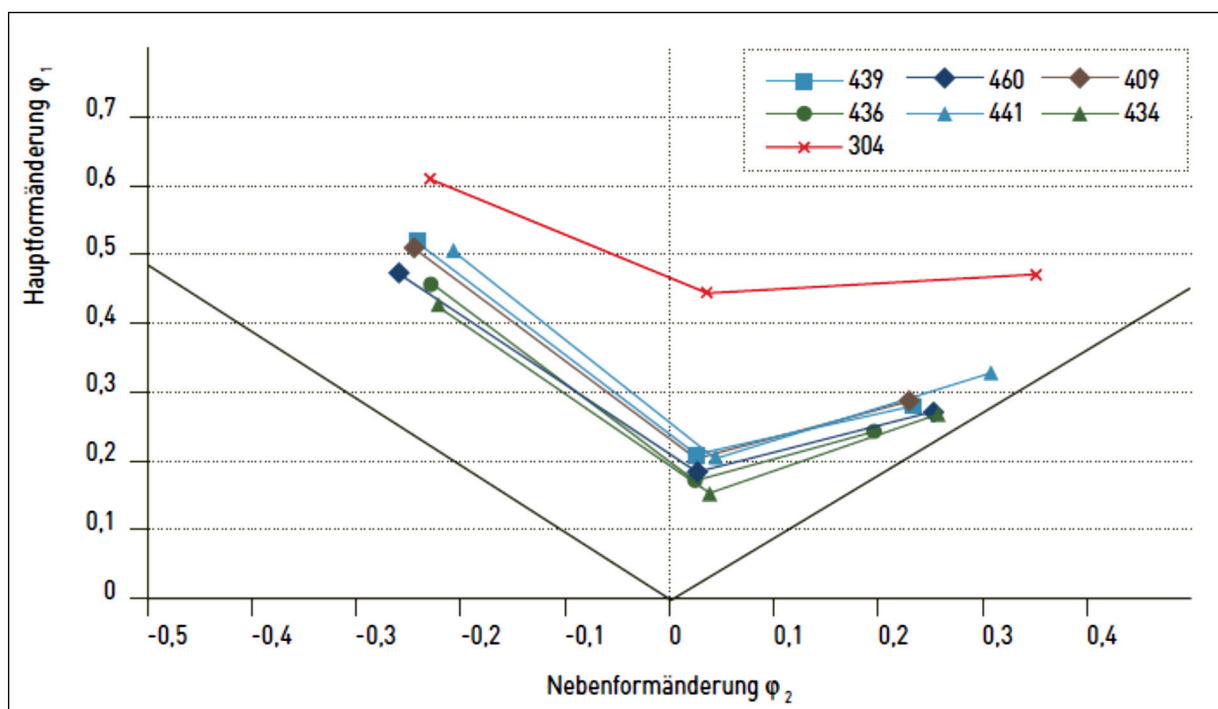
Ferritische Stähle zeigen eine ausgezeichnete Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit. Hochtemperaturkorrosion tritt bei Temperaturen über 500 °C und oxidierender Atmosphäre auf. Eigentlich bildet sich bei hohen Temperaturen an der Oberfläche des Stahls eine schützende Oxidschicht, der sogenannte Zunder, aus, welcher das weitere Oxidieren verlangsamt. Haben aber Zunder und Grundmetall ein unterschiedliches Wärmeausdehnungsverhalten kommt es zum Aufreißen oder Abplatzen der schützenden Zunderschicht und die weitere Oxidation des Grundmetalls erfolgt schneller. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Zunder ist sehr klein. Da der Wärmeausdehnungskoeffizient von Ferrit geringer ist als jener von Austenit, wird die Zunderschicht bei Ferriten weniger beschädigt, was eine geringere Verzunderung zur Folge hat. [1]

2.2.2.4 Umformeigenschaften

Ferritische korrosionsbeständige Stähle ähneln in ihrem Kaltumformverhalten dem von unlegierten Stahl. Das heißt korrosionsbeständige Ferrite sind zwar nicht so gut umformbar wie korrosionsbeständige Austenite, weisen aber trotzdem ein gutes Umformverhalten auf und lassen sich mit verschiedensten Umformverfahren in unterschiedlichste Formen bringen. [1]

Da korrosionsbeständige Stähle mit ferritischem Gefüge ähnliche Kaltumformeigenschaften (Kraftbedarf, Rückfederung) wie unlegierte Stähle mit ähnlichen Festigkeitswerten zeigen, weisen sie verglichen mit austenitischen Edelstählen einen geringeren Kraftbedarf, eine geringere Dehnung und eine geringere Rückfederung beim Umformen auf. [1], [9]

Mittels Grenzformänderungskurve lässt sich das Umformverhalten beim Tief- und Streckziehen beschreiben. In **Abbildung 2-13** sind Grenzformänderungskurven für verschiedene ferritische und eine austenitische korrosionsbeständige Stahlsorte gezeigt. Je höher eine Kurve liegt, desto besser ist das Umformverhalten der Stahlsorte. Es ist zu sehen, dass die Kurve von Ti-legierte ferritische Chromstählen (z. B. 1.4510) unter jener von Austeniten liegt. Die Differenz ist jedoch gering, das heißt, dass Ti-legierte ferritische Chromstähle nahe an das Umformverhalten von Austeniten heran kommen. Im Vergleich mit anderen korrosionsbeständigen ferritischen Stählen schneiden Ti-stabilisierte Güten sehr gut ab. [1]



Ferrite (ASTM 400er Serie): 439 = 1.4510, 460, 409 = 1.4512, 436 = 1.4513, 441 = 1.4509, 434 = 1.4113

Austenit (ASTM 300er Serie): 304 = 1.4301

Abbildung 2-13: Grenzformänderungskurven für verschiedene korrosionsbeständige Stahlsorten [1].

Beim Tiefziehen weisen bestimmte ferritische Stahlgüten ausgezeichnete Eigenschaften auf, da sie ein höheres Grenzziehverhältnis β_{\max} als Austenite besitzen. Insbesondere Ti-stabilisierte Güten mit 17 % Chrom (wie z. B. 1.4510 oder 1.4520) eignen sich besonders zum Tiefziehen. Ein Problem das beim Tiefziehen von Ferriten auftritt, ist die Streifenbildung oder auch Zugrilligkeit genannt. Dabei entstehen längs der Zugrichtung Linien oder Rillen. Durch Zulegieren von Stabilisierungselementen wie Nb oder Ti und spezielle Walz- und Glühbehandlungen kann die Zugrilligkeit verhindert werden. Zum Beispiel liefert die

Ti-stabilisierte Stahlgüte 1.4520 ausgezeichnete Tiefziehergebnisse, weshalb sie heute beim Tiefziehen schon oft als Ersatz für Austenite Verwendung findet. [1], [15]

Beim Streckziehen hingegen sind Ferrite deutlich schlechter als Austenite. [1]

2.2.3 Marktsituation der korrosionsbeständigen ferritischen Edelstähle

1912 wurde der Friedrich Krupp AG in Essen das Patent auf Stähle mit „hoher Widerstandskraft gegen Korrosion“ erteilt, womit der gewaltige Aufschwung der korrosionsbeständigen Stähle begann, der bis heute nicht geendet hat. Wie in **Abbildung 2-14** dargestellt ist im vergangenen Jahrzehnt die Produktionsmenge an korrosionsbeständigem Stahl fast kontinuierlich gestiegen. Im Jahr 2011 lag die Produktionsmenge bei 32 Mio. t. Die Wachstumsrate des Jahresverbrauchs an korrosionsbeständigem Stahl stieg in den letzten Jahren durchschnittlich mit einer Gesamtwachstumsrate von 5 %. [1], [7], [10], [43]

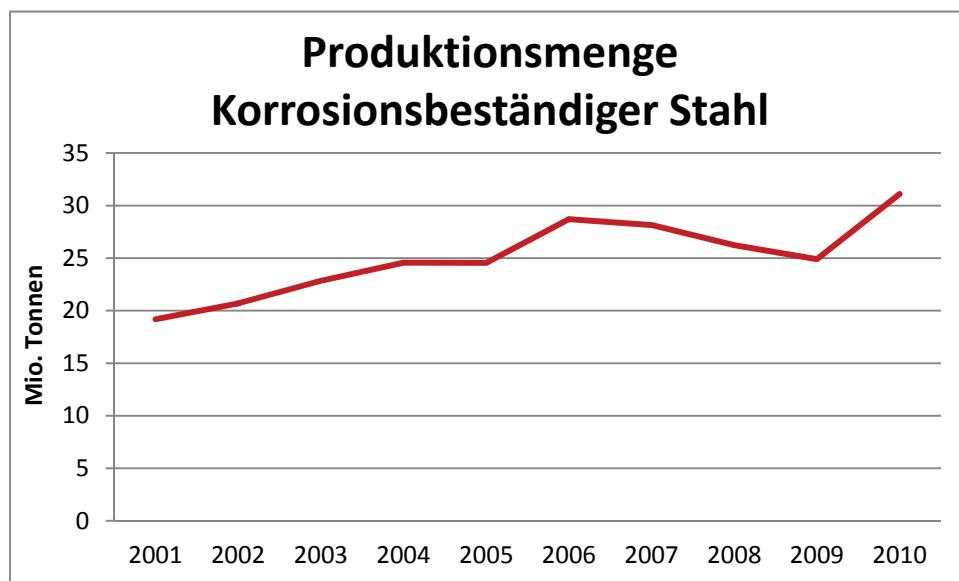


Abbildung 2-14: Produktionsmenge Korrosionsbeständiger Stahl (2001 – 2011), nach [43].

In den letzten Jahren war eine deutliche Veränderung der Marktsituation bei den korrosionsbeständigen Stählen erkennbar. Wie in **Abbildung 2-15** gezeigt, hat der Anteil an austenitischen Stählen zu Gunsten der Ferrite, insbesondere der stabilisierten Ferrite, abgenommen. [11]

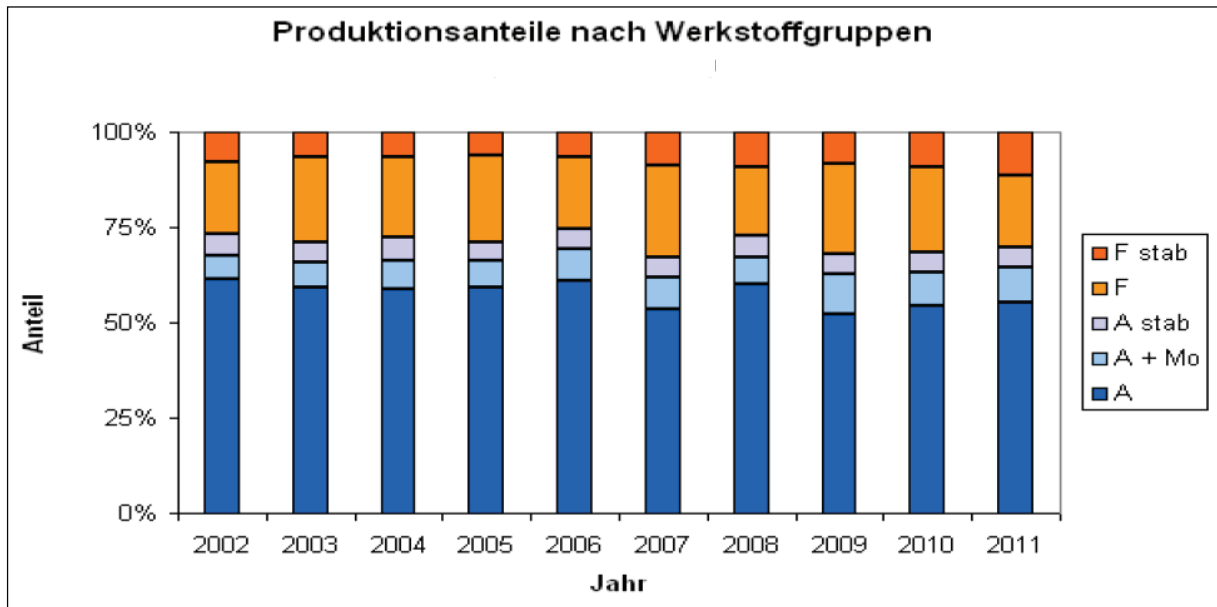


Abbildung 2-15: Produktionsanteile von korrosionsbeständigen Werkstoffgruppen an der Gesamtproduktion (2002 – 2011) [11].

3 Die Metallurgie der Titan legierten ferritischen Chromstähle

In diesem Kapitel sollen die Herstellung von Titan legierten ferritischen Chromstählen sowie die dabei vorliegenden Schwierigkeiten beschrieben werden. Die Herstellung von Ti-stabilisierten Stählen gestaltet sich schwieriger als bei anderen Stahlgütern, da das enthaltene Titan mit Sauerstoff oder Stickstoff Ti-Oxide/-Nitride bildet, welche zu Clogging, Einschlussclustern in der Kokille und Oberflächendefekten im gewalzten Produkt führen können. Es ist daher bei der Herstellung von Titan legierten ferritischen Chromstählen ein besonderes Augenmerk auf den Reinheitsgrad und somit die sekundärmetallurgische Behandlung und die Gießbedingungen zu legen. [5]

3.1 Die Herstellung von Ti-stabilisierten Stählen

Die Herstellung korrosionsbeständiger Stähle erfolgt in der Regel auf Schrottbasis. Die klassische Route zur Herstellung von korrosionsbeständigem Stählen ist in **Abbildung 3-1** gezeigt. Es erfolgt dabei zuerst das Aufschmelzen von Schrott in einem Elektrolichtbogenofen (EAF), gefolgt vom Frischen im AOD-Konverter und der sekundärmetallurgischen Pfannenbehandlung sowie abschließend das Vergießen im kontinuierlichen Strangguss. Eine gebräuchliche Alternative zum AOD-Konverter stellt die Pfannenbehandlung in einer VOD-Anlage dar. Nach der schmelzmetallurgischen Herstellung wird das Vormaterial umgeformt. Vor, während und nach der Umformung können die

Werkstoffeigenschaften durch Wärmebehandlungen gezielt beeinflusst werden. [1], [5], [9], [44], [45], [46]

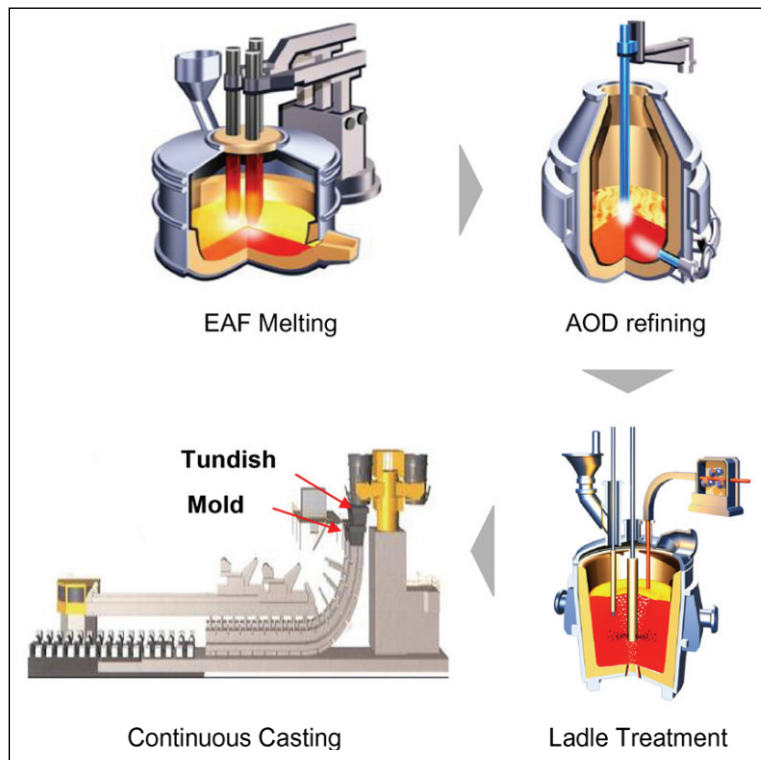


Abbildung 3-1: Klassische Route zur Herstellung von korrosionsbeständigem Stahl [44].

Im Folgenden werden auf Basis der Literatur die wesentlichen Aspekte in der Herstellung dieser Stähle beschrieben.

3.1.1 Schmelzmetallurgie

Im ersten Schritt der schmelzmetallurgischen Herstellung von Titan legierten ferritischen Chromstählen erfolgt das Aufschmelzen von Schrott im Elektrolichtbogenofen. Häufig findet dabei eine Schrottmischung aus korrosionsbeständigem Stahl (30 – 40 %), kohlenstoffreichem Ferro-Chrom und unlegiertem Stahl (um Kohlenstoff im Ferro-Chrom auszugleichen) Verwendung. Die Schlacke erfüllt im EAF drei Aufgaben: [5]

- Schutz der Ausmauerung
- Ermöglichung der Reduktion von Cr_2O_3 während des Abstichs
- Einstellung eines Schwefelgehalts $< 0,025$ Gew.-%

Nach dem Abstich erfolgt die Probennahme und das Abschlacken bevor der Stahl weiter zum Konverter transportiert wird. [5]

Der Konverter besitzt eine Blaslanze zum Einblasen von O₂ und Bodenspühdüsen, über welche H₂O, N₂, Ar und O₂ eingeblasen werden können. Häufig ist der Konverter mit Dolomit ausgemauert. Die Blasperiode der Lanze beträgt ca. 11 – 15 Minuten, abhängig von der Blasanfangstemperatur, dem gewünschten Temperaturanstieg und der geforderten chemischen Endanalyse. Zur Reduktion erfolgt die Zugabe von FeSi. Nach der Blasperiode werden Proben von Stahl und Schlacke genommen, sowie die Temperatur gemessen. [5]

Nach der Behandlung im Konverter erfolgt der Abstich des Stahls in eine Pfanne, welche ebenfalls häufig mit Dolomit ausgemauert ist. Die Pfanne wird zum Pfannenspülstand transportiert, wo dann abgeschlackt wird. In der Regel verbleiben ca. 500 – 800 kg Konverter-Schlacke in der Pfanne. Anschließend erfolgt die Zugabe von Schlackenbildnern (z. B. Kalziumaluminat, Kalk und Flussspat) um eine Entschwefelung und die Aufnahme von Einschlüssen in eine flüssige Schlacke zu ermöglichen. Danach werden die Legierungselemente zugegeben. Nachdem Temperatur und chemische Zusammensetzung des Stahls homogenisiert wurden, wird die Pfanne zur Gießanlage befördert. [5]

3.1.2 Umformen und Wärmebehandlung

Die vergossenen Brammen werden anschließend mit verschiedensten Umformverfahren (Walzen, Tiefziehen, Streckziehen, etc.) zum gewünschten Endprodukt umgeformt. Korrosionsbeständige Stähle sind als warm- und kaltgewalzte Bleche und Bänder, Rohre, Stabstahl, Draht, etc. lieferbar. [1], [9]

Beim Wärmehandeln von korrosionsbeständigen Ferriten gilt es neben den allgemeinen Anforderungen an Wärmebehandlungen noch zwei werkstoffspezifische Effekte zu berücksichtigen: [12], [14]

1. Beim Glühen von korrosionsbeständigen Stählen im Temperaturbereich von 400 – 800 °C scheiden sich abhängig von der Haltedauer feine Karbide aus, welche die Gefügehomoogenität und die Beständigkeit gegen gleichmäßige Korrosion bedeutend verschlechtern. Aufgrund der kleineren Oktaederlücken des

krz-Gitters sowie des höheren Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff und der Karbidbildnerenlemente im krz-Gitter (ca. 100 Mal größer) neigen Ferrite deutlich stärker zur Karbidausscheidung als Austenite (kfz-Gitter).

2. Beim Glühen zwischen 700 – ca. 950 °C scheiden sich entlang der Korngrenzen Cr_{23}C_6 -Karbide aus, welche zu einer Chromverarmung der korngrenzenahen Bereiche führen. Durch das Absenken des Chromgehalts nimmt die Korrosionsbeständigkeit gegen interkristalline Korrosion ab, was in korrosivem Medium interkristalline Korrosion zur Folge hat (siehe dazu auch Abschnitt 2.2.2.4).

3.1.3 Chemische Oberflächenbehandlung: Beizen und Passivieren

Bei korrosionsbeständigen Stählen ist es oft nötig am Ende des Verarbeitungsprozesses den Stahl zu Beizen, um die bei der Wärmebehandlung entstandene Zunderschicht bzw. die beim Schweißen entstandenen Anlauffarben zu entfernen und eine metallisch blanke Oberfläche herzustellen, so dass die schützende Passivschicht wieder ausgebildet werden kann. In **Tabelle 3-I** sind die für korrosionsbeständige Stähle üblichen Beizparameter aufgelistet. [9]

Im Unterschied zum Beizen wird beim Passivieren die Stahloberfläche nicht angegriffen. Das Passivieren dient lediglich der Beschleunigung der Passivschichtbildung sowie der Entfernung von Fremdeisen oder Schleifstäuben. Gängige Parameter der Passivierung von korrosionsbeständigen Stählen sind **Tabelle 3-I** zu entnehmen. [9]

Tabelle 3-I: Beizen und Passivieren von korrosionsbeständigen Stählen [9].

Beizen	Beizlösung	50%ige Salpetersäure (10 – 30 Vol.-%)
		Flusssäure (2,5 – 3 Vol.-%)
		Wasser (Rest)
	Badtemperatur	20 – 40 °C
	Beizdauer	mind. 20 Minuten
Passivieren	Beizlösung	Salpetersäure (10 – 25 Vol.-%)
		Wasser (Rest)
	Badtemperatur	20 – 60 °C
	Beizdauer	ca. 60 Minuten

3.2 Schwierigkeiten bei der schmelzmetallurgischen Herstellung und beim Vergießen von Titan legierten ferritischen Chromstählen

Die meisten Probleme, die bei der Herstellung von Titan legierten Edelstählen entstehen, basieren auf der Bildung von Einschlüssen wie Al_2O_3 , TiN oder Ti_xO_y . Diese Einschlüsse beginnen üblicherweise schon in der Pfanne nach dem Zulegieren von Al oder Ti zu entstehen und bilden sich beim Abkühlen immer weiter aus bzw. modifizieren sich. Sie können mit anderen endogenen oder exogenen (Schlackeneinziehungen, Feuerfestmaterial) Einschlüssen wechselwirken. Die entstehenden Einschlüsse bzw. Einschlussnester können zu Clogging, Einschlussclustern in der Kokille sowie zu Defekten in den Brammen und den gewalzten Bändern führen. Im Folgenden werden die Bildung und Modifikation von NME auf Basis der Beobachtungen von Nunnington und Sutcliffe [5] beschrieben. [5], [6], [47], [48]

3.2.1 Bildung und Modifikation von Einschlüssen

Nach dem Abstich aus dem Konverter in die Pfanne liegen laut Nunnington und Sutcliffe [5] zwei Haupteinschlusstypen vor: Konverterschlackeneinschlüsse (Silikate) und

Reaktionsprodukte reaktiver Elemente, die in Kontakt mit Sauerstoff oder Stickstoff (z. B. aus Atmosphäre) gekommen sind. Abhängig von den Eigenschaften der Schlacke und der Badbewegung können diese Einschlüsse agglomerieren, ihre Zusammensetzung durch Reaktionen mit anderen im Stahlbad gelösten Elementen, wie z. B. Desoxidationsmittel, (siehe **Abbildung 3-2**) verändern und sich in die Schlacke abscheiden. [5], [49]

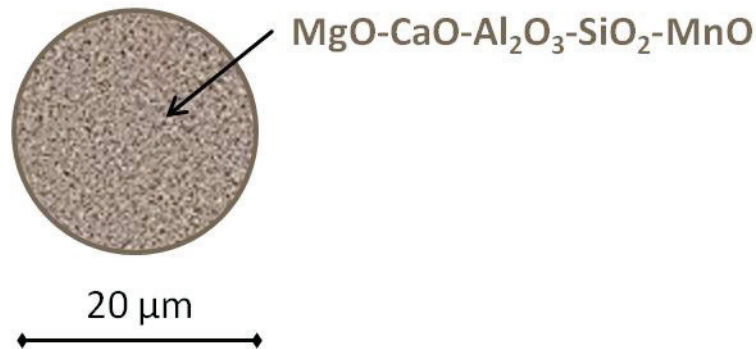


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung eines eingeschlossenen Konverterschlacketropfens, der mit den Desoxidationsmitteln Si und Mn reagiert hat, nach [5].

Nunnington und Sutcliffe [5] fanden bei ihren Untersuchungen hauptsächlich Al_2O_3 -, Ti_3O_5 -, TiN-, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ -Einschlüsse. Diese Einschlusstypen können entweder einzeln (einphasiger Einschluss) oder kombiniert (mehrphasiger Einschluss) vorkommen. Bei mehrphasigen Einschlüssen dient ein Einschluss (Reaktionsprodukt, Schlackeneinziehung, etc.) als Keimstelle für einen anderen Einschlusstyp, der dann den ursprünglichen Einschluss umwächst. **Abbildung 3-3**, **Abbildung 3-4**, **Abbildung 3-5** und **Abbildung 3-6** zeigen Beispiele von mehrphasigen Einschlüssen. [5]

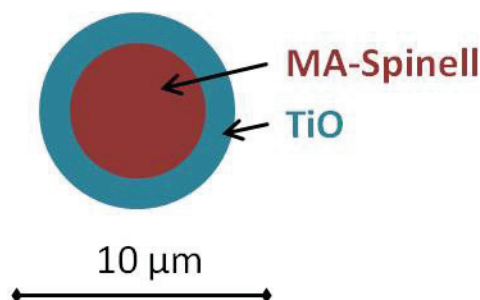


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung eines mehrphasigen Einschlusses aus einem $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinell-Kern, der von Ti-Oxid umwachsen ist, nach [5].

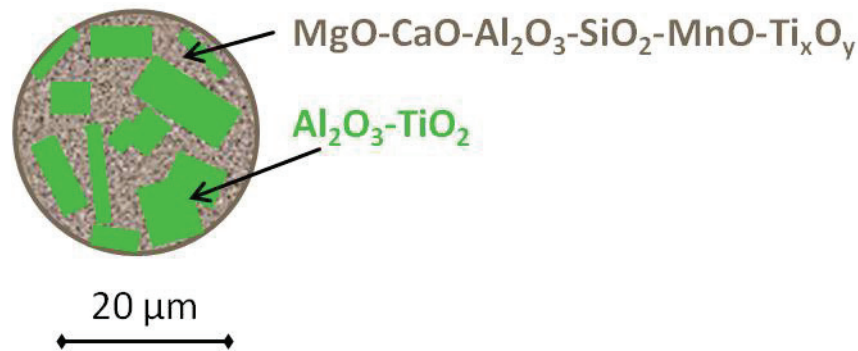


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung eines mehrphasigen Einschlusses, bei dem sich aus einem flüssigen Schlacketropfen Al₂TiO₅-Kristalle ausgeschieden haben, nach [5].

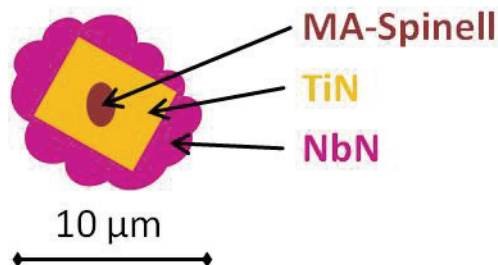


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung eines mehrphasigen Einschlusses aus TiN mit einem MgO·Al₂O₃-Spinell-Kern, auf den beim Abkühlen NbN aufgekeimt ist, nach [5].



Abbildung 3-6: Schematische Darstellung eines mehrphasigen Einschlusses bestehend aus einem eingeschlossenen Schlacketropfen, der von CaO·TiO₂ umwachsen ist, nach [5].

Als Quellen für das Magnesium in oxidischen Kernen können die Reduktion von MgO aus dem Feuerfestmaterial oder der Schlacke und/oder metallisches Mg aus Ferrolegierungen dienen. [5]

Ähnliche Beobachtungen hinsichtlich Bildung und Modifikation von oxidischen NME wurden auch von Park [44], [50] gemacht. Auf diese wird später noch im Detail eingegangen (siehe Kapitel 5.4.4).

Hinsichtlich Entstehung und Morphologie von TiN wurden vergleichbare Beobachtungen von verschiedenen Autoren [2], [5], [44], [47], [50], [51], [52] gemacht. Eine ausführliche Diskussion dieser Thematik erfolgt in Kapitel 5.2.3.1.

3.2.2 Abscheidung von Einschlüssen in die Schlacke

Die Abscheidung von Einschlüssen in die Schlacke kann über zwei Mechanismen passieren: [5]

- a) Chemische Reaktion von Stahl und Schlacke
- b) Aufnahme des Einschlusses in die Schlacke aufgrund der Oberflächenspannung

Um eine möglichst gute Abscheidung der Einschlüsse in die Schlacke zu erreichen, sind folgende Punkte von Bedeutung: [5]

- Der Benetzungswinkel zwischen Stahl und Einschluss sollte groß sein.
- Der Benetzungswinkel zwischen Schlacke und Einschluss sollte klein sein.
- Die Löslichkeit für den Einschluss in der Schlacke sollte hoch sein.

Für die Abscheidung von Einschlüssen durch Aufnahme in die Schlacke (Mechanismus b) ist vor allem die Oberflächen- und Grenzflächenenergie zwischen Stahl, Schlacke und Einschluss von Bedeutung. Dabei zeigt TiN, ähnlich wie Al_2O_3 , ein interessantes Phänomen: TiN verändert seinen Benetzungswinkel in hochchromhaltigen Schmelzen mit der Zeit von nicht benetzend zu benetzend. Der Grund dafür könnten Oberflächenreaktionen mit dem Stahl sein. [5]

3.2.3 Clogging

Clogging ist ein unvermeidbares Phänomen beim Stranggießen. Bei korrosionsbeständigen Stählen ist Clogging ein sehr komplexes Thema, da es eine Vielzahl von Anlagerungstypen und Ursachen für die Anlagerung gibt. Eine ausführliche Diskussion von Clogging bei Ti-stabilisierten Edelstählen erfolgte von Maddalena et al. [2] sowie Gao und Sorimachi [53].

Der Einfluss von TiN auf Clogging, Einschlusscluster und Oberflächendefekte ist in **Abbildung 3-7** schematisch dargestellt. Das Schema zeigt bewusst Clogging am Eintauchausguss, da Clogging am Schattenrohr zwar auftreten kann, dies aber in der Praxis nur sehr selten der Fall ist. [5]

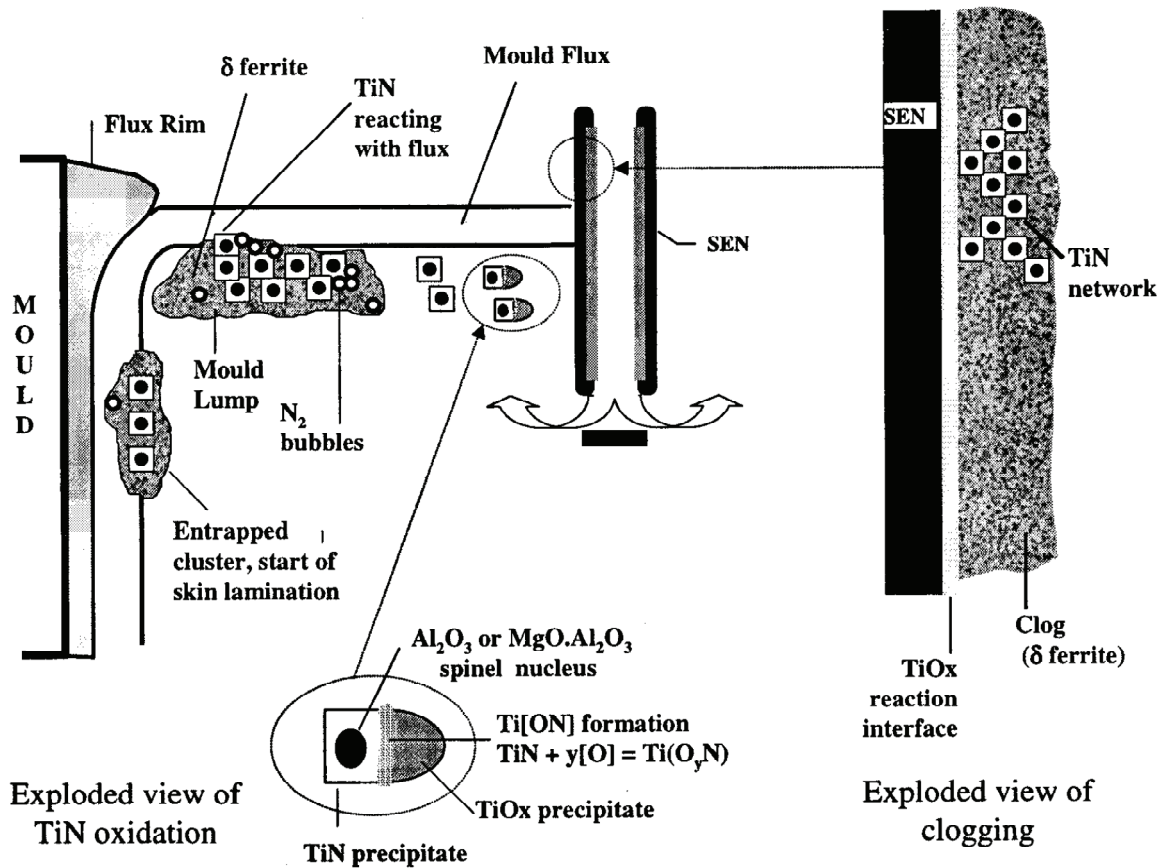


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung der Entstehung von Clogging, Clusterbildung und Oberflächendefekten durch TiN-Einschlüsse in Ti-stabilisierten Edelmstählen [5].

