

Eigenschaften hochmanganhaltiger Stähle unter stranggießähnlichen Bedingungen

G. Gigacher, C. Bernhard und W. Kriegner

Der Einsatz von neuen hochfesten Stählen mit gutem Umformvermögen im Automobilbau bietet ein beachtliches Verbesserungspotenzial im Bereich der Gewichtsreduktion bei gleichzeitig verbesserter Crashesicherheit. Für die Stahlindustrie bedeutet dieser Trend zu höherlegierten, höherfesten und neuen alternativen Stählen aus metallurgischer Sicht eine erhebliche Forschungsintensität. Die Gießtechnik scheint eine wesentliche Herausforderung für solche Stähle zu sein.

Properties of High-Manganese Steels under Continuous Casting Conditions. The use of new high-strength steels with good plasticity in the car manufacture offers a remarkable improvement potential in the area of weight reduction with simultaneously improved safety. For the steel industry this trend to such high-alloyed, high-strength and new alternative steels means a considerable research potential from the metallurgic point of view. The casting technique seems to be a big challenge for such steels.

1. Einleitung

Der Trend in der Werkstoffentwicklung für Stähle im Karosseriebau geht hin zu hochfesten und hochduktilen Stahlsorten. So genannte TRIP (Transformation Induced Plasticity)- und TWIP (TWinning Induced Plasticity)-Stähle weisen hohe Zugfestigkeiten bei gleichzeitig hohen Werten der Bruchdehnung auf.

In Tabelle 1 und 2 sind die vielversprechenden Eigenschaften und die Legierungskonzepte solcher Stähle angegeben¹⁻³. Die folgenden Überlegungen befassen sich mit Problemen, die die großindustrielle Herstellung solcher Stähle mit sich bringen. Speziell werden die Anforderungen an die Gießtechnik (z. B.: Gießpulverentwicklung, Seigerungsverhalten der Legierungselemente,

nichtmetallische Einschlüsse) beleuchtet. Außerdem werden die Hochtemperatureigenschaften solcher hochmanganhaltigen Stähle aufgezeigt.

2. Anforderungen an die Gießtechnik

Anhand einer Brammenstranggießanlage sind in Abb. 1 die besonders für das Vergießen von hochlegierten Leichtbaustählen (TRIP und TWIP) zu erwartenden Problemkreise angezeigt:

- Gießpulver (Kokillenschlacke)
- Kokillenzone (Oberflächenqualität)
- Sekundärkühlzone (Innenqualität)
- Stoßofen (Verzunderung, Abreicherungszone)

Tabelle 1. Eigenschaften ausgewählter Stähle¹

Werkstoff	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Zug × Bruch [MPa × %]	Energieabsorptionsvermögen [J/mm ³]
hochlegierte TRIP-Stähle	800–1100	40–60	35 000	0,4
hochlegierte TWIP-Stähle	600–800	60–90	45 000	0,5
höherfeste IF-Stähle	300–450	30–40	15 000	0,2

Dipl.-Ing. Günter Gigacher und Dipl.-Ing. Dr. mont. Christian Bernhard, Institut für Eisenhüttenkunde, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben und Christian-Doppler-Labor für Metallurgische Grundlagen von Stranggießprozessen, Franz-Josef-Straße 15, 8700 Leoben/Österreich; Dipl.-Ing. Wolfgang Kriegner, Forschung und Entwicklung, Voestalpine Stahl GmbH, Voest-Alpine-Straße 3, 4031 Linz/Österreich.

Vortrag, gehalten bei der ersten wissenschaftlichen Evaluierung des CDL am 30. Oktober 2003.

2.1 Gießpulver⁴⁻⁶

Für das Vergießen von Stählen sind die Produktivität, die Brammenqualität (sowohl Oberflächen- als auch Innenqualität) und die Betriebssicherheit (möglichst wenig Durchbrüche oder Schalenhänger) maßgeblich. Diese drei Hauptanforderungen werden durch die Qualität und Wahl (Zusammensetzung) des Gießpulvers stark beeinflusst.

Gießpulver bestehen hauptsächlich aus Kalziumoxid (CaO), Siliziumdioxid (SiO₂), Natriumoxid (Na₂O), Aluminiumoxid (Al₂O₃), Manganoxid (MnO) und Fluor (F).

