

KORNFEINUNG AUSSCHIEDUNGSVERFESTIGTER HOCH-TEMPERATURFERRITE MITTELS CE-HALTIGER EINSCHLÜSSE

Flora Godor*, Alexander Mayerhofer**, Peter Presoly**, Helmut Clemens*, Svea Mayer*, Christian Bernhard**

*Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanuniversität Leoben, Leoben, Österreich

**Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Leoben, Österreich

KURZFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wirkung von Ce-haltigen, nichtmetallischen Einschlüssen auf die Erstarrung einer Hochtemperaturlegierung auf Basis von Fe-Al-Ti-Ni-Cr untersucht. Hierfür wurde die Legierung erschmolzen, zur Erzeugung bestimmter Einschlüsse in unterschiedlicher Weise mit Cer behandelt und schließlich zu kleinen Blöcken vergossen. Die Gefüge wurden zunächst im Lichtmikroskop untersucht. Mittels quantitativer Gefügeanalyse konnten die Korngrößenverteilungen bestimmt werden. Zusätzlich wurde eine automatisierte Einschlussanalyse am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, um Informationen über Verteilung, Größe, Form und chemische Zusammensetzung der Ce-Partikel zu erhalten. Diese Daten wurden schließlich mit den ausgewerteten Korngrößen korreliert, um die Wirkung der Ce-Einschlüsse als Kornfeinungsmittel in der Fe-Al-Ti-Ni-Cr Legierung beurteilen zu können.

1. EINLEITUNG

Legierungen auf Basis von Fe-Al-Ti-Ni-Cr werden derzeit hinsichtlich Anwendbarkeit bei hohen Temperaturen untersucht [1,2]. Zu den Vorteilen zählen die niedrigen Dichten im Vergleich zu Ni-Basislegierungen und austenitischen Stählen sowie die geringen Material- und Produktionskosten. Außerdem besitzen die Legierungen hohe Festigkeiten bis hin zu erhöhten Temperaturen und ausgezeichnete Oxidations- bzw. Korrosionseigenschaften. Einen wesentlichen Nachteil für die mechanischen Eigenschaften und für die Bearbeitbarkeit stellen jedoch die grobkörnigen Gefüge der Gusslegierungen dar. Die kornfeinende Wirkung von unterschiedlichen nichtmetallischen Einschlüssen in Stählen wurde bereits mehrfach untersucht, wobei sich vor allem Ce-haltige Einschlüsse als wirksam erwiesen [3–5]. Solche Einschlüsse können im Zuge der Erstarrung als heterogene Keime für den sich ausscheidenden Mischkristall dienen. Bei einer hinreichend hohen Einschlussdichte in der Schmelze wird der Übergang von stängeliger, gerichteter Erstarrung zu ungerichteter Erstarrung begünstigt und dadurch die Korngröße des abgegossenen Materials verringert. Damit Partikel als Nukleationsstellen wirken, müssen diese bereits über der Liquidustemperatur der Legierung thermodynamisch stabil sein und von der Schmelze benetzt werden. Zusätzlich ist es notwendig, dass die Einschlüsse kristallographisch ähnlich zur Matrixphase sind und eine möglichst niedrige Gitterfehlpassung zwischen diesen beiden Phasen (Kohärenz) besteht [6]. Es finden sich bislang in der Literatur wenige Informationen über die Kornfeinung von hochlegierten Ferriten [7]. Daher wurden in dieser Arbeit Fe-Al-Ti-Ni-Cr-Legierungen mit Zugabe von verschiedenen Ce-haltigen Einschlüssen auf einer Hochfrequenzumschmelzanlage (HFU) und im Vakuuminduktionsofen (VIO) abgegossen. Die resultierenden Korngrößen der Ce-haltigen Legierungen sowie einer Referenzlegierung

ohne Ce-Einschlüsse wurden sodann an lichtmikroskopischen Aufnahmen mittels quantitativer Gefügeanalyse bestimmt. Darüber hinaus wurden die Ce-haltigen Partikel mit einer automatisierten Einschlussanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM) detailliert charakterisiert, um deren Wirkung als Kornfeinungsmittel beurteilen zu können.