Clogging ist bei Titan legierten ferritischen Chromstählen wegen der höheren Löslichkeit für [O] und [N] sowie der niedrigeren Gießtemperatur ein deutlich größeres Problem als bei Austeniten. [5]

Eine detaillierte Untersuchung von Clogging bei Titan legierten Stählen wurde von Rastogi [54] durchgeführt.

3.2.4 Oberflächendefekte im Endprodukt

Bisherige Untersuchungen zeigten vornehmlich zwei verschiedene auftretende Oberflächendefekte: [5], [48]

- Linienförmige Einschlussbänder sind als dunkle Linien an der Oberfläche des Blechs/Bandes erkennbar und haben meist eine Länge von 5 – 20 mm. Linienförmige Einschlussbänder sind Agglomerate aus TiN, teilweise vergesellschaftet mit Gießpulver, die im Gießprozess an die Strangoberfläche getragen, bei den nachfolgenden Bearbeitungen wie Schleifen oder Beizen nicht entfernt und beim Walzen längsgestreckt werden. Begünstigt wird dies durch eine Kombination von CaF_2 , Na_2O und TiO_2 , welche die Grenzflächenspannung zwischen Stahl und Gießpulver drastisch senkt und so das Vermischen und folglich die Bildung von Gießpulvereinschlüssen fördert. Titan legierte ferritische Chromstähle werden größtenteils für Teile von Auspuffanlagen verwendet (siehe dazu auch Kapitel 2.2.3). Aus der Sicht von Nunnington und Sutcliffe [5] bewirken linienförmige Einschlussbänder für diese Anwendung keine Minderung der Gebrauchseigenschaften, machen das Material aber aufgrund der ästhetischen Beeinträchtigung unakzeptabel. [1], [5]
- Oberflächennahe Einschlussdefekte stufen Nunnington und Sutcliffe [5] als problematisch bei der Weiterverarbeitung des Materials ein, da diese Defekte zum Versagen des Materials während der Verarbeitung (z. B. Ziehen) bzw. zu Beschädigungen der weiteren Verarbeitungsanlagen führen können. Oberflächennahe Einschlussdefekte lassen sich in drei Typen unterteilen: [5]
 - Löslichkeitsprodukte von Ti und Al, z. B. TiN, Ti_3O_5 oder Al_2O_3 (siehe **Abbildung 3-3** und **Abbildung 3-5**).
 - Eingezogene Schlacke Partikel (CaO , MgO , SiO_2 , etc.), welche mit Löslichkeits- oder Desoxidationsprodukten reagiert haben (siehe **Abbildung 3-2** und **Abbildung 3-6**).
 - Ti- oder Al-Löslichkeitsprodukte, die mit Gießpulver reagiert haben (siehe **Abbildung 3-8**).

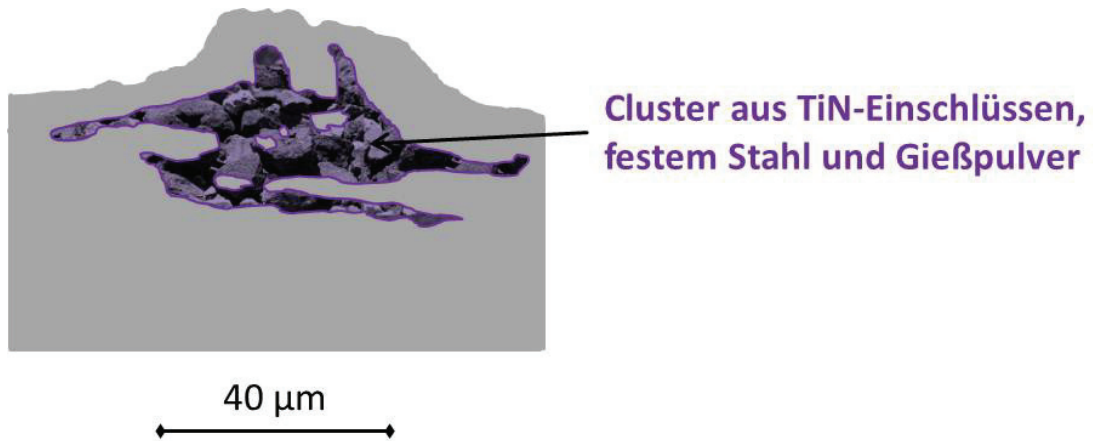


Abbildung 3-8: REM-Aufnahme und EDX-Spektren eines Clusters aus TiN-Einschlüssen, festem Stahl und Gießpulver, nach [5].

4 Qualitätsrelevante Aspekte bei der Herstellung von Titan legierten Chromstählen

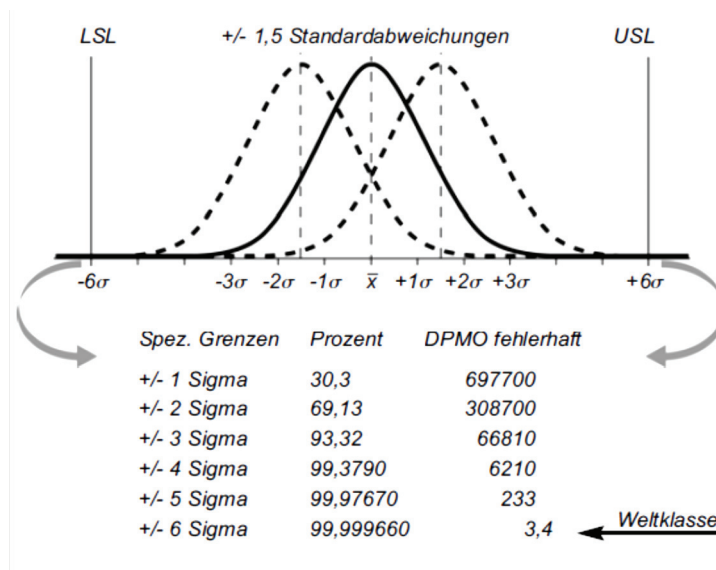
Beim Vergießen von Titan legierten Chromstählen kann es zur Bildung von nestartig angeordneten Einschlüssen auf oder knapp unter der Brammenoberfläche kommen. Dies führt zu hohen Schleifverlusten als auch zu Oberflächenfehlern im Kaltband. Die Fehlerursache stellen häufig nichtmetallische Einschlüsse, vor allem Ti-Oxide und Ti-Nitride dar. Im Rahmen eines Six Sigma Projektes soll dieses Phänomen systematisch untersucht und Verbesserungen im Herstellungsprozess zur Vermeidung dieser Fehler vorgenommen werden.

4.1 Der Six Sigma Ansatz

Six Sigma ist die Verknüpfung bewährter Werkzeuge und Methoden der Prozessverbesserung, in dessen Mittelpunkt die Ausrichtung an den Kundenbedürfnissen und am Nutzen aller Stakeholder steht. Durch die besondere Qualitätsvision von Six Sigma, welche sowohl auf den Nutzen des Kunden als auch des Unternehmens abzielt, sind hier Qualität und Kostenreduktion kein Widerspruch. Erreichbar ist dies durch wahrnehmbare Qualitätsverbesserung, für die der Kunde auch bereit ist zu zahlen, bei gleichzeitiger Kostenreduktion durch schlanke Prozesse. Zusammengefasst lässt sich das Ziel von Six Sigma formulieren: „Die Anforderungen der Kunden vollständig und wirtschaftlich erfüllen.“ [55], [56]

Bis zu 30 % der Kosten können durch Prozessoptimierung und Vermeidung von Verschwendungen eingespart werden. Verschwendungen in der Produktion wie Nacharbeit, Doppelarbeit oder Ausschuss sind einer der größten Kostentreiber und bieten daher ein hohes Potential zur Senkung der Produktionskosten. [55]

Der Begriff Six Sigma steht für „sechs Standardabweichungen“. Es soll damit die Vision dieses Qualitätsansatzes, dass die Standardabweichung der Produktions-Normalverteilung \pm sechs Mal zwischen die Spezifikationsgrenzen des Kunden passt, verdeutlicht werden. Dies würde einem Qualitätsniveau von 99,999998 % entsprechen. Aufgrund der unvermeidbaren Schwankung von Prozessen um mindestens $\pm 1,5$ Sigma wird in der Praxis ein Qualitätsniveau von 99,9997 % erreicht werden. Wie in **Abbildung 4-1** gezeigt entspricht das einer Fehlerrate von 3,4 Fehlern pro Million Fehlermöglichkeiten. [55]



DPMO ... Defects per million Opportunities (Fehler pro Million Fehlermöglichkeiten)
 LSL ... Lower Specification Limit (unteres Kundenspezifikationslimit)
 USL ... Upper Specification Limit (oberes Kundenspezifikationslimit)

Abbildung 4-1: Prinzip von Six Sigma [55].

Six Sigma beinhaltet drei Elemente bzw. Dimensionen für den Projekterfolg (siehe **Abbildung 4-2**): [55], [56]

- DMAIC: Regelkreis zur Prozessoptimierung bestehend aus den Phasen **D**efine, **M**easure, **A**nalyze, **I**mprove und **C**ontrol

- DMADV: Vorgehensmodell zur Prozess- und Produktentwicklung mit den Phasen **D**efine, **M**easure, **A**nalyze, **D**esign und **V**erify (auch als DFSS: Design vor Six Sigma bekannt)
- Prozessmanagement: zur Sicherstellung der Nachhaltigkeit

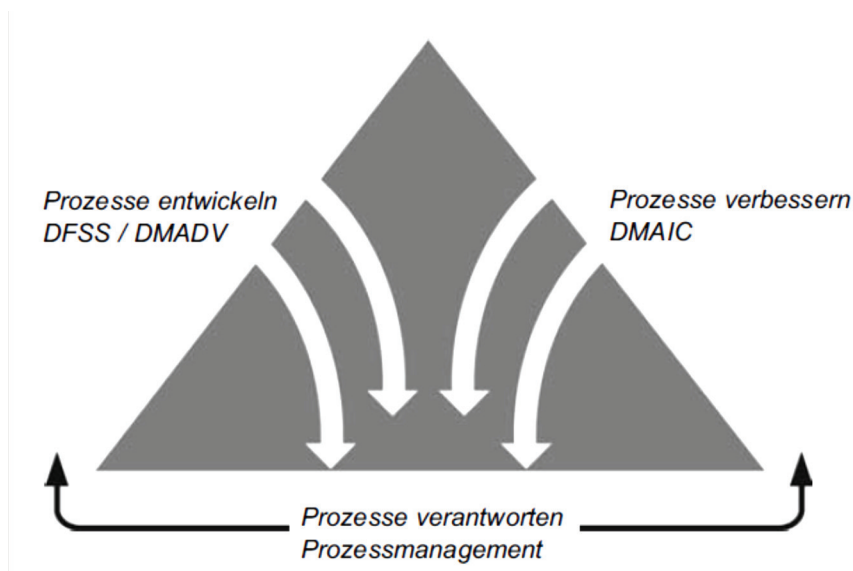


Abbildung 4-2: Die drei Dimensionen von Six Sigma [55].

Bestehende Prozesse können mit Hilfe des DMAIC-Ansatzes optimiert werden. Einer der Hauptansatzpunkte dabei ist die Erhöhung der Qualität durch Verbesserung des Prozesses, wodurch die nötige Nacharbeit und der Ausschuss signifikant reduziert werden. Der Ablauf des DMAIC-Vorgehens ist **Abbildung 4-3** zu entnehmen.

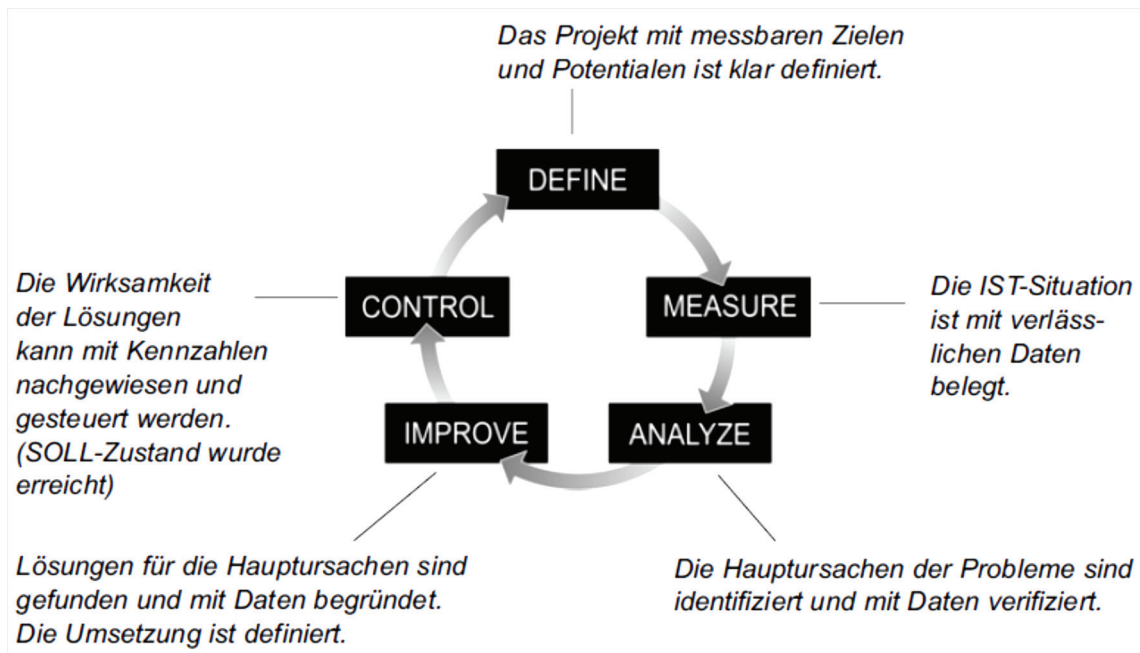


Abbildung 4-3: DMAIC-Regelkreis [55].

4.2 Six Sigma Projekt: Entwicklung der optimalen Metallurgie beim Vergießen Ti-stabilisierter Güten im Stranggussverteiler

Mittels DMAIC-Vorgehensweise im Rahmen eines Six Sigma Projekts soll die Vergießbarkeit von Ti-stabilisierten Edeltählen verbessert sowie die Schleifverluste und Oberflächenfehler im Endprodukt verringert werden.

4.2.1 Phase 1: Define

Die wesentlichen Aufgaben der Define-Phase sind: [55], [56]

- Darstellung der konkreten Problemstellung
- Definition des Projektumfangs und –managements
- Festlegen der Projektziele
- Ermittlung der wesentlichen Kunden und deren Anforderungen des zu optimierenden Prozesses

4.2.1.1 Darstellung der konkreten Problemstellung

Derzeit lässt sich beim Vergießen von Ti-stabilisierten Stahlgüten, wie etwa 1.4510 und 1.4520, die Bildung nestartiger Einschlüsse und Poren auf oder knapp unter der Brammenoberfläche nicht vermeiden. Betroffen sind sowohl ferritische als auch austenitische Werkstoffe. Das Resultat ist, dass die Schleifverluste bei diesen Güten im Mittel hoch sind. Trotz dieser Reparaturmaßnahme ist immer wieder eine überdurchschnittlich hohe Anzahl an Bändern bei der Oberflächeninspektion im Kaltwalzwerk durch offene und/oder geschlossene Zeilen auffällig und wird somit zu Ausschuss. Eine Untersuchung der Fehlerursachen zeigt nichtmetallische Partikel die hauptsächlich aus Titanitriden und Titanoxiden bestehen. Wie und vor allem wann diese im Stahlwerksprozess entstehen ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Wenig Beachtung fanden bislang die Vorgänge, die zwischen dem Ausfließen aus der Pfanne und der Erstarrung in der Kokille im Stahl ablaufen.

4.2.1.2 Definition des Projektumfangs und –managements

Im Rahmen dieses Projektes soll die Metallurgie im Verteiler optimiert werden. Dazu ist es notwendig die Wechselwirkungen zwischen Verteilerausmauerung, Abdeckmittel, Gießkeramiken und dem Stahl zu verstehen. Weiters soll die Abscheidung von NME verbessert und die Aufnahme von Sauerstoff und Stickstoff aus der Atmosphäre verhindert werden. Eine detaillierte Definition des Projektumfangs ist in **Abbildung 4-4** dargestellt. Für die zeitliche und personelle Organisation dieses Projektes war ThyssenKrupp Nirosta zuständig.

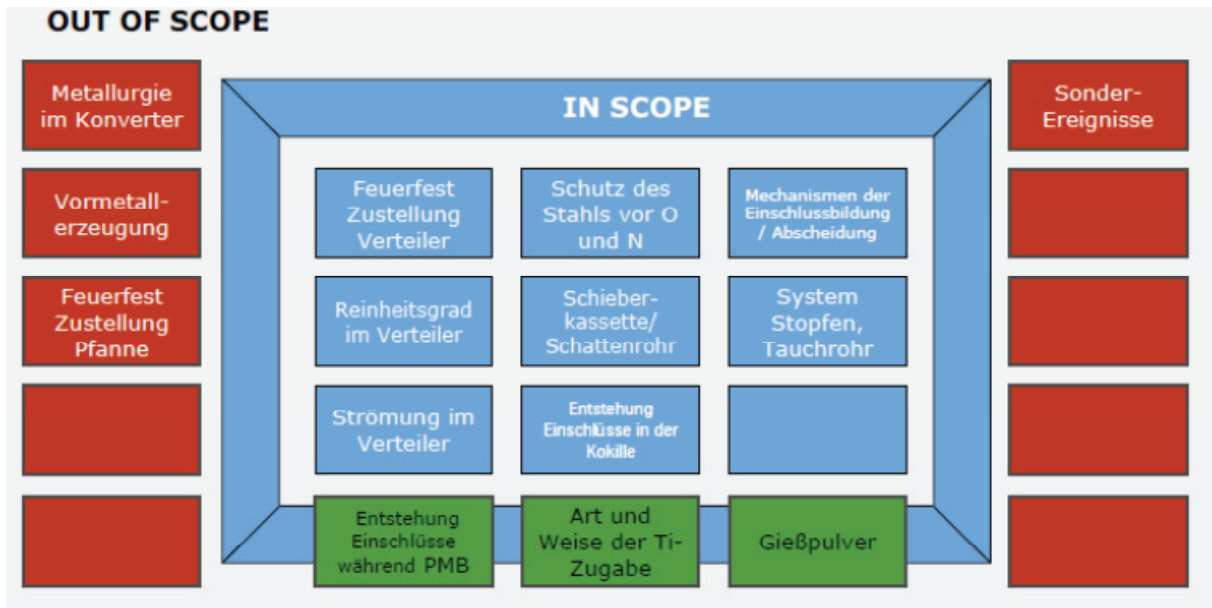


Abbildung 4-4: Projektumfang – Six Sigma Projekt.

4.2.1.3 Festlegen der Projektziele

Das Ziel dieses Projektes ist die Verbesserung des Ausbringens durch:

- Reduzierung des Standard Schleifverlustes bei den Güten 1.4510/1.4520
- Reduzierung der Reparaturschleifer (Erhöhte Schleifverluste, wegen Gießanomalien) bei 4509
- Reduzierung des Fehlerbefalls
- Reduzierung von Feuerfest-Kosten
- Übertragung der Erkenntnisse auf die austenitischen Werkstoffe

4.2.1.4 Ermittlung der wesentlichen Kunden und deren Anforderungen des zu optimierenden Prozesses

Die wesentlichen Kunden und Lieferanten des betrachteten Prozesses sind im SIPOC (Supplier-Input-Process-Output-Customer) - Modell in **Abbildung 4-5** dargestellt.

SUPPLIER	INPUT	PROCESS	OUTPUT	CUSTOMER
PMB	Stahl mit gutem RG	Pfannenschieber wird geöffnet		
		Verteiler auffüllen		
		Stahl strömt zum Ausguss		
		Stahl fließt in die Kokille		
		Stahl wird in der Kokille erstarrt	Bramme mit gutem RG	Walzwerke

Abbildung 4-5: SIPOC-Modell.

4.2.2 Phase 2: Measure

Das Ziel der Measure-Phase ist die Ermittlung des Ist-Zustandes, dazu sind folgende Aufgaben durchzuführen: [55]

- Vorhandene Daten interpretieren
- Daten erfassen und auswerten
- Sicherstellung der Messgenauigkeit

4.2.2.1 Vorhandene Daten interpretieren

Voraussetzung für einen ungeschliffenen Einsatz und eine möglichst geringe Ausschussrate ist, dass es im schmelzflüssigen Zustand zu keiner TiN-Bildung kommt. Weder die Norm noch Kundenspezifikationen schreiben einen Grenzwert für den Stickstoffgehalt vor. Jedoch zeigt sich, dass der Anteil an schlechten Bändern umso größer ist, je höher der Stickstoffgehalt in der Bramme ist. **Abbildung 4-6** zeigt den Zusammenhang des Stickstoffgehalts in der Bramme und dem Anteil an fehlerhaften Bändern.

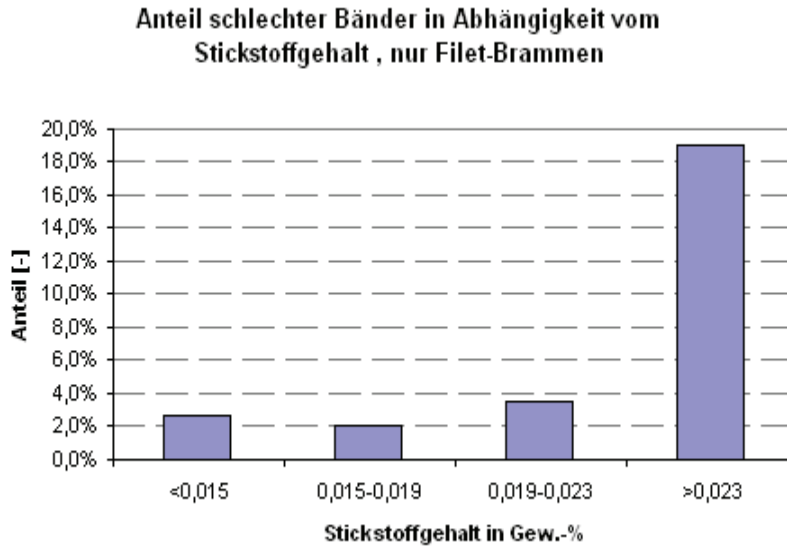


Abbildung 4-6: Zusammenhang von Stickstoffgehalt und Anteil an fehlerhaften Bändern.

4.2.2.2 Daten erfassen und auswerten

Zur genauen Analyse des aktuellen Prozesses und dessen Schwachstellen wurde im Rahmen dieser Arbeit zuerst eine allgemeine Charakterisierung der vorliegenden Einschlusslandschaft in den Endprodukten des ferritischen Chromstahls 1.4520 durchgeführt. Die zur allgemeinen Charakterisierung untersuchten Proben sowie die dafür verwendeten analytischen Methoden sind in **Tabelle 4-I** aufgelistet.

Um Informationen über die Herkunft der in den Endprodukten gefundenen Einschlüsse zu bekommen, erfolgte eine detaillierte Untersuchung der Veränderung der Einschlusslandschaft über die einzelnen Prozessstufen. Eine ausführliche Beschreibung der Prozessstufen bei der Herstellung von korrosionsbeständigen Edelstählen erfolgte bereits in Kapitel 3.1. Im Folgenden sind die Prozessschritte noch einmal zusammengefasst, wobei speziell auf die Herstellung der Titan legierten Güte 1.4520 bei ThyssenKrupp Nirosta eingegangen wird: [57]

1. Erschmelzen im Elektrolichtbogenofen (UHP-Konzept)
2. AOD-Konverter: Um die Aufnahme von Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft gering zu halten erfolgt der Abstich aus dem AOD-Konverter schnell und in einem gebündelten Strahl.

3. Abschlacken: Um den Kontakt des Stahls mit Luft (Sauerstoff- und Stickstoffaufnahme) zu verhindern wird nur teilweise abgeschlackt. Nach dem Abschlacken ist möglichst schnell die neue Pfannentopschlacke aufzubauen.
4. Pfannenofen: Am Pfannenofen erfolgt die 1. Zugabe von Titan. Dabei werden ca. 2/3 der gesamt zulegierten Titanmenge in Form von stückigem Ti-Schwamm zugegeben.
5. Spülstand: Die 2. Zugabe von Titan passiert am Spülstand, wo das restliche Titan als Draht eingespult wird. Den Abschluss der pfannenmetallurgischen Behandlung soll ein Reinheitsgradspülen bilden.
6. Stranggießanlage

Die im Rahmen der Schmelzverfolgung genommenen Proben sowie die zur Analyse dieser Proben verwendeten analytischen Methoden sind in **Tabelle 4-II** angeführt.

Tabelle 4-I: Untersuchte Proben und verwendete Methoden zur allgemeinen Charakterisierung der Einschlusslandschaft in den Endprodukten.

	Prozessstufe	Probentyp	Analyse von	Methoden
Allgemeine Charakterisierung	Kaltband	kaltgewalztes Band	Fehlerbild an Bandoberfläche Einschlusslandschaft	Stereomikroskop Lichtmikroskop Manuelle REM/EDX-Analyse Automatisierte REM/EDX-Analyse
	Bramme	Proben über Brammenhöhe (siehe dazu Abbildung 5-24 und Abbildung 5-25)	Einschlusslandschaft Chemische Zusammensetzung N-Gehalt	Funkenspektrometeranalyse LECO-Messung Lichtmikroskop Manuelle REM/EDX-Analyse Automatisierte REM/EDX-Analyse

Tabelle 4-II: Untersuchte Proben und verwendete Methoden zur Analyse der Veränderung der Einschlusslandschaft über den Prozess.

	Prozessstufe	Probentyp	Analyse	Methoden
Schmelzverfolgung	Abstich aus Konverter	Lollipop-Probe	Einschlusslandschaft N-Gehalt	LECO-Messung Lichtmikroskop Automatisierte REM/EDX-Analyse
	vor Ti-Zugabe	Lollipop-Probe	Einschlusslandschaft N-Gehalt	LECO-Messung Lichtmikroskop Automatisierte REM/EDX-Analyse
	nach Ti-Zugabe	Lollipop-Probe	Einschlusslandschaft N-Gehalt	LECO-Messung Lichtmikroskop Automatisierte REM/EDX-Analyse
	Abgabe an Stranggieß-anlage	Lollipop-Probe	Einschlusslandschaft N-Gehalt	LECO-Messung Lichtmikroskop Automatisierte REM/EDX-Analyse
	Verteiler („Fertigprobe“)	Lollipop-Probe	Einschlusslandschaft N-Gehalt	LECO-Messung Lichtmikroskop Automatisierte REM/EDX-Analyse
	Kokille	Lollipop-Probe	Einschlusslandschaft N-Gehalt	LECO-Messung Lichtmikroskop Automatisierte REM/EDX-Analyse

Eine der vorrangigen analytischen Methoden im Rahmen dieser Arbeit war die automatisierte REM/EDX-Analyse. Das Prinzip der automatisierten REM/EDX-Analyse wird in [58] und [59] näher erläutert. Die für diese Arbeit verwendeten Einstellungen bei der REM/EDX-Analyse sind in **Tabelle 4-III** angeführt. Eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten Messungen im Rahmen der Phase Measure – Daten erfassen erfolgt in

Kapitel 5, wobei in Kapitel 5.2.2.2 detailliert auf die verwendeten Einstellungen bei der automatisierten REM/EDX-Analyse eingegangen wird.

Tabelle 4-III: Standardeinstellungen für automatisierte REM/EDX-Messungen.

Anregungsspannung	15 kV
Arbeitsabstand	10 mm
Auflösung	1024 × 960 px
Vergrößerung	600fach
Minimale Partikelgröße	4 px
EDX-Messzeit	3,00 s pro Partikel
Messbereich	gesamte Partikelfläche

Um die Thermodynamik des Ti-N-Gleichgewichts und dessen Einflussparameter detailliert zu untersuchen erfolgten thermodynamische Berechnungen mit den Programmen *FactSage* und *ThermoCalc*. Die so gewonnenen Ergebnisse wurden mit den Prozessdaten, den Ergebnissen der Probenanalysen und den Berechnungen anderer Autoren in der Literatur verglichen.

4.2.2.3 Sicherstellung der Messgenauigkeit

Obwohl der Begriff „clean steel“ (Stahl mit hohem Reinheitsgrad) in den letzten Jahrzehnten immer populärer geworden ist und sich in dieser Zeit eine Vielzahl von Forschungsarbeiten mit diesem Thema beschäftigt haben, lässt sich keine generell gültige Definition für „clean steel“ finden. Man würde annehmen, dass „clean steel“ ein Stahl ist, der keine Einschlüsse enthält. Jedoch enthalten auch Stähle die in der Praxis als hochrein bezeichnet werden eine bestimmte Menge an NME, weil es praktisch nicht möglich ist einen Stahl ohne nichtmetallische Einschlüsse zu erzeugen. [60]

Es gilt hier, dass „der Reinheitsgrad, so wie Schönheit, im Auge des Betrachters liegt“. Oder anders gesagt, der geforderte Reinheitsgrad von Stahl hängt vom jeweiligen Einsatzgebiet ab. Denn je nach Anwendungsfall variiert die kritische Einschlussgröße, ab der NME negativ auf die Eigenschaften des Stahls wirken. [60]

Abbildung 4-7 zeigt die Größenverteilung in den Stählen A und B. Die mittlere Einschlussgröße in Stahl A ist signifikant kleiner als in Stahl B. Trotzdem ist Stahl B der „reiner“ Stahl, da die Wahrscheinlichkeit in Stahl B Makroeinschlüsse zu finden, welche eine katastrophale Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften haben, deutlich geringer ist. [60]

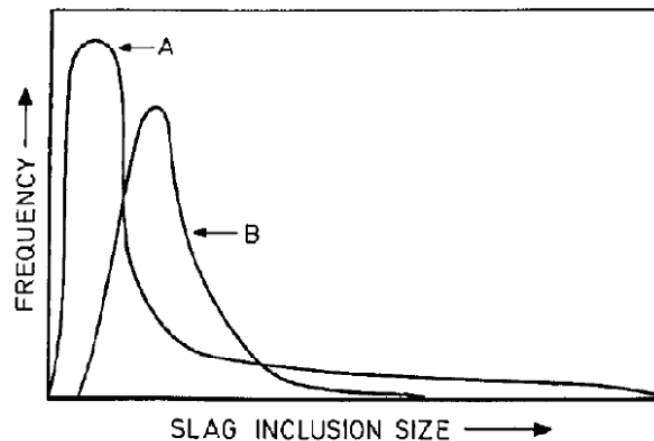


Abbildung 4-7: Vergleich der Größenverteilung von NME in zwei Stählen [60].