Das Gießpulver wird auf die Badoberfläche aufgebracht, schmilzt auf und bildet die Kokillenschlacke, die einerseits die Stahloberfläche von der Atmosphäre abschirmt und andererseits nichtmetallische Einschlüsse aufnehmen kann.

Eine sehr wichtige Aufgabe der Kokillenschlacke ist es, einen Schmierfilm zwischen Kokillenwand und der erstarrten Strangschale zu bilden. Durch die Oszillation der Kokille wird die Schlacke zwischen Stahl und Kokillenwand eingezogen. Dieser Schlackenfilm bestimmt

Tabelle 2. Legierungskonzepte ausgewählter Stähle¹⁻³

	C [Gew.-%]	Mn [Gew. %]	Al [Gew.-%]	Si [Gew. %]	Mikrolegierungs- elemente	Rm [MPa]	A80 [%]
TRIP HSLA	0,15–0,4	0,5–2	<2	<2	keine	600–900	20–35
TRIP/TWIP/LIP hochlegiert	0–1,6	15–35	<7	<4	keine	600–1000	40–90
Fe-Al-Leichtbaustahl	<0,015	<0,3	<8,5	<0,3	B, Ti, Nb	400–500	30–40

Problemkreise

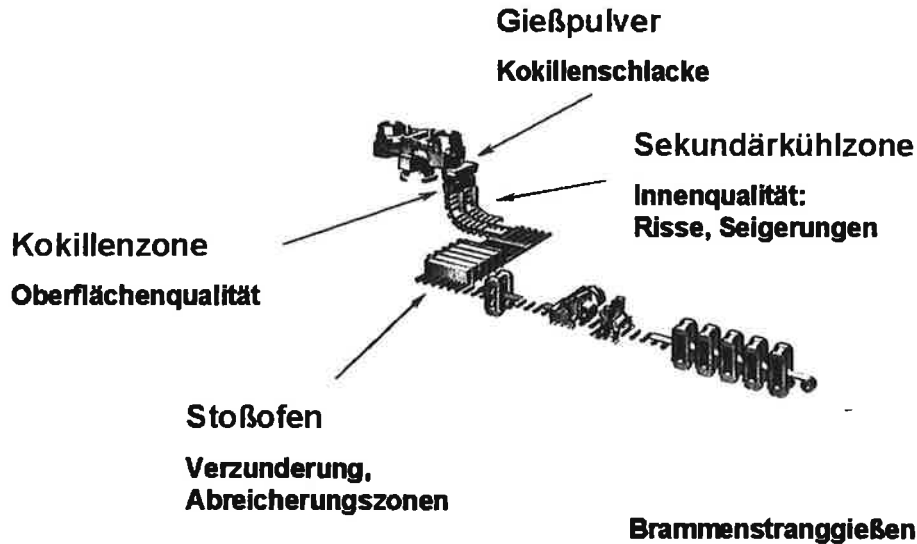


Abb. 1. Brammenstranggießanlage – Problemkreise für hoch manganhaltige Stähle

sehr stark die Wärmeabfuhr vom erstarrenden Stahl an die Kokille und ist somit für die Qualität des Gussproduktes sowie für die Stabilität des Gießverfahrens entscheidend.

Die Viskosität der Schlacke und die Fließtemperatur – so wird die Temperatur jenes Zeitpunktes bezeichnet, ab dem ein definierter Probenkörper auf ein Drittel seiner ursprünglichen Höhe zusammengeflossen ist – sind zwei wesentliche Eigenschaften, die über die Qualität des Gussproduktes maßgeblich entscheiden.

Bei hochlegierten und vor allem hochaluminiumhaltigen Stählen können folgende Reaktionen an der Phasengrenze zwischen Stahl und Schlacke auftreten:



Aluminium bildet im Vergleich zu Silizium und Mangan stabilere Oxide und reduziert daher die Elemente Silizium und Mangan aus der Schlacke. Durch die Zunahme von Al_2O_3 und die Abnahme von SiO_2 und MnO (siehe Gl. 1 und 2) werden die Eigenschaften des Gießpulvers stark verändert. Die Aufschmelzzeit vergrößert sich, die Viskosität der Schlacke und die Fließtemperatur steigen. Diese Umstände können zu einem geringeren Gießpulververbrauch und somit zu erheblichen Schwierigkeiten beim Vergießen des Stahls führen. Mangelnde Qualität im Innen- und Oberflächenbereich der Bramme ist die Folge und im schlimmsten Fall können Ausbrüche auftreten.

