

Entstehung, Modifikation und Verminderung von Einschlüssen bei Si-beruhigten Stählen am Beispiel von Wälzlagerstahl

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Dmitrij Ladutkin

Saarbrücken

2015



Durchgeführt bei der Saarstahl AG, Völklingen

Tag des Kolloquiums: 06.04.2016

Dekan: Prof. Dr.-Ing. D. Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. F. Mücklich
Prof. Dr. mont. C. Bernhard

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. D. Bähre

Akad. Mitarbeiter: Dr.-Ing. F. Aubertin

Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich beim Vorstand der Saarstahl AG für die Möglichkeit der Durchführung dieser Doktorarbeit.

Herrn Professor Dr.-Ing. Frank Mücklich danke ich für seine wissenschaftliche Betreuung, nützliche Empfehlungen bei der Durchführung der Arbeit und für die zur Verfügung gestellten Analysengeräte.

Bei Herrn Dr. rer. nat. Christian Günther bedanke ich mich herzlich für seine wissenschaftliche und insbesondere persönliche Unterstützung und wertvolle Ratschläge während meiner gesamten Forschungstätigkeit in der Abteilung der Sekundärmetallurgie.

Herrn Dr.-Ing. Peter Valentin, der mir die Tür in das interessante wissenschaftliche Gebiet der Metallurgie der Stahlherstellung geöffnet hat, danke ich recht herzlich für seine persönliche und wissenschaftliche Unterstützung zu Beginn der Arbeit.

Herrn Dr.-Ing. Georg Doppler danke ich für Übernahme des Korrekturlesens und wertvolle Ratschläge bei der abschließenden Dissertationsgestaltung.

Herrn Dr. rer. nat. Christian Bruch danke ich für seine wissenschaftliche Betreuung, Organisation und Gewährleistung der notwendigen Freiräume bei der Durchführung der Arbeit. An dieser Stelle bedanke ich mich bei der gesamten Forschungsabteilung der Sekundärmetallurgie der Saarstahl AG für eine gute Arbeitsatmosphäre und moralische Unterstützung während der Arbeit. Besonders möchte ich mich bei den Herren Rainer Berger und Patrik Mathieu für ihre Hilfe bei Probenahme, Auswertungen und hilfreiche Diskussionen bedanken.

Den Herren Armin Barbian, Franz Rosar und allen Mitarbeitern der Abteilung Metallographie der Saarstahl AG gilt mein Dank für interessante Diskussionen, zahlreiche metallographische Untersuchungen und Zeitfindung für einen zusätzlichen Untersuchungsaufwand.

Dem Schmelzbetrieb der Saarstahl AG und besonders den Herren Andreas Heinen und Roland Recktenwald danke ich für Unterstützung und wertvolle Ratschläge bei der Planung und Durchführung der Betriebsversuche.

Meinen Eltern und meiner Schwester Ekaterina und besonders meiner Frau Olga und meinem Sohn Michael gebührt mein herzlichster Dank. Ohne ihre liebevolle Unterstützung und Verständnis, was ich sehr oft gebraucht habe, wäre diese Arbeit unmöglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	v
Symbolverzeichnis	vii
Abkürzungsverzeichnis	ix
Kurzfassung	xi
Abstract	xii
1 Einleitung	1
2 Produktion von Wälzlagerstahl	4
2.1 Thermodynamische Grundlagen	4
2.1.1 Sauerstofflöslichkeit	4
2.1.2 Gleichgewicht der Oxidationsreaktionen	6
2.1.3 Desoxidationsgrundlagen.....	8
2.2 Erzeugungsrouten.....	13
2.2.1 Rohstahlerzeugung im Sauerstoffkonverter	14
2.2.2 Sekundärmetallurgische Behandlungsschritte.....	15
2.2.3 Stranggießen	17
2.3 Oxidische Einschlüsse	17
2.3.1 Einschlusscharakteristik.....	17
2.3.2 Reinheitsgradbestimmung	19
3 Reinheitsgrad und Lebensdauer der Wälzlagerstähle	25
3.1 Funktion und Aufbau der Wälzlager	25
3.2 Lebensdauerberechnung	26
3.3 Sauerstoffgehalt.....	29
3.4 Oxidische Einschlüsse	32
4 Probenahme und Analyseverfahren	42
4.1 Erprobung während der Erschmelzung	42

4.2	Probenanalytik	45
4.3	Untersuchungen mit Hilfe der Atomsonde	47
5	Entwicklung der Mikroeinschlüsse während der Erzeugung.....	50
5.1	Sauerstoffabbau nach dem Frischprozess	50
5.1.1	Thermodynamische Betrachtungen	50
5.1.2	Legierungszugabe	52
5.1.3	Desoxidationsprodukte	54
5.2	Spül- und Vakuumbehandlung der Schmelze.....	57
5.3	Einschlussentwicklung im Prozess	59
5.4	Mikroeinschlüsse im Fertigprodukt	64
6	Optimierung der Einschlussabscheidung in der Sekundärmetallurgie	67
6.1	Neues Legierungskonzept bei Abstich	67
6.2	Anpassung der Schlackenführung.....	73
7	Makroeinschlüsse	80
7.1	Charakterisierung.....	80
7.2	Entstehungsmechanismen	85
7.3	Albiteinschlüsse	89
8	Einschlussmorphologie im gewalzten Produkt	96
8.1	Charakterisierung von B- und C-Einschlüssen	96
8.1.1	Einschlussmorphologie	96
8.1.2	Verformungsverhalten.....	97
8.1.3	Zusammensetzung	100
8.2	Wirkung auf die Stahleigenschaften	102
9	Zusammenfassung.....	104
10	Literaturverzeichnis	106
11	Abbildungsverzeichnis	113
12	Tabellenverzeichnis	119
Anhang A	– Mineralogische Phasen.....	121

Symbolverzeichnis

$\langle \rangle$	- Bezeichnung der Feststoffe
$\{ \}$	- Bezeichnung der gasförmigen Elemente
$[]$	- Bezeichnung der in der Schmelze gelösten Stoffe
$()$	- Bezeichnung der Pfannenschlackenkomponenten
L_{10}	- Ermüdungslaufzeit
R^2	- Bestimmtheitsmaß
T_m	- Schmelzpunkt
$a_i, a(i)$	- Aktivität des Stoffes i
e_j^i	- Wirkungsparameter des Stoffes i auf den Stoff j
f_i	- Aktivitätskoeffizient des gelösten Stoffes i
x_i	- Konzentration des Stoffes i
σ_z	- Spannungsverlauf in z -Richtung
ΔG^0	- Freie Bildungsenthalpie einer Reaktion
ΔH	- Enthalpie
ΔS	- Entropie
C	- statistische Tragzahl
E	- Elastizitätsmodul
F	- Kraft
K	- Reaktionskonstante
P	- Druck
R	- Gaskonstante
T	- Temperatur
W	- Gewicht der Stahlschmelze
a, b	- Abmessungen der Spannungsverteilungszone
p	- Formfaktor

r	- Radius
ν	- Querkontraktionszahl
η	- dynamische Viskosität

Abkürzungsverzeichnis

ASTM	- American Society of Testing Materials
BOF	- Basic Oxygen Furnace (LD-Konverter)
CC	- Continuous Casting (Stranggießen)
DIN	- Deutsche Industrienorm
EAF	- Electric Arc Furnace (Elektrolichtbogenofen)
EBT	- Eccentric Bottom Tapping (exzentrischer Abstich)
EDX	- Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMK	- Elektromotorische Kraft
E-Modul	- Elastizitätsmodul
EN	- Europäische Norm
EVA	- Extremwertanalyse
FIB	- Focused Ion Beam (fokussierter Ionenstrahl)
GKZ	- Glühen auf kugeligen Zementit
IR	- Infrarot
ISO	- Internationale Organisation für Normung
KSR	- Kreisscheiben Reflektor
LD	- Linz-Donawitz Verfahren
LF	- Ladle Furnace (Pfannenofen)
MECS	- Materials Engineering Center Saarland
RCF	- Rolling Contact Fatigue (Ermüdungsfestigkeit)
REM	- Raster Elektronen Mikroskop
RH	- Ruhrstahl Heraeus
ROGESA	- Roheisengesellschaft Saar
SAE	- Society of Automotive Engineers
SAG	- Saarstahl AG

SEP	- Stahleisen Prüfblatt
US-TT	- Ultraschall Tauchtechnik
VD	- Vacuum Degassing (Vakuumentgasung)
XRF	- Röntgen Fluoreszenz Analyse

Kurzfassung

Der Reinheitsgrad der Wälzlagerstähle spielt eine entscheidende Rolle für die Lebensdauer bei der Anwendung. Oxidische Einschlüsse, die während des Stahlherstellungsprozesses entstehen, beeinträchtigen den Reinheitsgrad, was zum vorzeitigen Versagen der Bauteile (Wälzlager) führen kann.

Das Ziel dieser Dissertation ist, die Mechanismen der Entstehung und Maßnahmen zur Verminderung von nichtmetallischen oxidischen Einschlüssen während der Fertigung und im Fertigmaterial Si-desoxidierter Wälzlagerstähle bei der Saarstahl AG zu beschreiben. Neben den sich während der sekundärmetallurgischen Behandlung bildenden, die Sauerstoffentwicklung in der Stahlschmelze beeinflussenden Mikroeingeschlüssen, wurde die Entstehung der im Fertigprodukt als Einzelereignisse vorliegenden, den Reinheitsgrad beeinträchtigenden Makroeingeschlüsse untersucht.

Darüber hinaus wurden Verbesserungsmaßnahmen zur Beschleunigung von Sauerstoffabbau, Verringerung der Einschlussdichte und Verbesserung des Makroreinheitsgrades bei Wälzlagerstählen abgeleitet. Der Fokus der Untersuchungen lag auf der Optimierung der Legierung, Anpassung der Schlackenführung und Ursachenforschung zur Entstehung der albitischen Einschlüsse. Anschließend wurde das Verformungsverhalten der Makroeingeschlüsse im gewalzten Produkt in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht und deren Einfluss auf die Stahleigenschaften dargelegt.

Abstract

Cleanliness of bearing steels plays a major role in the product's lifetime in any application. Oxide inclusions, which form during the steelmaking process, degrade the steel cleanliness and lead to an earlier failure of elements (bearings).

The aim of this dissertation is to describe the formation mechanisms of, and the methods to abate, non-metallic oxide inclusions during the steelmaking process and in finished product of Si-deoxidized bearing steels manufactured at Saarstahl AG. In addition to the formation of micro inclusions during the secondary steelmaking, which affect the oxygen content in the steel melt, the origin of macro inclusions, which exist as single occurrences in the finished product and lead to a degradation of the cleanliness, was investigated.

Furthermore, improvement measures for accelerating the oxygen removal, decreasing the inclusion density and enhancing the macro steel cleanliness in bearing steels were deduced. These investigations were focused on the optimization of alloying, adjustment of steelmaking slags and the origin of albite inclusions. Subsequently, the deformation behavior of the macro inclusions in the rolled material in dependence on their chemical composition was investigated and their influence on the steel properties was demonstrated.

1 Einleitung

Steigende Anforderungen an die Edelbaustähle vor allem in der Automobilindustrie führen zur Verschärfung der Kriterien der Qualitätskontrolle. Vor allem die geforderte Lebensdauer der Bauteile, die Gewichtsersparnis und das Bestreben, das Versagensrisiko zu minimieren, führen zur Erhöhung der Anforderungen an das Material – Stahl. Die Mikrostruktur des Materials muss gleichmäßig und möglichst ohne Makroseigerungen vorliegen. Die Oberfläche muss zur Vermeidung von Oberflächenbrüchen bei der Verformung möglichst rissfrei sein. Insbesondere aber ist für eine hohe Lebensdauer entscheidend, dass ein hervorragender Reinheitsgrad des für die Fertigung eingesetzten Halbzeuges vorliegt.

Der Reinheitsgrad eines Stahlhalbzeuges (Stab oder Draht) ist ein Maß für das Auftreten von schädlichen nichtmetallischen Einschlüssen im Stahlgefüge. Dabei richtet sich die Definition des Reinheitsgrades nach dem Verwendungszweck des jeweiligen Bauteils. So kann zur Bewertung der Qualität des eingesetzten Materials entweder der oxidische oder sulfidische, Mikro- oder Makroreinheitsgrad herangezogen werden. Thema der vorliegenden Arbeit ist die Verbesserung des oxidischen Mikro- und Makroreinheitsgrades von Wälzlagerstahl.

Der oxidische Reinheitsgrad wird anhand der oxidischen Einschlüsse bewertet, die in der Stahlschmelze vorliegen. Diese bilden sich sowohl während des Stahlherstellungsprozesses als auch beim Stranggießen und beeinträchtigen die Anwendungs- und Verarbeitungseigenschaften des Fertigproduktes. Sie liegen als Inhomogenitäten im Gefüge vor und können insbesondere bei der Belastung zu einer Spannungskonzentration führen, was die Wahrscheinlichkeit eines Bauteilversagens erhöhen kann.