Abbildung 4-7 verdeutlicht auch die Schwierigkeit bei Messungen des Reinheitsgrades. Aufgrund der fehlenden exakten Definition für „clean steel“ lässt sich keine konkrete Aussage über die absolute Qualität eines Stahls hinsichtlich Reinheitsgrad machen, es können lediglich Vergleiche verschiedener Stähle angestellt werden. [60]

Eine weitere Herausforderung bei der Reinheitsgradbestimmung ist die Auswahl der optimalen Methode zur Reinheitsgradbestimmung, welche von verschiedenen Faktoren ab abhängt: [61], [62]

- gewünschte Information: chemische oder morphologische Daten
- detektierbare Einschlussgröße
- zu untersuchendes Probenvolumen/-fläche
- Menge an Information, die Methode liefert
- Aufwand und Dauer der Analyse

Es lässt sich keine generell beste Methode festlegen, sondern es ist immer, abhängig vom zu untersuchenden Material und den zu erwartenden Einschlüssen, die für die jeweilige Untersuchung beste Methode zu wählen. Ferner existiert bei der Reinheitsgradbestimmung

mittels Lichtmikroskop und automatisierte REM/EDX-Analyse ein weiteres Problem: Im Mikroskop kann nur ein 2-dimensionales Bild der im 3-dimensionalen Volumen verteilten Einschlüsse dargestellt werden. Diese Verzerrung der Realität wird als „Schnittproblematik“ bezeichnet. Details dazu sowie ein allgemeiner Methodenvergleich sind [54], [60], [61] und [62] zu entnehmen. [54], [60], [61], [62]

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Untersuchung von Proben, welche aus der flüssigen Stahlschmelze gezogen wurden (Lollipop-Proben). Die Probennahme aus Stahlschmelzen weist verschiedene Herausforderungen und Schwierigkeiten auf, welche von Ruby-Meyer et al. [62] ausführlich diskutiert wurden.

4.2.3 Phase 3: Analyze

In der Phase Analyze gilt es die möglichen Haupteinflussgrößen und somit die relevanten Ursachen zu identifizieren. [55]

4.2.3.1 Identifikation von möglichen Haupteinflussgrößen und Ursachen

Recherchen in der Literatur [63] und thermodynamische Berechnungen zeigen, dass die Güten 1.4509 und 1.4212 knapp bei der Gleichgewichtslinie bei 1500 °C, aber signifikant unter der Linie bei 1550 °C (Gießanfangstemperatur) liegen. 1.4510 und 1.4520 liegen deutlich über dem Ti-N-Gleichgewicht bei 1500 °C und knapp bei dem Gleichgewicht bei 1550 °C. Das bedeutet, dass es bei 1.4510 und 1.4520 schon viel früher im Gießprozess zur TiN-Ausscheidung kommt. Eine frühere Ausscheidung führt generell zu größeren TiN und zu mehr bzw. größeren Agglomeraten, da hierfür mehr Zeit zur Verfügung steht.

Die Lage der betroffenen Stahlgüten 1.4509, 1.4512, 1.4510 und 1.4520 im Ti-N-Gleichgewicht sind in **Abbildung 4-8** dargestellt.

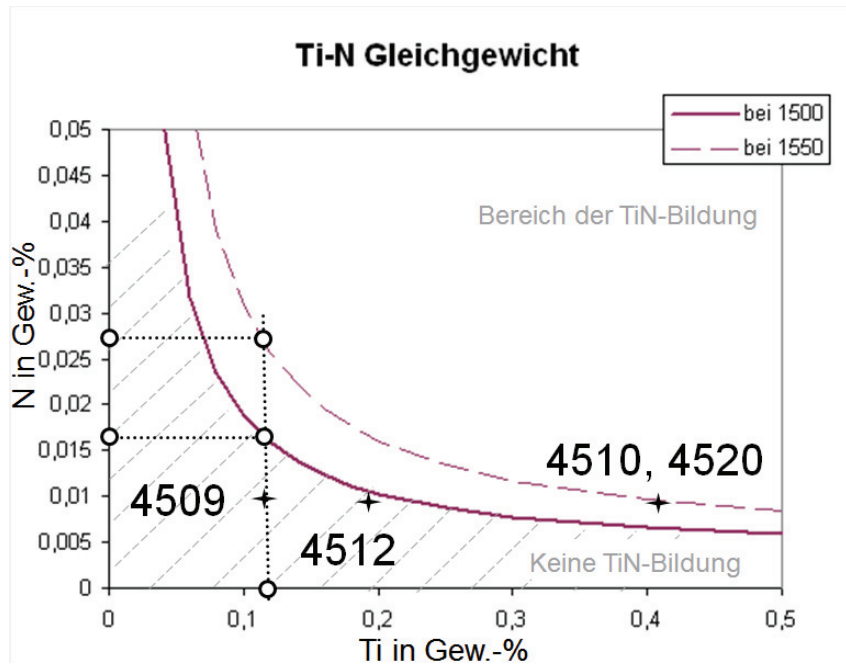


Abbildung 4-8: Lage der Stahlgüten 1.4510 und 1.4520 im Ti-N-Gleichgewicht.

Um die Probleme bei der Herstellung und beim Vergießen von Ti-stabilisierten Edelstählen zu vermeiden, gibt es folgende Ansatzpunkte: [2], [5], [47], [49], [54], [64], [65], [66], [67]

- Genaueste Kontrolle der chemischen Zusammensetzung in jeder Prozessstufe:
 - Zu hohe [Al]- und (SiO₂)-Gehalte führen zur Reduktion des SiO₂ durch Al, was die Bildung von Al₂O₃ zur Folge hat, welches wenn es erst spät im Prozess entsteht im Stahl verbleibt und den Reinheitsgrad des Stahls herabsetzt und beim Vergießen zu Clogging führen kann.
 - Die Bildung von Al₂O₃, MgO und MgO·Al₂O₃-Spinellen sollte möglichst verhindert werden, da diese als Keimstelle für TiN wirken können.
- Verringerung des [O]- und [N]-Gehalts, durch Vermeidung des Kontakts des Stahls mit der Atmosphäre. Dies lässt sich durch das Aufbringen einer flüssigen Schlacke, welche die gesamte Badoberfläche gut abdeckt, bewirken. Hinsichtlich N-Aufnahme ist besonders auf den Abstich aus dem Konverter zu achten, da hier aufgrund der hohen Turbulenzen die Stickstoffaufnahme sehr hoch ist. Je höher die Abstichgeschwindigkeit, desto niedriger ist die N-Aufnahme. Jedoch ist die Abstichgeschwindigkeit durch die Ausbildung einer turbulenten Strömung nach oben begrenzt.

- Auswahl der richtigen Schlacken- und Gießpulverzusammensetzung, um eine optimale Benetzung der Einschlüsse durch die Schlacke bzw. das Gießpulver zu erreichen, denn nur so können sich Einschlüsse aus dem Stahl in die Schlacke abscheiden.
- Zeitpunkt und Menge der Ti-Zugabe bestimmen den Ti-Abbrand, welcher wiederum für die Bildung von Oxiden und Nitriden verantwortlich ist.
- Überwachung der Stahltemperatur, des Abstichvorgangs, des Gasspülens, der Qualität der Einsatzstoffe.
- Einstellung der richtigen Gießtemperatur und Gießgeschwindigkeit. Um Gießprobleme durch TiN-Ausscheidungen zu vermeiden, sollte mit möglichst hoher Temperatur vergossen werden.
- Kontrolle des Wärmeübergangs zwischen Stahl und Eintauchguss. Der Eintauchguss sollte vorgeheizt und während des Gießvorgangs möglichst gut isoliert sein.

4.2.4 Phase 4: Improve

Im Rahmen der Improve-Phase sind folgende Zielsetzungen gegeben: [55]

- Ausarbeitung von Lösungsmöglichkeiten
- Lösungen unter Berücksichtigung von Nutzen und Aufwand bewerten
- Auswahl der besten Lösung
- Erarbeitung und Planung von Maßnahmen zur Umsetzung der Lösung
- Eventuell Durchführung eines Pilotprogramms
- Implementierung der aus der Lösung abgeleiteten Maßnahmen

4.2.4.1 Ausarbeitung von Lösungsmöglichkeiten

Aus den erhobenen Daten und den gesammelten Informationen erweisen sich für die Stahlgüten 1.4509 und 1.4512 folgende Verbesserungsvorschläge als sinnvoll (vergleiche [5], [54], [64]):

- Senken des Stickstoffgehalts in der Schmelze durch Vermeiden des Kontakts der Schmelze mit Luft durch Abdeckung der Schmelzoberfläche und früheres Umschalten auf Argonspülung.
- Erhöhen der Gießtemperatur, da sich das Ti-N-Gleichgewicht bei höheren Temperaturen zu höheren Lagen verschiebt (siehe **Abbildung 4-8**).
- Erhöhen der Gießgeschwindigkeit, da bei höherer Gießgeschwindigkeit TiN weniger Zeit für Agglomeration und Anlagerung haben, was in weiterer Folge die Bildung von TiN-Nestern und Clogging verringert.

4.2.4.2 Lösungen unter Berücksichtigung von Nutzen und Aufwand bewerten und Auswahl der besten Lösung

Die oben angeführten Verbesserungsvorschläge erweisen sich für die Güten 1.4509 und 1.4512 als wirksam.

Für die Stahlgüten 1.4510 und 1.4520, bei denen es, wie in Kapitel 4.2.2 Phase 2: Measure besprochen, früher im Gießprozess zur TiN-Ausscheidung kommt, reichen die oben genannten Maßnahmen nicht aus um die gewünschten Ziele zu erreichen. Es ist daher nötig, diese Stahlgüten intensiver zu untersuchen. Die systematische Untersuchung dieser Stahlgüten, insbesondere der Veränderung der nichtmetallischen Einschlüsse in 1.4520 von der Sekundärmetallurgie bis zum Kaltband ist ausführlich in Kapitel 5 beschrieben.

4.2.4.3 Ableitung und Implementierung von Maßnahmen

Die gewonnenen Ergebnisse wurden an ThyssenKrupp Nirosta übergeben. Das weitere Vorgehen, wie das Erarbeiten von Maßnahmen zur betrieblichen Umsetzung und die Implementierung dieser Maßnahmen, liegt in der Zuständigkeit von ThyssenKrupp Nirosta.

4.2.5 Phase 5: Control

In der Phase Control erfolgt die Steuerung des Prozesses mittels der wesentlichen Messgrößen und die Sicherstellung eines nachhaltigen Projekterfolgs. Dazu gilt es folgende Aufgaben zu erledigen: [55]

- Dokumentation des optimierten Prozesses (SOLL-Prozess) und der dazugehörigen Arbeitsanweisungen
- Auswahl der zentralen Messgrößen zur Steuerung des Prozesses
- Entwicklung des Reaktionsplans
- Aufstellung des Prozessmanagement-Diagramms, welches sich aus dem SOLL-Prozess, den Steuerungsmessgrößen und dem Reaktionsplan zusammensetzt
- Implementierung des Prozessmanagement-Diagramms
- Übergabe der Projektergebnisse an den Prozesseigner
- Graphische Darstellung der relevanten Steuerungsmessgrößen (Control Charts/Monitoring)
- Überprüfung des tatsächlichen Projektnutzens

Die Verantwortung zur Durchführung der Control-Phase liegt für dieses Projekt bei ThyssenKrupp Nirosta.

5 Ergebnisse und Diskussion

Beim Vergießen von Titan legierten Edelstählen kann es zur Bildung von nestartigen Einschlüssen auf oder knapp unter der Brammenoberfläche kommen. Diese führen mitunter zu großen Schleifverlusten. Zum besseren Verständnis der Entstehung dieser Oberflächendefekte, wurde zunächst das Fehlerbild im Kaltband genauestens untersucht und anschließend die Einschlusslandschaft im Kaltband ermittelt. Um Information über die Herkunft der im Kaltband gefunden Einschlüsse zu sammeln, war es nötig die Veränderung der Einschlusslandschaft über die einzelnen Prozessstufen von der Sekundärmetallurgie bis zum Kaltband zu charakterisieren. Wobei dabei ein besonderer Schwerpunkt auf die Analyse der Brammenproben gelegt wurde, da auch die Abhängigkeit der Einschlusslandschaft von der Position im Brammenquerschnitt untersucht werden sollte. Alle Untersuchungen wurden für den Titan legierten ferritischen Chromstahl 1.4520 durchgeführt.

5.1 Oberflächendefekte im Kaltband

Die bei Titan legierten ferritischen Chromstählen auftretenden Oberflächendefekte im Kaltband lassen sich meist auf ausgewalzte Einschlussnester knapp unter der Oberfläche, so genannte Einschlusszeilen, zurückführen (vergleiche Rudolphi [48]). **Abbildung 5-1** zeigt beispielhaft eine offene Einschlusszeile auf einem Kaltband der Stahlgüte 1.4520.

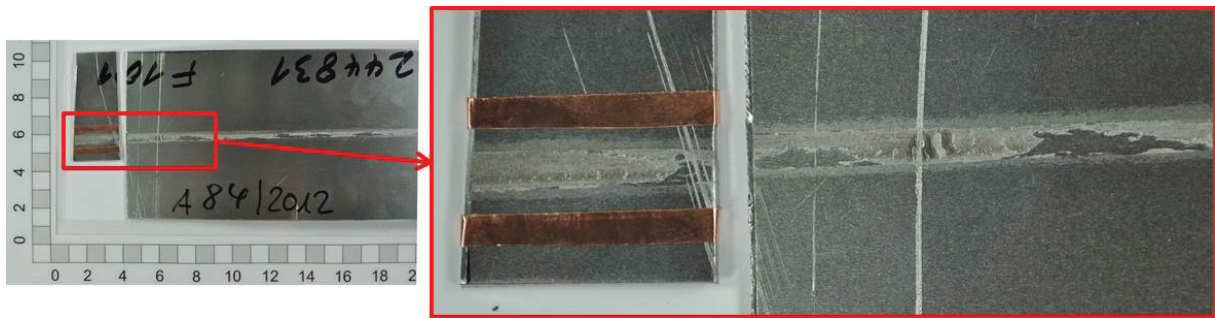


Abbildung 5-1: Offene Einschlusszeile auf einem untersuchten Kaltband.

Bei der Untersuchung der Einschlusszeile auf dem in **Abbildung 5-1** gezeigten Kaltband im Lichtmikroskop können deutlich Nester aus goldgelben TiN identifiziert werden (siehe **Abbildung 5-2**).

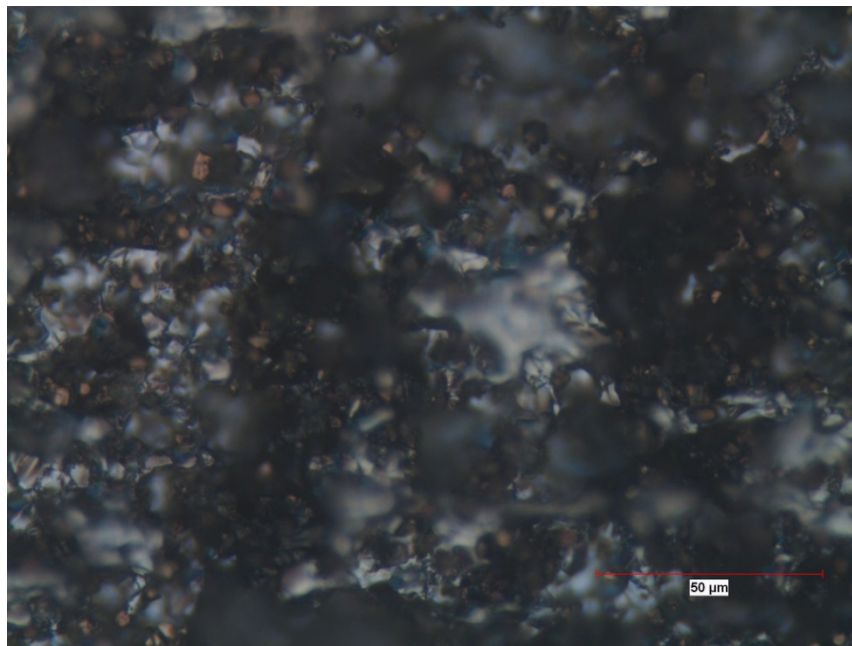


Abbildung 5-2: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Einschlusszeile auf einem untersuchten Kaltband.

Wie in **Abbildung 5-3** zu sehen, sind auch bei der Untersuchung dieses Kaltbandes im REM deutlich TiN aufgrund ihrer typischen kantigen Form zu erkennen.

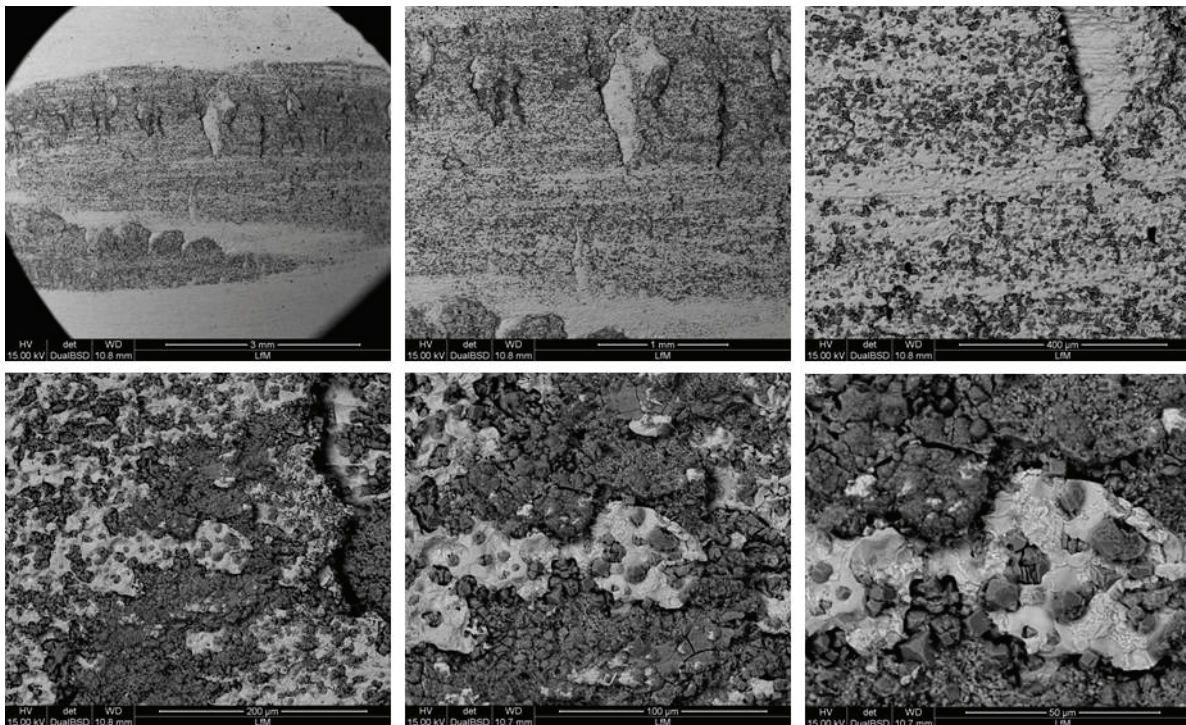


Abbildung 5-3: REM/EDX-Analyse einer Einschlusszeile auf einem untersuchten Kaltband.

Die Detailanalyse im REM mit zugehörigem EDX-Spektrum zeigt, dass es sich bei den Einschlusszeilen um Nester aus TiN vergesellschaftet mit Oxiden handelt. Die Ergebnisse der REM/EDX-Analyse sind **Abbildung 5-4** und **Tabelle 5-I** zu entnehmen.

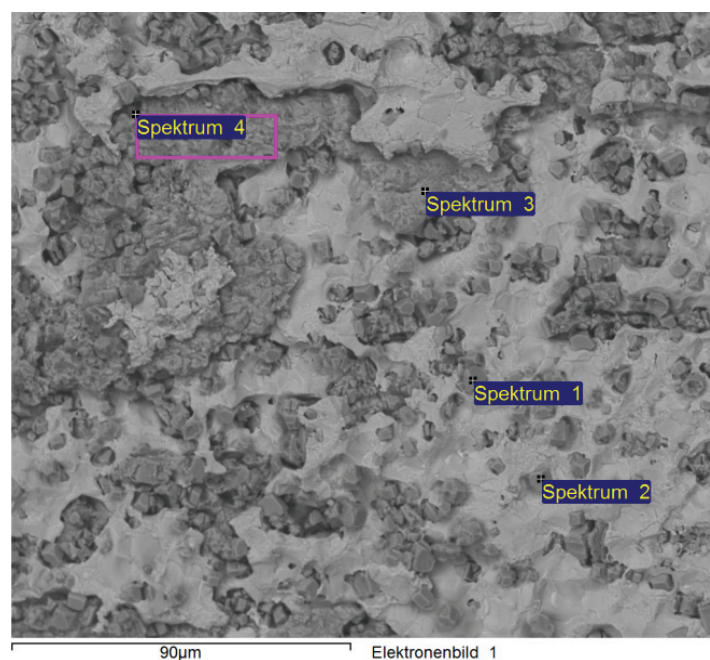


Abbildung 5-4: REM/EDX-Analyse einer Einschlusszeile auf einem untersuchtem Kaltband. Die Ergebnisse der EDX-Analysen sind Tabelle 5-I zu entnehmen.

Tabelle 5-I: Ergebnisse der EDX-Analyse eines Fehlers auf einem Kaltband.

<i>alle Werte in Atom%</i>	C	N	O	Si	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Spektrum 1	6,49	33,66	31,97	0,13	25,76		0,59		1,40
Spektrum 2	8,78	51,33			38,13		0,48		1,29
Spektrum 3	2,41		70,61	0,33	6,18	0,21	17,43	0,75	2,08
Spektrum 4	2,95		66,50	0,21	11,36		13,60	0,59	4,80

Um die Entstehungsursache dieses Fehlerbildes in Titan legierten ferritischen Chromstählen besser zu verstehen, ist es nötig die Einschlusslandschaft dieser Stahlgüten detailliert zu charakterisieren. Darauf wird in den nächsten Kapiteln näher eingegangen.

Der Vollständigkeit halber sei hier angeführt, dass es in den Kaltbändern auch zu exogenen Oberflächendefekten, wie z. B. Gießpulvereinziehungen, kommen kann, welche aber auch – wie bereits im Literaturteil dieser Arbeit erläutert – in Zusammenhang mit dem mikroskopischen Reinheitsgrad stehen können (siehe Kapitel 3.2.3). Auf diese Fehlerbilder mit exogenem Charakter wird aber in weiterer Folge nicht näher eingegangen. Der Fokus der Arbeit liegt auf dem mikroskopischen Reinheitsgrad.

5.2 Detaillierte Charakterisierung der auftretenden Einschlusstypen

In den untersuchten Kaltbandproben aus Titan legierten ferritischem Chromstahl waren hauptsächlich titanhaltige Einschlüsse und Oxide zu finden. Der vorherrschende Einschlusstyp waren titanhaltige Einschlüsse, weshalb diese im Folgenden ausführlich diskutiert werden sollen.

Die Untersuchung der Fehlerbilder in Kaltbandproben hat gezeigt, dass diese vornehmlich aus Ti-haltigen Einschlüssen (nitridischer und oxidischer Natur) aufgebaut sind. Neben der Ti-Oxiden, wurden primär drei Gruppen von Einschlusstypen detektiert: Titanitride (TiN), Titancarbid (TiC) und Titancarbonitride (Ti(C,N)), wobei sich die Gruppe der TiN noch in

weitere Untergruppen unterteilen lässt (reine TiN, TiN mit Oxidkern, TiN mit Saum und agglomerierte TiN). In **Abbildung 5-5** ist diese Aufschlüsselung graphisch dargestellt. Jede dieser Untergruppen wird im Folgenden näher beleuchtet.

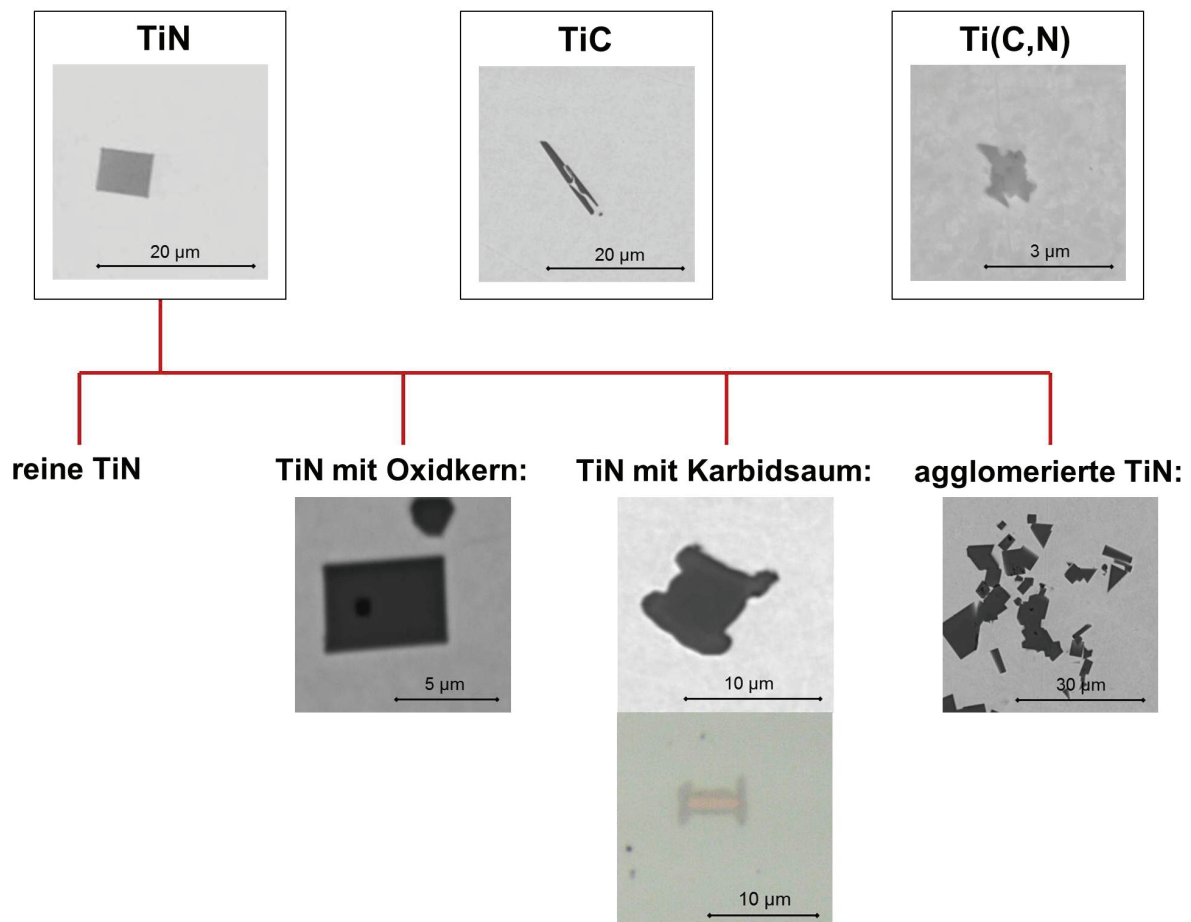


Abbildung 5-5: Einteilung der detektierten titanhaltigen Einschlüsse.

5.2.1 Reine Titanitride

Da es bei der Herstellung von Ti-legierten Chromstählen durch die Zugabe von Ti zur TiN-Fällung kommt, soll im Folgenden die Thermodynamik des Ti-N-Gleichgewichts näher beleuchtet werden.

Zum besseren Verständnis der Bildung von reinem TiN erfolgte die thermodynamische Berechnung des Ti-N-Gleichgewichts mit Hilfe des Programms *FactSage*. Die Berechnungen erfolgten mit FactSage 6.2 – Modul Equilib. Als Datenbanken fanden FSstel und FACT53 Anwendung. Die den Berechnungen zugrundeliegende Stahlzusammensetzung basiert auf

den Funkenspektrometer-Analysen und LECO-Messungen von Brammenproben der Stahlgüte 1.4520 am LfM ist **Tabelle 5-II** zu entnehmen.

Tabelle 5-II: Stahlzusammensetzung für die thermodynamischen Berechnungen.

% C	% Si	% Mn	% Cr	% V	% O	% N	% Ti	% Fe
0,02	0,3	0,35	16	0,1	0,002	variiert von 0,01 bis 0,1	variiert von 0,1 bis 0,5	Rest

Die Grundlagen zur Thermodynamik der Stickstofflöslichkeit in Titan legierten Chromstählen wurden von Rudolphi [48] ausführlich erläutert.

Im ersten Teil der thermodynamischen Berechnungen galt es den Einfluss von Temperatur, Cr-Gehalt und O-Gehalt auf das Ti-N-Gleichgewicht zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in **Abbildung 5-6**, **Abbildung 5-7** und **Abbildung 5-8** dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Temperatur einen sehr großen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts hat. Je höher die Temperatur, desto höher liegt das Gleichgewicht. Der Cr-Gehalt hat ebenfalls einen großen Einfluss, mit steigendem Cr-Gehalt verschiebt sich das Gleichgewicht zu höheren Lagen. Der O-Gehalt hat nur einen sehr geringen Einfluss auf das Ti-N-Gleichgewicht.

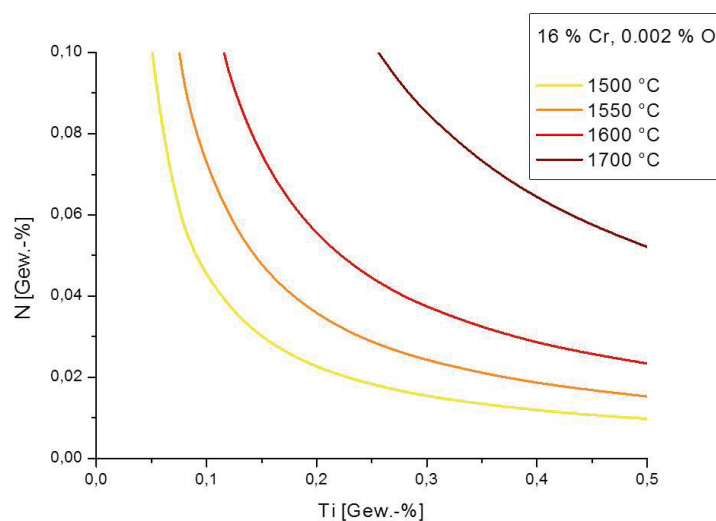


Abbildung 5-6: Einfluss der Temperatur auf das Ti-N-Gleichgewicht (Thermodynamische Berechnungen mit *FactSage*).

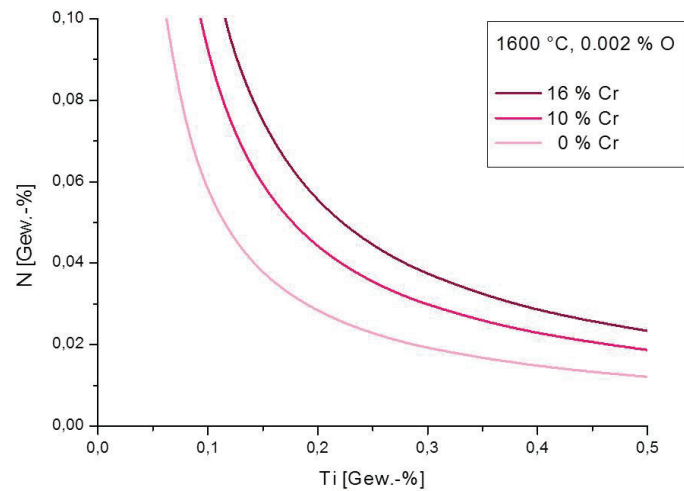


Abbildung 5-7: Einfluss des Cr-Gehalts auf das Ti-N-Gleichgewicht (Thermodynamische Berechnungen mit *FactSage*).