Für solche Stähle gilt es daher, Gießpulver mit folgenden Eigenschaften zu finden:

- geringe Aufschmelzzeit
- geringe Fließtemperatur
- gute Viskosität
- geringe Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichungen 1 und 2, siehe Abb. 2.

2.2 Entmischungsneigung

Ein wichtiger Punkt ist das Verhalten der Legierungselemente während des Erstarrungsvorgangs. Entmischungsvorgänge im mikro- und makroskopischen Maßstab spielen im Hinblick auf die Warm- und Kaltverformbarkeit eine große Rolle.

In Abb. 3 und 4 sind die Berechnungen (ThermoCalc) der Zweistoffsysteme Eisen-Mangan und Eisen-Aluminium dargestellt. Die Bildung eines Kristalls aus einer Legierungsschmelze führt zu lokalen Konzentrationsverschiebungen. Das Ausmaß dieser Konzentrationsverschiebung hängt von der Lage der Liquidus- und Soliduslinie des interessierenden Systems ab.

Die Liquidus- und Soliduslinie werden vereinfachend als Geraden angenommen. Das Verhältnis von c_s zu c_L ist

$$k = \left(\frac{c_s}{c_L} \right)_{T,p} \quad (3)$$

der so genannte Gleichgewichtsverteilungskoeffizient⁷. Der Verteilungskoeffizient gibt an, wie stark ein Element zur Entmischung neigt. Der Kehrwert des Verteilungskoeffizienten ist der Seigerungskoeffizient. Das Seigerungsverhalten eines Elementes ist auch von der Modifikation des erstarrenden Mischkristalls (k_{rz} , k_{fz}) ab-

Gießpulver/Kokillenzone

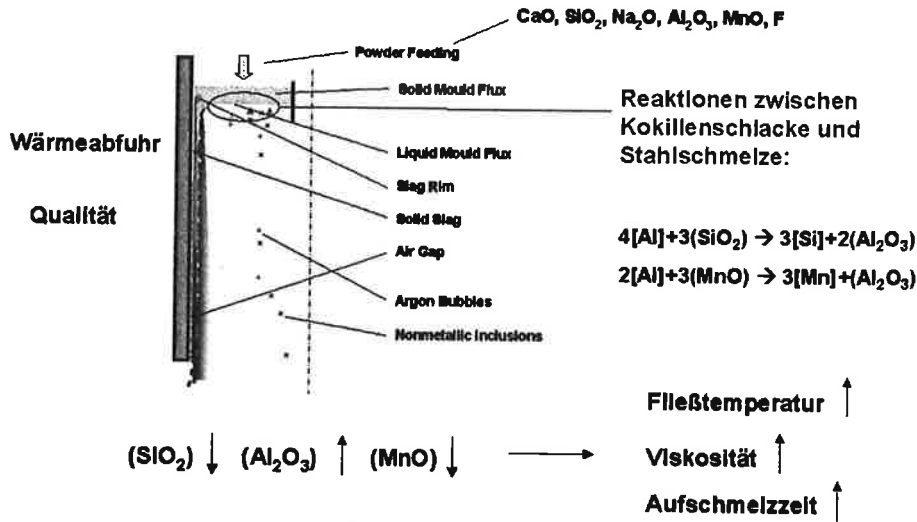


Abb. 2. Gießpulver – Kokillenzone: Mögliche Reaktionen und Auswirkungen

hängig. Phosphor und Schwefel seigern beispielsweise bei der Ausscheidung von Austenit wesentlich stärker als bei der Primärkristallisation von Ferrit, beim Kohlenstoff ist es umgekehrt. Die Zusammenhänge können meist sehr einfach aus dem Gleichgewichtsschaubild abgelesen werden.

Diese Erkenntnisse auf die Legierung eines TWIP-Stahles angewendet ergeben, dass Mangan positiv ($k < 1$) und Aluminium, für den Bereich bis ca. 3 Masseprozent, negativ ($k > 1$) seigern (siehe Abb. 3 und 4).