Dies betrifft sowohl Funktionsbauteile wie Einspritzdüsen oder Nocken als auch sicherheitsrelevante Bauteile wie Federn oder Wälzlager. Insbesondere bei Wälzlagern, die eine Lebensdauer von mehreren Millionen Zyklen aushalten müssen, ist ein hervorragender oxidischer Reinheitsgrad von enormer Bedeutung. Die Anzahl der oxidischen Mikroeingeschlüsse muss möglichst gering gehalten und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Makroeinschlüssen minimiert werden. Wichtig ist auch, dass die Einschlüsse eine bestimmte chemische Zusammensetzung, Form und möglichst kleine Abmessung aufweisen.

Die Reinheitsgradverbesserung war und ist ein wichtiges Thema vieler Untersuchungen. Deswegen wird nach der Betrachtung der Erzeugungsrouten von Wälzlagerstahl auf die

Literatursauswertung der bereits vorhandenen Untersuchungen zur Wirkung des oxidischen Reinheitsgrades auf die Stahleigenschaften eingegangen.

Da die oxidischen Einschlüsse vorwiegend während des Stahlherstellungsprozesses entstehen und bei der Weiterverarbeitung zum Fertigprodukt in der Regel lediglich verformt werden, ist es wichtig, die Entstehungsmechanismen dieser Einschlüsse zu verstehen und Maßnahmen zu deren Verminderung abzuleiten. In dieser Arbeit werden deswegen die Stahlerzeugungsschritte in ihrer Wirkung auf die Bildung und Abscheidung der Einschlüsse untersucht. Außerdem werden Maßnahmen zur Verbesserung des oxidischen Reinheitsgrades sowie zur Verringerung der Einschlussdichte und des Sauerstoffgehaltes gezeigt und aufgeklärt.

Am Beispiel der Erzeugungsrouten Si-desoxidierter Wälzlagerstähle werden die erzielbaren Sauerstoffgehalte und die Entstehung endogener und exogener Einschlüsse untersucht. Außerdem werden die erreichbaren Einschlussgrößen und -dichten sowie Verbesserungsmaßnahmen während der Pfannenbehandlung und beim Gießen der Schmelze zur Verstärkung des Sauerstoffabbaus und zur Verbesserung des Mikroreinheitsgrades dargestellt.

Bei den Makroeinschlüssen, die im Gegensatz zu den Mikroinschlüssen als Einzelereignisse auftreten, liegt der Fokus auf der Identifikation des häufigsten Einschlusstyps und auf Maßnahmen zu ihrer Verringerung. Anhand der Verformbarkeit der Makroeinschlüsse in den weiteren Prozessschritten bis zum Fertigprodukt wird schließlich gezeigt, welche Phasen zur Veränderung der Einschlussmorphologie beitragen und welche die Stahleigenschaften beeinträchtigen können.

Die Arbeit besteht aus den im Folgenden kurz beschriebenen Hauptkapiteln.

Nach der im Kapitel 1 dargestellten Einleitung wird im Kapitel 2, Produktion von Wälzlagerstahl, zuerst die Stahlerzeugungsrouten nach dem Linz-Donawitz (LD) Verfahren beschrieben. Es wird deutlich, dass ohne den Einsatz von Sauerstoff und oxidischen Feuerfestmaterialien die moderne Stahlproduktion nicht auskommen kann. Die Auswirkung verschiedener Behandlungsschritte (Rohstahlerzeugung, Sekundärmetallurgie, Stranggießen) auf den Reinheitsgrad und die Einschlusssentstehung wird beschrieben. Die Thermodynamik der Stahlherstellung wird dargelegt und der Unterschied zwischen der Si- und Al-Desoxidation einer Stahlschmelze gezeigt. Zum Schluss werden die Einschlüsse nach ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert und klassifiziert.

Die Lebensdauer der Wälzlager ist für die heutigen Anwendungen von enormer Bedeutung. Deswegen werden im Kapitel 3 zuerst die neuesten Anforderungen an die Lebensdauer der Wälzlager beschrieben und der Zusammenhang zwischen der Lebensdauer und dem oxidischen Reinheitsgrad gezeigt. Zusätzlich werden die steigenden Anforderungen an die Herstellung der Wälzlagerstähle bezüglich des Sauerstoffgehalts und des Mikroreinheitsgrades dargestellt. Außerdem wird die Wichtigkeit der Einschlussmorpho-

logie beschrieben. Insbesondere wird hier auf die Schädlichkeit der Makroeinschlüsse verschiedener Morphologien eingegangen.

Zur Untersuchung der Einschlussentwicklung während der Erzeugung und der Reinheitsgradbestimmung am Fertigprodukt existieren bestimmte, zum Teil genormte Methoden, die im Kapitel 4 dieser Arbeit beschrieben werden. Probenahmetechniken und Untersuchungsmöglichkeiten der Pfannenschlacke, des Sauerstoffgehaltes und der oxidischen Einschlüsse werden gezeigt. Außerdem werden die Normen der Reinheitsgradbestimmung dargestellt und die bei der Saarstahl AG angewandten Verfahren zur Untersuchung der Makroeinschlüsse vorgestellt. Abschließend wird auf die Einschlussuntersuchung mittels einer Atomsonde eingegangen.

Kapitel 5 befasst sich mit der Entwicklung des Reinheitsgrades in Form der Mikroeingeschlüsse. Die Wirkung der sekundärmetallurgischen Prozessschritte auf die Einschlussmodifikation und den Sauerstoffabbau wird dargestellt. Folgende Einflussgrößen werden dabei betrachtet: Sauerstoffabbau bei Abstich, Spülbehandlung der Stahlschmelze, Pfannenschlackenarbeit und Entgasungsbehandlung. Anschließend werden die möglichen Prozessoptimierungen abgeleitet.

Diese Optimierungsansätze wurden zur Verbesserung des Sauerstoffabbaus und des Reinheitsgrades experimentell umgesetzt und die dabei erzielten Ergebnisse im Kapitel 6 zusammengefasst. Im ersten Produktionsschritt wurde die Abstichlegierung zur Verringerung der thermodynamisch stabilen Komponenten angepasst. Außerdem wurde die Schlackenführung zur Beschleunigung des Sauerstoffabbaus optimiert.

Kapitel 7 gibt einen Überblick über die Einschlusentstehung im Fertigprodukt. Die Bildung von sporadisch auftretenden Makroeinschlüssen wird ausgehend von der Vorbehandlung der Schmelze diskutiert. Die am meisten vorkommenden Einschlussgruppen wurden definiert. Des Weiteren wird auf die Bildung der feuerfesten Oxideinschlüsse, insbesondere der Albit-Einschlüsse, eingegangen. Mögliche Abstellmaßnahmen werden gezeigt.

Kapitel 8 stellt dar, wie sich die Einschlüsse im Walzprozess entwickeln und welche Einschlussmorphologie durch die Verformung unterschiedlicher Phasen entsteht. Der Unterschied zwischen B- und C-Einschlüssen, die nach der American Society of Testing Materials (ASTM) Norm klassifiziert sind, wird dargestellt und ihre Schädlichkeit auf das Fertigprodukt gezeigt. Außerdem wurde die chemische Zusammensetzung dieser Einschlussarten untersucht.

Im Kapitel 9 wird über die erzielten Verbesserungen und neuen Erkenntnisse abschließend diskutiert und eine Zusammenfassung gegeben.

2 Produktion von Wälzlagerstahl

In diesem Kapitel wird zuerst ein allgemeiner Überblick über die thermodynamischen Grundlagen der Erzeugung von Wälzlagerstahl gegeben und anschließend die Produktionsroute von 100Cr6 bei der Saarstahl AG mit besonderem Augenmerk auf die Einschlussbildung dargestellt.

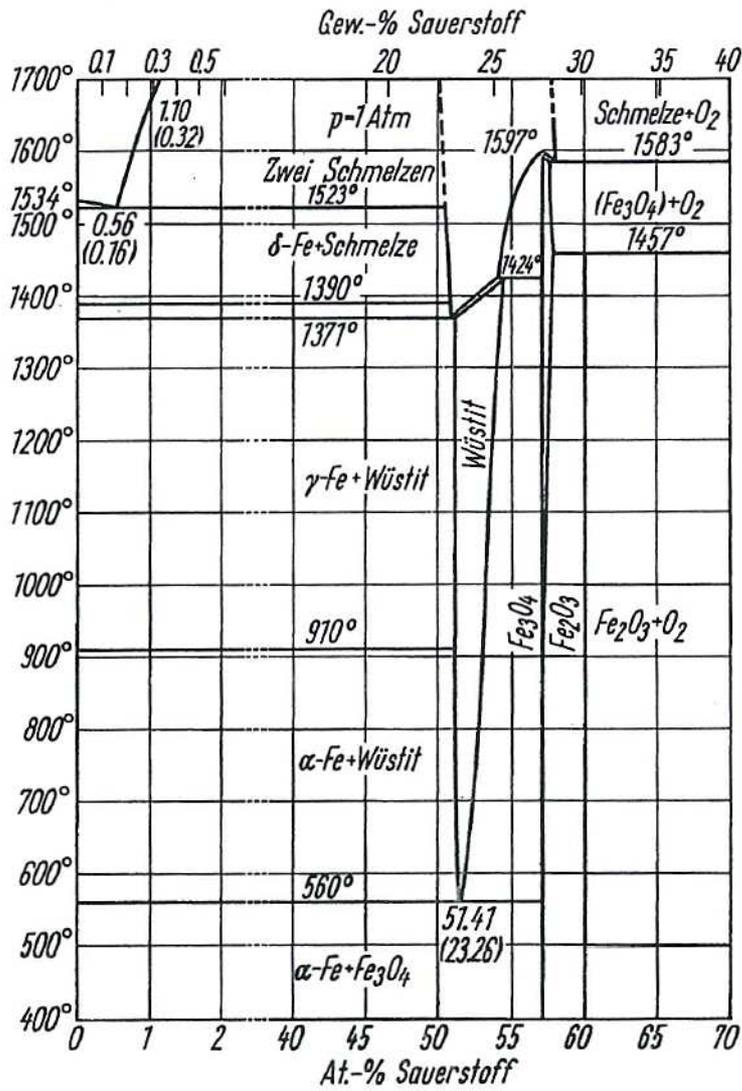
2.1 Thermodynamische Grundlagen

Bei der Betrachtung der thermodynamischen Grundlagen wird der Fokus auf die Desoxidation der Stahlschmelze gelegt. Die verschiedenen Oxidationsreaktionen – einfache, wie beispielsweise die Si-Desoxidation und kombinierte, wie beispielsweise die Si-Mn-Desoxidation – werden erläutert und auf die Berechnung der resultierenden Sauerstoffgehalte in der Schmelze wird eingegangen. Außerdem werden die Zusammenhänge zwischen Stahlerzeugungsprozess und Einschlussbildung betrachtet. Da die Bildung und Abscheidung der Einschlüsse während der pfannenmetallurgischen Behandlung erfolgt, wird der Schwerpunkt auf diesen Schritt gelegt.

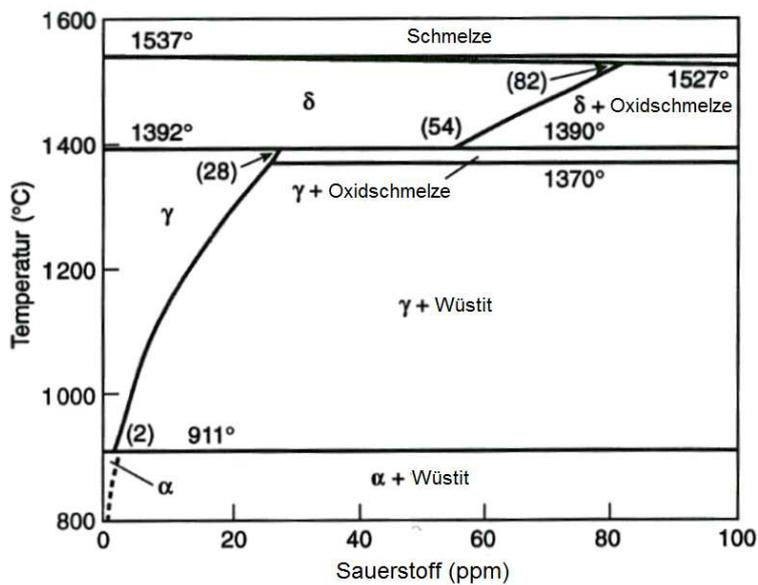
Die Thermodynamik des sekundärmetallurgischen Stahlerzeugungsprozesses kann hauptsächlich durch Desoxidationsreaktionen und Stahl-Schlackenreaktionen beschrieben werden. Da die Sauerstofflöslichkeit im Eisen begrenzt ist und eine starke Temperaturabhängigkeit vorliegt, laufen während der Stahlerzeugung unterschiedliche Oxidationsprozesse ab. Diese Reaktionen sind von der Auswahl der Pfannenschlacke, der chemischen Zusammensetzung des Stahls und der Feuerfestzustellung abhängig. Insbesondere ist für jede Reaktion der Sauerstoffgehalt der Schmelze entscheidend, der zum jeweiligen Produktionsschritt vorliegt.