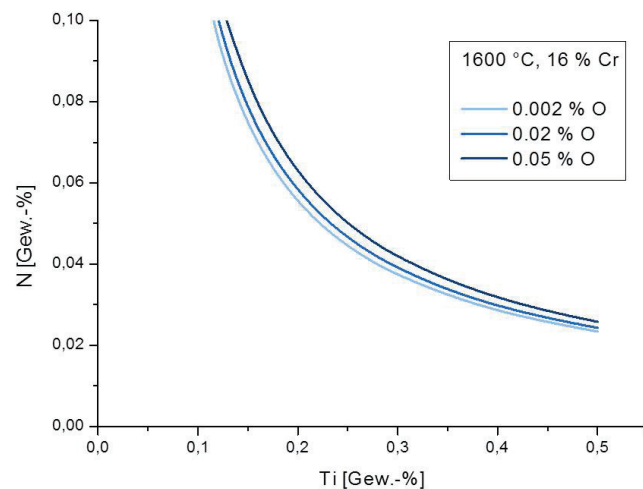


Abbildung 5-8: Einfluss des O-Gehalts auf das Ti-N-Gleichgewicht (Thermodynamische Berechnungen mit *FactSage*).

Im zweiten Teil der thermodynamischen Berechnungen wurden die mittels *FactSage* berechneten Werte mit Ergebnissen aus *ThermoCalc* (siehe **Abbildung 5-9**) und der Literatur (siehe **Abbildung 5-10**) verglichen. In **Abbildung 5-9** ist eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Werte aus *FactSage* mit jenen aus *ThermoCalc* zu erkennen. Der Vergleich mit der Literatur in **Abbildung 5-10** zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse von *FactSage* mit Ozturk et al. [68] und Shi et al. [69]. Die Kurve von

Jo et al. [63] weicht signifikant ab. Das mit *FactSage* berechnete Gleichgewicht für 1550 °C, 20 % Chrom und 20 ppm Sauerstoff liegt deutlich höher als jenes von Jo et al. bei denselben Bedingungen. Der Unterschied könnte auf den Cr-Gehalt zurückzuführen sein. Das Gleichgewicht laut *FactSage* für 0 % Chrom und das Gleichgewicht laut Jo et al. für 20 % Chrom sind annähernd gleich, weshalb die Vermutung besteht, dass bei Jo et al. Chrom einen anderen oder anders starken Einfluss (Wechselwirkungsparameter) auf das Ti-N-Gleichgewicht hat als bei *FactSage*. [63]

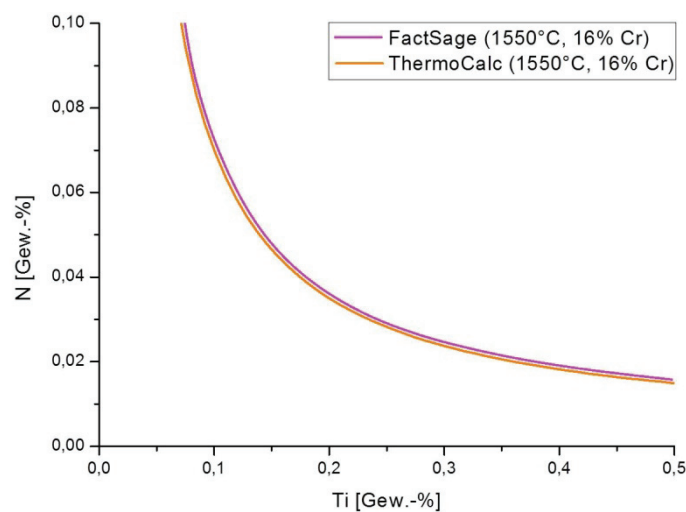


Abbildung 5-9: Vergleich des Ti-N-Gleichgewicht nach *FactSage* mit *ThermoCalc*.

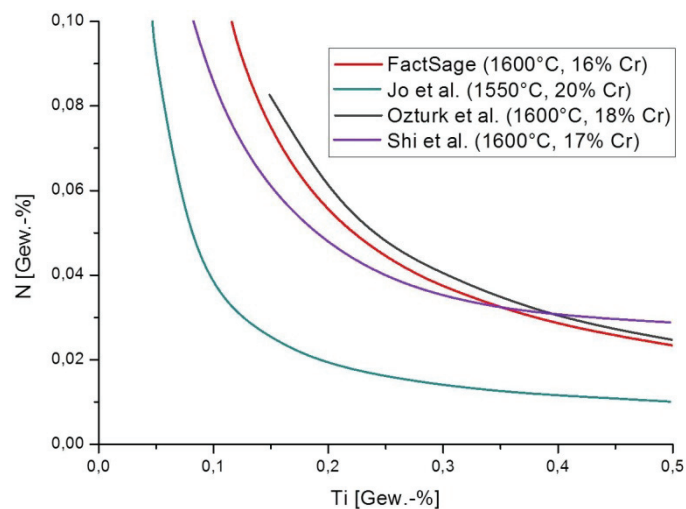


Abbildung 5-10: Vergleich des Ti-N-Gleichgewicht nach *FactSage* mit Ergebnissen in der Literatur, nach [63], [68], [69].

Die Tendenz, dass sich das Ti-N-Gleichgewicht mit steigender Temperatur und höherem Cr-Gehalt zu höheren Werten verschiebt stimmen mit der Literatur überein, vergleiche [2], [63], [64], [68], [69], [70] oder [71].

Eine intensive Analyse der Ausscheidung und des Wachstums von TiN erfolgte auch durch Yang et al. [72]. Dabei zeigte sich, dass die Abkühlrate einen deutlichen Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit und somit auf die Endgröße von TiN hat: Je niedriger die Abkühlrate ist, desto höher ist die Wachstumsrate und die Endgröße. Die Abkühlrate hat jedoch nur einen sehr geringen Einfluss auf den Zeitpunkt der TiN-Ausscheidung. Dieser wird vor allem durch den N-Gehalt der Stahlschmelze beeinflusst: Je höher der N-Gehalt ist, desto früher kommt es zur Ausscheidung von TiN. [65], [72]

5.2.2 Titannitride mit Oxidkern

Neben reinen TiN waren in vielen Fällen auch TiN mit einem oxidischen Kern zu finden. In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben lagen primär MgO-Kerne, teilweise in Verbindung mit CaO, vereinzelt auch mit SiO₂, vor. In **Abbildung 5-11** und **Abbildung 5-12** sind beispielhaft zwei Einschlüsse mit oxidischem Kern gezeigt. Aufgrund des niedrigen Al-Gehalts der untersuchten Stahlgüte sind aluminiumhaltige Kerne sehr selten. Da TiN mit Kern häufig in TiN-Agglomeraten zu finden sind wird vermutet, dass TiN mit Kern früher im Prozess entstehen als TiN ohne Kern.

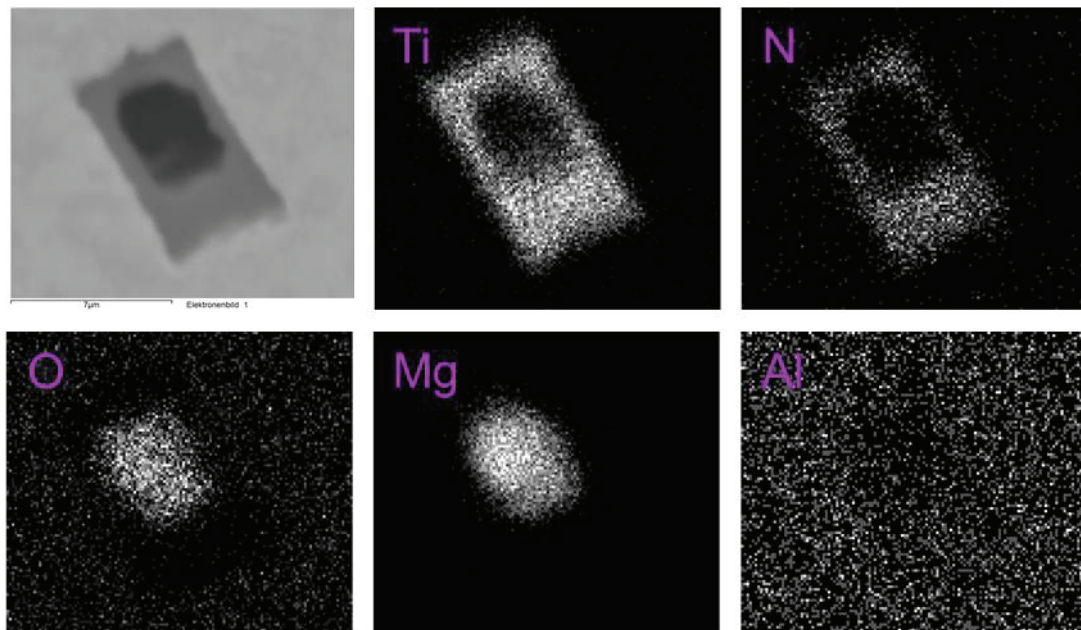


Abbildung 5-11: Oxidischer Kern (MgO) in TiN.

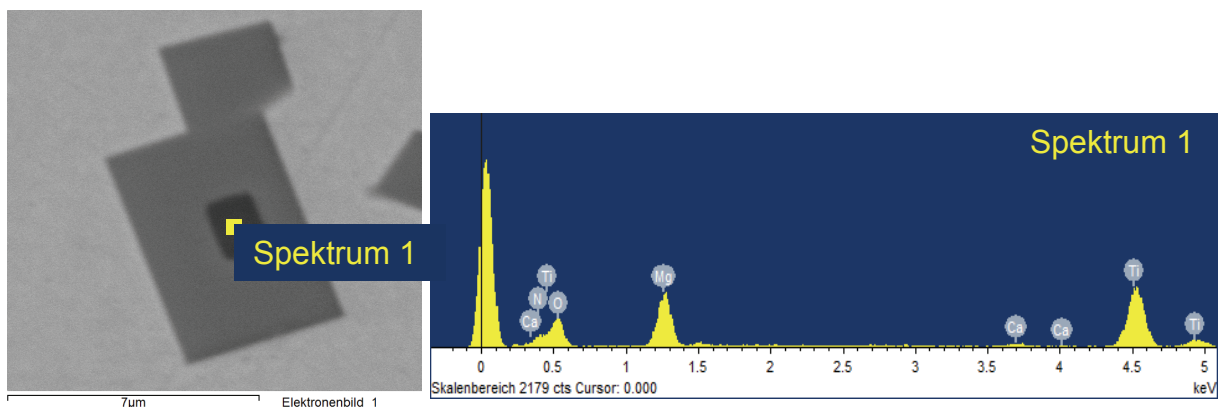


Abbildung 5-12: Oxidischer Kern (MgO, CaO) in TiN.

Grund für das Vorhandensein von Kernen in TiN ist die so genannte heterogene Keimbildung, welche im Folgenden näher erläutert werden soll. Ferner wird auf die Bedeutung dieser Oxidkerne für die Metallurgie und die metallographischen Herausforderungen bei der Analyse von Oxidkernen eingegangen. In der Regel sind Kerne sehr klein (siehe **Abbildung 5-13**), weshalb sich die Detektion von Kernen als schwierig erweist.

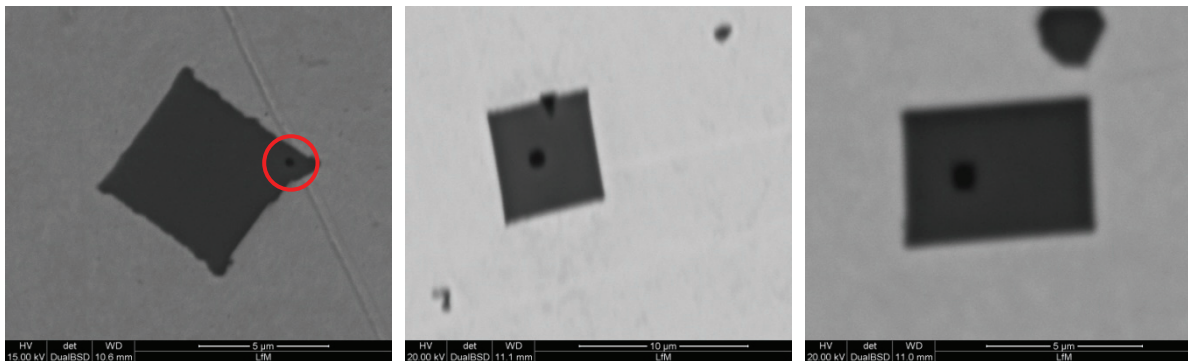


Abbildung 5-13: Titannitride mit Kern.

Es sei hier erwähnt, dass die Kerne nicht immer rein oxidisch sein müssen, sondern es auch gemischt oxidisch-sulfidische oder rein sulfidische Kerne gibt. Auch bei den sulfidischen Kernen ist bevorzugt Mg als Bindungspartner zu finden. Ein Beispiel eines sulfidischen Kerns ist in **Abbildung 5-14** zu sehen.

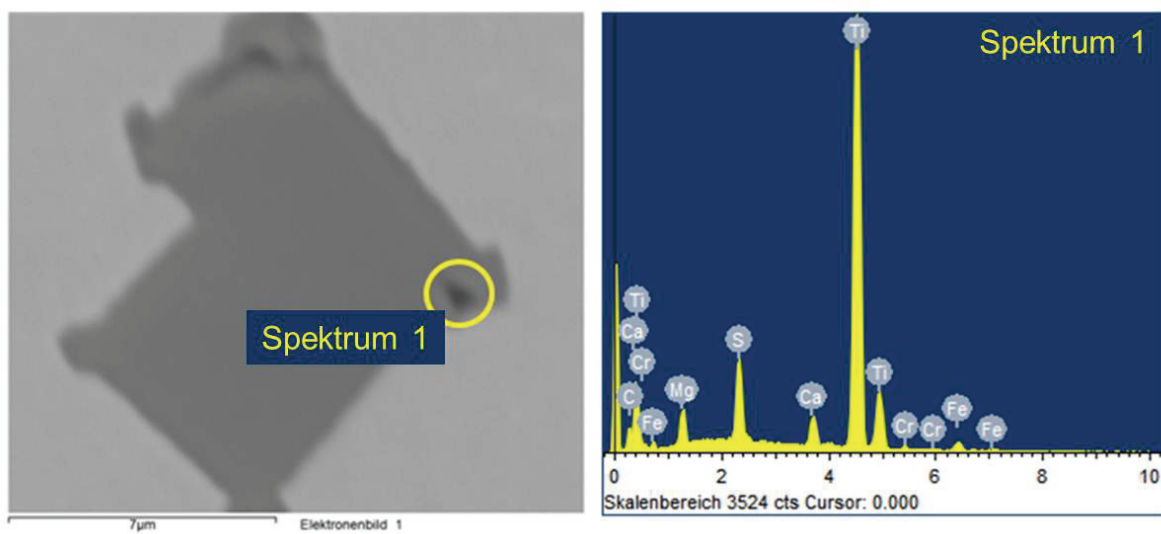


Abbildung 5-14: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum eines sulfidischen Kerns (MgS, CaS) in TiN.

5.2.2.1 Wirkung von Einschlüssen als heterogener Keim

Die Keimbildung in flüssigem Metall kann über zwei Mechanismen erfolgen: [48], [54], [73], [74], [75]

- **Homogene Keimbildung:**
Es existieren keine Fremdpartikel oder Sonstiges, welche die Keimbildung begünstigen. Die Keime bilden sich in der reinen Schmelze. In der Praxis ist es aufgrund der gegebenen Bedingungen unwahrscheinlich, dass die homogene Keimbildung der vorherrschende Keimbildungsmechanismus ist.
- **Heterogene Keimbildung:**
Die Keimbildung erfolgt an so genannten „Katalysatoren“. Katalysatoren sind feste Partikel in der Schmelze oder feste Oberflächen, mit denen die Schmelze in Kontakt steht. Durch Katalysatoren wird die Aktivierungsenergie der Keimbildung gesenkt, da sich die ausscheidende Phase ohne die zur Bildung einer Oberfläche erforderlichen Energie auf der Oberfläche des Katalysators anlagern können. Dies führt dazu, dass die heterogene Keimbildung bei geringeren Unterkühlungen bzw. geringeren Übersättigungen als die homogene Keimbildung erfolgt. Heterogene und homogene Keimbildung unterscheiden sich aber nur in der Aktivierungsenergie für die Keimbildung, der Keimbildungsradius ist bei beiden Mechanismen gleich.

Die heterogene Keimbildung hängt stark vom Benetzungswinkel zwischen Katalysator und der ausscheidenden Phase ab. **Abbildung 5-15** zeigt schematisch die heterogene Keimbildung. Die feste Phase bildet sich dabei kugelkalottenförmig an der Oberfläche des Katalysators. Dabei existieren drei Arten von Grenzflächenspannungen, die im Gleichgewicht miteinander stehen (siehe Gleichung (5-1)). Als besonders günstig für die heterogene Keimbildung erweisen sich Katalysatoren, welche die gleiche Gitterstruktur und die gleichen Gitterabstände wie die ankeimende Substanz aufweisen. [48], [73], [74]

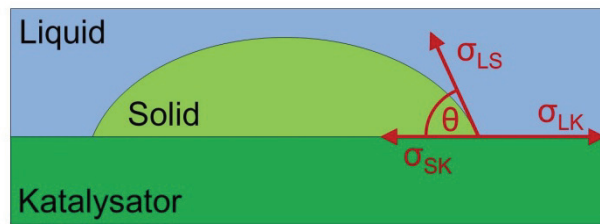


Abbildung 5-15: Schema der heterogenen Keimbildung, nach [73].

$$\sigma_{LK} = \sigma_{SK} + \sigma_{LS} \cdot \cos\theta \quad (5-1)$$

Mit abnehmendem Benetzungswinkel sinkt die nötige Energie für die Keimbildung, das bedeutet ein kleiner Benetzungswinkel begünstigt die heterogene Keimbildung. Bei einem Benetzungswinkel von 180° ist die Keimbildungsenergie für homogene und heterogene Keimbildung gleich. [73]

Schubert und Mermann [74] entdeckten bei ihren Untersuchungen der Keimbildungsrate bei der heterogenen Keimbildung, dass die Keimbildungsrate und die nötige Übersättigung von der Art der in der Schmelze vorhandenen Fremdpartikel abhängen. In **Abbildung 5-16** sind der Einfluss von SiO_2 -, ZrO_2 -, Al_2O_3 - und TiO_2 -Partikeln dargestellt. Es ist zu sehen, dass ZrO_2 -Partikel nur einen sehr geringen Einfluss auf die Keimbildungsenergie haben. SiO_2 -, Al_2O_3 - und TiO_2 -Partikeln senken die nötige Keimbildungsenergie hingegen stark und wirken daher als Keim für die Bildung anderer NME. [74]

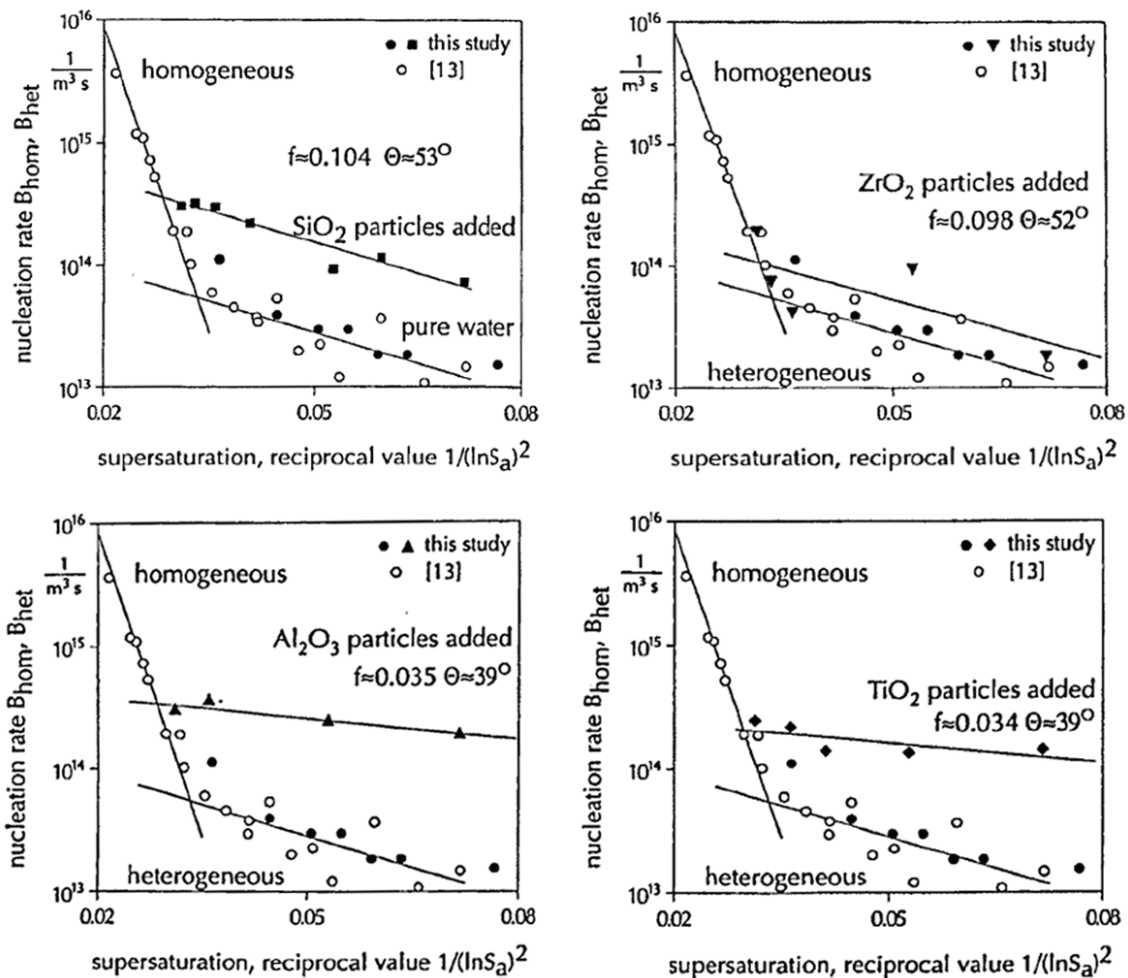


Abbildung 5-16: Einfluss von SiO_2 -, ZrO_2 -, Al_2O_3 - und TiO_2 -Partikeln auf die Keimbildung [74].

Huang et al. [73] untersuchten verschiedene Katalysatoren hinsichtlich ihres Benetzungswinkels in flüssigem Stahl. Die Benetzungswinkel einiger typischer oxidischer Katalysatoren sind **Tabelle 5-III** zu entnehmen. Es ist zu erkennen, dass verschiedene Oxide unterschiedlich gute Katalysatoren für die Keimbildung darstellen. Al_2O_3 -Keime begünstigen die heterogene Keimbildung stärker als SiO_2 -Keime. SiO_2 -Keime wiederum wirken günstiger als MnO -Keime. Es ist daher zu erwarten, dass sich hinsichtlich Häufigkeit von oxidischen Kernen in mehrphasigen Einschlüssen folgende Reihenfolge ergibt: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{MnO}$. [73]

Tabelle 5-III: Benetzungswinkel von Oxiden in flüssigem Stahl [73].

	Benetzungswinkel
Al_2O_3	20,5°
SiO_2	30,1°
MnO	40,7°

Nakajima et al. [76] untersuchten den Einfluss des Desoxidationsmittels auf die heterogene Keimbildung. Es zeigte sich, dass die Größenverteilung von Partikeln von der zugegebenen Menge Desoxidationsmittel und der Zeit abhängt. Mit abnehmender Desoxidationsmittelmenge und zunehmender Zeit verschiebt sich das Maximum der Größenverteilung zu größeren Durchmessern. Proportional zu dieser Zunahme des mittleren Durchmessers nimmt auch die kritische Unterkühlung der Keimbildung zu. Die kritische Unterkühlung hängt auch noch von der Art des Desoxidationsmittels ab: Bei gleicher Zugabe an Desoxidationsmittel und bei gleicher Zeit lassen sich die kritischen Unterkühlungen in folgende Reihenfolge bringen: $\text{MgO} < \text{ZrO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. [76]

Die Beobachtungen von Schubert und Mermann [74], Huang et al. [73] und Nakajima et al. [76] werden durch verschiedene Arbeiten zum Thema Einschlusscharakterisierung, wie z. B. Nunnington und Sutcliffe [5], Park [50], [44], Maddalena et al. [2], Isobe [51] oder Grindler und Choné [47] bestätigt, die alle Al_2O_3 , MgO und $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ als die am häufigsten vorkommende Art von oxidischen Kernen und somit die wichtigsten Keimbildner für die heterogene Einschlussbildung aufzeigen. [2], [5], [44], [47], [50], [51], [73], [74], [76]

Untersuchungen der heterogenen Keimbildung in Titan-legierten Stählen zeigten, dass der Ti-Gehalt den Benetzungswinkel von flüssigem Stahl auf Oxiden beeinflusst. So sinkt zum Beispiel der Benetzungswinkel von Stahl auf Al_2O_3 mit steigendem Ti-Gehalt. Ostrowski und Langer [6] vermuten, dass die Veränderung des Benetzungswinkels auf eine chemische Reaktion zwischen Schmelze und Oxideinschluss zurückzuführen ist. Basierend auf dieser These definierten sie fünf Teilschritte der Bildung von TiN über die heterogene Keimbildung: [6], [48], [77]

1. Entstehung von Oxideinschlüssen
2. Grenzflächenreaktion zwischen Oxid und der Ti-haltigen Schmelze
3. Absenkung der Grenzflächenenergie des Oxides
4. Ausscheidung von TiN auf der Oxidoberfläche
5. Wachsen von TiN-Schichten

5.2.2.2 Metallographische Herausforderung bei der Analyse von Oxidkernen

Neben dem prinzipiellen Problem, dass Kerne aufgrund der nur 2-dimensionalen Ansicht der Schliffoberfläche nicht immer sichtbar sind (siehe dazu Kapitel 4.2.2.3), sind die oxidischen Kerne in TiN-Einschlüssen in der Regel sehr klein ($< 1 \mu\text{m}$), weshalb es bei der automatisierten REM/EDX-Analyse mit Standardeinstellungen praktisch nicht möglich ist, diese zu detektieren. In manuellen REM-Analysen ist aber ein deutlicher Anteil an TiN mit Oxidkernen feststellbar, weshalb das Bestreben vorlag durch Variation der Messeinstellungen die Oxidkerne bei der automatisierten Messung detektieren zu können. Die verwendeten Standardmesseinstellungen sind **Tabelle 4-III** zu entnehmen. Mögliche Variationsparameter bei automatisierter Messung sind:

- EDX-Messzeit: Die Verlängerung der EDX-Messzeit bewirkt ein genaueres EDX-Signal. Dementsprechend wurde die Messzeit von 3 sec auf 4, 5 und 20 sec erhöht.
- Anregungsspannung: Durch Erhöhen der Anregungsspannung von 15 kV auf 20 kV entsteht eine tiefere Anregungsbirne, wodurch auch die Detektion von nicht „angeschnittenen“ Kernen möglich sein könnte.
- Messmethode: Üblicherweise erfolgt bei der automatisierten REM/EDX-Analyse eine Flächenmessung des detektierten Einschlusses um dessen chemische Zusammensetzung zu ermitteln. Da die Kerne im Vergleich zum übrigen Einschluss meist sehr klein sind, kann es zu einer Überlagerung zwischen dem Kernsignal und jenem des umgebenden Einschlusses kommen. Daher erfolgte statt einer Flächenmessung eine konzentrierte Punktmessung in der Partikelmitte (Messpunkt ist der Mittelpunkt der längsten Sehne) um gezielt den Kern zu messen.

- Grauwert: Kerne (oxidischer Natur) erscheinen im REM dunkler als TiN, weshalb versucht wurde, über den Grauwertunterschied die Kerne gezielt von den TiN zu unterscheiden.

Die Variation der Einstellungen brachte folgende Ergebnisse:

Die Verlängerung der EDX-Messzeit auf bis zu 20 sec zeigte keine Verbesserung der Detektion von Kernen. Um herauszufinden, welche EDX-Messzeit für die Detektion der Kerne notwendig wäre, wurden manuelle Messungen (Flächenscan des gesamten Partikels, analog zu den Standardeinstellungen bei automatisierten Messungen), bei denen die EDX-Messzeit variierte, durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in **Abbildung 5-17** dargestellt.

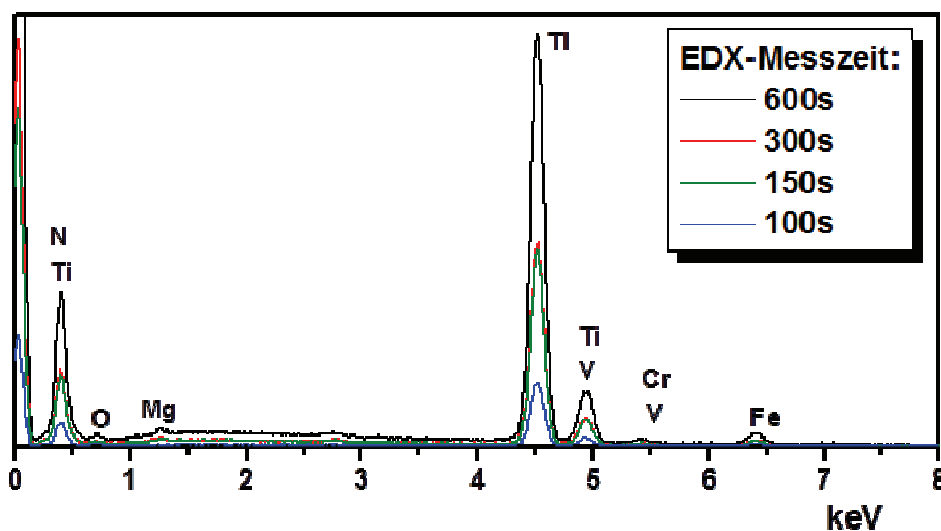
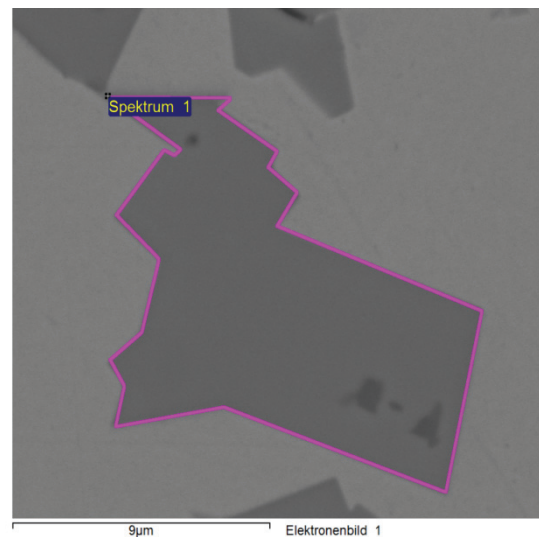


Abbildung 5-17: Ergebnisse der EDX-Messzeit-Variation.

Wie **Abbildung 5-17** zu entnehmen, war erst ab einer EDX-Messzeit von 100 sec eine vernünftige Detektion der Oxidkerne erreichbar. Darunter konnte weder ein Sauerstoffpeak noch ein dazugehöriger Oxidbildner detektiert werden. Das bedeutet, dass eine Verlängerung der EDX-Messzeit zu keiner Verbesserung der Detektion von Oxidkernen bei der automatisierten REM/EDX-Analyse führt, da die notwendige Messzeit bei der automatisierten Messung nicht realisierbar wäre.

Die Erhöhung der Anregungsspannung zeigte keinen signifikanten Unterschied zur Messung mit Standardeinstellungen. Die Veränderung der Messmethode führt auch zu keiner Lösung der Problematik, da die Kerne nicht immer in der Mitte des Partikels liegen (siehe z. B. **Abbildung 5-13**). Die Unterscheidung über den Grauwertunterschied ist aufgrund der geringen Größe der Kerne nicht möglich, da viele Kerne zu klein für die Detektion ($< 1 \mu\text{m}$) sind.

In **Tabelle 5-IV** sind die Ergebnisse der Parametervariation zur Detektion von Oxidkernen bei der automatisierten REM/EDX-Analyse zusammengefasst.

Tabelle 5-IV: Ergebnisse der Parametervariation zur Detektion von Oxidkernen bei der automatisierten REM/EDX-Analyse.