An Versuchslegierungen, die im Vakuuminduktionsofen am Institut für Eisenhüttenkunde der Montanuniversität Leoben unter Argon-Atmosphäre erschmolzen und in einer Standkokille zu Blöcken abgegossen worden sind, ist das Seigerungsverhalten der Elemente untersucht worden. Die Ergebnisse bestätigen, dass das Element Mangan erheblich positiv und Aluminium negativ seigert.

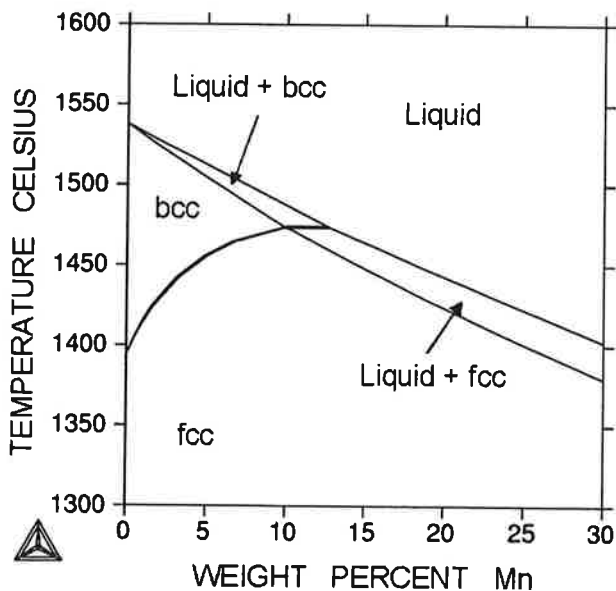


Abb. 3. Gleichgewichtsschaubild: Eisen – Mangan (ThermoCalc)

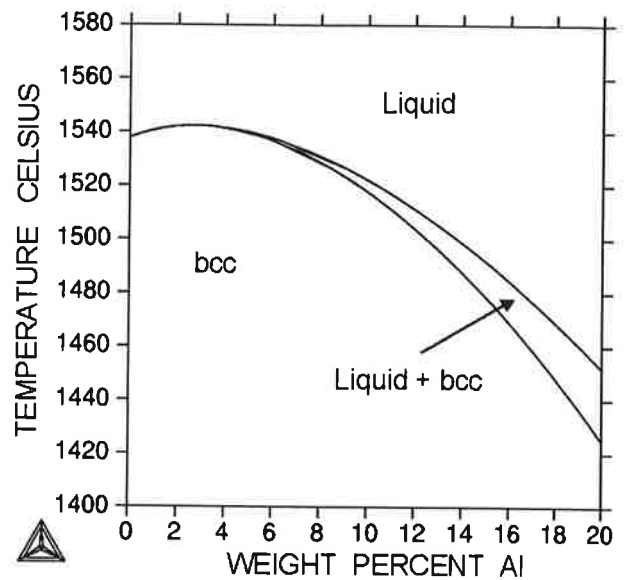


Abb. 4. Gleichgewichtsschaubild: Eisen – Aluminium (ThermoCalc)

Die Abb. 5 und 6 zeigen Mikroseigerungsberechnungen mit ThermoCalc und DICTRA für einen hochlegierten TRIP-Stahl. Dargestellt sind die Anreicherung bzw. Abreicherung von Mangan und Aluminium in der