2.1.1 Sauerstofflöslichkeit

Je nach Temperatur beträgt die Sauerstofflöslichkeit im Eisen zwischen 0,32 und 0,0002 %. In diesem Konzentrationsintervall besteht bei 1700 °C eine vollständige Löslichkeit im flüssigen Eisen ($T_m = 1537$ °C). Mit sinkender Temperatur erfolgt zuerst eine Entmischung im flüssigen Zustand mit der Folge von Eisenoxidausscheidungen. Bei einer weiteren Temperaturabnahme bis zum eutektischen Punkt bei 1523 °C erfolgt eine Phasenumwandlung in δ -Eisen und Eisenoxidschmelze. Bei Unterschreitung der Schmelztemperatur von Eisen sinkt die Sauerstofflöslichkeit drastisch auf Werte von bis zu 82 ppm. Im festen Zustand unterhalb von 911 °C beträgt sie < 2 ppm (Abbildung 2.1).



(a)



(b)

Abbildung 2.1 Zustandsdiagramm Fe-O. Gesamtübersicht (a) [1] und Ausschnitt bei 0 bis 100 ppm Sauerstoff (b) [2].

Da der Stahlherstellungsprozess nicht isotherm, sondern mit sinkender Temperatur abläuft, ist der Sauerstoffabbau ein wichtiger Begriff und muss beherrscht werden. Denn durch die Temperatur am jeweiligen Aggregat bzw. Prozessschritt wird die Sauerstofflöslichkeit bestimmt.

2.1.2 Gleichgewicht der Oxidationsreaktionen

Bei einer Top-down pfannenmetallurgischen Behandlung kommt es aufgrund der ständig abnehmenden Temperatur der Stahlschmelze zu einer Oxidausscheidung. Die Oxidationsreaktion eines beliebigen Metalls Me kann mittels der Formel (2.1) ausgedrückt werden.



Die Wahrscheinlichkeit des Reaktionsablaufs und somit die Stabilität der oxidischen Verbindungen Me_xO_y wird mittels der freien Gibbs'schen Enthalpie $\Delta G_{Me_xO_y}^0$ (Formel (2.2)) beschrieben [3].

$$\Delta G_{Me_xO_y}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{Me_xO_y} = \Delta H_{Me_xO_y} - T \cdot \Delta S_{Me_xO_y} \quad (2.2)$$

Die freie Bildungsenthalpie ist mit der Gleichgewichtskonstante $K_{Me_xO_y}$ über gegebene Temperatur T , Enthalpie ΔH und Entropie ΔS der Verbindung Me_xO_y verknüpft. Sie beschreibt die Stabilität der Verbindung Me_xO_y und ist für jede beliebige Reaktion in der Formel (2.3) dargestellt.

$$\ln K_{Me_xO_y} = \frac{A}{T} + B \quad (2.3)$$

Die Werte für die Gleichgewichtskonstanten (A, B) sind in verschiedenen Literaturquellen [3] [4] angegeben. Aus diesen Werten werden mittels der Aufstellung des Reaktionsgleichgewichtes (Formel (2.4)) die Aktivitäten a_i der Einzelkomponenten bestimmt.

$$K_{Me_xO_y} = \frac{a_{(Me_xO_y)}}{a_{[Me]}^x \cdot a_{[O]}^y} \quad (2.4)$$

Sie werden als Funktionen der Konzentrationen dargestellt. Die Abhängigkeit der Aktivität a_i von der Konzentration x_i wird mittels der Henry'schen und Raoult'schen Gesetze beschrieben (Abbildung 2.2).

Das ideale Verhalten (Raoult'sches Gesetz) zeigt, dass die Aktivität der Komponenten gleich deren Konzentration ist. Dies gilt nur in Systemen ohne jegliche Wechselwirkungen zwischen den Einzelkomponenten. Während des Stahlherstellungsprozesses reagieren jedoch die im Stahl vorhandenen Bestandteile miteinander. Diese Reaktionen führen zur Entmischung oder Verbindungstendenz im komplexen System. Bei positiven Abweichungen vom idealen Verhalten ($a_i > x_i$) neigt das System zur Entmischung, bei negativen

Abweichungen ($a_i < x_i$) ist eine Verbindungsbildung möglich. Mit steigender Temperatur nähert sich das System aufgrund der Schwächung der Bindungskräfte dem idealen Verhalten an.

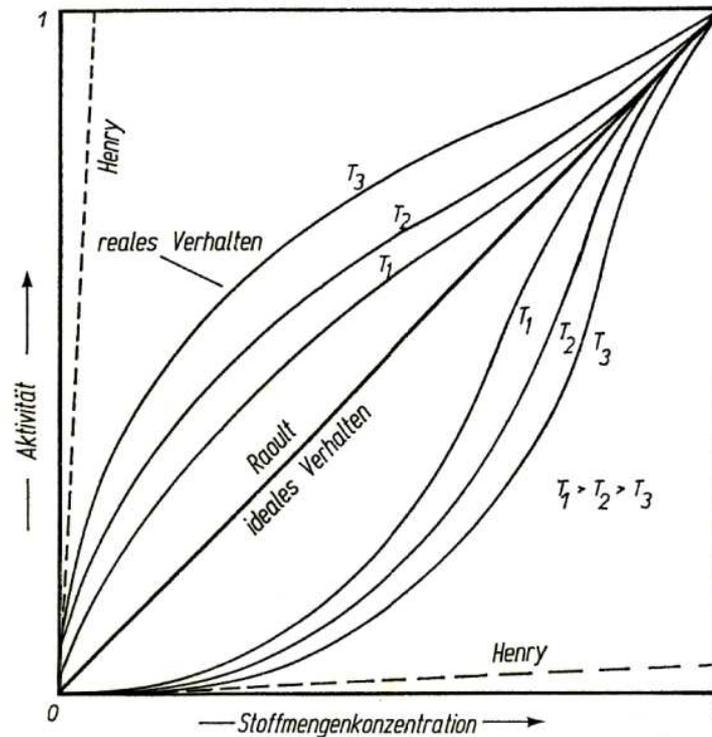


Abbildung 2.2 Abhängigkeit der Aktivität eines Stoffes von der Stoffmengenkonzentration [5].

Bei niedrigen Gehalten wird die Abhängigkeit der Aktivität von der Konzentration linear mittels der Henry'schen Geraden beschrieben. Der Zusammenhang zwischen der Aktivität und der Konzentration wird anhand Formel (2.5) errechnet.

$$a_i = f_i \cdot [x_i] \quad (2.5)$$

Diese Gleichung beschreibt die Abweichung vom idealen Verhalten der Stoffe. Bei geringer Konzentration und innerhalb kleiner Konzentrationsintervalle kann dieses Verhalten mit einer Tangente zum realen Verhalten beschrieben werden – Henry'sches Gesetz – und der Aktivitätskoeffizient f_i bleibt konstant. Mit dieser Gesetzmäßigkeit kann die Gleichgewichtskonstante gemäß Formel (2.6) umgeschrieben werden.

$$K_{Me_xO_y} = \frac{(Me_xO_y)}{[Me]^x \cdot [O]^y} \cdot \frac{f(Me_xO_y)}{f_{[Me]}^x \cdot f_{[O]}^y} \quad (2.6)$$

Die Aktivitätskoeffizienten der Reaktionspartner sind in der Literatur für bestimmte Konzentrations- und Temperaturbereiche angegeben. Der Aktivitätskoeffizient von Sauerstoff muss ausgehend von den Wirkungsparametern der Legierungselemente e_j^i und Sauerstoff selbst iterativ ausgerechnet werden (Formel (2.7)), wobei maximal 100 Iterationsschritte für eine ausreichende Konvergenz erforderlich sind.

$$\log_{10} f_O = e_O^O \cdot [\%O] + \sum_{i=1}^n (e_O^{Me_i} \cdot [\%Me_i]) \quad (2.7)$$

Die Wirkungsparameter der Legierungselemente auf den Sauerstoff wurden experimentell ermittelt und sind in der Literatur [6] zusammengefasst. Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante, der Konzentrationen und der Wirkungsparameter wird der gelöste Sauerstoffgehalt $[O]_{gelöst}$ ausgehend von der Messung der Sauerstoffaktivität berechnet. Aus diesem Wert und dem gemessenen Gesamtsauerstoffgehalt kann der oxidische Sauerstoffgehalt $[O]_{oxidisch}$ (Formel (2.8)) bestimmt werden.

$$[O]_{gesamt} = [O]_{gelöst} + [O]_{oxidisch} \quad (2.8)$$

Somit werden aus dem Gleichgewicht der Oxidationsreaktionen alle notwendigen Werte zur Beschreibung der Desoxidation bestimmt. Der Ablauf des Sauerstoffabbaus während der Erschmelzung wird im Folgenden anhand der Desoxidationsgrundlagen dargestellt.

2.1.3 Desoxidationsgrundlagen

Beim Sauerstoffaufblasen im Konverter läuft Entkohlungsreaktion ab. Entlang der Sauerstoffsättigung mit den Mischoxiden FeO und Fe_3O_4 sinkt der Kohlenstoffgehalt der Schmelzen und die Sauerstoffkonzentration erreicht bei 1600 °C Werte von $0,23\text{ ‰}$ im reinen System. Diese Abläufe können mittels des Dreistoffdiagramms $Fe-O-C$ [7] beschrieben werden (Abbildung 2.3).

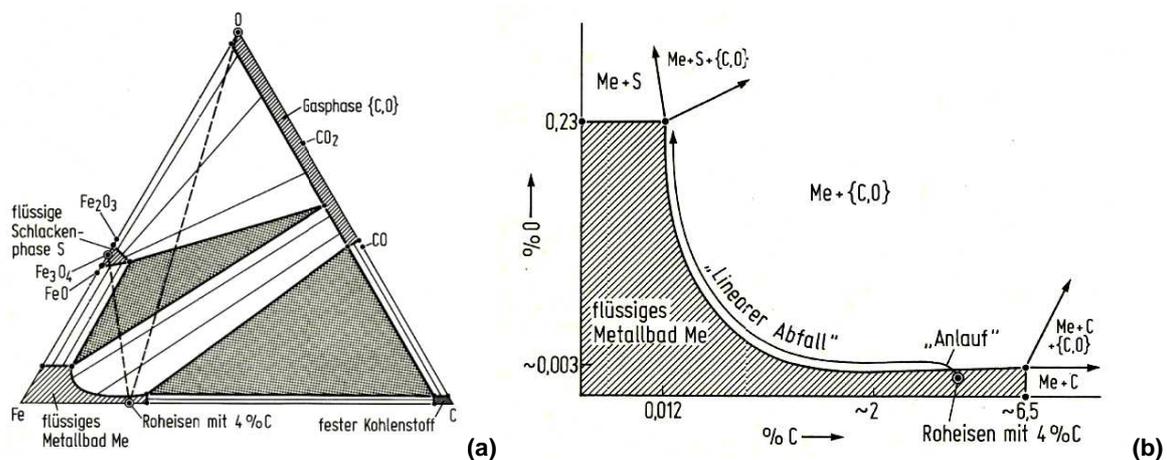


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Entkohlungsreaktionen im Konverter bei 1600 °C und 1 bar . Dreistoffdiagramm $Fe-O-C$ (a) und Fe -Ecke vom Diagramm (b) [7].

Zu Beginn des Konverterprozesses beträgt die Sauerstoffaktivität im Roheisen im Gleichgewicht mit 4 ‰ Kohlenstoff $\sim 30\text{ ppm}$. Im weiteren Verlauf steigt sie ab einem Kohlenstoffgehalt von 2 ‰ mit linearem Abfall der Kohlenstoffkonzentration im Gleichgewicht mit Kohlenstoff zum Ende der Blasphase auf Werte von $\sim 2300\text{ ppm}$ an. Dieser Wert ist nicht nur von der Kohlenstoffkonzentration, sondern auch von der Temperatur abhängig, was aus dem $Fe-O$ -Zustandsdiagramm (Abbildung 2.1) ersichtlich ist. Thermodynamisch lässt sich die Sauerstofflöslichkeit im Gleichgewicht mit FeO gemäß der Formeln (2.9) und (2.10) beschreiben [8].

$$K_{FeO_n} = \frac{a_{[O]}}{(FeO_n)} \quad (2.9)$$

$$\log_{10} K_{FeO_n} = -\frac{6320}{T} + 2,765 \quad (2.10)$$

Nicht nur Eisen, sondern auch andere Legierungselemente, die im Wälzlagerstahl vorkommen, besitzen eine Affinität zum Sauerstoff und neigen zur Oxidbildung. Die Berechnung der Reaktionskoeffizienten der Desoxidationsreaktionen ist in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1 Berechnung der Reaktionskoeffizienten für die MnO-, SiO₂-, CO- und Al₂O₃-Bildung [5].