Parameter	Auswirkung	Ergebnis/Problem
Anregungsspannung	tiefere Anregungsbirne: auch Detektion von nicht „angeschnittenen“ Kernen	kein signifikanter Unterschied
EDX-Messzeit	Genaueres EDX-Signal	Notwendige Messzeit bei automatisierter Messung nicht realisierbar
Messmethode	Scanbereich des Einschlusses (Flächenmessung oder konzentrierte Punktmessung in der Partikelmitte)	Kerne liegen nicht immer in Mitte des Partikels
Grauwert	Fokus auf dunklere Bereiche = Oxide	Kerne zu klein für Detektion ($< 1 \mu\text{m}$)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aufgrund der geringen Größe der oxidischen Kerne in TiN-Einschlüssen eine automatisierte Messung derzeit praktisch nicht möglich ist. Der Anteil an TiN mit Kern lässt sich mittels manuellen Analysen abschätzen, wobei dies zeitaufwendig ist und stark von der subjektiven Auswahl der untersuchten NME beeinflusst wird. Weiters sind aufgrund der Schnittproblematik die Kerne nicht immer sichtbar, da im REM nur ein 2-dimensionales Bild der im Volumen verteilten NME entsteht (siehe dazu auch Kapitel 4.2.2.3). [60]

Da diese Kerne aber von metallurgischer Bedeutung sind, wurden manuelle Analysen durchgeführt. Das Vorgehen bei der manuellen Bestimmung des Anteils an TiN mit Kern im REM lässt sich in vier Schritte gliedern:

- 1.) Anfahren von 50 verschiedenen Sichtfeldern.
- 2.) Pro Sichtfeld jeweils einen Einschluss zufällig auswählen.
- 3.) Bestimmung der Größe des Einschlusses.
- 4.) Optische Feststellung, ob im ausgewählten Einschluss ein Kern vorhanden ist oder nicht. Falls ein Kern zu sehen ist: Bestimmung der chemische Zusammensetzung des Kerns.

Die manuellen Zählungen ergaben einen Anteil an TiN mit Kern von 43 %. Unter der Annahme, dass nicht alle Kerne angeschnitten werden, ist ein Gesamtanteil an TiN mit Kern von > 60 % denkbar.

Ein t-Test an einer Grundgesamtheit von 300 manuell vermessenen Partikeln zeigte, dass TiN mit Kern im Mittel signifikant größer sind als TiN ohne Kern. Die genauen Ergebnisse der Größenanalyse sind in **Tabelle 5-V** angeführt.

Tabelle 5-V: Ergebnisse der manuellen Größenanalyse von TiN mit Kern.

	Mittelwert ECD [μm]	Standardabweichung ECD [μm]
TiN mit Kern	5,69	2,59
TiN ohne Kern	4,32	1,81

5.2.2.3 Bedeutung der Oxidkerne für die Metallurgie

Oxidkerne wirken als Keime für die TiN-Bildung. Diese Kerne entstehen meist bereits in sekundärmetallurgischen Prozessschritten. Durch das Angebot an Kernen kommt es bereits relativ früh in der Prozesskette zur Ankeimung von TiN, wodurch auch das Wachstum bzw. die Agglomeration dieser Einschlüsse begünstigt wird.

Das Wissen über die Entstehung und die Zusammensetzung von Oxidkernen ist essentiell, um die TiN-Bildung gezielt steuern zu können und somit TiN-Nester, welche zu Oberflächendefekten am Kaltband führen, zu vermeiden.

Es gibt hierfür zwei mögliche Ansatzpunkte:

- a) Vermeidung von Keimen.
- b) Gezielte Bereitstellung von Keimen um den Zeitpunkt der TiN-Bildung zu beeinflussen.

In den untersuchten Proben wurden vorwiegend MgO-Kerne gefunden. Für das Mg stehen verschiedene potentielle Quellen zur Verfügung (vergleiche Kapitel 5.4.5, insbesondere Gleichung (5-2) und (5-4)):

- Ausmauerung
- Schlacke
- Verunreinigung von Ti-Schwamm aufgrund dessen Herstellung

5.2.3 Titanitride mit Saum

In den untersuchten Proben waren immer wieder TiN mit Saum zu finden. Das bedeutet, dass ein TiN von einem TiC bzw. Ti(C,N) umgeben wird. Während die TiN eine kantige Form und eine goldgelbe Farbe aufweisen, ist der Saum unregelmäßig und in verschiedenen Grautönen gehalten. In lichtmikroskopischen Aufnahmen wie in **Abbildung 5-18** ist dies sehr deutlich zu erkennen.

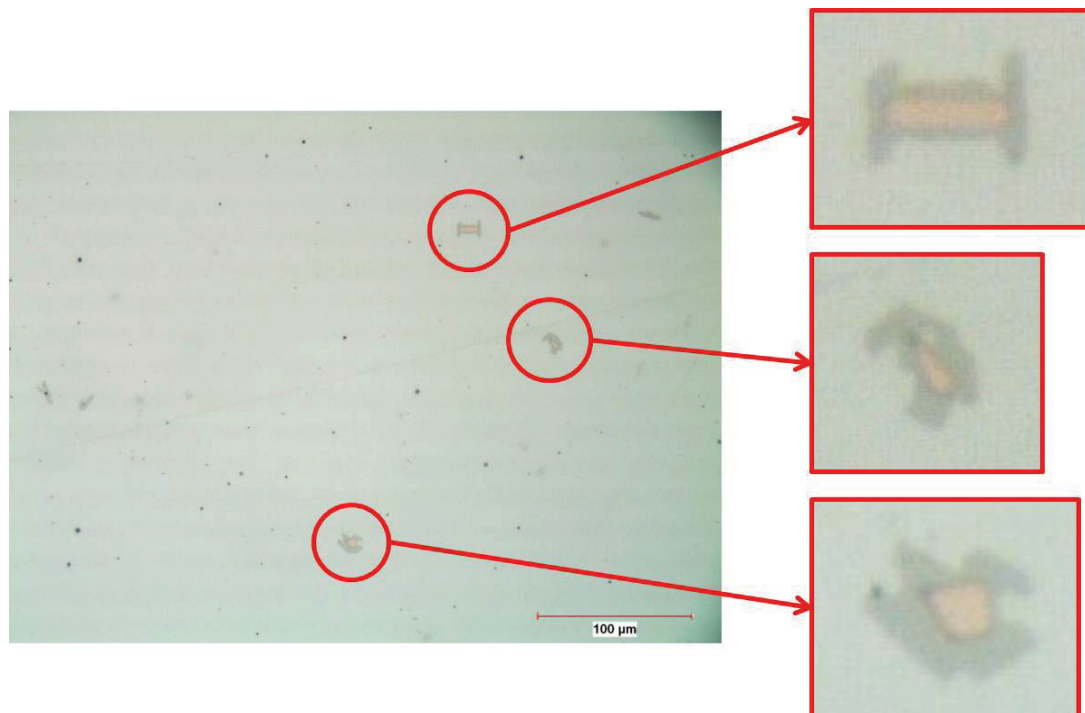


Abbildung 5-18: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiN mit Saum.

Abbildung 5-19 zeigt beispielhaft einen Einschluss mit Saum und die dazugehörigen EDX-Spektren.

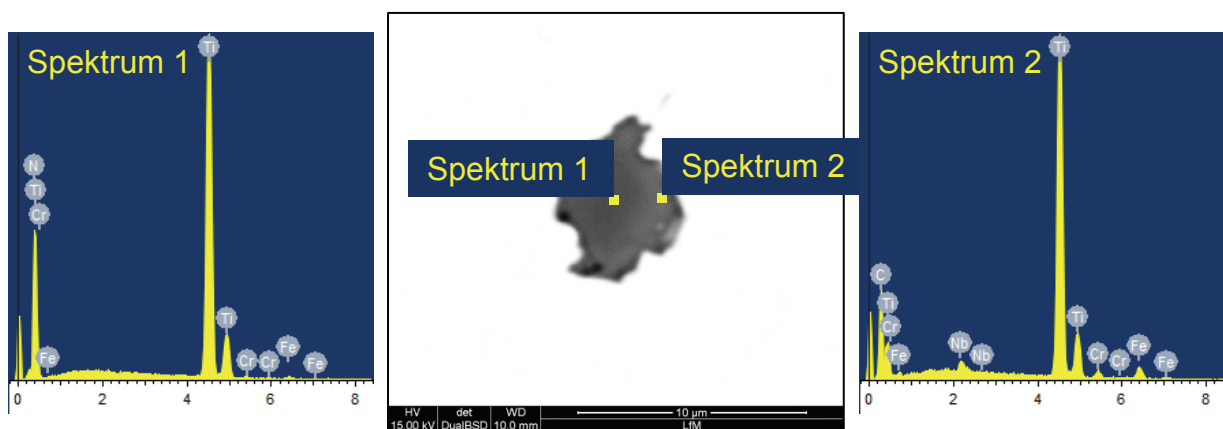


Abbildung 5-19: REM/EDX-Analyse eines TiN mit Saum.

Das Phänomen der Saumbildung ist nicht nur bei einzelnen TiN zu beobachten, sondern, wie in **Abbildung 5-20** zu sehen, auch bei TiN-Agglomerate.

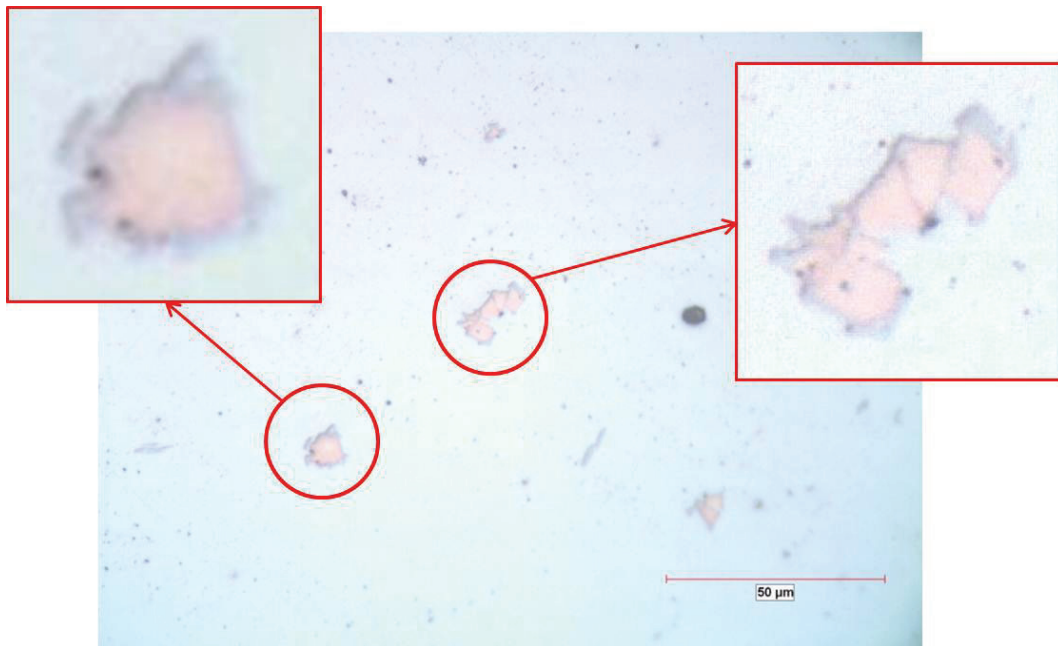


Abbildung 5-20: Lichtmikroskopische Aufnahme von TiN-Agglomeraten mit Saum.

Die detaillierte Untersuchung von TiN-Agglomeraten mit Saum gab Aufschluss über den Zeitpunkt der Saumbildung. Wie in der lichtmikroskopischen Aufnahme in **Abbildung 5-20** deutlich zu erkennen, können Ansätze von Säumen auch schon vor der Agglomeration entstehen, voll ausgeprägte Säume bilden sich aber erst nach der Agglomeration als Erstarrungsphänomen. Diese Erkenntnis wird auch durch Beobachtungen anderer Autoren wie z. B. Nunnington und Sutcliffe [5] bestätigt. [5]

5.2.3.1 Heterogene Keimbildung bei TiN mit Saum

Grund für das Entstehen von Säumen auf TiN ist die heterogene Keimbildung, welche bereits in Kapitel 5.2.2 Titanitride mit Oxidkern näher erläutert wurde.

Mit abnehmendem Benetzungswinkel sinkt die nötige Energie für die Keimbildung. Der Benetzungswinkel von TiN in flüssigem Stahl liegt bei $7,1^\circ$. Das bedeutet, dass TiN ein guter Katalysator für die heterogene Keimbildung ist, weshalb sich auch bei der Erstarrung häufig Säume auf TiN bilden. Das Phänomen der Saumbildung auf TiN wurde auch schon von anderen Autoren [5], [50] beschrieben (vergleiche Kapitel 3.2.1). [5], [50], [73]

5.2.3.2 Metallographische Herausforderung bei der Analyse von Säumen

Bei der automatisierten REM/EDX-Analyse ist es nur sehr schwer möglich zwischen TiN mit Karbidsaum und echten Ti(C,N) (d.h. eine gleichmäßige Verteilung der Elemente C und

N über den gesamten Einschluss) zu unterscheiden. Der Grund dafür ist die Messmethode der EDX-Analyse: Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung eines NME erfolgt eine Flächenmessung des gesamten Partikels, folglich wird ein Summenwert über den gesamten Partikel ausgegeben. Diese Problematik wird in **Abbildung 5-21** und **Tabelle 5-VI** veranschaulicht. Obwohl es sich bei dem gezeigten Einschluss um ein TiN mit TiC-Saum handelt (vergleiche Spektrum 2 und 3), ergibt die Flächenmessung des Einschlusses einen Ti(C,N)-Einschluss (vergleiche Spektrum 4).

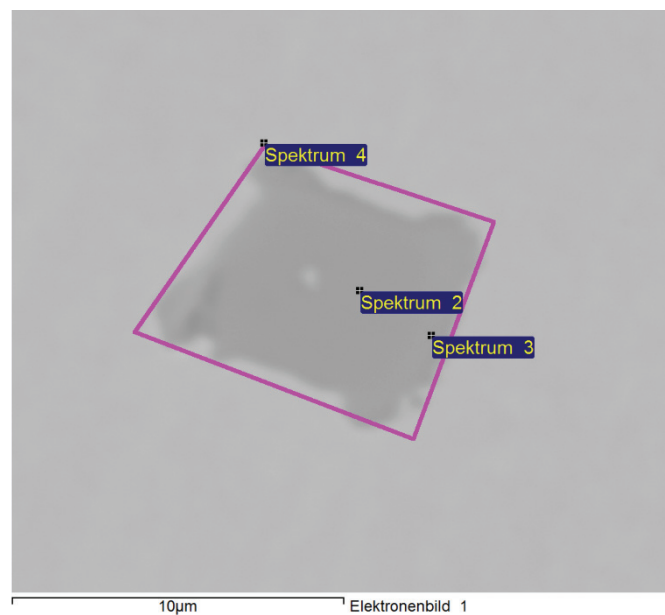


Abbildung 5-21: REM/EDX-Analyse eines TiN-Einschlusses mit TiC-Saum. Die Ergebnisse der EDX-Analysen sind Tabelle 5-VI zu entnehmen.

Tabelle 5-VI: Ergebnisse der EDX-Analyse eines TiN-Einschlusses mit TiC-Saum.

<i>alle Werte in Atom%</i>	C	N	Ti	Cr	Fe	Nb
Spektrum 2		48,92	49,99	0,26	0,83	
Spektrum 3	47,80		46,77	1,45	3,42	0,56
Spektrum 4	18,55	28,40	37,25	3,38	12,42	

Um eine detaillierte Untersuchung der Säume durchzuführen, sind manuelle Untersuchungen im REM bzw. im Lichtmikroskop unerlässlich.

Bei der manuellen REM/EDX-Analyse treten jedoch folgende Probleme auf:

- Aufgrund des geringen Grauwertunterschiedes zwischen Saum und TiN ist der Saum nur bedingt erkennbar. Eine Unterscheidung zwischen reinen TiN und TiN mit Saum ist nur über die Form möglich (siehe **Abbildung 5-22**).

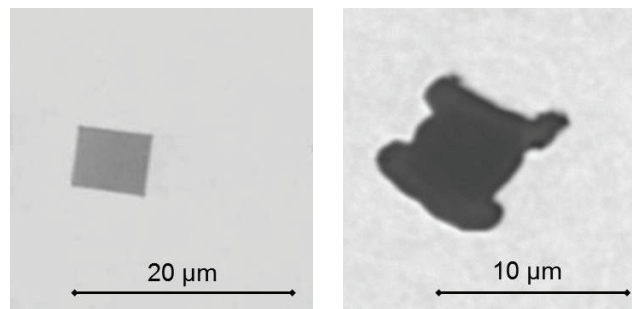


Abbildung 5-22: Die Unterscheidung zwischen reinen TiN (links) und TiN mit Saum (rechts) ist nur aufgrund der Form möglich: Reine TiN weisen eine gerade, kantige Form auf, TiN mit Saum eine wellige, unregelmäßige Form.

- Zudem sind die meist sehr schmalen Säume mit EDX schwierig zu messen, weil der Saum nur schwer erfasst werden kann oder es zu einer Mitangeregung des TiN kommt (laterale Auflösung EDX). Das bedeutet, auch wenn der Saum aus reinem TiC besteht, wird selbst bei einer Punktmessung im Saum aufgrund der kleinen Partikelgröße der gesamte Partikel mitangeregt und das EDX-Signal enthält einen N-Peak. Die beste Unterscheidungsmöglichkeit bietet hier das Lichtmikroskop, wo über den Farbunterschied des Saums gearbeitet werden kann. Reine TiC weisen eine graue Färbung auf, während Ti(C,N) graulich-rosa erscheinen (vergleiche [78]).

5.2.3.3 Bedeutung der Säume für die Metallurgie

Titannitride mit Karbidsaum und Titancarbonitride haben unterschiedliche Entstehungsursachen und -zeitpunkte. Karbidsäume bilden sich erst während der Erstarrung auf bereits vorhandenem NME, Ti(C,N) können sich auch schon in der Sekundärmetallurgie bilden.

Da die Saumbildung ein Erstarrungsphänomen ist, haben sekundärmetallurgische Schritte praktisch keinen Einfluss. Das bedeutet, dass die Saumbildung lediglich vom Zeitpunkt der

TiN-Bildung (je später sich TiN bilden, desto weniger Zeit existiert für Saumwachstum) und von den Gießparametern abhängt (siehe dazu auch Kapitel 4.2.4.1).

Eine Aussage darüber, wie groß der Anteil von TiN mit Kern an den TiN mit Saum ist, ist schwierig zu treffen, da diese beiden Phänomene unterschiedliche analytische Methoden benötigen. Aufgrund der geringen Größe der Kerne sind diese nur im REM detektierbar, Säume lassen sich im REM wegen des geringen Grauwertunterschiedes aber nur bedingt erkennen.

5.2.4 Titannitrid-Agglomerate

TiN können einzeln oder, wie in **Abbildung 5-23** gezeigt, in Form von Agglomeraten vorkommen. In den Agglomeraten sind sowohl reine TiN als auch TiN mit Kern zu finden, wobei der Anteil an TiN mit Kern in den Agglomeraten auffallend hoch ist. Ein Teil der Agglomerate weist auch einen Saum auf. In **Abbildung 5-23** ist zudem ersichtlich, dass TiN auch mehrere „Kerne“ aufweisen können, die nicht unbedingt in der Partikelmitte liegen müssen (siehe dazu auch Kapitel 5.2.2.2).

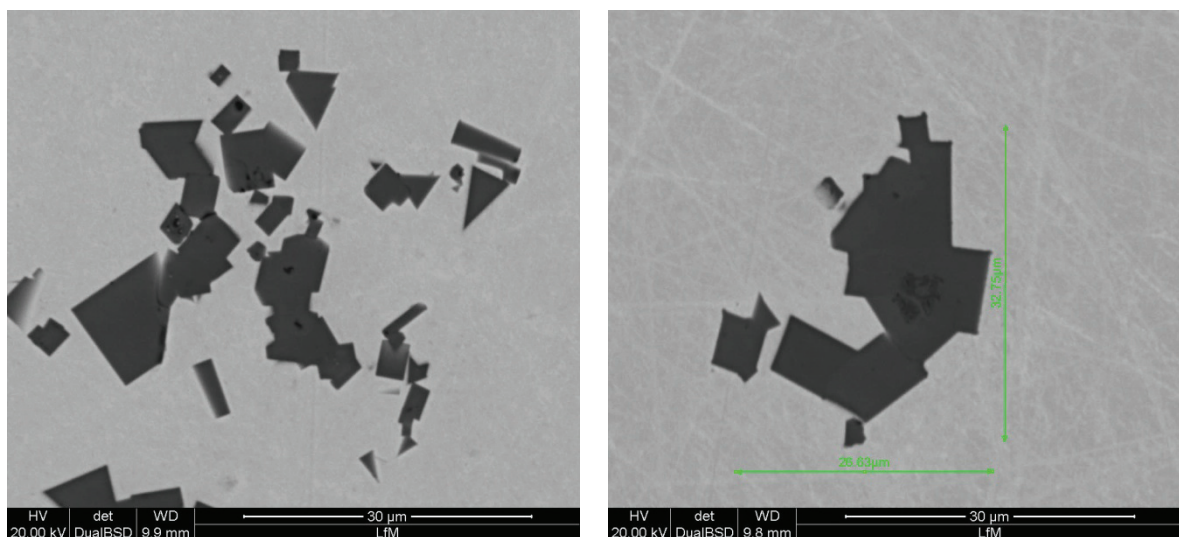


Abbildung 5-23: REM-Aufnahmen von agglomerierten TiN.

Ähnliche Beobachtung wurden auch von Rudolphi [48] und Grindler und Choné [47] gemacht.

5.2.4.1 Metallographische Herausforderung bei der Analyse von Agglomeraten

Die automatisierte REM/EDX-Analyse detektiert TiN-Agglomerate meist als einen zusammenhängenden Einschluss, dessen Größe in der Regel deutlich über jener eines einzelnen TiN liegt. Es ist daher wichtig, durch eine anschließende manuelle Analyse die größten detektierten Einschlüsse nochmals zu überprüfen und somit diese Agglomerationen auch zu erkennen.

5.2.4.2 Bedeutung der agglomerierten TiN für die Metallurgie

Obwohl die Größe der Agglomerate teilweise jener eines Makroeinschlusses gleichkommt, haben diese eine andere Entstehungsursache als Makroeinschlüsse. Makroeinschlüsse sind meist exogenen Ursprungs. Agglomerierte TiN sind in der Regel endogen gebildete TiN, die im Laufe der Prozessschritte agglomerieren. Wie bereits erwähnt, sind in den Agglomeraten häufig TiN mit Kern zu finden. Dies kann durch folgenden Umstand erklärt werden: TiN mit Kern entstehen früher als reine TiN und haben daher auch mehr Zeit sich zu agglomerieren. Natürlich können auch die Prozessbedingungen beim Stranggießen zu einer Agglomeration von TiN führen.

Diese Agglomerate aus TiN können den Gießprozess negativ beeinflussen (siehe Clogging Kapitel 3.2.3) sowie in der Bramme und im Kaltband als großflächige Oberflächendefekte vorliegen.

5.3 Untersuchung der Einschlusslandschaft in den Brammen

Die Einschlusslandschaft in den Brammenproben ist den gezeigten Defekten im Kaltband sehr ähnlich und baut sich zum Großteil aus titanhaltigen Einschlüssen (TiN, TiC und Ti(C,N)) und Oxiden auf, wobei der vorherrschende Typ die titanhaltigen Einschlüsse sind. Einzig in der Form der NME fällt ein Unterschied auf: Durch das Walzen sind die Einschlüsse bzw. Einschlussnester im Kaltband längsgestreckt, wohingegen sie in der Bramme noch ihre ursprüngliche Form aufweisen.

Insgesamt erfolgte die Analyse von drei Brammenproben (Bramme 1, 2 und 3) aus Titan legiertem ferritischem Chromstahl (Nirosta 1.4520). Die Lage der Brammenproben im Strang ist **Abbildung 5-24** zu entnehmen.

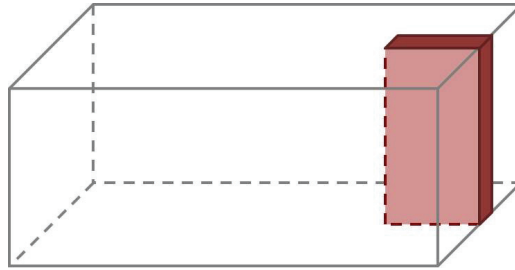


Abbildung 5-24: Lage der Brammenproben im Strang.

Da in der Literatur Hinweise hinsichtlich Unterschiede der Einschlusslandschaft über den Brammenquerschnitt zu finden waren [60], erfolgte eine Einteilung des Brammenquerschnitts in acht Bereiche, welche einzeln untersucht und die Ergebnisse miteinander verglichen wurden. Die Einteilung der Bereiche und die jeweilige Blickrichtung bei den Analysen ist beispielhaft in **Abbildung 5-25** dargestellt. Bereich 1 entspricht dem Innenbogen in der Stranggießanlage, Bereich 8 dem Außenbogen.

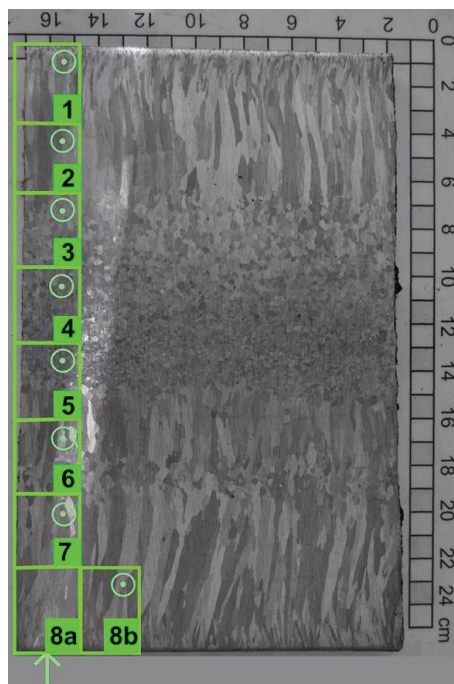


Abbildung 5-25: Probenpositionen in den Brammenproben.

Im Folgenden werden die ermittelten Verläufe von Einschlussgröße, -anzahl und -gehalt sowie die Zusammensetzung der Ti-haltigen Einschlüsse gezeigt und diskutiert. Die detektierte Anzahl der oxidischen Einschlüsse in den Brammenproben war zu gering um diese für eine detailliertere Untersuchung hinsichtlich Verläufe über die Brammenhöhe oder Zusammensetzung heranziehen zu können.

5.3.1 Einschlussgröße in den Brammenproben

Im ersten Schritt erfolgte die Bestimmung der Größe der titanhaltigen Einschlüsse. Als Maß für die Größe fand der äquivalente Kreisdurchmesser (engl.: equivalent circle diameter, kurz: ECD) Anwendung. **Abbildung 5-26** und **Abbildung 5-27** zeigen beispielhaft die Verläufe der Einschlussgröße über die Höhe für Bramme 2 und 3.

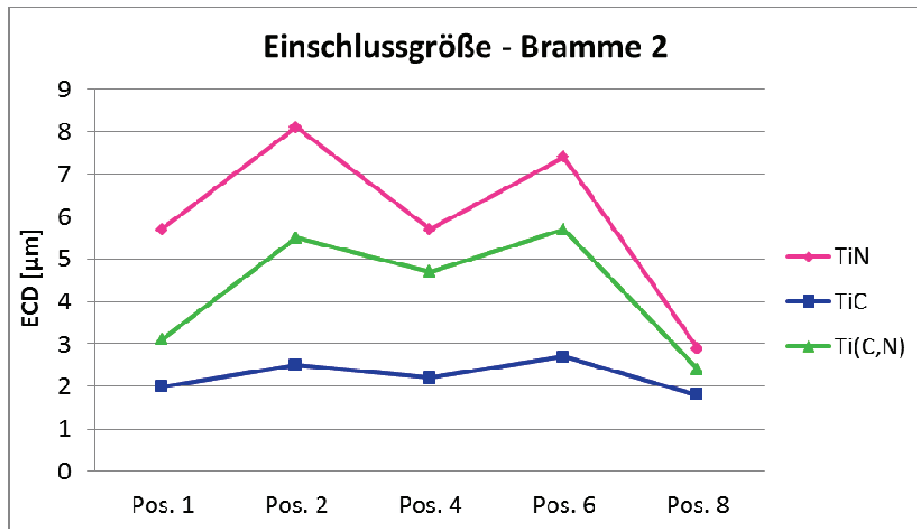


Abbildung 5-26: Verlauf der Größe der titanhaltigen Einschlüsse über die Brammenhöhe - Bramme 2.

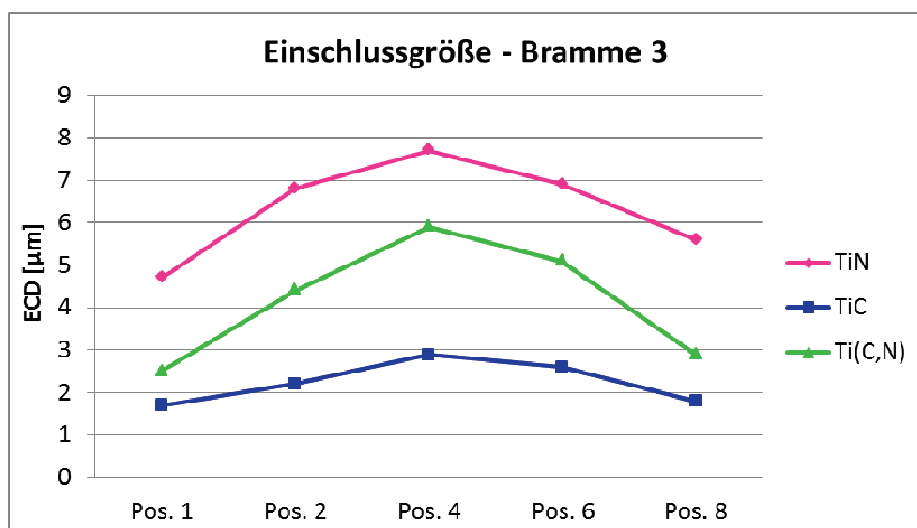


Abbildung 5-27: Verlauf der Größe der titanhaltigen Einschlüsse über die Brammenhöhe - Bramme 3.

Es zeigt sich, dass von den drei dargestellten Einschlusstypen die TiN am größten sind, während die TiC den kleinsten ECD aufweisen. Dieses Bild konnte für alle untersuchten Brammenproben bestätigt werden. Hinsichtlich Größenverläufe der Einschlüsse über die Brammenhöhe lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

- Fall A (z. B. Bramme 3): Die Einschlussgröße nimmt zur Mitte hin stetig zu (vergleiche **Abbildung 5-27**).
- Fall B (z. B. Bramme 2): Die Einschlussgröße nimmt vom Rand weg zu, dann aber zur Mitte hin wieder ab (vergleiche **Abbildung 5-26**).

Diese Unterschiede müssen in weiterführenden Untersuchungen noch näher beleuchtet werden.

5.3.2 Einschlussanzahl in den Brammenproben

Die Verläufe der Einschlussanzahl über die Brammenhöhe von TiN, TiC und Ti(C,N) sind in **Abbildung 5-28** und **Abbildung 5-29** beispielhaft für Bramme 2 und 3 gezeigt.

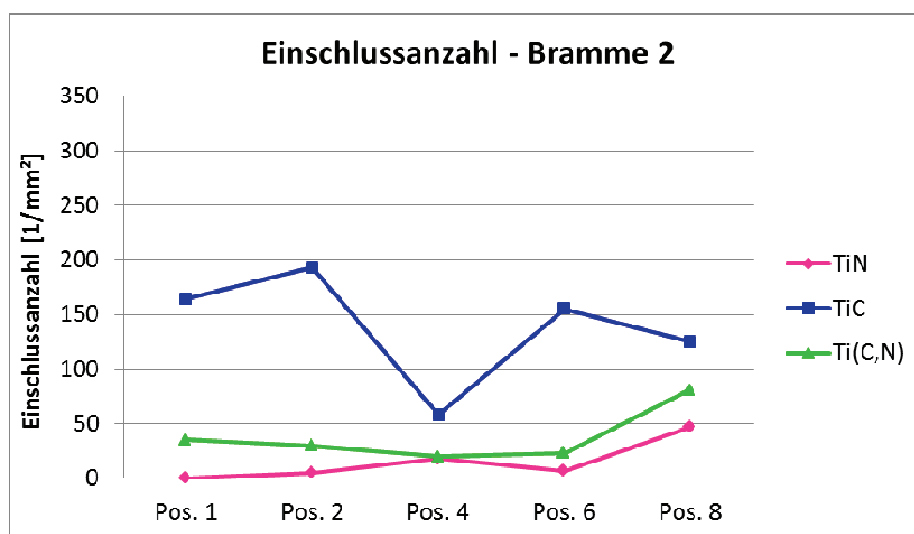


Abbildung 5-28: Verlauf der Anzahl der titanhaltigen Einschlüsse über die Brammenhöhe - Bramme 2.