2. MATERIAL UND METHODEN

Zunächst wurden drei Legierungsvarianten (Massen ca. 500 g) einer Fe-Al-Ti-Ni-Cr Legierung (Fe > 60 at.%) auf der HFU Platicast 600 von Linn High Term GmbH unter Ar-Schutzgas erschmolzen und mittels Schleuderguss in eine Cu-Kokille abgegossen. Eine Legierung wurde ohne Kornfeinungsmittel als Referenzprobe (*Probe 1*) hergestellt, die beiden anderen enthielten zur Kornfeinung ein CeLa-Mischmetall (66,7 m.% Ce) und S (*Probe 2*) bzw. ein CeLa-Mischmetall und O (*Probe 3*). Schwefel wurde in reiner Form und O in Form einer Vorlegierung mit Fe zulegiert. Anhand dieser Legierungen soll festgestellt werden, ob sich bei diesen komplexen Legierungen mit hohen Anteilen an O-affinen Elementen (Al, Ti) die vorgesehene Ce-Einschlüsse bilden. Da es für das Einstellen eines feinkörnigen Gefüges von Vorteil ist, das Erstarrungsintervall langsam zu durchlaufen, wurden größere Probenmengen (Massen ca. 15 kg) im VIO unter Ar-Atmosphäre abgegossen. Hierfür wurde erneut ein Referenzblock ohne Kornfeinungsmittel (*Probe 4*), ein Block mit Zugabe eines CeLa-Mischmetalls (*Probe 5*) und einer mit Zugabe eines CeLa-Mischmetalls und S hergestellt (*Probe 6*). Bei *Probe 5* wurde auf die zusätzliche Zugabe von O verzichtet, weil durch die Verwendung eines technisch reinen Fe (O-Gehalt 30 – 50 ppm) als Ausgangsmaterial ein gewisser O-Gehalt in alle Legierungen eingebracht wird. Bei allen Kornfeinungsversuchen (HFU und VIO) wurde das Kornfeinungsmittel sowie O bzw. S kurz vor dem Abguss zugegeben, damit die Ce-Einschlüsse möglichst rein und fein verteilt vorliegen und sich nicht abscheiden.

Zur Auswertung der Korngrößen wurden die Blöcke entlang der Längsachse geteilt und eine 10 mm dicke Scheibe 300 mm vom oberen Blockrand herausgetrennt. Die Präparation der Proben erfolgte durch Schleifen (SiC-Papier) bis zu einer Körnung von 2000 und einer nachfolgenden Politur mit einer 3 µm und einer 1 µm Diamantsuspension. Zur Sichtbarmachung der Korngrenzen ist eine Ätzung mit der V2A-Beize gut geeignet. An den Schlifflinien der HFU-Proben wurden bei halbem Radius und an jenen der VIO-Proben 3,5 cm vom Rand entfernt lichtmikroskopische Aufnahmen gemacht. Diese wurden zur Bestimmung der Korngrößenverteilungen mittels quantitativer Gefügeanalyse mit der Software Olympus Stream Image Analysis herangezogen. Zusätzlich wurden im REM JSM 7200 F von JEOL, ausgestattet mit einem 80 mm²-SDD-EDX Detektor, Morphologie und chemische Zusammensetzung der Ce-haltigen, nichtmetallischen Einschlüsse unter Verwendung der Software AZtecEnergy von Oxford Instruments über eine automatisierte Feature-Analyse vermessen. Partikel mit einem äquivalenten Kreisdurchmesser (engl. Equivalent Circular Diameter, ECD) über 0,5 µm und einem Rückstreuungskontrast (engl. Back Scattered Electrons, BSE) heller als die Matrix (höhere Ordnungszahl von Ce) wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 keV und 3 s Messzeit pro Partikel analysiert. Nach durchgeführter Datenkorrektur (Porosität, Artefakte, Matrix) konnten die Partikel hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung in Ce-haltige Oxide, Sulfide und Oxisulfide unterteilt werden. Die definierten Klassen konnten anschließend hinsichtlich Einschlussdichten und Größenverteilungen charakterisiert werden. An einzelnen Einschlüssen wurden zusätzlich manuelle EDX-Mappings durchgeführt, um nähere Aussagen über die Elementverteilung innerhalb der Einschlüsse treffen zu können. Insbesondere wurde untersucht, ob Ce-haltige Einschlüsse alleine (homogen) auftreten, oder ob diese gemeinsam mit anderen nichtmetallischen Einschlüssen (heterogen) vorliegen.