Oxidationsreaktion	$\log_{10} K$	K bei 1873,15 K	Literaturquelle
$[Mn] + [O] = (MnO)_s$	$-\frac{15050}{T} + 6,73$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	[9]
$[Si] + 2 \cdot [O] = (SiO_2)_s$	$-\frac{30410}{T} + 11,59$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	[10]
$[C] + [O] = \{CO\}$	$-\frac{1160}{T} - 2,00$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	[11]
$2 \cdot [Al] + 3 \cdot [O] = (Al_2O_3)_s$	$-\frac{64000}{T} + 20,57$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	[12]

Je geringer der Wert des Reaktionskoeffizienten bei gegebener Temperatur ist, desto höher ist die Sauerstoffaffinität und somit Neigung des Stoffes zur Oxidbildung. Die Stabilität der oxidischen Verbindungen kann mittels des Richardson-Diagramms [13] beschrieben und in Form der freien Bildungsenthalpie dargestellt werden (Abbildung 2.4).

Daraus wird ersichtlich, dass bei gegebener Temperatur MnO thermodynamisch die schwächste und Al₂O₃ die stärkste der angegebenen Oxidverbindungen ist. SiO₂ und CO weisen eine ähnliche thermodynamische Stabilität bei Normaldruck (d.h. $P = 1$ atm) auf. Unter Berücksichtigung der chemischen Analyse wird die Sauerstoffaktivität $a_{[O]}$ im Gleichgewicht mit dem jeweiligen Legierungselement bei gegebener Temperatur gemäß der Funktion (2.11) ausgerechnet.

$$a_{[O]} = \left(\frac{a_{(Me_xO_y)}}{a_{[Me]}^x \cdot K_{Me_xO_y}} \right)^{\frac{1}{y}} = \left(\frac{a_{(Me_xO_y)} \cdot e^{\frac{\Delta G}{RT}}}{a_{[Me]}^x} \right)^{\frac{1}{y}} \quad (2.11)$$

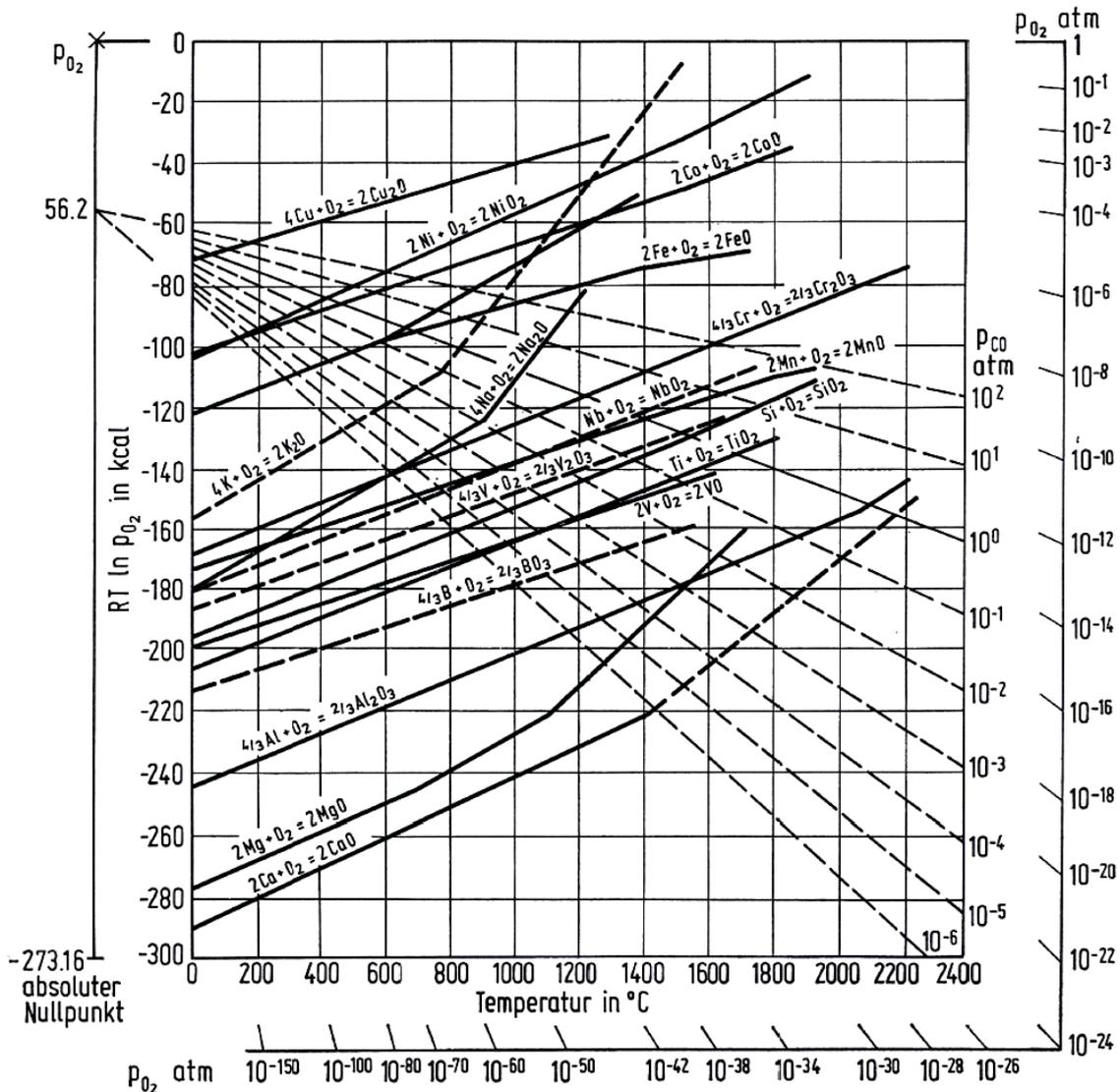


Abbildung 2.4 Sauerstoffpartialdruck und die freie Bildungsenthalpie der Oxidsysteme als Funktion der Temperatur [13].

In Abbildung 2.5 ist die Sauerstoffaktivität als Funktion des Legierungsgehaltes einiger Elemente bei 1600 °C dargestellt. Diese Auftragung zeigt, dass durch die Anwesenheit anderer Legierungselemente das Eisenoxid im System Eisenschmelze mit gelöstem Sauerstoff thermodynamisch instabil wird. Dies führt zu Problemen beim Vergießen der Stahlschmelze. Beim Erstarren einer nur mit Kohlenstoff legierten Eisenschmelze verbindet sich der bei Gießtemperatur gelöste Sauerstoff aufgrund der höheren Affinität zum Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid. Die entstehenden CO-Gasblasen führen zum unruhigen Verhalten der Stahlschmelze im Block oder Kokille, so dass sie kochend erstarrt. Zur Prozessstabilität und zur Verminderung der Poren im Fertigprodukt muss die Schmelze vor dem Vergießen während der Pfannenbehandlung desoxidiert bzw. „beruhigt“ werden.

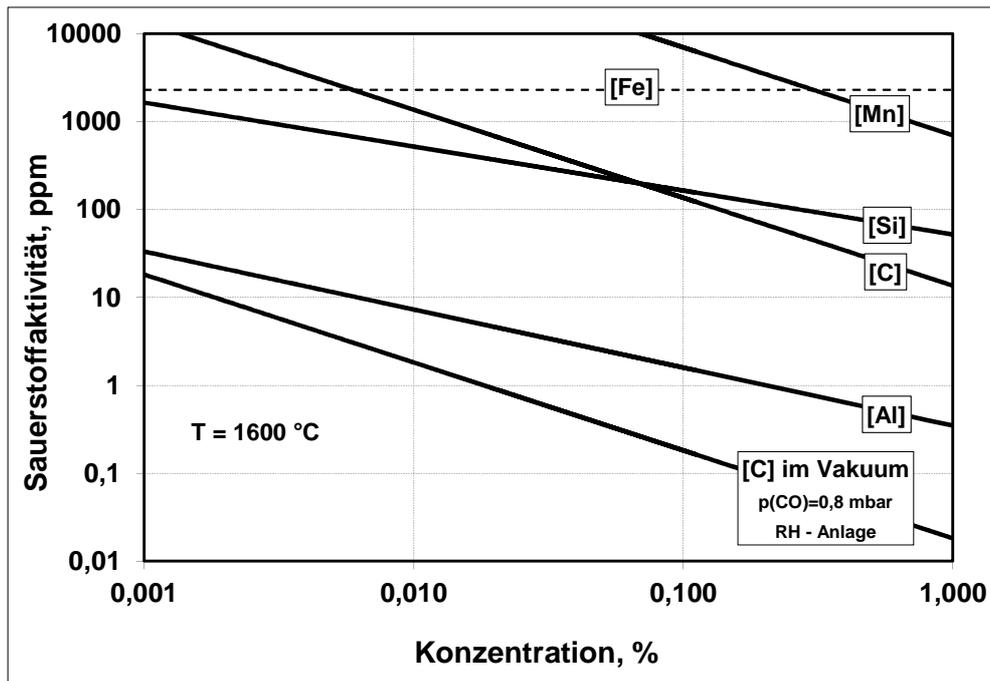


Abbildung 2.5 Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht mit jeweiligem Legierungselement je nach Konzentration bei 1600 °C [9] [10] [11] [12].

Die Desoxidation – d.h. das Absenken der Sauerstoffaktivität durch die sauerstoffaffinen Elemente – erfolgt meistens mittels Si oder Al in Kombination mit Kohlenstoff nach dem in Abbildung 2.6 dargestellten Schema.

Bei der Si-Desoxidation erfolgt die SiO_2 -Bildung nur bei höheren Sauerstoffaktivitäten (Abbildung 2.6 a). Die dargestellten Sauerstoffgehalte (gesamt und gelöst) während der Pfannenbehandlung sind kohlenstoffgesteuert und erreichen vor der Entgasungsbehandlung den Sättigungszustand. Durch das Vakuum sinkt der Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht mit Kohlenstoff und die Sauerstoffwerte erreichen ein Niveau zwischen 5 und 10 ppm, wobei nach diesem Behandlungsschritt lediglich eine geringfügige Differenz zwischen dem gelösten und dem Gesamtsauerstoffgehalt vorliegt, was auf eine fehlende SiO_2 -Bildung hinweist.

Bei Verwendung von Aluminium als Desoxidationsmittel (Abbildung 2.6 b) verläuft der gelöste Sauerstoff parallel zum Fe-O-Al-Gleichgewicht. Eine Verschiebung zu tieferen Werten ist durch eine zusätzliche Kohlenstoffdesoxidation bedingt. Dabei besteht eine größere Lücke zu dem Gesamtsauerstoffgehalt als bei der Si-Desoxidation, was auf ein höheres oxidisches Sauerstoffniveau hinweist. Nach der Entgasungsbehandlung und im weiteren Behandlungsablauf der Stahlschmelze ist ein bestimmter Anteil an oxidischem Sauerstoff vorhanden. Obwohl der gesamte und der gelöste Sauerstoffgehalt bei der Al-Desoxidation vergleichbar mit dem der Si-Desoxidation sind, entsteht mehr oxidisch gebundener Sauerstoff vor und nach der Vakuumbehandlung bei Verwendung von Al. Neben C, Si und Al kann bei höheren Sauerstoffaktivitäten auch Mn als Desoxidationsmittel verwendet werden.