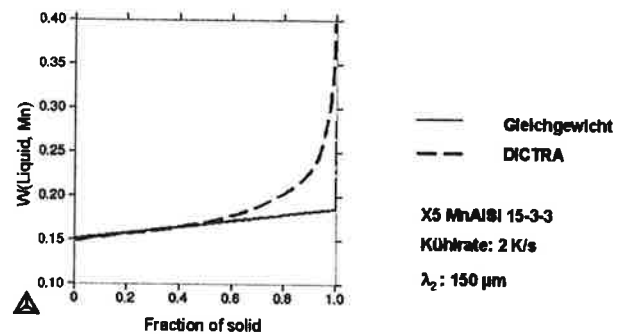


Abb. 5. Mikroseigerungsverhalten von Mangan eines TRIP-Stahls

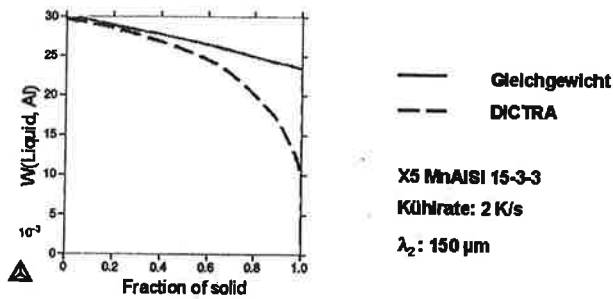


Abb. 6. Mikroseigerungsverhalten von Aluminium eines TRIP-Stahls

Schmelze während des Erstarrungsvorganges. Für die Berechnung mit DICTRA wurden eine Kühlrate von 2 K/s und ein Sekundärdendritenarmabstand von 150 μm gewählt.

2.3 Hochtemperaturwerkstoffverhalten

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt ist die Untersuchung der Hochtemperatureigenschaften solcher Stähle. Mit dem so genannten SSCT-Tests (Submerged Split Chill Tensile) kann das Hochtemperaturverhalten der zu untersuchenden Legierungen beschrieben werden. Die Versuchsanordnung und der schematische Ablauf wurden bereits in mehreren Arbeiten ausführlich beschrieben⁸⁻¹⁰.

Aus Tabelle 3 können die Versuchsbedingungen der untersuchten Stähle entnommen werden.

Tabelle 3. Versuchsbedingungen untersuchter Stähle (SSCT-Test)

Legierung	Beschichtung [mm]	Tauchtemperatur [°C]	Dehnrage [mm/s]	Haltezeit [s]	Versuchszeit [s]
TRIP HSLA	0-0,2-0,4	30 K über TL	0,1	12	8
TRIP HSHA	0-0,2-0,4	30 K über TL	0,1	12	8
TWIP	0-0,2-0,4	30 K über TL	0,1	12	8

Untersucht wurden niedrig- und hochlegierte TRIP-Stähle sowie TWIP-Stähle. Diese Legierungen sind durch unterschiedliche Beschichtungsdicken aus Zirkonoxid unter verschiedenen Abkühlbedingungen erstarrt. An unbeschichteten Prüfkörpern erstarrt die Schmelze unter dünnbandähnlichen Abkühlbedingungen, und 0,4 mm Beschichtungsdicke entspricht etwa den herkömmlichen Brammenstranggießbedingungen (siehe Abb. 7).

Aus dem SSCT-Test können Kraft-Zeit-Verläufe für die jeweiligen Testbedingungen und untersuchten Stähle gewonnen werden. Die aufgezeichneten Temperaturen (im Inneren des Prüfkörpers und in der Schmelze) erlauben die thermische Analyse des Versuchs. Daraus wird mit dem Erstarrungssimulationsprogramm Calco-soft-2D mit einer inversen Berechnung der Erstarrungsfortschritt berechnet (siehe Abb. 8).

Aus¹⁰ geht für hochlegierte TRIP-Stähle hervor, dass bei raschen Abkühlbedingungen (unbeschichtete Prüfkörper) ein Gefüge mit hohen Anteilen an Martensit und Zwischenstufe gefunden wurde.

Gießverfahren mit hohen Kühlraten (z. B. Dünnbandgießen) müssen daher nicht unbedingt ein Vorteil sein.