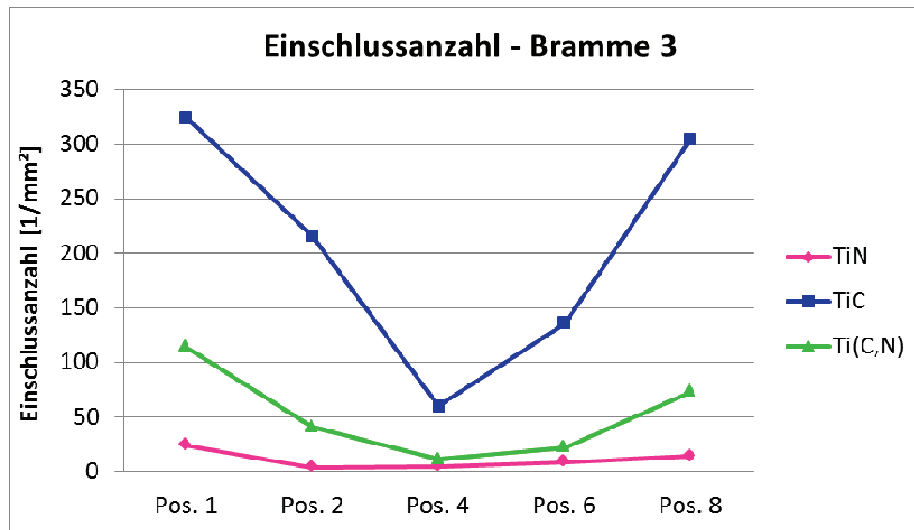


Abbildung 5-29: Verlauf der Anzahl der titanhaltigen Einschlüsse über die Brammenhöhe - Bramme 3.

Obwohl die TiC die kleinste Einschlussgröße aufweisen, sind sie anzahlmäßig am stärksten vertreten. Die Anzahl der reinen TiN ist am geringsten. Ti(C,N) liegen in der Mitte, wobei hier immer das Problem der Unterscheidung zwischen TiN mit Saum und Ti(C,N) in Betracht gezogen werden muss (siehe Kapitel 5.2.3.2). Die aufgrund des Verlaufs der Einschlussgröße definierten Fälle A und B zeigen unterschiedliche Trends beim Verlauf der Einschlussanzahl:

- Fall A (z. B. Bramme 3): Die Einschlussanzahl nimmt zur Mitte hin stetig ab (vergleiche **Abbildung 5-29**).
- Fall B (z. B. Bramme 2): Die Einschlussanzahl nimmt vom Rand weg zu, dann aber zur Mitte hin wieder ab (vergleiche **Abbildung 5-28**).

5.3.3 Einschlussgehalt in den Brammenproben

Weiters wurde der Verlauf des Einschlussgehalts über die Brammenhöhe ermittelt. Der Einschlussgehalt entspricht dem Anteil der Einschlussfläche pro mm² Messfläche. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind beispielhaft für Bramme 2 und 3 in **Abbildung 5-30** und **Abbildung 5-31** dargestellt.

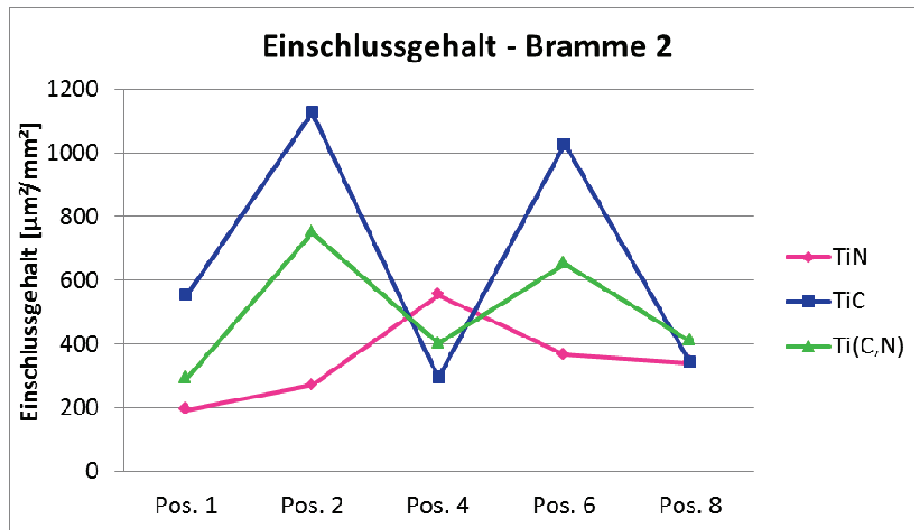


Abbildung 5-30: Verlauf des Einschlussgehalts der titanhaltigen Einschlüsse über die Brammenhöhe - Bramme 2.

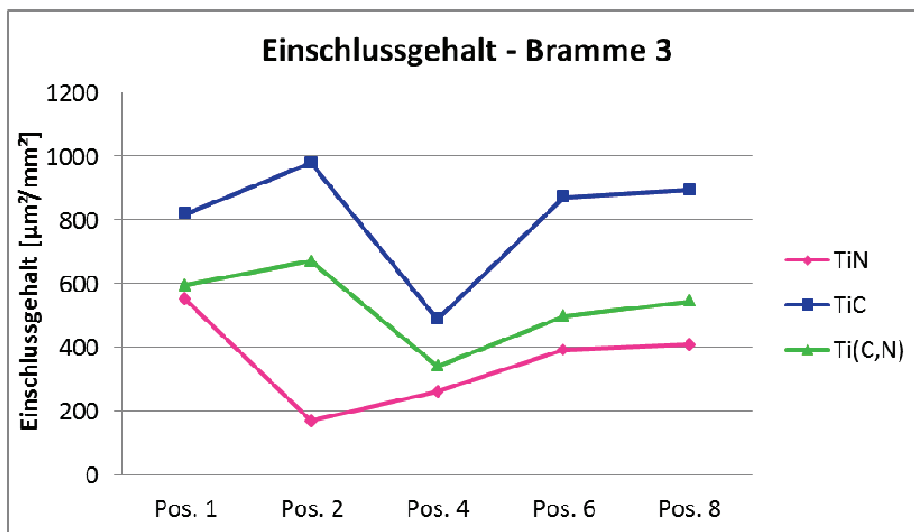
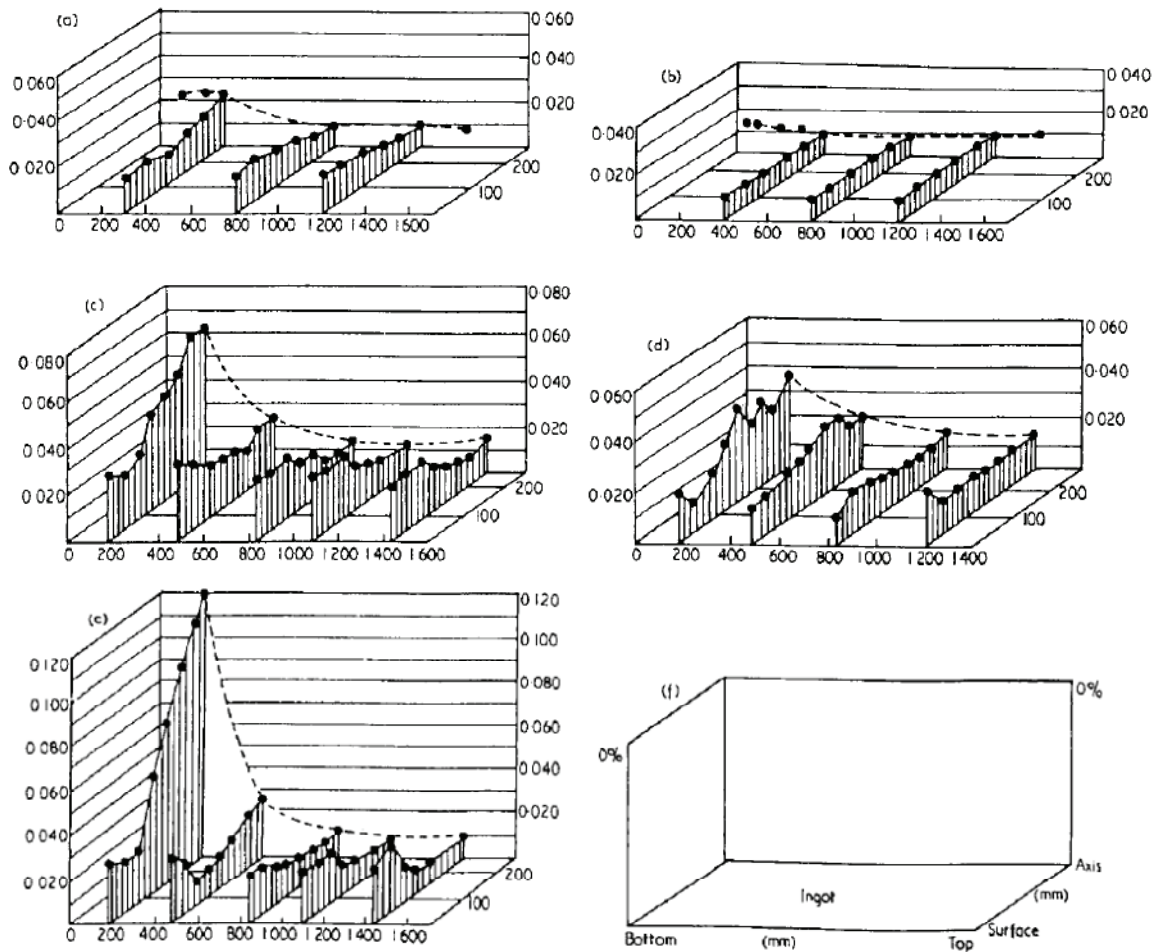


Abbildung 5-31: Verlauf des Einschlussgehalts der titanhaltigen Einschlüsse über die Brammenhöhe - Bramme 3.

Auch beim Verlauf des Einschlussgehalts lassen sich die zwei definierten Fälle A und B wiederfinden, wobei hier der jeweilige Trend nicht so deutlich ausgeprägt ist wie bei Einschlussgröße und -anzahl:

- Fall A (z. B. Bramme 3): Der Einschlussgehalt nimmt zur Mitte hin ab (vergleiche **Abbildung 5-31**).
- Fall B (z. B. Bramme 2): Der Einschlussgehalt nimmt vom Rand weg zu, zur Mitte hin aber wieder ab (vergleiche **Abbildung 5-30**).

Das Phänomen, dass die Einschlusslandschaft mit der Position im Gussstück variiert, haben auch andere Autoren beobachtet. Zum Beispiel untersuchte Kiessling [60] die Verteilung von oxidischen NME in Gussblöcken. Er stellte fest, dass die Verteilung von der Methode der Stahlherstellung abhängt. **Abbildung 5-32** zeigt Einschlussverteilungen für verschiedene Desoxidationsmittel. [60]



Art des Desoxidationsmittels:

- | | |
|----------------------|----------------------|
| a) FeSi | d) 51 % Al – 27 % Si |
| b) Al | e) Fe - Ti |
| c) 40 % Al – 40 % Si | |

Abbildung 5-32: Verteilung der oxidischen NME im Gussblock für verschiedene Desoxidationsmittel [60].

Es zeigte sich, dass bei einer Desoxidation mit Aluminium die Einschlussverteilung relativ gleichmäßig ist. Bei Desoxidation mit Silizium liegt eine deutlich unregelmäßigere Verteilung vor. Besonders negativ auf die Gleichmäßigkeit der Einschlussverteilung wirkt sich eine gemischte Desoxidation (z. B. Al - Si). Die stärkste Unregelmäßigkeit zeigt sich aber bei der

Verwendung von Titan als Fällungsmittel. Die Entstehung der Ti-haltigen Einschlüsse, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, ist in vielen Fällen sehr stark von der Erstarrung beeinflusst. Daher spielen natürlich auch die Gießparameter eine wesentliche Rolle für den Einschlussverlauf über die Brammenhöhe. [60]

Um eine Auskunft über den absoluten Reinheitsgrad der Brammen zu bekommen, ist der Gesamteinschlussgehalt in allen Probenpositionen berechnet und graphisch dargestellt worden. Wie in **Abbildung 5-33** dargestellt, sind keine signifikanten Unterschiede beim Einschlussgehalt der TiN und Ti(C,N) zu erkennen. Der Einschlussgehalt an TiC variiert jedoch zwischen den Brammen.

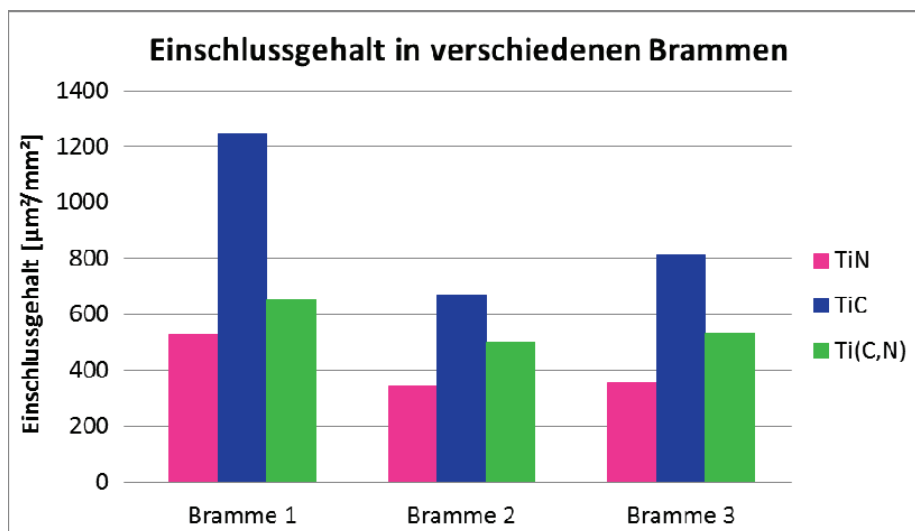


Abbildung 5-33: Einschlussgehalt verschiedener Brammen.

5.3.4 Einschlusszusammensetzung in den Brammenproben

Die detektierten titanhaltigen Einschlüsse wurden mittels automatisierter REM/EDX-Analyse auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Dabei waren weder signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Probenpositionen noch zwischen den verschiedenen Brammen zu erkennen. In **Abbildung 5-34** sind die chemischen Zusammensetzungen von TiN, TiC und Ti(C,N) in den verschiedenen Brammenpositionen beispielhaft für Bramme 2 gezeigt.

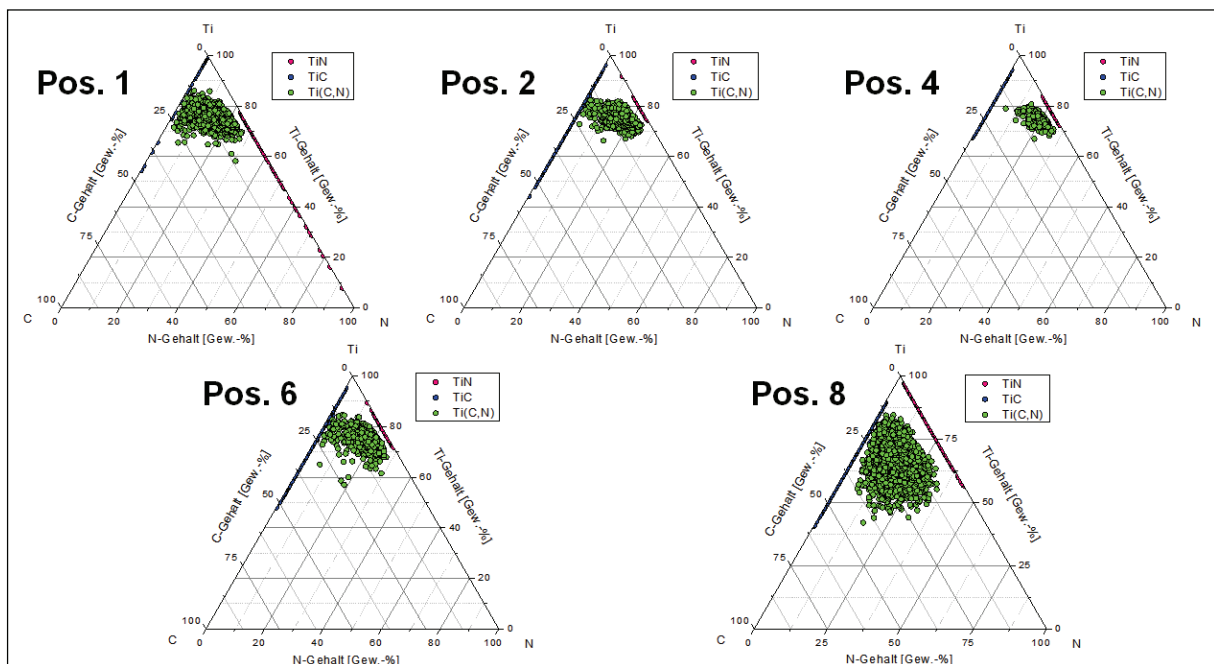


Abbildung 5-34: Chemische Zusammensetzung der titanhaltigen Einschlüsse in den verschiedenen Brammenpositionen – Bramme 2.

5.4 Entwicklung der Einschlüsse über die einzelnen Prozessschritte

Um Informationen über die Herkunft der im Kaltband gefundenen Einschlüsse zu bekommen, erfolgte eine detaillierte Untersuchung der Veränderung der Einschlusslandschaft über die einzelnen Prozessstufen von der Sekundärmetallurgie bis zum Kaltband. Dazu wurde eine Elektrolichtbogenofen-Charge der Ti-stabilisierten Stahlgüte 1.4520 intensiv beprobt. Aus einer Elektrolichtbogenofen-Charge entstehen zwei AOD-Konverter-Chargen. Eine Konverter-Charge wird in zwei Pfannen abgestochen. Zusammengefasst bedeutet dies, dass aus einer ELBO-Charge vier Gießpfannen (Pfanne 1, 2, 3 und 4) entstehen. Bei der hier untersuchten Charge, wurden Pfanne 1, 2 und 3 mit der Standardschlacke und Pfanne 4 mit einer Kalk-Silikat-Schlacke behandelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pfanne 1 und Pfanne 4 detailliert untersucht.

Es erfolgten Probennahmen in folgenden Prozessstufen:

- Beim Abstich aus dem Konverter
- Vor der Ti-Zugabe
- Nach der Ti-Zugabe
- Direkt vor der Abgabe an die Stranggießanlage (SGA)
- Aus dem Verteiler („Fertigprobe“)
- Aus der Kokille

In der Probensequenz waren hauptsächlich oxidische und titanhaltige Einschlüsse zu finden. Es konnten auch Sulfide und Oxisulfide detektiert werden, jedoch nur in sehr geringer Anzahl bzw. mit sehr kleinem Einschlussgehalt, weshalb diese in den nachfolgenden Auswertungen vernachlässigt wurden.

5.4.1 Verlauf des Einschlussgehalts über den Prozess

Abbildung 5-35 zeigt beispielhaft den Verlauf des Einschlussgehaltes über den Prozess für Pfanne 1. Der Verlauf der einzelnen Einschlussklassen lässt sich folgendermaßen beschreiben:

- Oxide: Der Einschlussgehalt an Oxiden nimmt bis zur Ti-Zugabe zu, wobei er nach der Ti-Zugabe maximal ist. Danach nimmt der Gehalt stetig ab, bis er am Ende des Prozesses verschwindend klein ist.
- TiN: Nach der Zugabe von Ti steigt der Gehalt an TiN drastisch an, sinkt aber sofort wieder deutlich. Ab der Abgabe an die Stranggießanlage bleibt der Gehalt annähernd konstant.
- TiC und Ti(C,N): Der Gehalt an TiC und Ti(C,N) steigt ab der Zugabe von Ti sanft an. Eine deutliche Zunahme ist erst am Ende des Prozesses ab dem Verteiler zu erkennen.

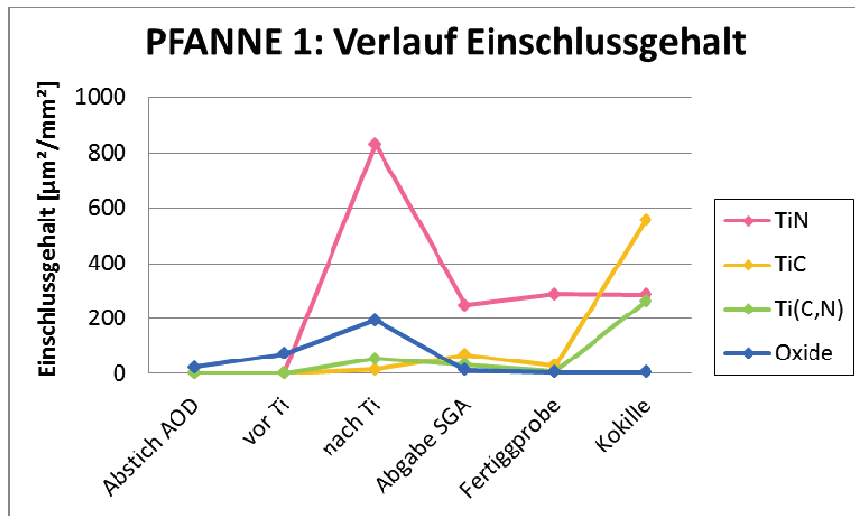


Abbildung 5-35: Verlauf des Einschlussgehaltes – Pfanne 1.

In **Abbildung 5-36** ist der prozentuelle Anteil der Einschlussklassen am Gesamteinschlussgehalt am Beispiel von Pfanne 1 dargestellt. Vor der Ti-Zugabe können noch keine titanhaltigen Einschlüsse vorliegen, weshalb bis zur Ti-Zugabe der gesamte Einschlussgehalt durch die Klasse Oxide eingenommen wird. Nach der Ti-Zugabe kommt es zu einem sehr starken Anstieg des TiN-Gehalts (vergleiche **Abbildung 5-35**), wodurch nach der Ti-Zugabe die TiN einen übermäßig großen Anteil am Gesamteinschlussgehalt ausmachen. Der Anteil an TiN sinkt wieder, einerseits weil es zu einer Abnahme des Einschlussgehaltes der TiN kommt und andererseits weil am Ende des Prozesses eine sehr starke Zunahme des Gehalts an TiC und Ti(C,N) auftritt.

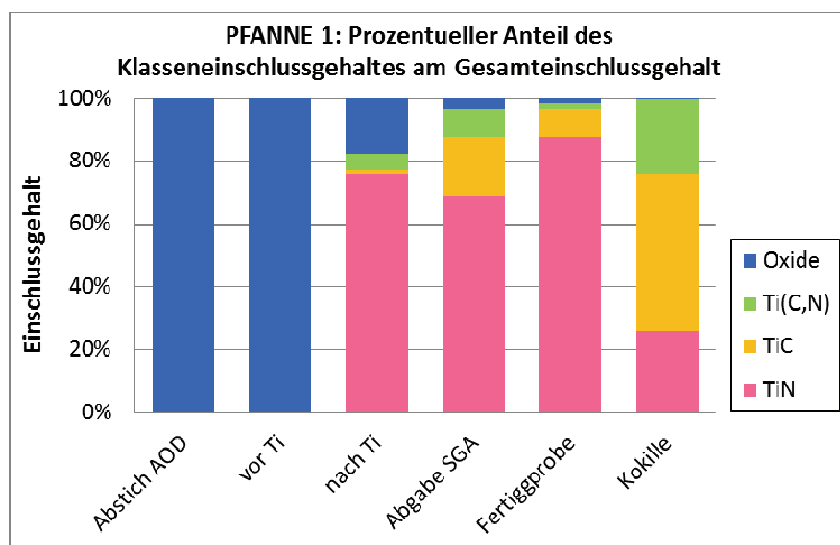


Abbildung 5-36: Prozentueller Anteil der Einschlussklassen am Gesamteinschlussgehalt – Pfanne 1.

Die Verläufe der Einschlusstypen bei Pfanne 4 sind jenen bei Pfanne 1 ähnlich. Ein Unterscheid fällt beim Verlauf der TiN auf, wo bei Pfanne 4 das Maximum nach der Ti-Zugabe ist nicht so stark ausgeprägt ist und der konstante Level wird etwas später erreicht als bei Pfanne 1.

Sehr auffallend war auch ein deutlich stärker ausgeprägtes Maximum beim Oxidgehalt nach der Ti-Zugabe. Durch manuelle Untersuchungen konnte als Ursache dafür ein Makroeinschluss identifiziert werden. Dieser Makroeinschluss weist eine Fläche von rund 18.000 μm^2 auf, was einem Einschlussgehalt von über 700 $\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$ entspricht. Der Makroeinschluss ist in **Abbildung 5-37**, dessen Spektrum in **Abbildung 5-38** gezeigt. Es ist hierbei ein bei automatisierten REM/EDX-Analysen bekanntes Problem aufgetreten: Durch die zufällige Detektion eines Makroeinschlusses kommt es zur Verfälschung des Messergebnisses, da die Messfläche bei der automatisierten REM/EDX-Analyse üblicherweise klein ist im Vergleich zur Fläche solcher Makroeinschlüsse. In der Literatur [60], [61], [62] ist daher die Empfehlung zu finden, die automatisierte REM/EDX-Analyse nur zur Untersuchung von Mikroeingeschlüssen zu verwenden (siehe Kapitel 4.2.2.3). Dies erfordert aber eine manuelle Kontrolle der mittels automatisierter REM/EDX-Analyse detektierten Partikel um erfasste Makroeinschlüsse ausschließen zu können.

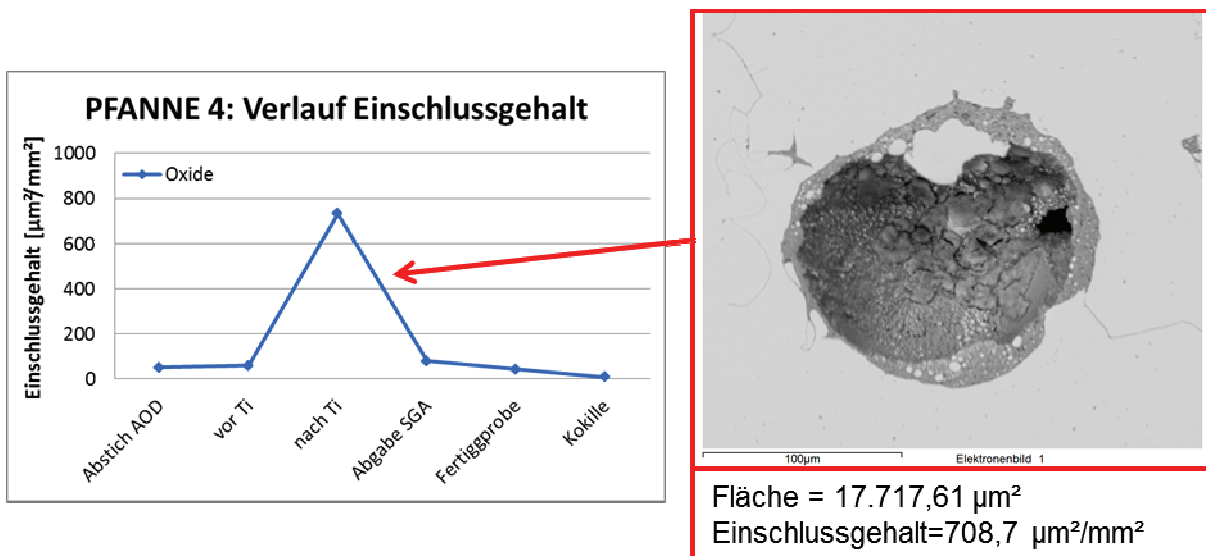


Abbildung 5-37: Makroeinschluss in der Probe Pfanne 4 – nach Ti.

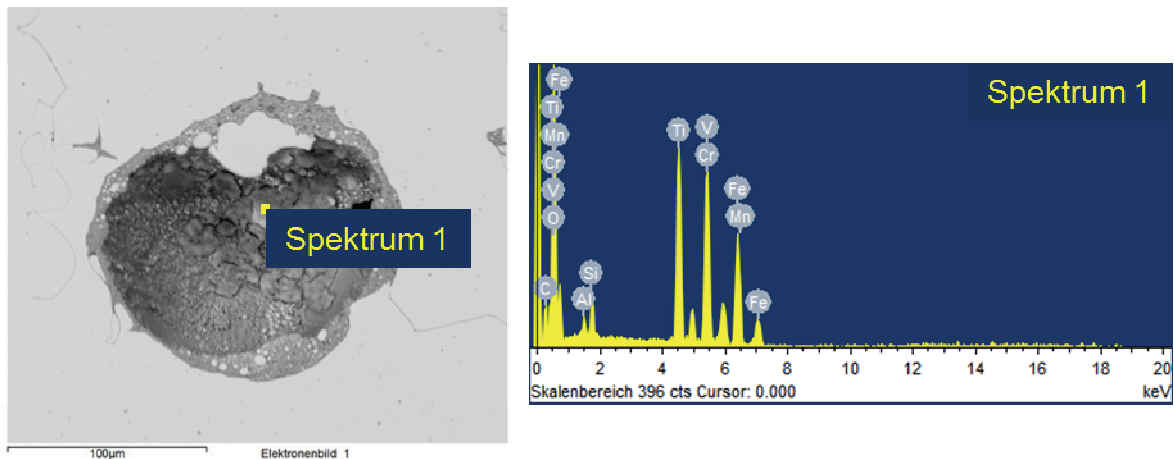


Abbildung 5-38: Spektrum eines Makroeingchlusses in der Probe Pfanne 4 – nach Ti.

Für die folgenden Auswertungen der REM/EDX-Analyse wurde der Makroeingchluss nicht berücksichtigt.

5.4.2 Verlauf der Einschlussgröße über den Prozess

Abbildung 5-39 zeigt die Verläufe der Einschlussgröße über den Prozess exemplarisch für Pfanne 1. Die Größe der Oxide nimmt anfangs ab, steigt nach der Ti-Zugabe kurzzeitig an und fällt dann wieder ab. Die Größe der titanhaltigen Einschlüsse nimmt ab der Ti-Zugabe bis zum Prozessende stetig zu.

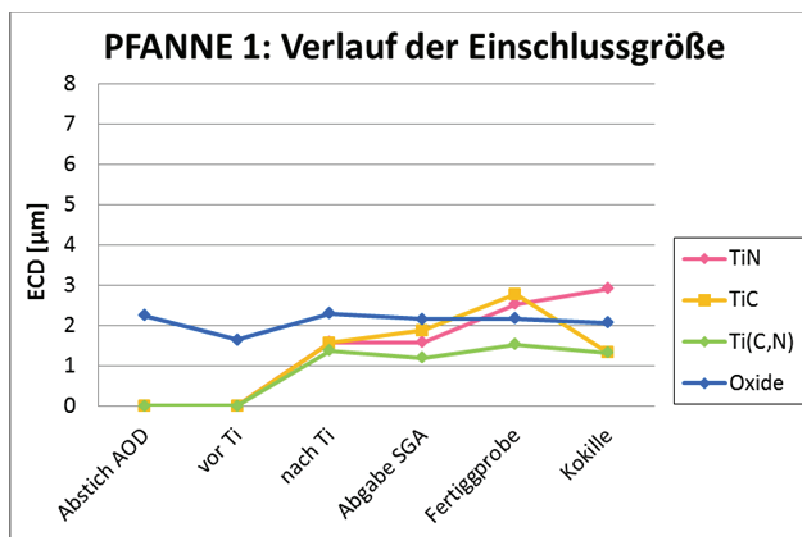


Abbildung 5-39: Verlauf der Einschlussgröße – Pfanne 1.