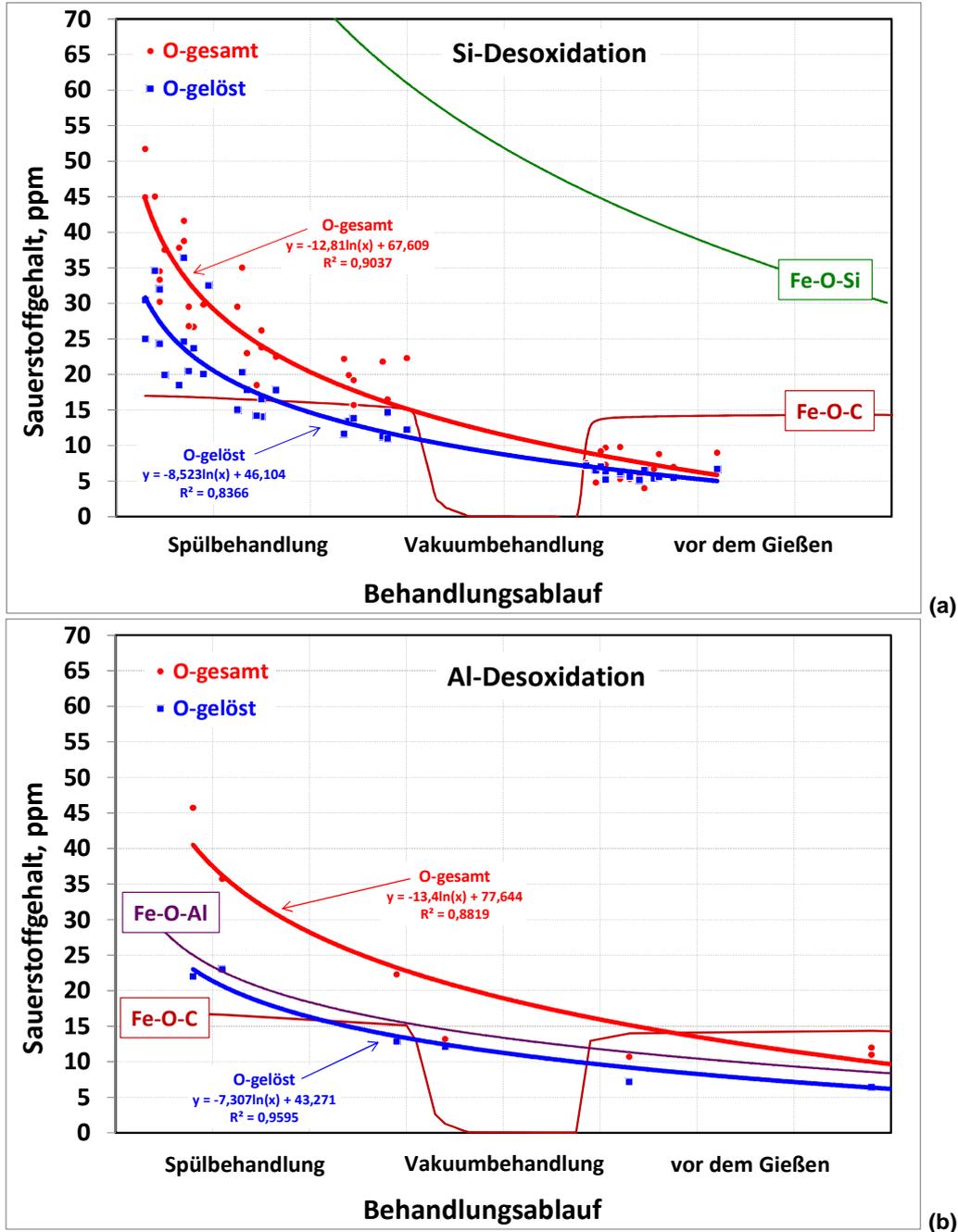


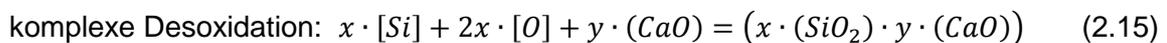
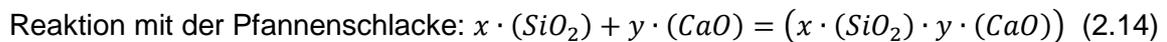
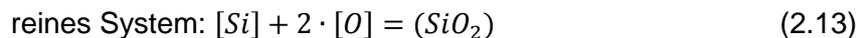
Abbildung 2.6 Verlauf des gesamten und gelösten Sauerstoffgehaltes während der Behandlung bei Verwendung der Si- (a) bzw. Al-Desoxidation (b) [14].

Die Oxidation der Legierungselemente führt zwangsläufig zur Konzentrationsabnahme des jeweiligen Elementes in der Schmelze. Dieser Effekt wird in dieser Arbeit zur Ermittlung der bei der Desoxidation gebildeten Oxidmenge $(Me_xO_y)_{1-2}$ zwischen den Probenahmen 1 und 2 mittels Abbrandrechnungen (Formel (2.12)) herangezogen werden.

$$(Me_xO_y)_{1-2} = \frac{[Me_x]_1 - [Me_x]_2}{W} + LegierungX_{1-2} \quad (2.12)$$

Durch diese Berechnung wird die Menge der Oxide quantitativ ausgerechnet. Unter anderem bedingt durch den Abbrand entsteht die Pfannenschlacke, die das Gleichgewicht der Stahlschmelze beeinflusst.

Die Oxidbildung nach der obigen Darstellung der Desoxidation kann nur in reinen Systemen beschrieben werden. Da allerdings die Stahlherstellung im Stahlwerk (keine Laborbedingungen) kein reines System, sondern eine komplexe Wechselwirkung zwischen verschiedenen Oxidsystemen darstellt, müssen die komplexen Desoxidationsreaktionen betrachtet werden: So kann die Wechselwirkung zwischen Si, SiO₂ und CaO beschrieben werden (Formeln (2.13), (2.14), (2.15)).



Die Einschlusszusammensetzung wird also von der Desoxidationsart und der Pfannenschlackenzusammensetzung beeinflusst. Durch die Verschiebung der betrachteten thermodynamischen Gleichgewichte kann die Bildung einer und das Unterdrücken anderer Komponente im Einschluss erzielt werden.

2.2 Erzeugungsrouten

Je nach Anwendung und Anforderung werden die Wälzlagerstähle in einem aufwendigen Stahlherstellungsprozess erzeugt. Dies ist durch die chemische Zusammensetzung und die Reinheitsgradanforderungen bedingt. Die chemische Zusammensetzung von Wälzlagerstahl ist in den Normen EN ISO 683-17, DIN 17230-80 und ASTM A 295-46 [15] [16] [17] (Tabelle 2.2) beschrieben.

Tabelle 2.2 Chemische Zusammensetzung von Wälzlagerstahl [15] [16] [17] im Vergleich zur Saarstahl-Schmelzanalyse.

Element	EN ISO 683-17	DIN 17230-80	ASTM A 295-46	Saarstahl AG
C	0,95 - 1,10	0,90 - 1,05	0,95 - 1,10	0,93 - 0,97
Si	0,15 - 0,70	0,15 - 0,35	0,20 - 0,35	0,25 - 0,35
Mn	≤ 1,15	0,25 - 0,45	0,25 - 0,45	0,30 - 0,40
Cr	0,90 - 1,60	1,35 - 1,65	1,30 - 1,60	1,35 - 1,50
P	≤ 0,025	≤ 0,030	≤ 0,025	< 0,0080
S	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025	< 0,0060
O	≤ 0,0012			< 0,0010
Alle Angaben in Gew. %				

Dabei zeigen sich kaum Unterschiede zwischen den von der ASTM im Jahre 1946 festgelegten Vorschriften und den aktuellen Normen wie Internationale Organisation für Normung (ISO) oder Deutsche Industrienorm (DIN). In diesem Bereich bewegt sich die inter-

ne Saarstahl-Analyse, jedoch mit deutlich niedrigerem P-, S- und insbesondere Sauerstoffgehalt. Zum Erreichen dieser Analysengrenzen ist die Erzeugungsrouten für Wälzlagerstahl in engen Grenzen festgelegt. Die weltweite Wälzlagerstahlproduktion basiert entweder auf der Stahlerzeugung über die Schrottroute im Elektrolichtbogenofen (EAF) oder über die Linz-Donawitz (LD) Roheisenroute mit Sauerstoffkonverter (BOF) und anschließender Entgasungsbehandlung. Das Vergießen erfolgt im Block- oder Strangguss.

Im LD-Stahlwerk der Saarstahl AG wird der Wälzlagerstahl nach einem zweistufigen Fertigungsverfahren hergestellt. Im ersten Schritt des Sauerstoffaufblasens im Konverter verringert sich der C-, Si- und Mn-Gehalt des Roheisens, gleichzeitig erhöht sich die Temperatur bis auf 1750 °C und der FeO-Gehalt der Konverterschlacke steigt, was zu einer Sauerstoffaktivität in der Stahlschmelze von bis zu 1000 ppm führt. Im zweiten Schritt während der sekundärmetallurgischen Behandlung wird der Sauerstoff durch die Zugabe von Legierungen abgebaut. Danach wird die Schmelze während der Spülbehandlung homogenisiert. Anschließend wird der Stahl in der Ruhrstahl Heraeus (RH) Anlage entgast und nach einer Reinheitsgradspülung an der Stranggießanlage vergossen.

2.2.1 Rohstahlerzeugung im Sauerstoffkonverter

Die gesamte Roheisenerzeugung für die Saarstahl AG und die AG der Dillinger Hüttenwerke erfolgt in zwei Hochöfen der Roheisengesellschaft Saar (ROGESA) in Dillingen. Der Transport des Roheisens für die Saarstahl AG erfolgt mittels Torpedowagen von den Hochöfen in Dillingen nach Völklingen. Bei der Ankunft in Völklingen hat das Roheisen eine mittlere Temperatur von 1320 °C und die in Tabelle 2.3 dargestellte charakteristische Zusammensetzung.

Tabelle 2.3 Typische Roheisenanalyse.

Element	Konzentration
C	4,60
Si	0,50
Mn	0,40
P	0,090
S	0,025
Alle Angaben in Gew. %	

Zur Entstehung von Rohstahl müssen primär Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel entfernt werden. Im ersten Behandlungsschritt erfolgt die Roheisenentschwefelung. Für diesen Schritt sind reduzierende Verhältnisse notwendig, damit die Entschwefelungsreaktion (Formel (2.16)) abläuft.

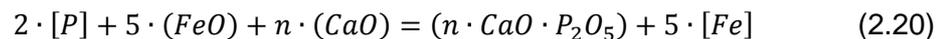


Schwefel $[S]$ verbindet sich mit Kalk $\langle CaO \rangle$ nur dann, wenn die Sauerstoffaktivität in dem zu entschwefelnden Medium möglichst gering ist. In die Roheisenpfanne wird Kalk über eine Lanze eingeblasen. Für eine Tiefentschwefelung werden beim Einblasvorgang zu-

sätzlich S-abbindende Elemente wie Magnesium oder Soda (Na_2O) zugegeben [18]. Die nach dem Entschwefelungsprozess erreichbaren Schwefelgehalte sind < 20 ppm. Anschließend wird die schwefelhaltige Schlacke abgezogen (Abschlacken) und das Roheisen in den Konverter gekippt und zusammen mit ca. 20 Gew. % Schrott zum Rohstahl verblasen. Während des Blasseprozesses erfolgt die exotherme Oxidation der Roheisenbestandteile wie $[C]$, $[Si]$ und $[Mn]$ (Formeln (2.17), (2.18), (2.19)), wodurch die Temperatur der Chargen um 400 bis 500 °C ansteigt und zum Ende des Blasvorganges $\varnothing 1730$ °C beträgt.



Außerdem erfolgt durch die im flüssigen Stahl herrschenden oxidierenden Bedingungen die Phosphoroxidation entsprechend der Reaktionsgleichung (2.20) [5].



Zum Ende des Konverterprozesses ist der Rohstahl aus den in Tabelle 2.4 aufgeführten Hauptelementen zusammengesetzt.

Tabelle 2.4 Typische Rohstahlzusammensetzung.

Element	Konzentration
C	0,025
Si	0,002
Mn	0,120
P	$< 0,0070$
S	$< 0,0050$
O	0,1000
Alle Angaben in Gew. %	

Anschließend erfolgt der Abstich des Rohstahls in die Pfanne und die darauf folgende sekundärmetallurgische Behandlung.

2.2.2 Sekundärmetallurgische Behandlungsschritte

Beim Konverterabstich in die Pfanne werden 90-95 % der Legierungen zugegeben, wobei die Desoxidation der Schmelze über C und Si abläuft und auf die Al-Zugabe verzichtet wird. Die Pfanne wird dabei intensiv mit Argon gespült. Die Gaseinleitung in die Pfanne erfolgt über einen Spülstein, der exzentrisch im Pfannenboden eingebaut ist. Nach dem Konverterabstich und dem anschließenden Homogenisierungsspülen (bei 25-35 Nm³/h) werden die chemische Zusammensetzung und Temperatur grob eingestellt. Anschließend

erfolgt eine weitere Behandlung der Schmelze unter Vakuum in der RH-Anlage (Abbildung 2.7).

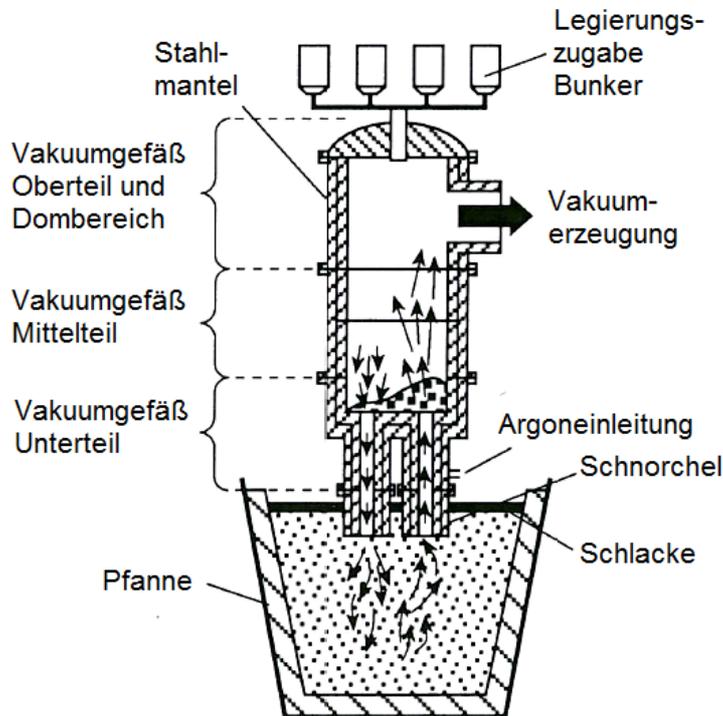


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung des Vakuumumlaufverfahrens [4].