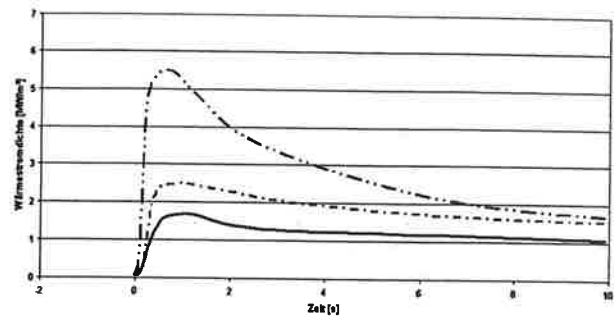


Abb. 7. Wärmestromdichten für unterschiedliche Beschichtungsstärken

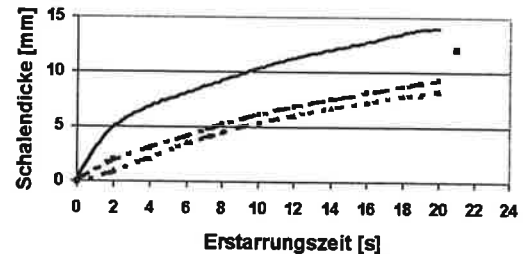


Abb. 8. Schalenwachstumsberechnung für einen hochlegierten TRIP-Stahl

In Abb. 9 sind typische Fehler für hochlegierte TWIP-Stähle zu sehen. Generell kann die Aussage getroffen werden, dass sowohl offene Risse an der Prüfkörperoberfläche als auch Heißrisse bei allen untersuchten Stählen (TRIP und TWIP) gefunden worden sind.

Das Hochtemperaturwerkstoffverhalten kann Abb. 10 entnommen werden. In dieser Abbildung sind über das Verhältnis der mittleren Versuchstemperatur (T_B) zur Ungleichgewichtssolidustemperatur (T_S) mittlere Spannungswerte (σ_m) untersuchter Stähle aufgetragen. Grundsätzlich ist zu sagen, dass diese Stähle im Vergleich zu Versuchsserien niedriglegierter Stahlgruppen höhere mittlere Spannungen aufweisen, jedoch die grundsätzliche Tendenz vergleichbar ist⁹. Der Wertebereich der gekennzeichneten höheren mittleren Spannungen entspricht höheren Kühlraten (endabmessungsnahe Gießverfahren). Mit dem vorgestellten SSCT-Test können somit wichtige Informationen über die Vergießbarkeit der untersuchten Stähle gewonnen werden.

Für weitere Verarbeitungsschritte und insbesondere für die Produkteigenschaften sind nichtmetallische Einschlüsse ein Einflussfaktor.

2.4 Nichtmetallische Einschlüsse

Bei hochaluminium- und manganhaltigen TRIP- und TWIP-Stählen sind nach thermodynamischen Betrachtungen Aluminium-Mangan-Spinelle ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), Mangansulfide (MnS) und Aluminiumnitride (AlN) zu finden (siehe Abb. 11). Die Berechnung zeigt, dass der Spinell und die Nitride bereits in der Schmelze stabile Phasen

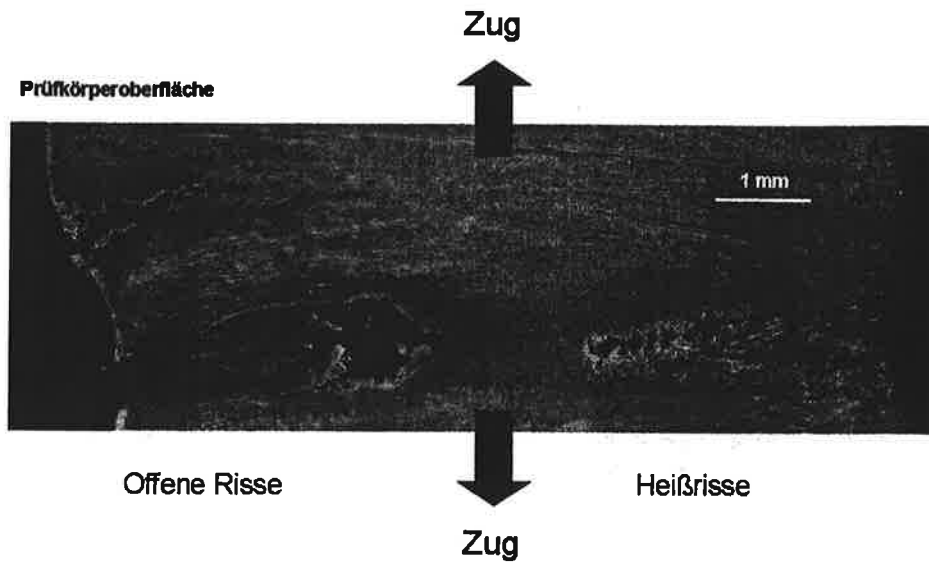


Abb. 9. Typische Fehler eines hochlegierten TWIP-Stahles (0,2 mm beschichtet)