3. RESULTATE UND DISKUSSION

Alle Legierungen, welche in HFU und VIO hergestellt wurden, bestehen im Gusszustand bei Raumtemperatur aus einer ungeordneten, ferritischen Matrix (A2 Struktur), welche durch einen hohen Volumenanteil (> 40 vol.%) an intermetallischen Ausscheidungen (Heusler-Phase, $L2_1$ Struktur) verstärkt ist (Abb. 1a,b). Die Solidus- bzw. Liquidustemperatur der Grundlegierung (ohne Kornfeinungsmittel) liegt bei 1350 °C bzw. 1435 °C. Im Zuge der Abkühlung wird ein A2 Einphasenfeld durchlaufen, bevor die $L2_1$ Ausscheidungen gebildet werden. Daher ist die Neigung dieser Legierungen zur Ausbildung grobkörniger Gefüge besonders hoch. Versuchsbedingt erstarren die Proben in der HFU (Schleuderguss in Cu-Kokille) schneller als im VIO (Blockguss). Dies spiegelt sich einerseits in einer niedrigeren Korngröße und andererseits in einer geringeren Ausscheidungsgröße (Abb. 1a,b) wider. Durch die Erstarrung in einer kalten Cu-Kokille bildet sich ein Korngrößengradient mit zunehmender Korngröße zum Zentrum hin aus. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit wurden die Korngrößen daher im Inneren der Blöcke ausgewertet. Exemplarisch ist dies für *Probe 1* (HFU) in Abb. 1c gezeigt.

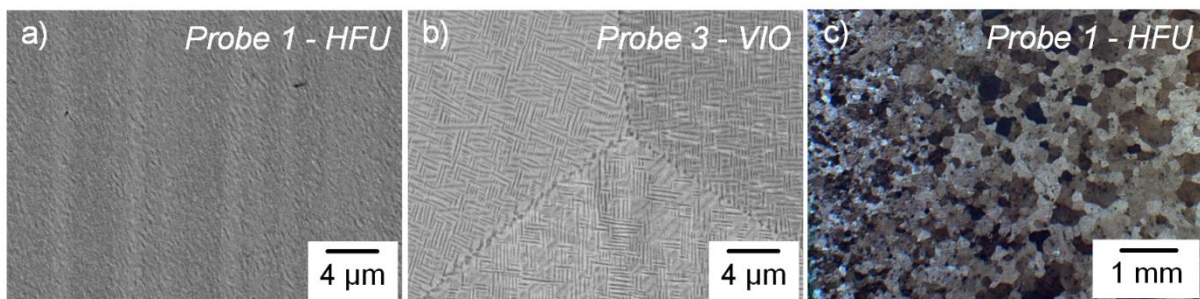


Abb. 1: REM-Aufnahmen der beiden Referenzlegierungen im BSE-Modus, welche ohne Kornfeinungsmittel auf der HFU (a) bzw. im VIO (b) abgegossen wurden. Die ferritische Matrix erscheint hell im Kontrast, die $L2_1$ Ausscheidungen dunkel. (c) Lichtmikroskopische Übersichtsaufnahme von *Probe 1* (HFU).

3.1 ERGEBNISSE DER PROBEN AUS DER HOCHFREQUENZUMSCHMELZANLAGE

Am Referenzblock sowie an den beiden Legierungsvarianten mit Kornfeinungsmitteln wurden die Korngrößen bei halbem Radius bestimmt. Verglichen mit dem Referenzblock, bei welchem der mittlere ECD mit 224 µm bestimmt wurde, liegen die mittleren ECD für *Probe 2* und *Probe 3* bei 306 µm bzw. 226 µm. Anhand dieser Werte und der Korngrößenverteilungen ($ECD^{max} = 1$ mm; stärkste Korngrößenklasse = $200-300$ µm) von *Probe 2* und *Probe 3* kann keine kornfeinende Wirkung festgestellt werden. Um zu untersuchen, ob die Ce-haltigen Einschlüsse bei der Herstellung auf der HFU erfolgreich eingebracht werden konnten, sind in Abb. 2 die aus der automatisierten Einschlussanalyse ermittelten Einschlussgrößenverteilungen in den beiden Probenvarianten mit Kornfeinungsmittel dargestellt. In *Probe 3* liegt die Einschlussdichte deutlich höher als in *Probe 2*, wobei auch mehr Einschlüsse in der Größenordnung von 1 µm in *Probe 3* vorhanden sind. Einschlüsse dieser Größe sollten besonders gut für eine Kornfeinung geeignet sein. Trotz der ausreichend hohen Anzahl an Einschlüssen dieser Größe wird in *Probe 3* keine Feinung des Gefüges beobachtet. In beiden Proben sind Ce-Sulfide, Ce-Oxisulfide und ein geringer Anteil an Ce-Oxiden enthalten. Neben dem bewusst zulegierten Anteil an O und S werden diese Elemente auch durch die Ausgangsmaterialien als „Verunreinigung“ in das System eingebracht. Die detektierten Ce-Sulfide und Ce-Oxide sind kleiner als Ce-Oxisulfide. An dieser Stelle sei daher angemerkt, dass allein aus der automatisierten Einschlussanalyse