Während der Vakuumbehandlung nach dem RH-Verfahren erfolgt eine Teilmengentgasung aufgrund der Zirkulation der Schmelze, bedingt durch die Argoneinleitung in eines der Tauchrohre im Vakuumgefäß. Ausgelöst durch die daraus resultierenden Dichteunterschiede wird die Schmelze in Bewegung gebracht. Dabei wird die Teilmenge der Stahlschmelze, die sich im Vakuumgefäß unter einem Druck von < 1 mbar befindet, entgast, die Pfannenschlacke befindet sich dabei auf der Pfanne unter Atmosphärendruck. Während dieses Behandlungsschrittes werden die gelösten Gase aus der Stahlschmelze entfernt. Außerdem kommt es aufgrund des intensiven Umlaufs zur zusätzlichen Einschlussagglomeration und Abscheidung an die Pfannenschlacke. Während dieses Prozesses erfolgt die letzte Temperaturkorrektur der Schmelze mittels Kühlschrotzugabe und die Analyse wird präzise (auf ± 10 ppm) eingestellt. Die Gesamtbehandlungszeit der Schmelzen in RH variiert zwischen 35 und 50 Minuten je nach Anzahl der notwendigen Korrekturschritte.

Während der Vakuumbehandlung erfolgt eine Absenkung des CO-Partialdruckes im RH-Gefäß, was zu einer Verschiebung der thermodynamischen Gleichgewichte führt. Die Kohlenstoffdesoxidation setzt verstärkt ein, so dass die thermodynamisch instabilen Einschlüsse größtenteils reduziert werden.

Nach Abschluss der RH-Behandlung wird die Charge an die Stranggießanlage abgegeben und dort zur Verbesserung des Reinheitsgrades feingspült. Die gesamte Pfannen-

behandlung der Charge dauert von Abstichbeginn bis zum Öffnen der Pfanne etwa 150 min.

2.2.3 Stranggießen

Bei der Saarstahl AG wird Wälzlagerstahl als Strangguss in den Formaten 150², 240² oder 340·265 mm² vkt. bei entsprechenden Gießgeschwindigkeiten von 3,4 bis 0,8 m/min vergossen. Zur Verbesserung des Reinheitsgrades und zum Erreichen der Gefügehomogenität erfolgt das elektromagnetische Rühren des Stahls in der Kokille. Kurz vor dem Durcherstarren des Knüppels wird teilweise Soft Reduction zur Verbesserung der Karbidausbildung oder zur Verringerung der Porosität angewendet. Nach dem Vergießen werden die Knüppel auf dem Wendekühlbett gleichmäßig abgekühlt und anschließend zum Walzen abtransportiert.

2.3 Oxidische Einschlüsse

2.3.1 Einschlusscharakteristik

Nach der Herkunft werden die Einschlüsse in endogene und exogene unterschieden. Endogene Einschlüsse entstehen während des Stahlherstellungsprozesses beim Sauerstoffabbau. Diese Art der Einschlüsse ist thermodynamisch bedingt. Die exogenen Einschlüsse gelangen sporadisch während der Herstellung in die Stahlschmelze. Das können Pfannenschlacke, Feuerfestpartikel oder durch Reoxidation der Schmelze entstehende Einschlüsse sein.

Unter Berücksichtigung der bei der Saarstahl AG praktizierten Al-freien Erzeugung von Wälzlagerstahl werden die Einschlüsse wie folgt klassifiziert:

- Desoxidationsprodukte: SiO₂-MnO-haltige endogene Einschlüsse ohne exogene Bestandteile, d.h. (CaO + MgO) < 10 %. Thermodynamisch sind diese Einschlüsse instabiler als die Pfannenschlacke oder das feuerfeste Material.
- Reoxidationsprodukte: MnO-haltige exogene Einschlüsse. Diese Einschlüsse entstehen durch unerwünschten Sauerstoffkontakt, enthalten jedoch keine weiteren exogenen Bestandteile. Thermodynamisch sind diese Produkte sehr instabil, so dass eine Reduktion von MnO unter Bildung von CO oder SiO₂ erfolgen kann. Das sich nicht im Gleichgewicht mit Sauerstoff befindende überschüssige MnO wandelt zu MnS um.
- Pfannenschlackeneinschlüsse: Bei der Verwendung basischer Schlackenbildner in der Pfannenmetallurgie enthalten diese Einschlüsse CaO-Anteile von > 10 %. Meistens sind das Reaktionsprodukte zwischen den Desoxidationsprodukten und den Schlackenbestandteilen. Diese exogenen Einschlüsse sind thermodynamisch am stabilsten.

- Feuerfesteinschlüsse enthalten > 10 % MgO. Sie stellen Reaktionsprodukte der Pfannenschlacke oder der Desoxidationsprodukte mit dem FF-Material dar. Diese Einschlüsse sind sehr stabil, jedoch weniger als die Pfannenschlackeneinschlüsse. Feuerfesteinschlüsse gehören ebenfalls zu den exogenen Einschlüssen.

Eine Zusammenfassung der im Wälzlagerstahl auftretenden Einschlüsse ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

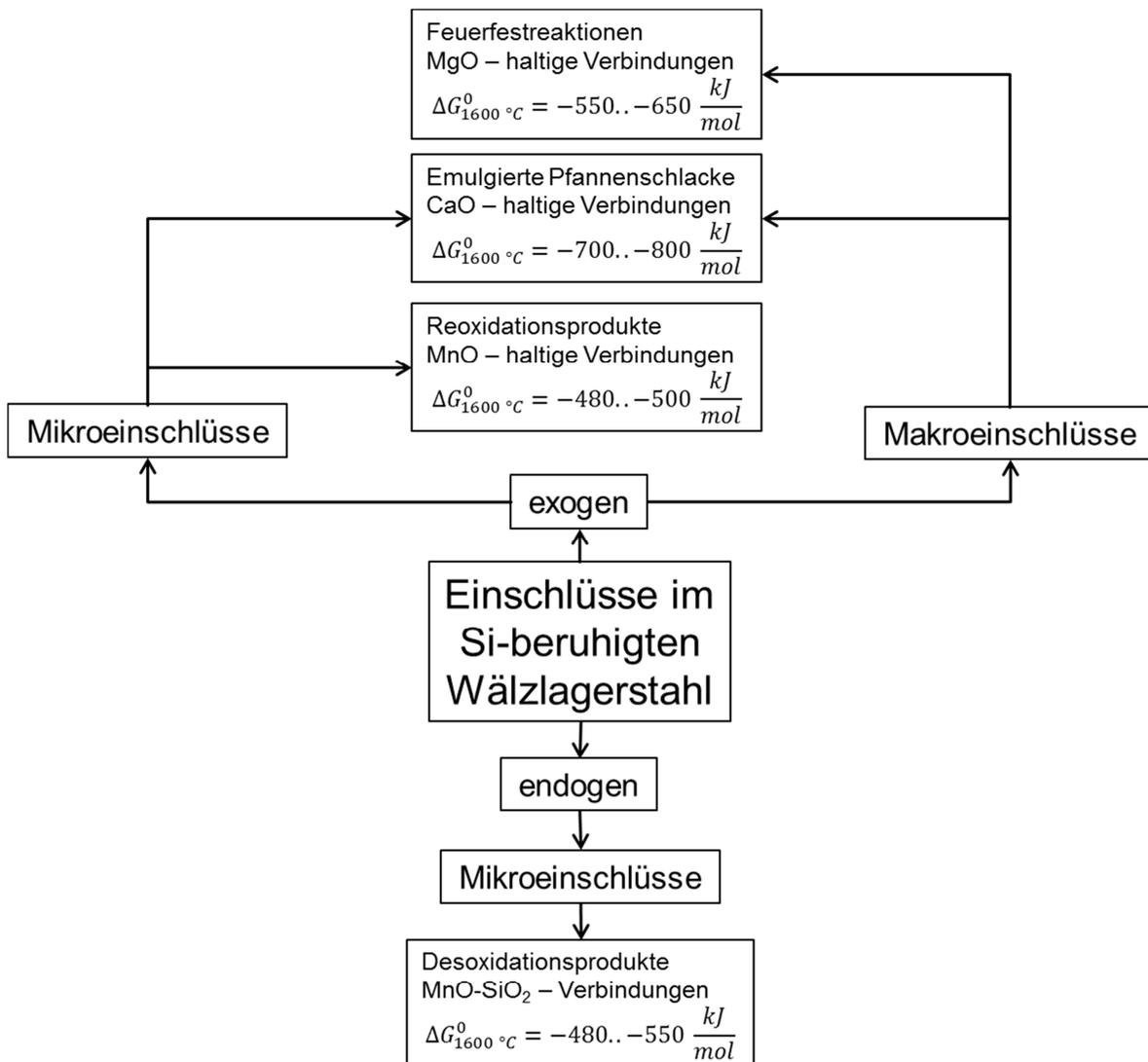


Abbildung 2.8 Einschlusscharakteristik von Wälzlagerstahl.

Nach der Größe werden die Einschlüsse in Mikro- und Makroeingeschlüsse unterschieden. Während die Größe der Mikroeingeschlüsse selten mehr als 20 µm beträgt, haben die Makroeingeschlüsse eine Abmessung von 50 bis 300 µm.

Da die Mikroeingeschlüsse während der Desoxidation und der Stahl-Schlacke-Reaktionen entstehen, kann anhand derer die Produktion von Wälzlagerstahl thermodynamisch charakterisiert werden. Die Häufigkeit dieser oxidischen Einschlüsse übersteigt die der Mak-

roeingänge mehrfach. Deswegen sind diese Einschlüsse Sauerstoffträger im System und können auch im kleinsten Volumen nachgewiesen werden. Für das Auffinden der seltenen Makroeingänge ist in der Regel ein größeres Untersuchungsvolumen notwendig.

2.3.2 Reinheitsgradbestimmung

Der oxidische Reinheitsgrad von Wälzlagerstahl wird mittels genormter Methoden bestimmt. Die Auswertung unterteilt sich in Mikro- und Makroreinheitsgrad und Stichproben- bzw. 100 %-Prüfung, je nach Möglichkeit und Anforderung. Die Reinheitsgradbestimmung am Fertigprodukt unterscheidet sich je nach den verwendeten Hilfsmitteln und der zu detektierenden Einschlussgröße.

Die Blaubruchprüfung ist die am weitesten verbreitete Makroreinheitsgraduntersuchung und wird nach Stahleisen Prüfblatt (SEP) 1584 an den Stahlwerkstoffen durchgeführt. Die Grundlage für diese Erprobung sind die Anlauffarben des Stahls bei verschiedenen Temperaturen. So läuft beispielsweise Stahl bei ca. 380 °C blau an (Eisenoxidbildung auf der warmen Stahloberfläche). Dieser Effekt wird zur farblichen Unterscheidung der Einschlüsse von der Stahlmatrix herangezogen (Abbildung 2.9).

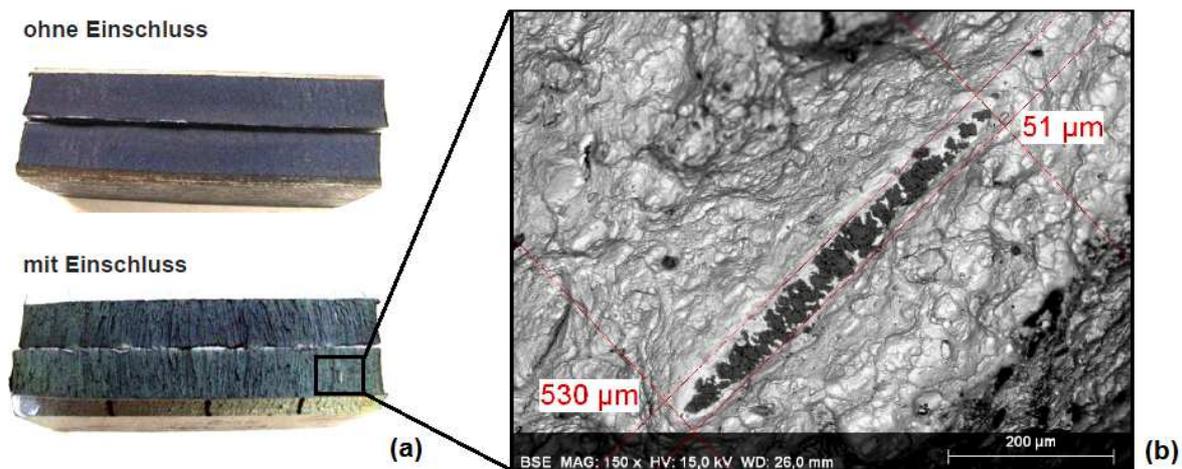


Abbildung 2.9 Einschlüsse bei einer Blaubruchprüfung in der Bruchfläche (a) und Aufnahme am Rasterelektronenmikroskop (REM) (b).