5.4.3 Chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über den Prozess

Bis zur Zugabe des Titans liegen fast ausschließlich oxidische Einschlüsse vor, deshalb wurden bei der Analyse der chemischen Zusammensetzung für die Prozessstufen bis zur Ti-Zugabe nur Oxide betrachtet. Nach der Ti-Zugabe liegen primär titanhaltige Einschlüsse vor, weshalb für die Untersuchung der Einschlusszusammensetzung in den Prozessstufen nach der Ti-Zugabe nur die titanhaltigen Einschlüsse herangezogen wurden.

Die chemische Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse in den Prozessstufen Abstich AOD und vor Ti für Pfanne 1 ist in den ternären Systemen in **Abbildung 5-40** und **Abbildung 5-41** sowie für Pfanne 4 in **Abbildung 5-42** und **Abbildung 5-43** dargestellt. Die oxidischen NME in beiden Prozessstufen und in beiden Pfannen bestehen primär aus SiO_2 , CaO , MgO und Al_2O_3 . Die CaO - und SiO_2 -Gehalt liegen bei allen Proben im Bereich von 25 bis 75 %. Der MgO -Gehalt ist bei fast allen Einschlüssen kleiner 20 %. Auffallend ist der deutlich höhere Al -Gehalt in den Oxiden bei Pfanne 4. Diese Beobachtung stimmt auch mit dem gemessenen erhöhten Al -Gehalt der Schmelze in Pfanne 4 überein. Weiters fällt auf, dass die Einschlusszusammensetzung der Oxide in Pfanne 4 deutlich mehr variiert als in Pfanne 1, wo sich die Oxide in einem sehr schmalen Bereich im Ternärsystem ansiedeln.

Bei Pfanne 1 konnte keine signifikante Veränderung der Oxide über den Prozess beobachtet werden. Bei Pfanne 4 werden die oxidischen NME über den Prozess aluminiumreicher.

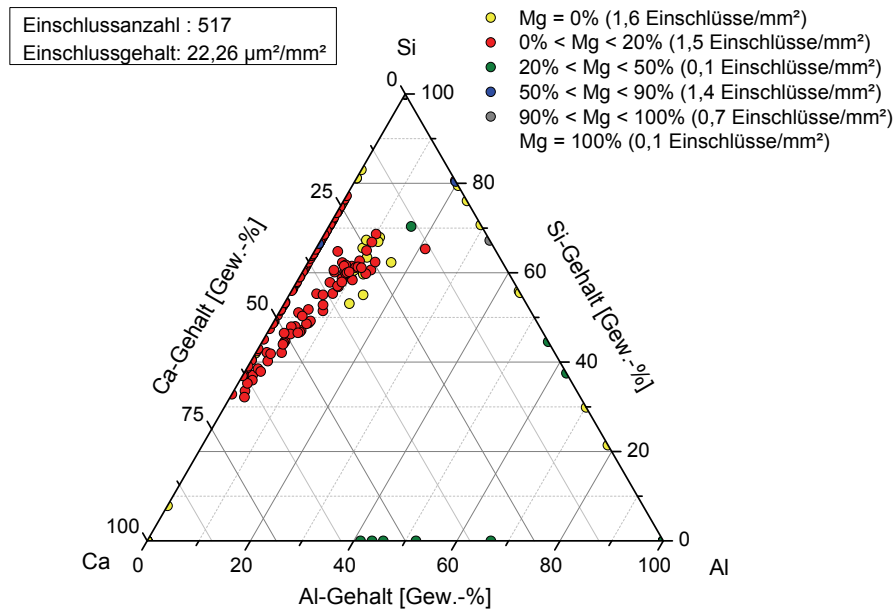


Abbildung 5-40: Chemische Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse in der Probe
Abstich AOD – Pfanne 1.

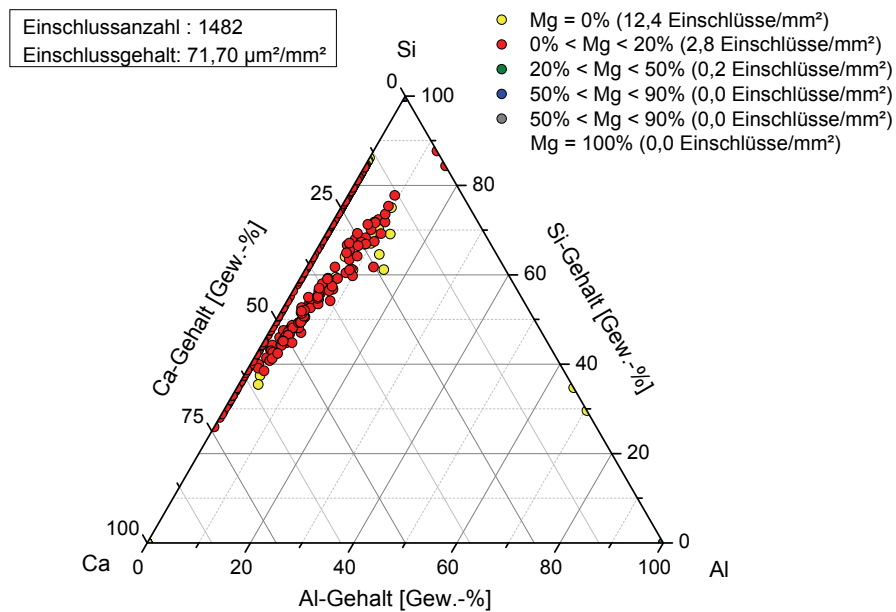


Abbildung 5-41: Chemische Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse in der Probe
vor der Ti-Zugabe – Pfanne 1.

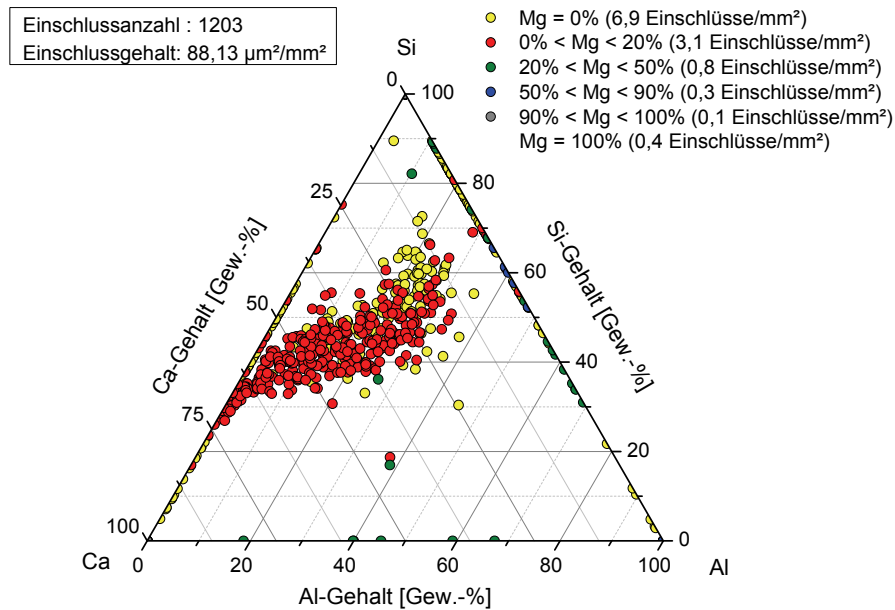


Abbildung 5-42: Chemische Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse in der Probe
Abstich AOD – Pfanne 4.

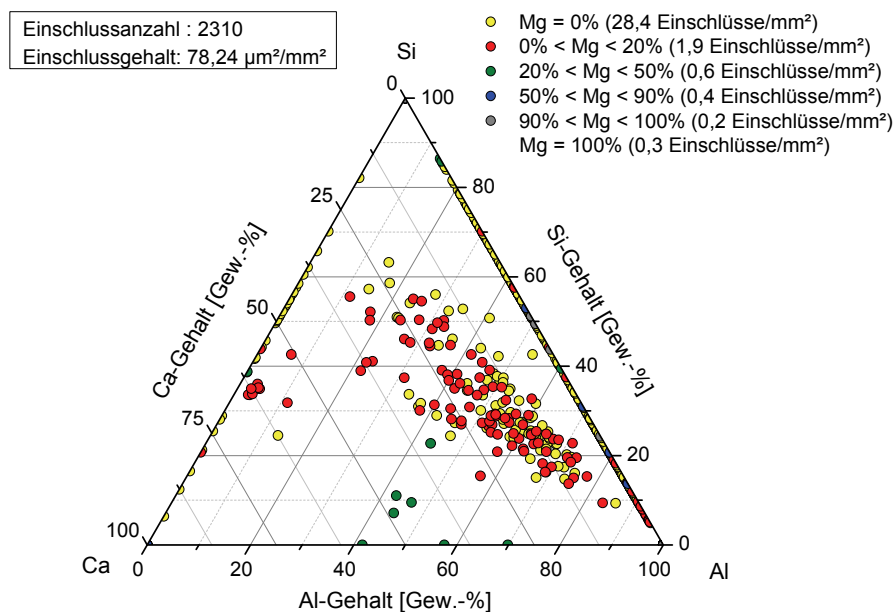


Abbildung 5-43: Chemische Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse in der Probe
vor der Ti-Zugabe – Pfanne 4.

Die chemische Zusammensetzung der titanhaltigen Einschlüsse im Schmelzbetrieb ist mit jener im Kaltband zu vergleichen. Über den Prozessverlauf lässt sich eine Verringerung der Streuung hinsichtlich Zusammensetzung der Einschlüsse erkennen. Pfanne 1 und Pfanne 4

weisen keine signifikanten Unterschiede auf. **Abbildung 5-44** zeigt beispielhaft die Veränderung der chemischen Zusammensetzung in Pfanne 4.

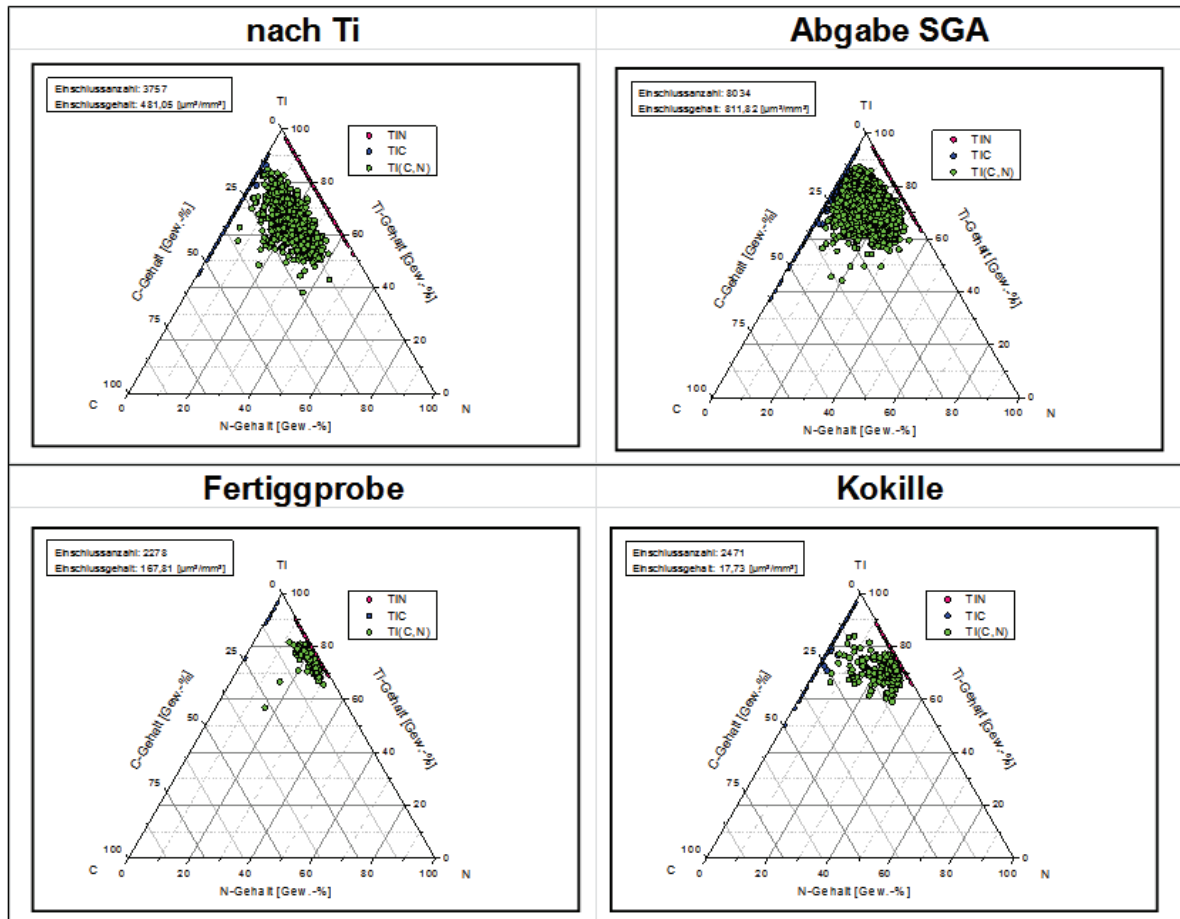


Abbildung 5-44: Chemische Zusammensetzung der oxidischen NME – Pfanne 4.

5.4.4 Verlauf des N-Gehalts über den Prozess

Um den N-Gehalt der Stahlschmelze über den Verlauf des Prozesses zu bestimmen erfolgten LECO-Messungen am LfM. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in **Abbildung 5-45** dargestellt. In **Abbildung 5-45** sind zudem die bei TKN zur Prozesskontrolle gemessenen N-Gehalte eingezeichnet. Die Werte der Messungen am LfM und bei TKN stimmen sehr gut überein.

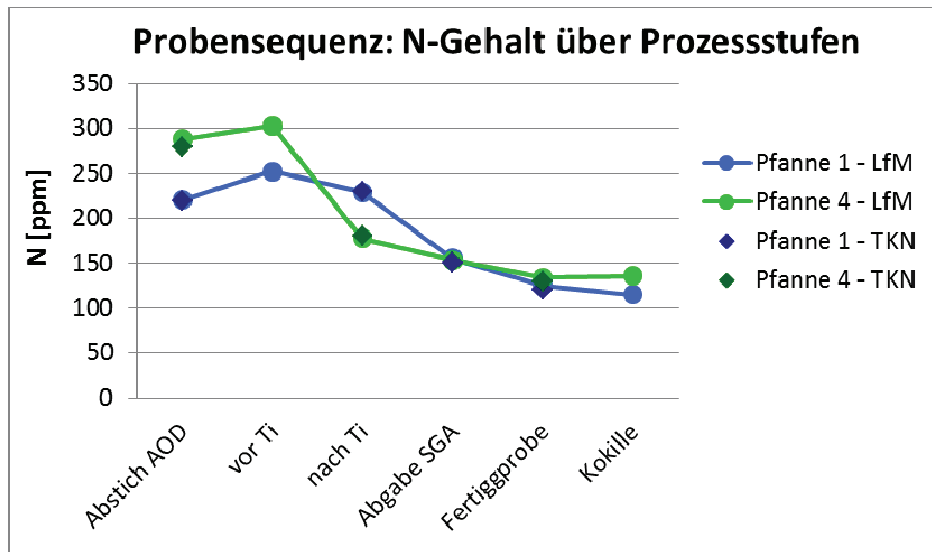


Abbildung 5-45: Verlauf des N-Gehalts über den Prozess.

Bei Pfanne 1 lässt sich ein Effekt beobachten, der auch schon von anderen Autoren wie Heikkinen et al. [52] beschrieben wurde: Der N-Gehalt sinkt nicht sofort nach der Ti-Zugabe, da sich in dieser Prozessstufe aufgrund der hohen Temperatur aus thermodynamischer Sicht noch keine TiN bilden. Es erfolgt daher noch kein N-Abbau durch Abscheidung von TiN in die Schlacke. Erst bei Abgabe an die Stranggießanlage ist die Temperatur soweit gesunken, dass sich laut Thermodynamik TiN bilden, welche in die Schlacke abgeschieden werden können. Pfanne 4 zeigt diesen Effekt nicht. Grund dafür könnte der deutlich höhere Ausgangsstickstoffgehalt sein, der trotz der höheren Temperaturen zu einer Überschreitung der Ti-N-Löslichkeitsgrenze führt. [52]

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten N-Verläufe über den Prozess als auch die Ergebnisse von Heikkinen et al. [52] zeigen, dass der N-Gehalt gegen Ende des Prozesses auf ein nahezu konstantes Level bei ca. 100 ppm sinkt. [52]

5.4.5 Modifikation von Oxid-Einschlüssen im Prozessverlauf

Im Rahmen der Untersuchung der Probensequenz mittels REM/EDX-Analyse waren einige Oxid-Einschlüsse zu finden, welche eine sehr gute Übereinstimmung mit in der Literatur beschriebenen Einschlusstypen aufweisen.

In der Veröffentlichung von Park [44] beschreibt der Autor, die Entwicklung von oxidischen Einschlüssen in korrosionsbeständigen Edelstählen. Wie in **Abbildung 5-46** schematisch gezeigt, unterscheidet Park zwischen zwei Typen von Oxiden: [44]

- Typ I: Einschlüsse auf Kalziumsilikat-Basis
- Typ II: Einschlüsse auf Mangansilikat-Basis

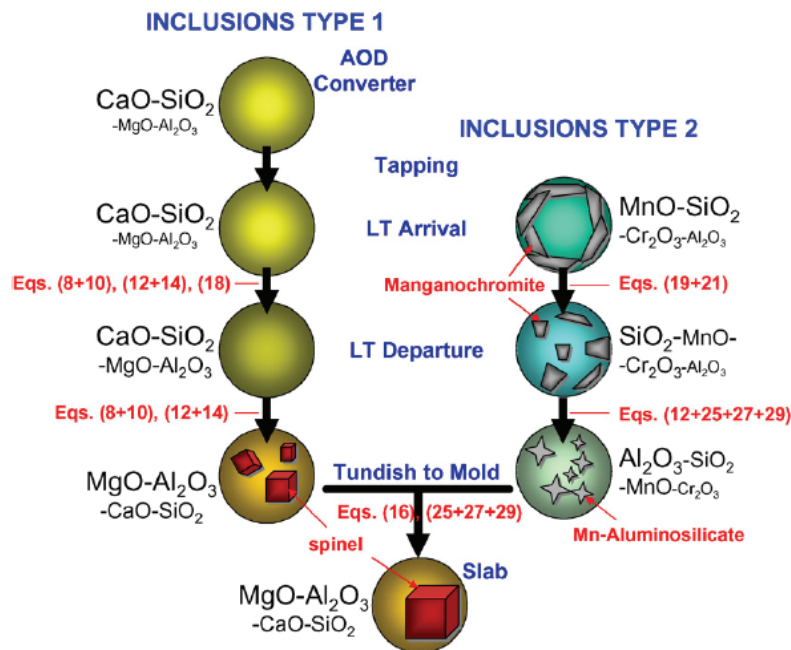
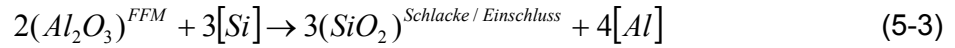
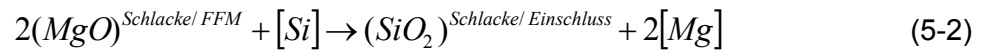


Abbildung 5-46: Schematische Darstellung der Entwicklung von oxidischen Einschlüssen über den Prozess [44].

Typ I stellt für Park die primäre Quelle für Spinell-Kristalle dar. Das Typ I-Oxid reichert sich ausgehend von einem fast reinen CaO-SiO₂-Oxid beim Abstich aus dem Konverter über den Prozess immer mehr an MgO und Al₂O₃ an, bis es im Bereich des Verteilers zur Bildung von MgO·Al₂O₃-Kristallen kommt, welche während der Abkühlung des Stahls in der Kokille und der Brammen wachsen. Die MgO·Al₂O₃-Kristalle können bis zur Größe des Ausgangseinschlusses heranwachsen. Als Quellen für Mg und Al sieht Park, die Reduktion von MgO und Al₂O₃ aus Schlacke oder Feuerfestmaterial durch im Stahl gelöstes Silizium (siehe Gleichung (5-2) und (5-3)). Das nun im Stahl gelöste Mg und Al reagiert nach Gleichung (5-4) bzw. (5-5) mit dem Sauerstoff im Stahl zu MgO- und Al₂O₃-Einschlüssen. [44], [49], [50]



Typ II-Einschlüsse liegen nach dem Abstich aus dem Konverter als Mangansilikate mit Anteilen an Cr₂O₃ vor. Während des Prozesses erfolgt eine Reduktion des MnO und Cr₂O₃ im Typ II-Einschluss, zuerst durch im Stahl gelöstes Silizium während der Pfannenbehandlung, anschließend durch Aluminium im Verlauf von Pfannenbehandlung und Strangguss. [44]

In der Probe vor der Ti-Zugabe konnten Einschlüsse gefunden werden, welche nahezu exakt den von Park beschriebenen Einschlüssen entsprechen. Bei Typ I waren folgende Einschlüsse in der untersuchten Probe zu finden: [44]

- Ausgangseinschluss aus fast reinem CaO-SiO₂: **Abbildung 5-47** zeigt eine REM-Aufnahme des gefundenen Einschlusses. Das mittels EDX ermittelte Mapping in **Abbildung 5-48** zeigt die chemische Zusammensetzung des Einschlusses.

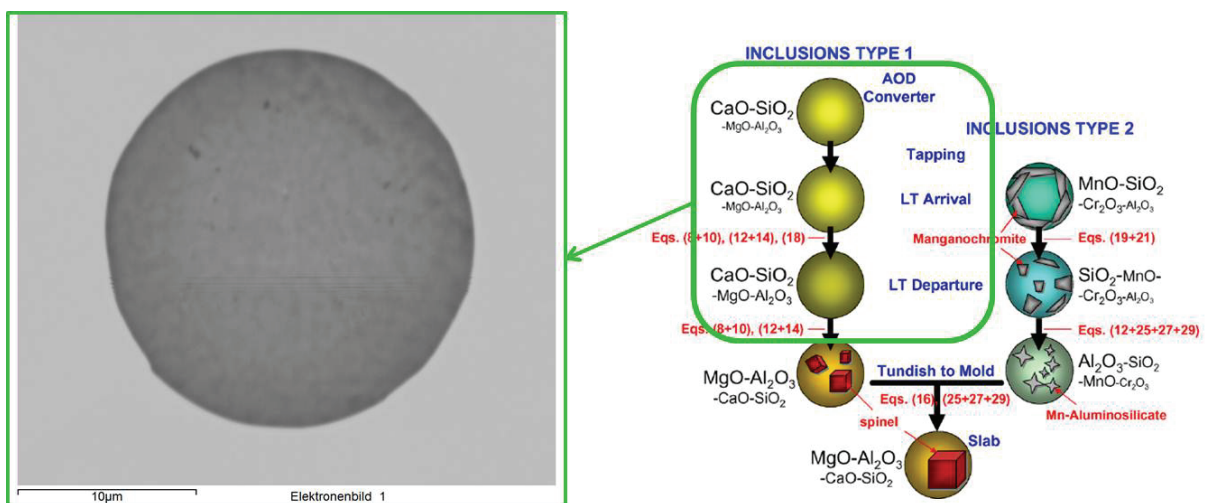


Abbildung 5-47: REM-Aufnahme eines fast reinen CaO-SiO₂-Einschlusses, nach [44].

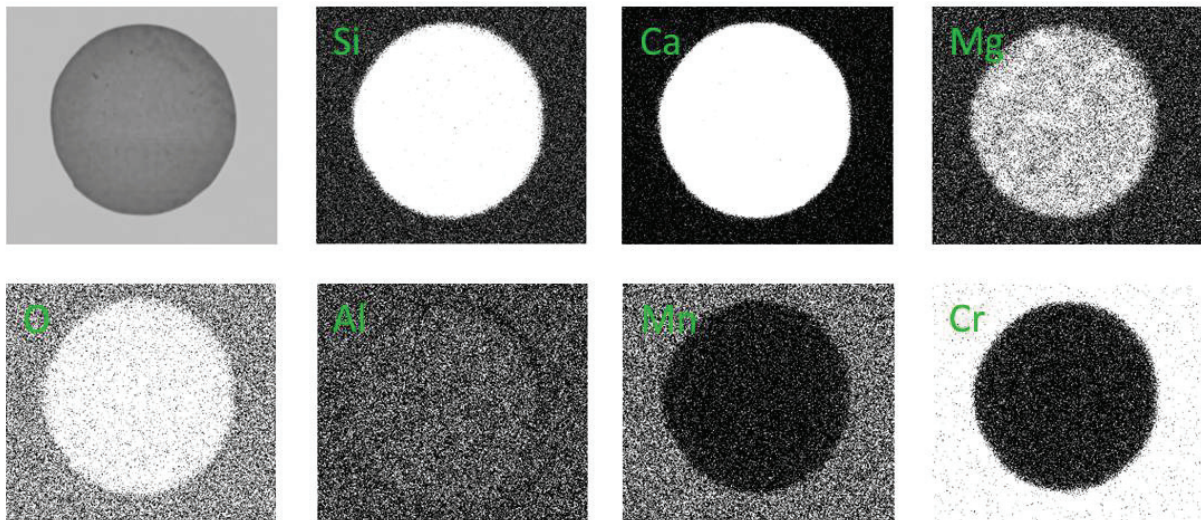


Abbildung 5-48: Mapping eines fast reinen CaO-SiO₂-Einschlusses.

- CaO-SiO₂-Einschluss mit beginnender Bildung von MgO·Al₂O₃-Kristallen: Die REM-Aufnahme des Einschlusses ist in **Abbildung 5-49** zu sehen. Die chemische Zusammensetzung des Einschlusses ist im Mapping in **Abbildung 5-50** dargestellt.

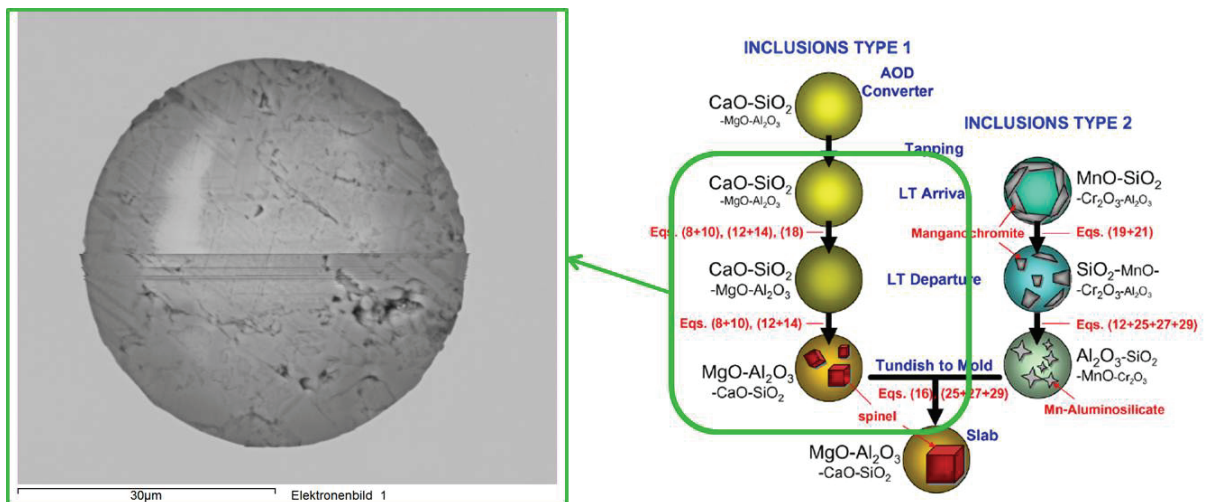


Abbildung 5-49: REM-Aufnahme eines CaO-SiO₂-Einschlusses mit beginnender Bildung von MgO·Al₂O₃-Kristallen, nach [44].

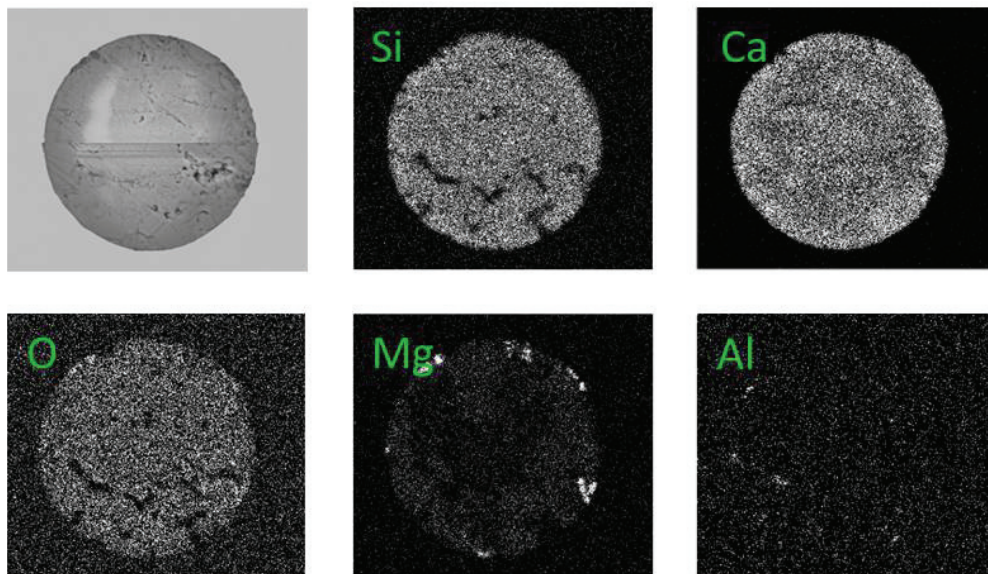


Abbildung 5-50: Mapping eines CaO-SiO₂-Einschlusses mit beginnender Bildung von MgO·Al₂O₃-Kristallen.

- Einschluss mit einer Matrix aus CaO und SiO₂ und deutlich ausgeprägten MgO·Al₂O₃-Kristallen: Die chemische Zusammensetzung des in **Abbildung 5-51** gezeigten Einschlusses ist dem Mapping in **Abbildung 5-52** zu entnehmen.

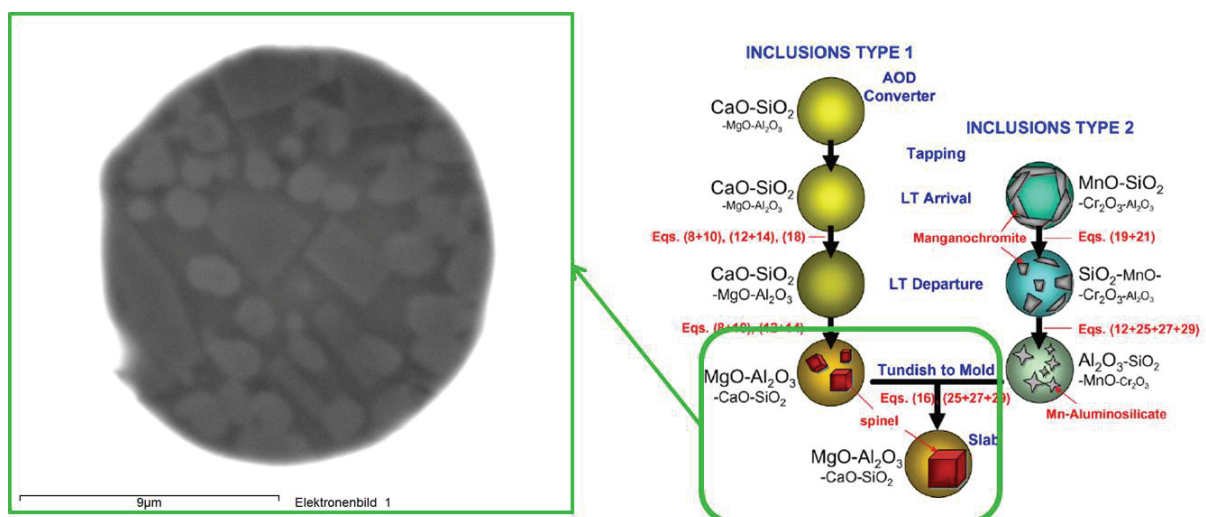


Abbildung 5-51: REM-Aufnahme eines Einschlusses mit einer Matrix aus CaO und SiO₂ und deutlich ausgeprägten MgO·Al₂O₃-Kristallen, nach [44].