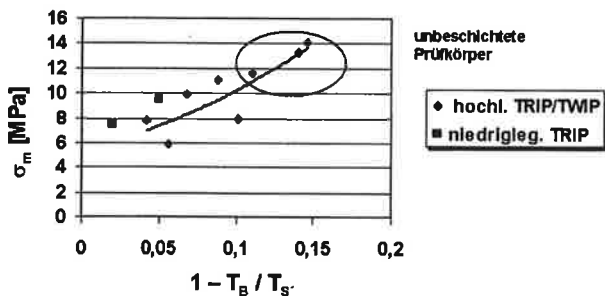


Abb. 10. Hochtemperatureigenschaften von ausgewählten TRIP- und TWIP-Stählen

bilden. Mangansulfide scheiden sich während des Erstarrungsvorgangs aus. In Abb. 11 ist ein typischer mehrphasiger Einschluss eines TWIP-Stahles zu sehen. Der Kern des Einschlusses wird vom Spinell gebildet. Angewachsen sind Aluminiumnitride, und Mangansulfid bildet einen Saum um den Spinell. Die Phasen sind mittels der Ramanspektroskopie verifiziert worden. Untersuchungen haben gezeigt, dass der Spinell der bestimmende Einschlusstyp ist und Nitride sowie Sulfide an den Kern ankeimen. Zu klären sind die Auswirkungen der nichtmetallischen Einschlüsse auf nachfolgende Prozessschritte (z. B. Verformen) bzw. auf die Produkteigenschaften.