Die Blaubruchprüfung wird an einer Stichprobe aus dem Rohstrang durchgeführt. Zur besseren Auffindbarkeit der Einschlüsse muss der Rohstrang mit einem 9- bis 12-fachen Verformungsgrad (je nach Ausgangsabmessung) geschmiedet werden. Anschließend wird die Probe gekerbt, auf 380 °C erwärmt und gebrochen. Die Probenabmessungen betragen 70 x 70 x 10 mm und die Auswertefläche 70 x 10 mm. Grundlage der Methode ist die Kerbwirkung der Einschlüsse. Befindet sich ein Einschluss im Spannungsfeld des Bruches, so wird er freigelegt. Pro Rohstrangprobe werden 10 bis 20 Blaubruchproben gefertigt, deren Kerben jeweils um 90° verdreht erfolgt, so dass auf die Einschlusslage am ursprünglichen Rohstrang zurückgerechnet werden kann. Die Auswertung erfolgt optisch, was das Erfassen von Einschlüssen ab einer Länge von 0,3 mm ermöglicht. Die maximal

zulässige Gesamteinschlusslänge bei jeder Blaubruchauswertung ist für Wälzlagerstahlanwendungen spezifiziert und beträgt 2,5 mm/dm².

Der Vorteil dieser Methode ist ein vergleichsweise geringer Aufwand, da die Auswertung relativ schnell und zuverlässig erfolgt. Der Nachteil ist ein geringes Untersuchungsvolumen. Außerdem können die Einschlüsse nach dem Brechen herausfallen, so dass eine Phasenuntersuchung nach der Erprobung nur bedingt durchgeführt werden kann.

Die Ultraschallprüfung gehört ebenfalls zu den Bestimmungsmethoden des Makroreinheitsgrades. Die für die US-Prüfung vorgesehene Probe wird ähnlich wie bei der Blaubrucherprobung dem Rohstrang entnommen, auf die für die Prüfung geeignete Abmessung geschmiedet und anschließend zur Verminderung von Gefügerauschen auf kugeligen Zementit (GKZ) gegläht. Das Volumen einer Probe beträgt 0,98 dm³. Nach dem planparallelen Schleifen und Polieren erfolgt die US-Prüfung mittels der Tauchtechnik. Die Probe befindet sich dabei in einem Wasserbad, welches als Koppelmedium für die US-Köpfe dient. Das Gerät für die Ultraschall Tauchtechnikprobung (US-TT) der Saarstahl AG ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

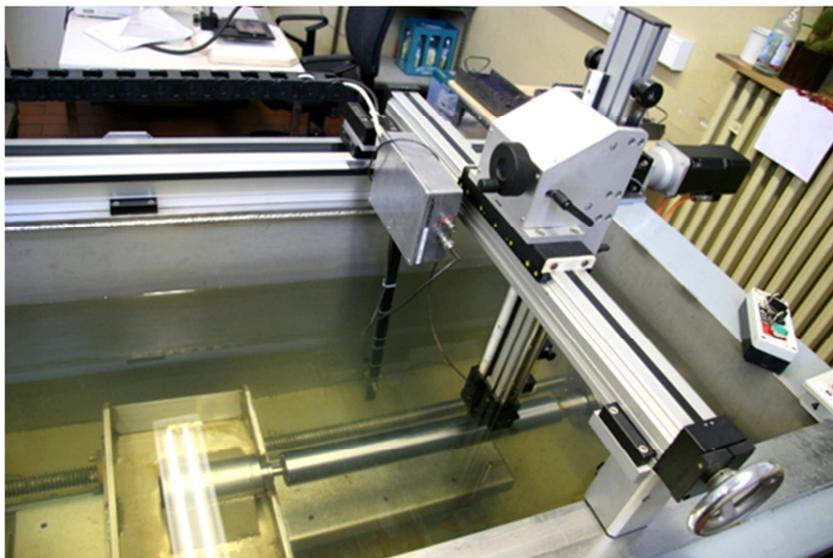


Abbildung 2.10 US-Tauchtechnik Messvorrichtung der Saarstahl AG.

Bei dieser Prüfmethode wird der Ultraschall an den Grenzflächen zwischen Stahlmatrix und Ungängen im Probenvolumen reflektiert und vom US-Messkopf zeitlich früher als das Rückwandecho empfangen. Nach der Prüfung ergibt sich eine zweidimensionale (2D) Darstellung der Probe mit den darin gefundenen Anzeigen (Ungängen) und deren Koordinaten (Abbildung 2.11). Zur genauen Erfassung der Position von Ungängen wird die vier-eckige Probe von allen Seiten geprüft, so dass nicht nur die X Y-Koordinaten, sondern auch die Tiefe der Anzeige ermittelt werden kann. Die farblich markierten Bereiche entsprechen den Anzeigen, die verschiedenen Farben der Amplitude der Messung, wodurch auf die Fehlergröße zurückgerechnet werden kann. Ab einer Messamplitude der Anzeigen von > 80 % wird ihre Länge addiert, woraus sich eine Gesamtbewertung der Stichprobe

normiert auf 1 Liter Messvolumen ergibt. Auch für diese Bewertung ist in internen Spezifikationen für Wälzlagerstahlanwendungen ein bestimmter Grenzwert festgelegt.

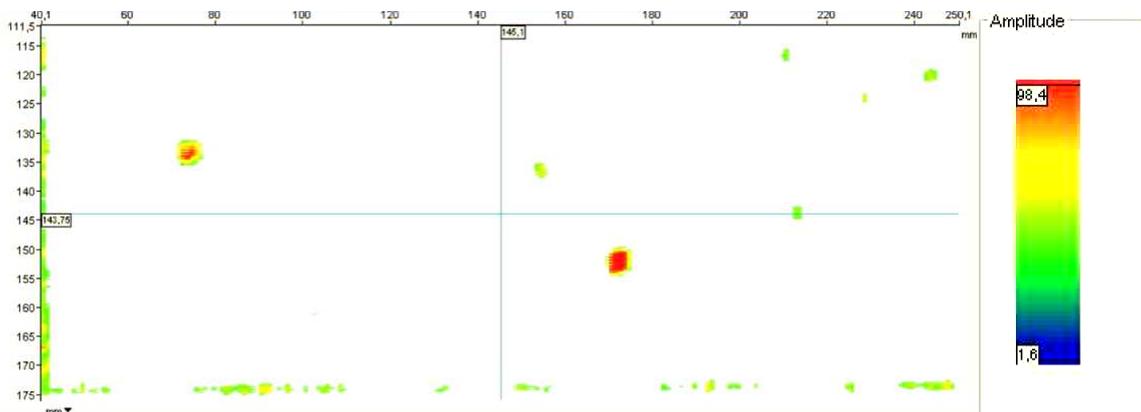


Abbildung 2.11 2D-Darstellung einer mittels der US-Tauchtechnik geprüften Probe.

Nach der US-Prüfung werden die Koordinaten der größeren Anzeigen mit den höchsten Intensitäten markiert (gekerbt) und die Probe an der Stelle geschnitten (Abbildung 2.12).

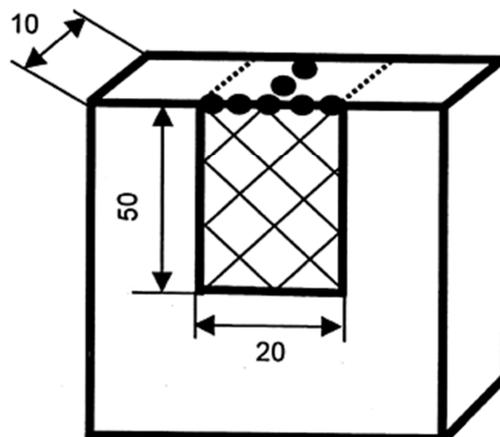


Abbildung 2.12 Auffinden der US-Anzeigen in der Probe.

Die Probe wird anschließend schrittweise abgetragen (geschliffen), bis der Einschluss freigelegt wird. Nach diesem Schritt erfolgt die Einschlussuntersuchung am Rasterelektronenmikroskop (REM).

Die Ultraschalltauchtechnikerprobung ist aufgrund des größeren Messvolumens eine repräsentativere Methode als der Blaubruch. Jedoch kann sie aufgrund der aufwändigen Probenvorbereitung nur im begrenzten Maße erfolgen. Außerdem ist nach der Prüfung ohne weitere Präparation nicht ersichtlich, ob es aufgrund von Probenungängen (Undichtigkeiten, Schmiedefehler) oder Einschlüssen zu Anzeigen kommt. Daher ist nach der US-Prüfung oft eine REM-Untersuchung zur Überprüfung der Anzeigen erforderlich.

Darüber hinaus ist die Messgenauigkeit der US-Prüfung limitiert: eine niedrig frequente Messung (5 MHz) erlaubt eine 100 %-ige Erprobung (Durchlaufprüfung), jedoch ist der detektierbare Fehler meistens zu groß ($> 800 \mu\text{m}$). Zur Detektion kleinerer Einschlüsse

(\varnothing 20-50 μm und Länge 250-750 μm) muss eine Hochfrequenzanalyse angewendet werden (50-100 MHz). Beim Erhöhen der Prüffrequenz steigt neben der Empfindlichkeit auch die Prüfungszeit, so dass nur ein Teilvolumen (Stichprobe) untersucht werden kann (Abbildung 2.13).

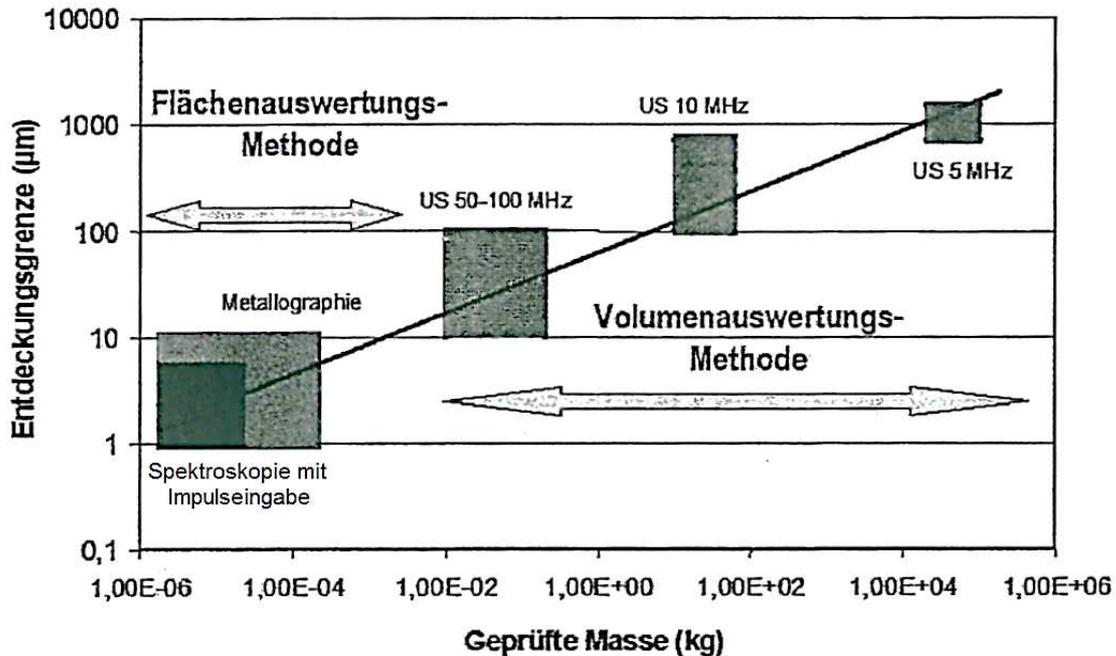


Abbildung 2.13 Entdeckungsgrenze und das Prüfvolumen bei der Volumen- bzw. Flächenauswertungsmethode [19].

Mit sinkendem Prüfvolumen kommt die Metallographie bzw. Spektroskopie zur Anwendung, so dass auch kleinste Einschlüsse (1 bis 10 μm) bei einer Flächenauswertung detektiert werden können. Deswegen existiert neben der Bestimmung des Makroreinheitsgrades, bei der nur die Einschlussgröße maßgeblich ist und eine Phasenanalyse zur Bestimmung der Einschlussursachen zusätzlich durchgeführt werden kann, die Mikroreinheitsgraderprobung, bei der die Einschlüsse mittels des Lichtmikroskops detektiert werden. Dabei werden neben der Anzahl und Größe auch die Einschlussform ausgewiesen.