nicht feststellbar ist, ob es sich bei den als „Oxisulfid“ klassifizierten Einschlüssen um ein homogenes (Oxisulfid) oder um ein heterogenes Teilchen (Oxid+Sulfid) handelt. Aufschluss darüber bringen einzelne REM-Aufnahmen im BSE-Modus unter hoher Vergrößerung bzw. manuelle EDX-Mappings (Abb. 3).

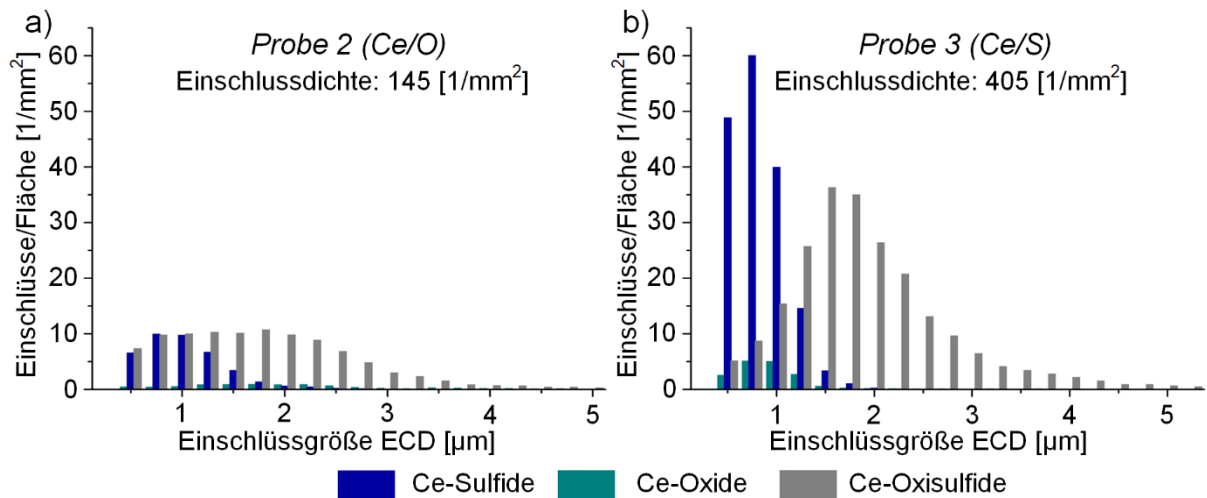


Abb. 2: Einschlussgrößenverteilung und Einschlussdichten, bestimmt bei halbem Blockradius an *Probe 2* (a) und *Probe 3* (b).

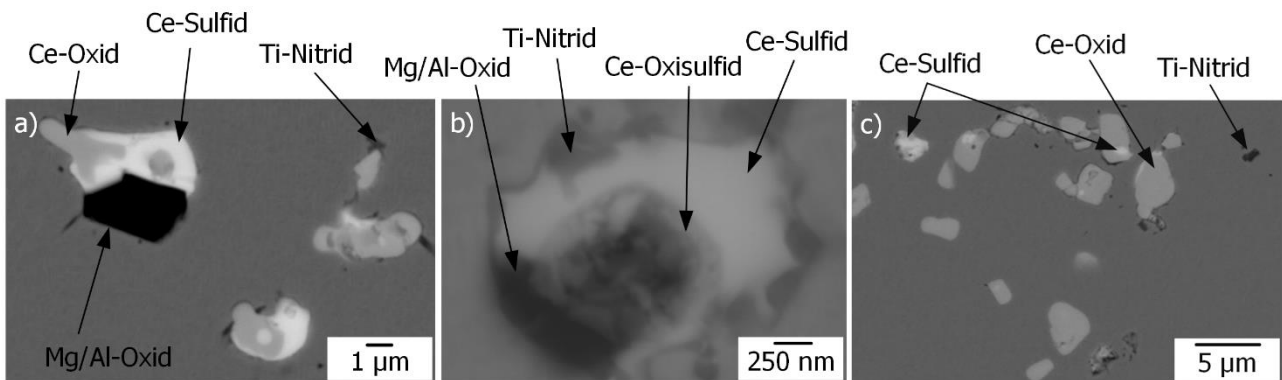


Abb. 3: REM-Aufnahmen (BSE-Modus) von nichtmetallischen Einschlüssen in *Probe 2*.