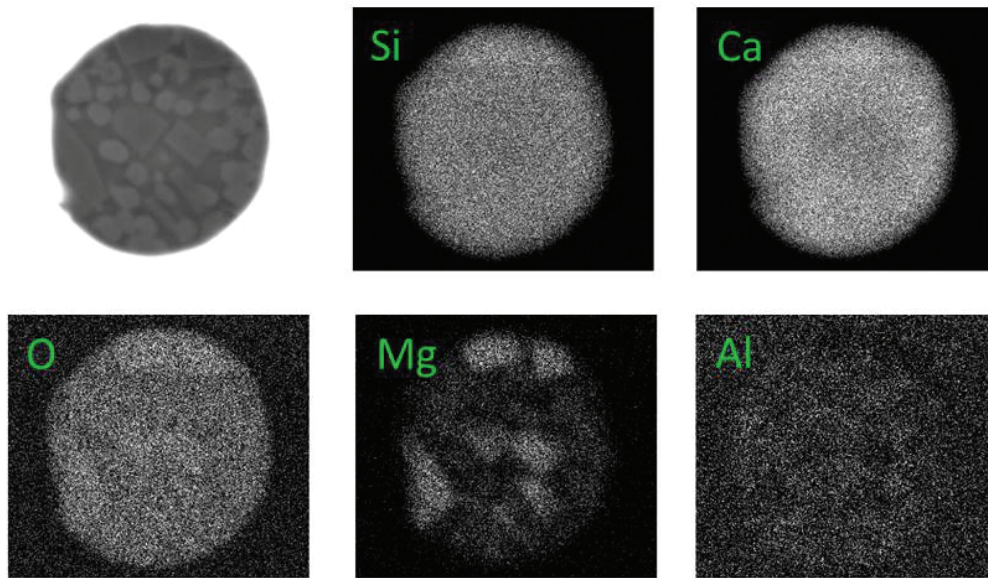


Abbildung 5-52: Mapping eines Einschlusses mit einer Matrix aus CaO und SiO₂ und deutlich ausgeprägten MgO·Al₂O₃-Kristallen.

Bei Typ II war ein Mangansilikat-Einschluss mit Gehalten an Chromoxid zu finden. **Abbildung 5-53** zeigt die REM-Aufnahme dieses Einschlusses. Die chemische Zusammensetzung ist als Mapping in **Abbildung 5-54** angeführt. [44]

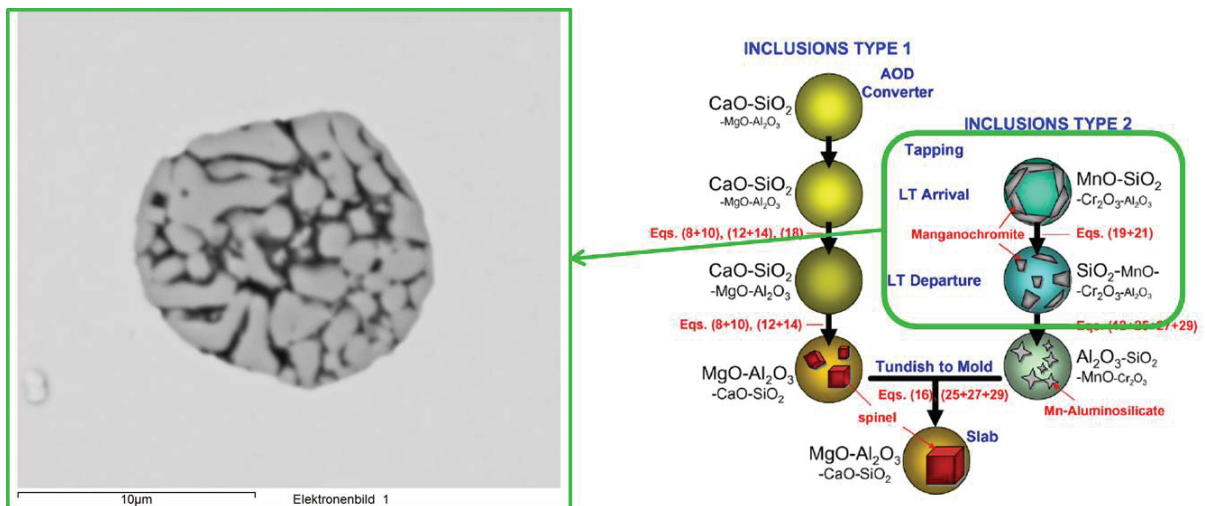


Abbildung 5-53: REM-Aufnahme eines Mangansilikat-Einschlusses mit Gehalten an Chromoxid, nach [44].

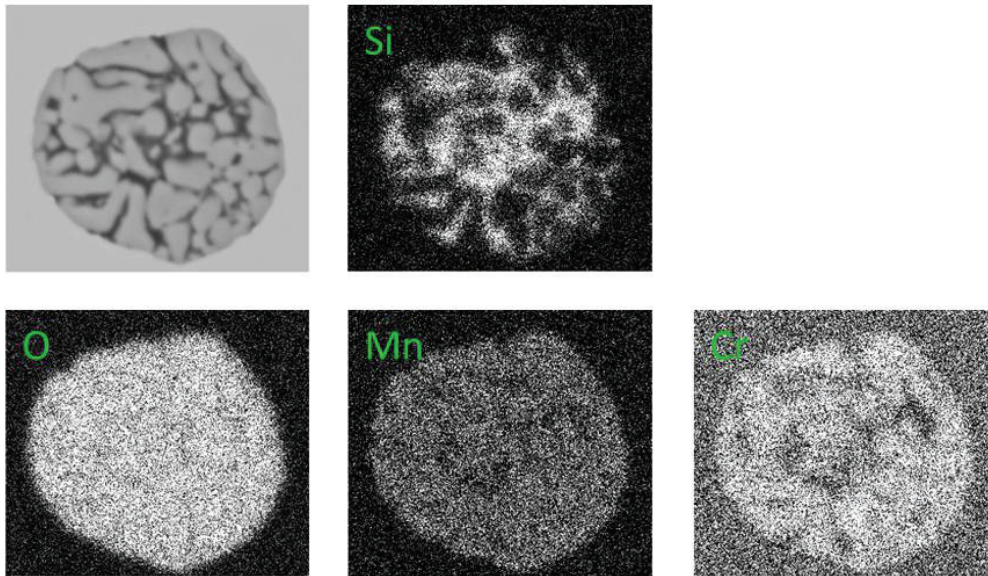


Abbildung 5-54: Mapping eines Mangansilikat-Einschlusses mit Gehalten an Chromoxid.

Es gibt bei den gefundenen Oxid-Einschlüssen lediglich zwei Abweichungen von den in der Veröffentlichung von Park beschriebenen Einschlüssen: [44]

- Park findet die beschriebenen Einschlüsse in verschiedenen Prozessstufen. In dieser Arbeit entstammen alle gezeigten Oxid-Einschlüsse aus der Prozessstufe vor der Ti-Zugabe. Die von Park beschriebenen Modifikationen scheinen daher auch schon in vorgeschalteten Prozessschritten aufzutreten.
- Die Al-Gehalte der hier angeführten Einschlüsse sind deutlich geringer als der Gehalt in den Einschlüssen der Veröffentlichung von Park. Grund dafür ist der deutlich niedrigere Al-Gehalt des hier untersuchten Stahls ($< 0,001\%$ Al) im Vergleich zu den von Park verwendeten Stählen ($0,002 - 0,008\%$ Al).

6 Zusammenfassung

Titan legierte ferritische Chromstähle sind hinsichtlich mechanischen Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit den austenitischen Chromnickelstählen sehr ähnlich, weshalb diese in den letzten Jahren deutlich an Bedeutung gewonnen haben und sie heute die korrosionsbeständigen Austenite schon in vielen Bereichen ersetzen. Durch das Zulegieren von Titan kann es jedoch zu einer Veränderung der Einschlusslandschaft kommen. Es bilden sich TiN, TiC und Ti(C,N), welche mit anderen endogenen oder exogenen nichtmetallischen Einschlüssen wechselwirken können. Die entstehenden Einschlüsse bzw. Einschlussnester können den Herstellprozess und die Oberflächenqualität der Endprodukte negativ beeinflussen. So können zum Beispiel agglomerierte TiN zu Gießproblemen, wie Clogging, führen. Einschlussnester aus TiN und Oxiden auf oder knapp unter der Oberfläche treten nach dem Walzen als Oberflächendefekte in Erscheinung. Um die Vergießbarkeit und die Oberflächenqualität dieser Stähle zu verbessern wurde die Einschlusslandschaft und deren Veränderung über den Prozess in der Titan legierten Stahlgüte 1.4520 untersucht. Durch die so gewonnen Erkenntnisse können Einschlussbildung und -modifikation gezielt beeinflusst und gesteuert werden, was die Basis für eine effektive Prozessoptimierung darstellt.

In der ersten Phase der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgte eine allgemeine Charakterisierung der Einschlusslandschaft in der Stahlgüte 1.4520. Dazu wurden in Kaltbändern und Brammenproben mittels Lichtmikroskop und automatisierter REM/EDX-Analyse Oberflächendefekte analysiert sowie die Anzahl, Art, Größe, Morphologie und Zusammensetzung der NME bestimmt. Es waren fast ausschließlich Oxide und titanhaltige Einschlüsse (TiN, TiC und Ti(C,N)) zu finden, wobei die Gruppe der titanhaltigen Einschlüsse den deutlich größeren Anteil ausmachte. Die Gruppe der TiN konnte noch in

weitere Untergruppen unterteilt werden: Reine TiN, TiN mit Oxidkern, TiN mit Karbidsaum und TiN-Agglomerate. Die Charakterisierung der TiN-Typen war mit verschiedenen metallographischen Herausforderungen verbunden und bedarf daher eines hohen manuellen Analyseaufwandes. Oxidkerne in TiN sind in der Regel sehr klein ($< 1 \mu\text{m}$), weshalb eine automatisierte Messung derzeit praktisch nicht möglich ist. Der Anteil an TiN mit Kern lässt sich mittels manuellen Analysen abschätzen, wobei dies sehr zeitaufwendig ist und stark von der subjektiven Auswahl der untersuchten NME beeinflusst wird. Zudem sind aufgrund der Schnittproblematik die Kerne nicht immer sichtbar. Es konnte aber durch eine Kombination von manuellen Analysen und statistischen Betrachtungen festgestellt werden, dass TiN mit Kern im Mittel um ca. $1 \mu\text{m}$ größer sind als reine TiN.

Bei TiN mit Saum tritt die Problematik auf, dass bei der automatisierten REM/EDX-Analyse es nicht möglich ist zwischen TiN mit Karbidsaum und Ti(C,N) zu unterscheiden. Bei der manuellen Analyse von TiN mit Saum im REM ist der Saum aufgrund des geringen Grauwertunterschiedes zwischen Saum und TiN nur bedingt erkennbar. Weiters sind die meist sehr schmalen Säume mit EDX schwierig zu messen, weil der Saum nur schwer erfasst werden kann oder es zu einer Mitanregung des TiN kommt. Die Detektion von TiN-Agglomeraten ist nur mittels manuellen Analysen möglich, da bei der automatisierten REM/EDX-Analyse das Agglomerat als Makroeinschluss erkannt wird.

Um die Bildung reiner TiN besser zu verstehen wurden thermodynamische Berechnungen des Ti-N-Gleichgewichts durchgeführt und mit der Literatur verglichen. Es zeigte sich, dass vor allem die Temperatur und der Cr-Gehalt einen maßgeblichen Einfluss auf das Gleichgewicht haben. Mit steigender Temperatur und steigendem Cr-Gehalten verschiebt sich das Gleichgewicht zu höheren Lagen. Um optimale Stahleigenschaften und eine möglichst gute Vergießbarkeit zu erzielen, erweisen sich kleine, fein verteilte TiN als vorteilhaft. Je früher TiN im Prozess entstehen desto mehr Zeit haben diese zum Wachsen und Agglomerieren und desto negativer beeinflussen diese folglich die Eigenschaften und die Vergießbarkeit. Das bedeutet, dass es sich bei einer gegebenen Stahlzusammensetzung als günstig erweist, die Temperatur im Prozess möglichst hoch zu wählen um eine frühe TiN-Ausscheidung zu vermeiden.

Das Vorhandensein von TiN mit Oxidkern machte deutlich, dass hinsichtlich Bildung von TiN nicht nur die Thermodynamik eine entscheidende Rolle spielt, sondern auch sekundärmetallurgische Maßnahmen einen maßgeblichen Einfluss haben. TiN mit Oxidkern bilden sich nicht aufgrund thermodynamischer Bedingungen durch homogene Keimbildung, sondern durch heterogene Keimbildung auf in der Schmelze vorhandenen Oxiden. Um daher eine frühe TiN-Bildung zu vermeiden, reicht die Kontrolle der kritischen Temperatur

hinsichtlich Löslichkeit von Ti und N nicht aus, sondern es muss auch durch sekundärmetallurgische Maßnahmen die Anzahl der möglichen Keimstellen (Verbesserung des oxidischen Reinheitsgrades) minimiert werden. Jedoch lassen sich nicht alle Einschlussmodifikationen durch sekundärmetallurgische Maßnahmen beeinflussen. Der Karbidsaum auf den TiN erwies sich als Erstarrungsphänomen und ist daher nicht über sekundärmetallurgische Maßnahmen steuerbar. Die Analyse der Karbidsäume zeigte aber wie wichtig die genaue Analyse der Morphologie von Einschlüssen ist. Denn aufgrund der Morphologie lassen sich schon viele Informationen über den Entstehungszeitpunkt und die Modifikation während des Prozess gewinnen.

In der zweiten Phase der Untersuchung, in der es galt die Veränderung der Einschlusslandschaft über den Prozess zu ermitteln (Schmelzverfolgung), konnten die einzelnen Schritte der Modifikation von oxidischen Einschlüssen genau beobachtet werden. Diese stimmten auch exakt mit den in der Literatur beschriebenen Vorgängen überein. Es zeigte sich, dass sich eingeschlossene Schlacketropfen immer mehr an Magnesium bzw. Magnesium und Aluminium anreichern und so komplexe oxidische Einschlüsse entstehen. Bei der Schmelzverfolgung wurden neben oxidischen Einschlüssen auch die titanhaltigen Einschlüsse untersucht. Interessant war dabei, der Verlauf der TiN. Nach der Zugabe des Titans kommt es zu einem drastischen Anstieg des TiN-Einschlussgehalts. Jedoch sinkt der Gehalt über den Prozess wieder aufgrund der Abscheidung von TiN in die Schlacke.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Einschlusslandschaft in Titan legierten ferritischen Chromstählen von verschiedensten Faktoren beeinflusst werden kann. Im Rahmen dieser Untersuchungen erwies sich aber Magnesium als besonders auffallender Faktor. Magnesium spielt einerseits eine entscheidende Rolle bei der Modifikation von oxidischen Einschlüssen und ist andererseits der Hauptbestandteil der Oxidkerne in TiN. Das bedeutet, dass durch die Kontrolle von potentiellen Magnesiumquellen im Prozess und eine strenge Überwachung des Magnesiumgehalts in der Schmelze nicht nur die Modifikation von Oxiden steuerbar ist, sondern auch eine frühe TiN-Ausscheidung, welche Vergießbarkeit und Oberflächenqualität verschlechtert, vermieden werden kann. Als potentielle Quellen für Magnesium könnten die Ausmauerung, die Schlacke oder Verunreinigungen des Ti-Schwamms dienen.

Diese Arbeit hat deutlich gezeigt hat, dass der mikroskopische Reinheitsgrad großen Einfluss auf den makroskopischen Reinheitsgrad bzw. makroskopische Defekte im Endprodukt hat. Es wird daher die Bedeutung der Kontrolle und Steuerung der Einschlusslandschaft schon früh im Prozess verdeutlicht. Weiters konnten durch diese Arbeit besonders die Schwierigkeiten und Herausforderungen bei der Bestimmung des Reinheitsgrades aufgezeigt werden. Ein Zitat von Dr. Roland Kiessling heißt: „Der Reinheitsgrad von Stahl liegt, so wie die Schönheit, im Auge des Betrachters“. Zum Teil könnte es aber auch heißen: „Der Reinheitsgrad von Stahl liegt im Auge des Messsystems“. [60]

Literaturverzeichnis

- [1] ISSF (Hrsg.): Die ferritische Lösung, <http://www.worldstainless.org/ISSF/Files/ISSF%20The%20Ferritic%20Solution%20German.pdf>, abgerufen am 18.11.2011.
- [2] Maddalena, R., R. Rastogi, B. El-Dasher und A.W. Cramb: Nozzle deposits in titanium treated stainless steels, 58th Electric Furnance Conference Proceedings (2000), Orlando, USA, 811-831.
- [3] Baddoo, N.R.: Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities, Journal of Constructional Steel Research 64 (2008), 11, 1199-1206.
- [4] Sauerland, C. (Hrsg.): Der "Kassa"-Preis (LME) seit 2002, <http://www.markt-daten.de/charts/rohstoffe/nickel.htm>, abgerufen am 14.05.2012.
- [5] Nunnington, R.C. und N. Sutcliffe: The Steelmaking and Casting of Ti Stabilized Stainless Steel, 59th Electric Furnance Conference Proceedings (2001), Phoenix, USA, 361-394.
- [6] Ostrowski, A. und E.W. Langer: Influence of Alloying Elements on the As-Cast Structure of 17% Chromium Stainless Steels, Scandinavian Journal of Metallurgy 8 (1979), 177-184.
- [7] W. Hartmann & Co. (Hrsg.): Edelstahl, http://www.w-hartmann.de/de/index.php?option=com_content&view=article&id=46&Itemid=63&lang=de, abgerufen am 08.11.2011.
- [8] Informationsstelle Edelstahl Rostfrei (Hrsg.): Merkblatt 803 - Was ist nichtrostender Stahl?, http://www.edelstahl-rostoffrei.de/downloads/ISER/MB_803.pdf, abgerufen am 18.11.2011.
- [9] Informationsstelle Edelstahl Rostfrei (Hrsg.): Merkblatt 822 - Die Verarbeitung von Edelstahl Rostfrei, http://www.edelstahl-rostoffrei.de/downloads/iser/MB_822.pdf, abgerufen am 18.11.2011.

- [10] Informationsstelle Edelstahl Rostfrei (Hrsg.): Merkblatt 821 - Edelstahl Rostfrei - Eigenschaften, http://www.edelstahl-rostfrei.de/downloads/iser/MB_821.pdf, abgerufen am 18.11.2011.
- [11] Reip, T.: RSH-Stähle: Erzeugung und Anwendungsbeispiele, Vortrag Montanuniversität Leoben (2011).
- [12] Berns, H. und W. Theisen: Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen, 4, Springer Verlag, Heidelberg, 2008.
- [13] Fahrenwaldt, H.J. und V. Schuler: Praxiswissen Schweißtechnik: Werkstoffe, Prozesse, Fertigung, 4, Vieweg+Teubner Verlag (Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH), Wiesbaden, 2011.
- [14] ThyssenKrupp Nirosta GmbH (Hrsg.): Nirosta Werkstoffblätter - Warmbreitband, Kaltbreitband, Kaltbreitband-Erzeugnisse, http://ww3.cad.de/foren/ubb/uploads/gunni19/werkstoffbl_band.pdf, abgerufen am 24.01.2012.
- [15] Euro Inox (Hrsg.): Merkblatt 972 - Formgebungsmöglichkeiten von nichtrostendem Stahl, http://www.edelstahl-rostfrei.de/downloads/iser/MB_972.pdf, abgerufen am 18.11.2011.
- [16] Leffler, B.: Stainless - stainless steels and their properties, <http://www.hazmetal.com/f/kutu/1236776229.pdf>, abgerufen am 18.05.2012.
- [17] Cavazos, J.L.: Characterization of precipitates formed in a ferritic stainless steel stabilized with Zr and Ti additions, *Materials Characterization* 56 (2006), 2, 96-101.
- [18] Cleland, J.H.: What does the pitting resistance equivalent really tell us? *Engineering Failure Analysis* 3 (1996), 1, 65-69.
- [19] Cunat, P.-J.: Alloying Elements in Stainless Steel and Other Chromium-Containing Alloys, http://www.euro-inox.org/pdf/map/AlloyingElements_EN.pdf, abgerufen am 18.05.2012.
- [20] Ryan, M.P., D.E. Williams, R.J. Chater, B.M. Hutton und D.S. McPhail: Why stainless steel corrodes, *Nature* 6873 (2002), 415, 770-774.
- [21] Stewart, J. und D.E. Williams: The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions, *Corrosion Science* 33 (1992), 3, 457-474.
- [22] Zhang, K., J. Zou, T. Grosdidier, C. Dong und D. Yang: Improved pitting corrosion resistance of AISI 316L stainless steel treated by high current pulsed electron beam, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), 3-4, 1393-1400.
- [23] Wijesinghe, T.L.S.L. und D.J. Blackwood: Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions, *Corrosion Science* 49 (2007), 4, 1755-1764.
- [24] Williams, D. und Y. Zhu: Explanation for initiation of fitting corrosion of stainless steels at sulfide inclusions, *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000), 5, 1763-1766.
- [25] Pardo, A., M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal und E. Matykina: Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions, *Corrosion Science* 50 (2008), 6, 1796-1806.

- [26] Williams, D., T. Mohiuddin und Y. Zhu: Elucidation of a trigger mechanism for pitting corrosion of stainless steels using submicron resolution scanning electrochemical and photoelectrochemical microscopy, *Journal of The Electrochemical Society* 145 (1998), 8, 2664-2672.
- [27] Schmuki, P., H. Hildebrand, A. Friedrich und S. Virtanen: The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion, *Corrosion Science* 47 (2005), 5, 1239-1250.
- [28] Ha, H.Y., C.J. Park und H.S. Kwon: Effects of non-metallic inclusions on the initiation of pitting corrosion in 11% Cr ferritic stainless steel examined by micro-droplet cell, *Corrosion Science* 49 (2007), 3, 1266-1275.
- [29] Wranglen, G.: Pitting and sulphide inclusions in steel, *Corrosion Science* 14 (1974), 5, 331-349.
- [30] Williams, D.E., M.R. Kilburn, J. Cliff und G.I.N. Waterhouse: Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion, *Corrosion Science* 52 (2010), 11, 3702-3716.
- [31] Krawiec, H., V. Vignal, E. Finot, O. Heintz, R. Oltra und J.M. Olive: Local electrochemical studies after heat treatment of stainless steel: Role of induced metallurgical and surface modifications on pitting triggering, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 35A (2004), 3515-3521.
- [32] Sato, N.: A theory for breakdown of anodic oxide films on metals, *Electrochimica Acta* 16 (1971), 10, 1683-1692.
- [33] Suter, T., E. Webb, H. Bohni und R. Alkire: Pit initiation on stainless steels in 1 M NaCl with and without mechanical stress, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001), 5, 174-185.
- [34] Ke, R. und R. Alkire: Surface-Analysis of Corrosion Pits Initiated at Mns Inclusions in 304 Stainless-Steel, *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992), 6, 1573-1580.
- [35] Ke, R. und R. Alkire: Initiation of corrosion pits at inclusions on 304 stainless steel, *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995), 12, 4056-4062.
- [36] Webb, E., T. Suter und R. Alkire: Microelectrochemical measurements of the dissolution of single MnS inclusions, and the prediction of the critical conditions for pit initiation on stainless steel, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001), 5, 186-195.
- [37] Webb, E. und R. Alkire: Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel - I. Electrochemical microcell measurements, *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002), 6, 272-279.
- [38] Webb, E. und R. Alkire: Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel - II. Detection of local pH, sulfide, and thiosulfate, *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002), 6, 280-285.
- [39] Nakama, K., Y. Haruna, J. Nakano und S. Sridhar: The Effect of Alloy Solidification Path on Sulfide Formation in Fe–Cr–Ni Alloys, *ISIJ International* 49 (2009), 3, 355-364.
- [40] Copson, H.R.: *Effect of Composition on Stress Corrosion Cracking of some Alloys containing Nickel*, NY Interscience Publishers, New York, 1959.

-
- [41] Allegheny Ludlum (Hrsg.): Duplex Stainless Steel Al 2205™ Alloy, <http://www.atimetals.com/pages/Markets/ATIOilgas/docs/oilgas-datasheets/ATI%202205.pdf>, abgerufen am 24.01.2012.
- [42] Dunn, D.S., Y.-M. Pan und G.A. Cragolino: Stress Corrosion Cracking of Nickel-Chromium-Molybdenum Alloys in Chloride Solutions, <http://pbadupws.nrc.gov/docs/ML0202/ML020230364.pdf>, abgerufen am 28.01.2012.
- [43] ISSF (Hrsg.): Crude steel production, http://www.worldstainless.org/statistics/crude_steel_production, abgerufen am 15.05.2012.
- [44] Park, J.H.: Thermodynamic investigation on the formation of inclusions containing MgAl₂O₄ spinel during 16Cr–14Ni austenitic stainless steel manufacturing processes, *Materials Science and Engineering A* 472 (2008), 43-51.
- [45] Xu, Y., Z. Chen und G. Zhang: Kinetic Model of Decarburization and Denitrogenation in Vacuum Oxygen Decarburization Process for Ferritic Stainless Steel, *Metallurgical and Materials Transactions B* 40B (2009), 345-352.
- [46] Ding, R., B. Blanpain, P.T. Jones und P. Wollants: Modeling of the Vacuum Oxygen Decarburization Refining Process, *Metallurgical and Materials Transactions B* 31B (2000), 197-206.
- [47] Grinder, O. und J. Choné: Formation of Titanium Nitride Particels in Continuously Cast Stainless Steel Products, *Continuous Casting* 7 (1995), 173-195.
- [48] Rudolphi, A.F.: Auftreten und Umformverhalten von Titanitrid in Chrom- und Chrom-Nickel-Stählen, Dissertation, Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen und Geowissenschaften, RWTH Aachen, 1996.
- [49] Nurmi, S., S. Louhenkilpi und L. Holappa: Optimization of Intensified Silicon Deoxidation, *Clean Steel Conference Proceedings, Budapest, Ungarn, (2012)*.
- [50] Joo Hyun, P.: Effect of inclusions on the solidification structures of ferritic stainless steel: Computational and experimental study of inclusion evolution, *Calphad* 35 (2011), 4, 455-462.
- [51] Isobe, K.: Effect of Mg Addition on Solidification Structure of Low Carbon Steel, *ISIJ International* 50 (2010), 12, 1972-1980.
- [52] Heikkinen, E.-P., J. Savolainen, T. Ikäheimonen, V.-V. Visuri und T. Fabritius: A study on the Al-Ti-O-N inclusions in austenitic stainless steel - A comperison between CTD and process samples, *Clean Steel Conference Proceedings, Budapest, Ungarn, (2012)*.
- [53] Gao, Y. und K. Sorimachi: Formation of Clogging Materials in an Immersed Nozzle during Continuous Casting of Titanium Stabilized Stainless Steel, *ISIJ International* 33 (1993), 2, 291-297.
- [54] Rastogi, R.: Formation of oxide deposits during liquid steel processing, Dissertation, Department of Material Science & Engineering, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2000 .
- [55] Lunau, S. (Hrsg.), A. John, R. Meran, O. Roenpage und C. Staudter: Six Sigma^{+Lean} Toolset Verbesserungsprojekte erfolgreich durchführen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.

- [56] Lunau, S.(Hrsg.), J.-P. Mollenhauer, C. Staudter, R. Meran, A. Hamalides, O. Roenpage und C. von Hugo: Design for Six Sigma^{+Lean} Toolset Innovationen erfolgreich realisieren, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [57] ThyssenKrupp Nirosta GmbH (Hrsg.): Technische Dokumentation Stahlwerk - Sicherung der Produktqualität Stahlwerke, 2011.
- [58] Schmidt, P.F.: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, LinkExpert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994.
- [59] Nuspl, M., J. Angelli, W. Posch und W. Wegscheider: Developments in offline evaluation of cleanliness measurements with automated SEM-EDX technique used for generation of an inclusion database, Non-metallic Inclusions Control and Continuous Improvement of Processes based on Objective Measurement, Borlänge, Schweden (2004), 1-11.
- [60] Kiessling, R.: Clean steel - a debatable concept, Metal Science 15 (1980), 5, 161-172.
- [61] Michelic, S.K., G. Wieser und C. Bernhard: On the Representativeness of Automated SEM/EDS Analyses for Inclusion Characterisation with Special Regard to the Measured Sample Area, ISIJ International 51 (2011), 5, 769-775.
- [62] Ruby-Meyer, F., A. Karasev, P. Jönsson, M. Pérez-Alonso und S. Baragiola: Optimisation of sampling for inclusion assessment at liquid steel stage, Clean Steel Conference Proceedings, Budapest, Ungarn, (2012).
- [63] Jo, J.-O., W.-. Kim, C.-. Lee und J.-. Pak: Thermodynamic Interaction between Chromium and Titanium in Liquid Fe-Cr Alloys containing 30 mass% Cr, ISIJ International 50 (2010), 10, 1373-1379.
- [64] Sharan, A., I. Jimbo und A.W. Cramb: Fundamental Aspects of the Casting of Titanium Treated Steels, Iron and Steelmaker (1994), 37-41.
- [65] Pretorius, E.B. und R.C. Nunnington: Stainless Steel Slag Fundamentals - From Furnace to Tundish, Ironmaking & Steelmaking 29 (2002), 2, 133-139.
- [66] Skoczyklas, G., A. Dasgupta und R. Bommaraju: Charakterization of the Chemical Interactions during the Casting of High-Titanium low Carbon enameling steels, Continuous Casting 7 (1995), 197-207.
- [67] Yan, P., M. Guo, S. Huang, J. Van Dyck und B. Blanpain: Effect of the CaO-Al₂O₃ based top slag on the cleanliness of stainless steel during secondary metallurgy, Clean Steel Conference Proceedings, Budapest, Ungarn, (2012), .
- [68] Ozturk, B., R. Matway und R.J. Fruehan: Thermodynamics of Inclusion Formation in Fe-Cr-Ti-N Alloys, Metallurgical and Materials Transactions B 26B (1995), 563-567.
- [69] Shi, C., G. Cheng, Z. Li und P. Zhao: Solidification Structure Refining of 430 Ferrite Stainless Steel With TiN Nucleation, Journal of Iron and Steel Research, International 15 (2008), 3, 57-60.
- [70] Kim, W.-Y., C.-O. Lee, C.-W. Yun und J.-J. Pak: Effect of Chromium on Nitrogen Solubility in Liquid Fe-Cr Alloys Containing 30 mass% Cr, ISIJ International 49 (2009), 11, 1668-1672.
- [71] Lee, S.-B., M.-C. Jung, H. Song und C.-H. Rhee: Effect of Niobium on Nitrogen Solubility in High Chromium Steel, ISIJ International 42 (2002), 6, 603-608.

- [72] Yang, L., G. Cheng, M. Wang, Y. Li, Y. Wang und P. Zhao: Precipitation and growth of titanium nitride during solidification of clean steel, *Journal of University of Science and Technology Beijing* 10 (2003), 5, 24-26.
- [73] Huang, C., B. Song, J. Mao und P. Zhao: The mathematical model of wetting angle of heterogeneous nucleation, *Science in China Series E: Engineering & Materials Science* 47 (2004), 4, 391-397.
- [74] Schubert, H. und A. Mersmann: Determination of heterogeneous nucleation rates, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 74 (1996), Part A, 821-827.
- [75] Rocabois, P., J. Lehmann, H. Gaye und M. Wintz: Kinetics of precipitation of non-metallic inclusions during solidification of steel, *Journal of Crystal Growth* 198-199 (1999), 1, 838-843.
- [76] Nakajima, K., H. Ohta, H. Suito und P. Jönsson: Effect of Oxide Catalyst on Heterogeneous Nucleation in Fe-10mass%Ni Alloys, *ISIJ International* 46 (2006), 6, 807-813.
- [77] Humenik, M. und W.D. Kingery: Metal-Ceramic Interactions: III, Surface Tension and Wettability of Metal-Ceramic Systems, *Journal of the American Ceramic Society* 37 (1954), 1, 18-23.
- [78] Surovon GmbH (Hrsg.): Farben der Titancarbonitride, http://www.surovon.ch/farben_der_titancarbonitride.htm, abgerufen am 25.05.2012.