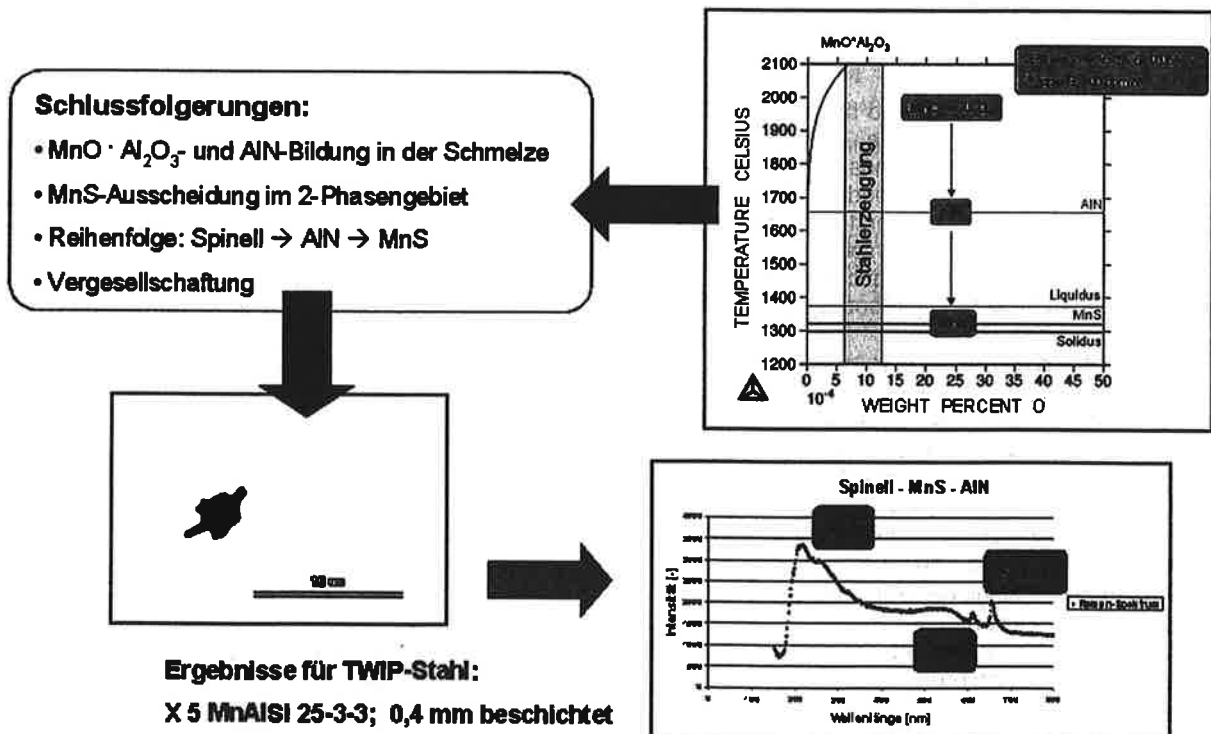


Abb. 11. Nichtmetallische Einschlüsse in TWIP-Stählen

2.5 Stoßofen

Der nächste Schritt nach dem Vergießen des Stahls ist das Wiedererwärmen der Bramme auf Walztemperatur im Stoßofen. Eine Fragestellung dabei ist, wie sich die Elemente Kohlenstoff, Mangan und Aluminium während dieses Vorganges verhalten.

Untersuchungen an mehreren TWIP-Stählen haben gezeigt, dass sich die Elemente Kohlenstoff, Mangan und Aluminium im Randbereich abreichern, Kohlenstoff im Makro- und Mangan sowie Aluminium im Mikrobereich. Außerdem ist bei einigen Stählen im Randbereich eine ausgeprägte Oxidation an den Korngrenzen festgestellt worden.

Die teilweise deutlich ausgeprägte Abreicherungszone und die auftretende innere Korrosion lassen den Schluss zu, dass beim Warmwalzen mit Oberflächenrisen zu rechnen ist.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das Vergießen der vorgestellten Legierungskonzepte für Verfahren mit Gießpulver nicht vorteilhaft ist.

Grundsätzlich wird erwartet, dass endabmessungsnaher Gießverfahren mit hoher Erstarrungsgeschwindigkeit (Dünnbrammengießen, Gießwalzverbunde, Band- und Dünnbandgießen) für hochlegierte Leichtbaustähle von Vorteil sind¹¹⁻¹². Die beobachteten Gussstrukturen und die Rissempfindlichkeit lassen jedoch den Schluss zu, dass auch bei endabmessungsnahen Gießverfahren

für solche hochlegierten Stähle noch Fragen zu beantworten sind.

Literaturverzeichnis

- ¹ Grässel, O.: Entwicklung und Charakterisierung neuer TRIP/TWIP-Leichtbaustähle auf der Basis Fe-Mn-Al-Si. Dissertation, TU Clausthal, (2000).
- ² Frommeyer, G., U. Brück und P. Neumann: Supra-ductile and high-strength manganese – TRIP/TWIP steels for high energy absorption purposes. ISIJ International, 43 (2003), No. 3.
- ³ Brück, U., et al.: Lightweight steels based on iron-aluminium – influence of micro alloying elements (B, Ti, Nb) on microstructures, textures and mechanical properties. Steel Research, 73 (2002), No. 12.
- ⁴ McDavid, R., et al.: Flow and thermal behavior of the top surface flux/powder layers in continuous casting molds. Metallurgical and Materials Transactions B, (1996).
- ⁵ Do, T., und K. W. Lange: Absorption of alumina by continuous casting powders. Steel Research, 57 (1986), No. 9.
- ⁶ Mayer, A.: Stranggießpulver. Gastvortrag am Institut für Eisenhüttenkunde, (2000).
- ⁷ Kurz, W., und D. J. Fischer: Fundamentals of solidification. Trans Tech Publications (1998) ISBN 0-87849-804-4.
- ⁸ Bernhard, C.: Mechanische Eigenschaften und Rissanfälligkeit erstarrender Stähle unter stranggießähnlichen Bedingungen. Dissertation, Montanuniversität Leoben, (1998).
- ⁹ Bernhard, C., et al.: Simulation of shell strength properties by the SSCT test. Continuous Casting, 9 (1997).
- ¹⁰ Gigacher, G., C. Bernhard und W. Kriegner: Herstellung und Vergießbarkeit moderner Stähle für den Automobilbau. BHM, 148 (2003), 460–465.
- ¹¹ Heinrich, P., W. Hennig, G. Kneppel und J.-I. Larretxi: Produktivität, Qualität und Ressourcenschonung bei der CSP-Technologie. Stahl und Eisen, 123 (2003).
- ¹² Arvedi, G., A. Bianchi, A. Guineani und L. Marini: Latest results from the Arvedi ISP technology and prospects for the new ISP-ECR technology. Stahl und Eisen, 123 (2003).