Die manuelle Analyse zeigt, dass homogene Ce-Oxisulfide nur vereinzelt auftreten. Zumeist handelt es sich bei den charakterisierten Ce-Oxisulfiden um heterogene Ce-Oxid – Ce-Sulfid Kombinationen, wodurch die detektierten Oxisulfide in Abb. 2 größer als die Oxide und Sulfide sind. Zusätzlich scheiden sich neben den Ce-haltigen Teilchen auch Ti-Nitride und Mg/Al-Oxide aus. Damit die Ce-haltigen Partikel für eine Kornfeinung durch heterogene Keimbildung wirksam sein können, muss ihre Oberfläche frei vorliegen. Im vorliegenden Fall wird beobachtet, dass sich um einige Ce-Partikel ein Ti-Nitrid-Saum ausbildet oder die Oberflächen der Ce-Partikel teils mit anderen nichtmetallischen Einschlüssen besetzt sind. Die homogenen, Ce-haltigen Einschlüsse sollten hingegen wirksam für eine Kornfeinung sein. Der Grund dafür, dass bei den HFU-Proben die Gefüge nicht gefeint wurden, könnte sein, dass auf der HFU die Erstarrung der Schmelze sehr rasch abläuft. Um dies zu überprüfen, wurden weitere Legierungen im VIO hergestellt.

3.2 ERGEBNISSE DER PROBEN AUS DEM VAKUUMINDUKTIONSOFFEN

In Abb. 4 sind die Korngrößenverteilungen des Referenzblockes sowie der mit Kornfeinungsmitteln hergestellten Blöcke dargestellt. Aus dieser geht hervor, dass in *Probe 4* (Referenz) und *Probe 6* (Ce/S) ein Großteil der Körner mit einer Größe von $> 1000 \mu\text{m}$ vorliegen. In *Probe 5* (Ce/O) dagegen liegt ein höherer Anteil an feinen Körnern vor, somit konnte in dieser Probe eine Kornfeinung erzielt werden. Die automatisierte Einschlussanalyse zeigte, dass dies nicht auf die generelle Einschlussdichte bzw. auf die generelle Einschlussgrößenverteilung in *Probe 5* und *Probe 6* zurückgeführt werden kann, da sich diese in den beiden Proben nur geringfügig unterscheiden (Abb. 5).

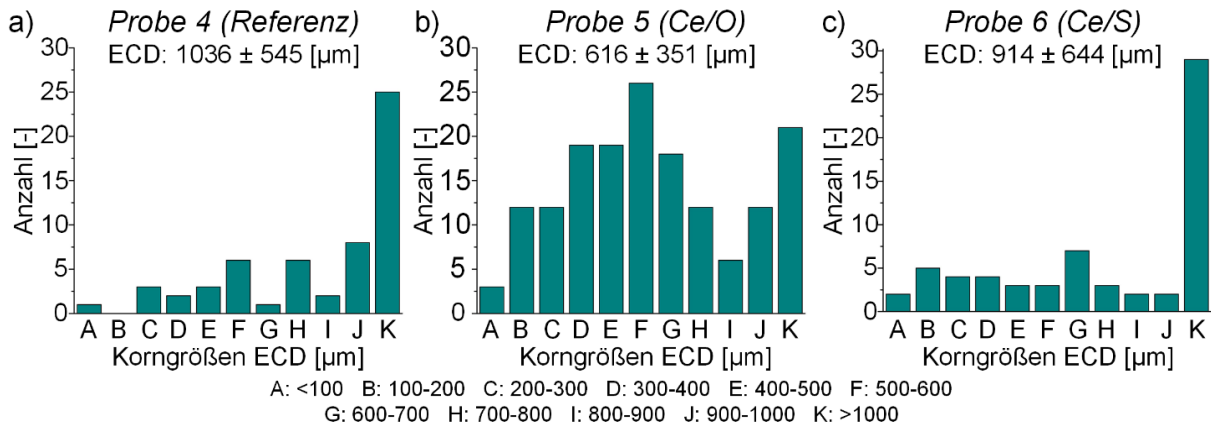


Abb. 4: Korngrößenverteilungen, berechnete Mittelwerte bzw. Standardabweichungen der ECD, welche zentrumsnahe in den VIO-Blöcken bestimmt wurden.

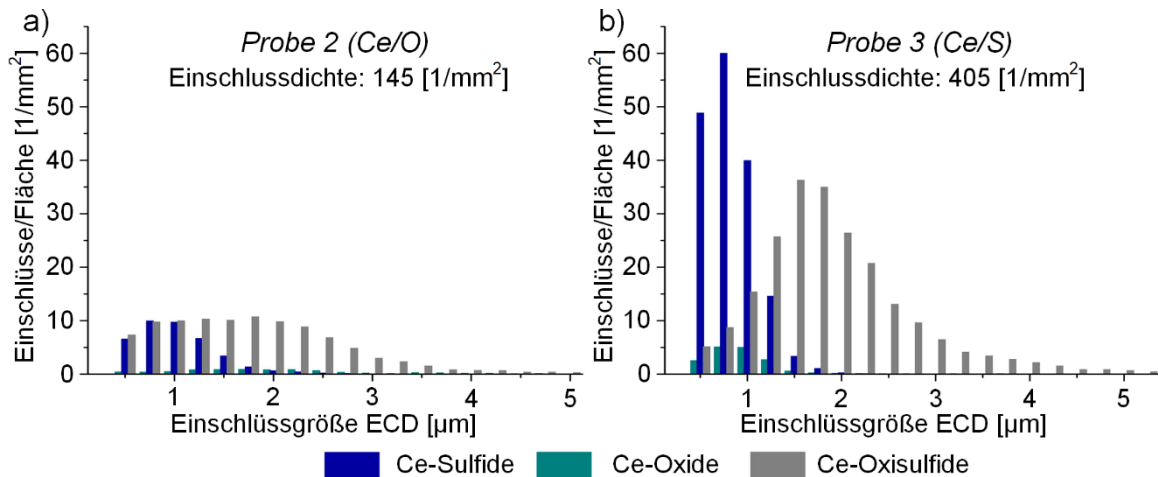


Abb. 5: Einschlussgrößenverteilung und Einschlussdichten, bestimmt zentrumsnahe an *Probe 5* (a) und *Probe 6* (b).

Manuelle Untersuchungen einzelner Partikel im REM belegen, dass erneut ein hoher Anteil der Einschlüsse heterogen vorliegt. Problematisch ist vor allem, dass häufig die Oberflächen der Ce-Partikeln aufgrund einer Belegung mit anderen nichtmetallischen Einschlüssen nicht frei vorliegen (Abb. 6). Im Zuge der manuellen Analyse zeigte sich eine markante Tendenz zur Belegung der Partikeloberfläche mit Ti-Nitrid. In Ce-Partikeln wird im Gegensatz zu den Ti-Nitrid-Teilchen kein signifikanter Anteil an Ti gelöst. Da bei heterogenen Einschlüssen die Ti-Nitrid-Partikel mitdetektiert werden, können heterogene Ce-Ti-Partikel von homogenen Ce-Partikeln durch ihren erhöhten Ti-Gehalt (Ti-Gehalt $>$ Ti-Gehalt der Matrix) bei der Auswertung der Daten der automatisierten Einschlussanalyse unterschieden werden. Bei

Ce-Ti-Partikeln ist davon auszugehen, dass Ti-Nitrid direkt neben einem Ce-Einschluss vorliegt und somit nicht wirksam für eine Kornfeinung ist. Die übrigen Teilchen werden als aktiv für die Kornfeinung angesehen. Daraus ergibt sich, dass die Einschlussdichte der aktiven Ce-Partikeln in *Probe 5* mit 23 mm^{-2} höher als in *Probe 6* mit 14 mm^{-2} liegt, womit die erfolgreiche Kornfeinung von *Probe 5* erklärt werden kann.

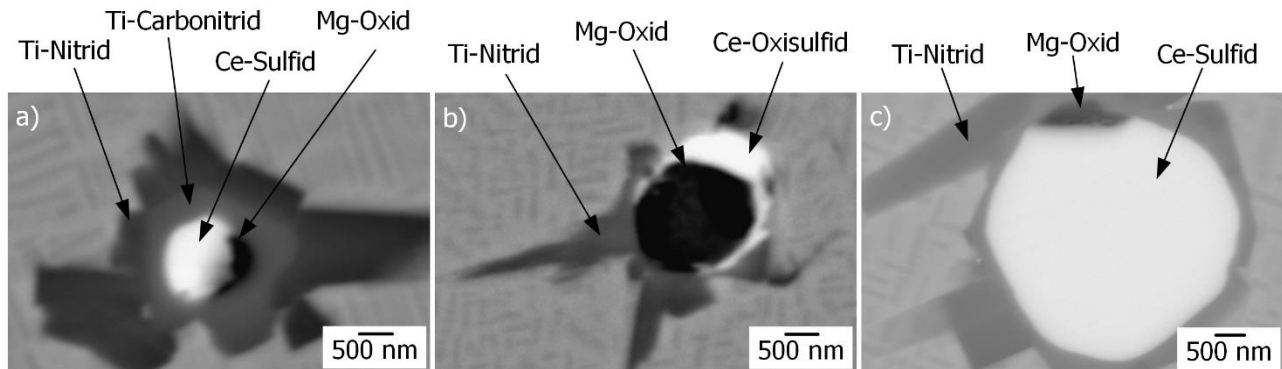


Abb. 6: REM-Aufnahmen (BSE-Modus) heterogener, nichtmetallischer Einschlüsse in *Probe 5* (a,b) und in *Probe 6* (b-d).

4. ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchungen zeigen, dass mit Ce-haltigen Einschlüssen in Fe-Al-Ti-Ni-Cr Legierungen eine Kornfeinung erzielt werden kann. Einen besonders großen Einfluss auf die Wirksamkeit der Kornfeinung haben die Abkühlbedingungen während der Erstarrung. Dabei ist es von Vorteil, wenn die Schmelze, wie im VIO, langsam den Bereich zwischen Liquidus- und Solidustemperatur durchläuft. Diese oder langsamere Abkühlgeschwindigkeiten sind auch für eine großtechnische Legierungsherstellung relevant, wodurch das Potential besteht in Bauteilen ein feinkörniges Gefüge einzustellen. Auf der HFU-Laboranlage dagegen erfolgt die Erstarrung in der Cu-Kokille sehr rasch, wodurch verglichen mit der Referenzprobe keine Gefügefeynung durch die Ce-Einschlüsse beobachtet wird. Einen weiteren möglichen Einflussfaktor auf die Kornfeinung stellt die Homogenität der Ce-Partikel dar. Das Vorhandensein von Ti-Nitriden und Al/Mg-Oxiden an deren Oberfläche kann die Wirkung als Keimbildner beeinflussen. Für die in der Arbeit untersuchten Legierungen kann es daher von Vorteil sein den Anteil anderer nichtmetallischer Einschlüsse (z.B. Ti-Nitrid) zu reduzieren. Auf diese Weise könnte die Zahl der aktiv wirkenden Einschlüsse erhöht und so die Kornfeinung verbessert werden.

LITERATUR

- [1] M.J.S. Rawlings, C.H. Liebscher, D.C. Dunand, *Acta Mater.* 128 (2017) 103–112.
- [2] G. Song, Z. Sun, L. Li, X. Xu, M. Rawlings, C.H. Liebscher, B. Clausen, J. Poplawsky, D.N. Leonard, S. Huang, Z. Teng, C.T. Liu, M.D. Asta, Y. Gao, D.C. Dunand, G. Ghosh, M. Chen, M.E. Fine, P.K. Liaw, *Sci. Rep.* 5 (2015) 16327.
- [3] Ø. Grong, L. Kolbeinsen, C. Van Der Eijk, G. Tranell, *ISIJ Int.* 46 (2006) 824–831.
- [4] R. Tuttle, *Int. J. Met.* 5 (2012) 51–65.
- [5] Z. Adabavazeh, W.S. Hwang, Y.H. Su, *Sci. Rep.* (2017) 1–10.
- [6] R. Tuttle, *Int. J. Met.* 7 (2013) 7–16.
- [7] A. Ostrowski, E.W. Langer, *Scand. J. Metall.* 8 (1979) 177–184.