Die Bestimmung des Mikroreinheitsgrades bei 100Cr6 erfolgt im Längsschliff am gewalzten Fertigprodukt. Es gibt genormte Methoden wie ASTM E45 und DIN 50602, die mittlerweile durch eine neue Norm DIN EN 10247 ersetzt wurden. Bei der letzteren fehlen jedoch Erfahrungswerte und alle bisherigen Lebensdaueruntersuchungen korrelieren mit der bewährten DIN 50602, die auch in dieser Arbeit zur Einschlussuntersuchung verwendet wurde. Für die Bewertung des Reinheitsgrades wird dabei anhand von Richtreihen eine Bestimmung der Einschlussform und der Größe vorgenommen. Die Haupteinschlusstypen und deren Klassifizierung bei der Mikroreinheitsgradauswertung sind in Abbildung 2.14 dargestellt.

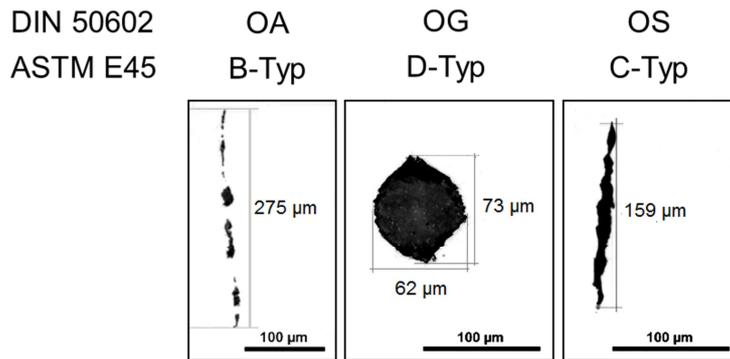


Abbildung 2.14 Drei Haupteinschlussarten bei der Mikereinheitsgradauswertung nach DIN 50602 und ASTM E45.

In beiden Normen werden die Einschlüsse zuerst farblich in sulfidische (grau) und oxidische (schwarz) eingeteilt. Oxidische Einschlüsse werden zusätzlich nach ihrer Morphologie unterschieden. Die unterbrochenen Einschlusszeilen, die aus den aufgelösten oxidischen (OA) Einschlüssen bestehen, werden aus der Erfahrung her den Aluminaten zugeordnet und in der ASTM-Norm als B-Typ Einschlüsse klassifiziert. Bei den globularen oxidischen (OG) Einschlüssen handelt es sich um kugelförmige Einschlüsse, die als D-Typ nach der amerikanischen Norm ausgewiesen werden. Die strichförmigen oxidischen (OS) ununterbrochenen Einschlusszeilen werden nach der ASTM-Norm als C-Einschlüsse bezeichnet und bestehen erfahrungsgemäß aus Silikaten. Dabei erfolgt die Einteilung in die verschiedenen Klassen nicht anhand der chemischen Analyse, sondern nur anhand von Richtreihen hinsichtlich der unter dem Mikroskop beobachteten Morphologie. Zusätzlich werden die Einschlüsse in der ASTM-Norm je nach ihrer Breite in dünne T (Thin) und dicke H (Heavy) eingestuft.

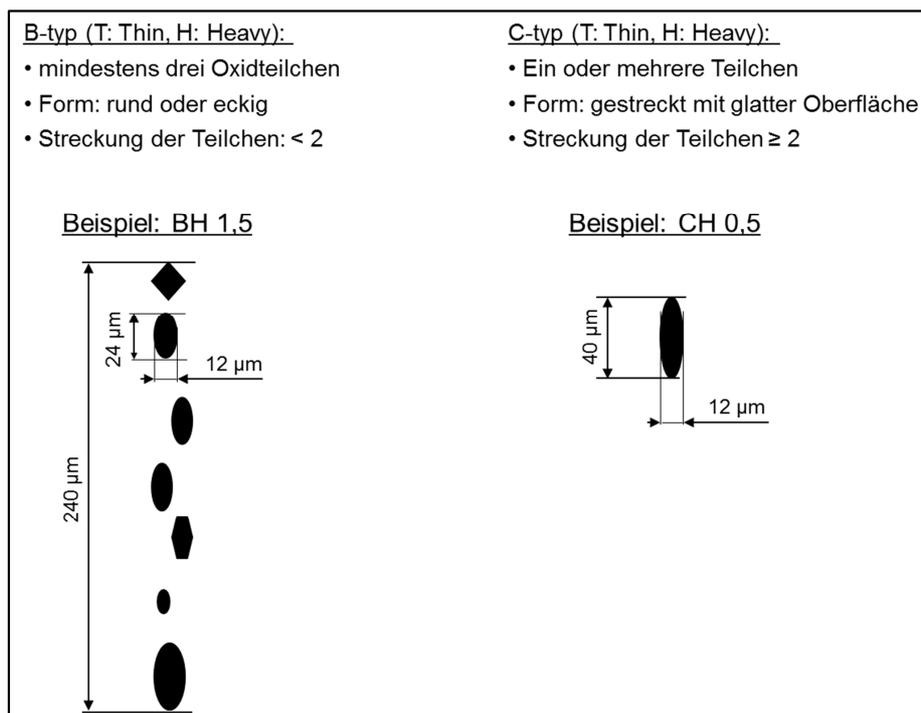


Abbildung 2.15 Definition der B- und C-Einschlüsse (Auszug aus [20]).

Trotz der genau definierten Einschlussklassifizierung entstehen bei der Differenzierung der B- und C-Einschlüsse Grenzfälle, die in Abbildung 2.15 dargestellt sind. Ein C-Einschluss besteht aus einem oder mehreren gestreckten Teilchen mit einem Streckenverhältnis von ≥ 2 . Im Gegenteil dazu ist ein B-Einschluss laut der Definition aus mehreren einzelnen Teilchen mit einem Streckungsverhältnis von < 2 zusammengesetzt. Ein solches Teilchen kann eine Abmessung von beispielsweise $24 \times 12 \mu\text{m}$ haben, was nach der Norm einem CH-Einschluss der Größe 0,5 entspricht.

Entsprechend dieser Betrachtung kann ein B-Einschluss nicht nur aus runden, sondern auch aus gestreckten Teilchen bestehen. Der dargestellte BH-Einschluss der Größe 1,5 kann im Grenzfall aus mehreren CH-Einschlüssen der Größe 0,5 zusammengesetzt sein. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand der Morphologie und der chemischen Analyse dieser Einschlüsse bestätigt.

Die beschriebenen Methoden der Mikroreinheitsgradauswertung erlauben eine genaue Einschlusseinteilung, so dass durch statistische Auswertung und eine ausreichende Untersuchungsfläche eine verlässliche Aussage über den Mikroreinheitsgrad einer Probe gemacht werden kann.

3 Reinheitsgrad und Lebensdauer der Wälz- lagerstähle

Mit Beginn des technischen Fortschritts zum Ende des 19. Jahrhunderts begannen Wälzlager in der Maschinenbauindustrie eine immer größere Rolle zu spielen. In Deutschland wurde die Entwicklung der Wälzlager mit der Konstruktion einer Kugelfräsmaschine und den ersten Lieferungen von Kugellagern im Jahre 1886 durch die Firma FAG intensiviert [21]. Seitdem sind Wälzlager wahrscheinlich zu den am meisten verbreiteten Bauelementen im Maschinenbau geworden. Sie werden zur Fixierung von rotierenden Teilen, wie beispielsweise Wellen oder Achsen am Gehäuse oder beispielsweise in Getrieben verwendet. Diese Bauteile müssen nicht nur eine gute Lebensdauer aufweisen, sondern in ihrer Funktion einwandfrei sein. Dies bedeutet minimale Reibungsverluste, Verringerung der freiwerdenden Wärme und Unterdrücken der Geräuschentwicklung. Die Materialauswahl und die Bauweise der Wälzlager sind für die jeweiligen Anwendungen in bestimmten Normen definiert.

3.1 Funktion und Aufbau der Wälzlager

Je nach Anwendungsbereich existieren zahlreiche Bauweisen der Wälzlagerteile, wie beispielsweise Radial- oder Axial-, bzw. Rollen- oder Kugellager [22]. Allerdings sind die Grundbauelemente meistens identisch (Abbildung 3.1).

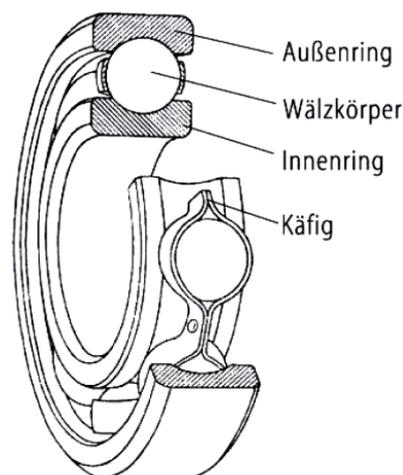


Abbildung 3.1 Schematischer Aufbau eines Rillenkugellagers [23].

Das Hauptelement eines Lagers ist der Wälzkörper selbst, der die rotierende Bewegung der gesamten Konstruktion ermöglicht. Der Wälzkörper kann, je nach Anwendung, in verschiedenen Ausführungen vorliegen, und nicht nur kugel-, sondern beispielsweise auch zylinder- oder kegelförmig sein. Die Wälzkörper werden zwischen Außen- und Innenring eingespannt, die zu ihrer Führung dienen. Die Materialien der Wälzkörper müssen neben einer hohen Festigkeit und Verschleißbeständigkeit eine einwandfreie Oberflächenqualität aufweisen. Der Käfig, der zur Führung und gleichmäßigen Verteilung der Wälzkörper, Schutz gegen Verschmutzungen und das Wichtigste – Vermeidung der unmittelbaren Berührung der Wälzkörper dient, kann je nach Einsatztemperatur metallisch oder aus Kunststoff ausgeführt sein. Die Wälzkörperwerkstoffe müssen in den beanspruchten Zonen eine notwendige Zähigkeit und ausreichende Härte von $670 + 170 \text{ HV}$ aufweisen. Der dafür am besten geeignete Werkstoff ist der durchhärtende 100Cr6 (SAE 52100) [23], dessen chemische Zusammensetzung in Tabelle 2.2 wiedergegeben ist.

Neben Legierungselementen wie C, Si, Mn oder Cr sind unerwünschte Begleitelemente wie P und S festgehalten. In der ISO-Norm wird neben den Legierungselementen auch der Sauerstoffgehalt angegeben, denn dieser stellt einen der entscheidenden Einflüsse auf die Lebensdauer der Wälzlagerstähle dar.

3.2 Lebensdauerberechnung

Die Lebensdauer eines Wälzlagers wird nach der Norm ISO 281:1990 [24] berechnet und als L_{10} bezeichnet. Diese Größe gibt an, wie viele Zyklen bis zum Versagen von 10 % der getesteten Wälzlager notwendig sind. Da die Werkstoffe selten eine Gefügehomoogenität aufweisen, kann die nominelle Last P lediglich bis zu 90 % angenommen werden. Sie wird mittels Funktion (3.1) beschrieben.

$$L_{10} = \left(\frac{C}{P}\right)^p \quad (3.1)$$

Die Hertz'sche Pressung P beschreibt dabei eine Spannungsverteilung unterhalb der Oberfläche bei der Berührung zweier Körper. Bei der Betrachtung des Spezialfalls „Kugel gegen Ebene“ wird die Druckspannung wie in Abbildung 3.2 dargestellt ausgerechnet [23].

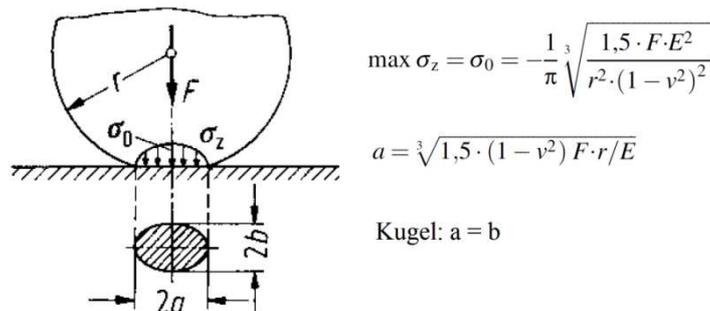


Abbildung 3.2 Berechnung der Hertz'schen Pressung beim Kontakt Kugel-Ebene [23].

Die Spannungsverteilung σ_z in einem Walzkörper wird idealisiert und ausgehend von einem homogenen Grundgefüge berechnet. Neben dem Design, der Wärmebehandlung und der Schmierung ist die Werkstoffauswahl für die Lebensdauer der Wälzlager eine der entscheidenden Kriterien (vgl. Abbildung 3.3). Im Werkstoff können allerdings folgende Inhomogenitäten vorliegen [25]:

- nichtmetallische oxidische Einschlüsse (herstellungsbedingt),
- Seigerungen (Kohlenstoff oder Schwefel),
- Hohlräume oder Gasblasen (beispielsweise aufgrund nicht ausreichender Verformung),
- grobe nichtmetallische Ausscheidungen (beispielsweise Cr-Karbide oder Ti-Nitride),
- inhomogene Mikrostruktur (beispielsweise bei unzureichender Wärmebehandlung),
- Risse.

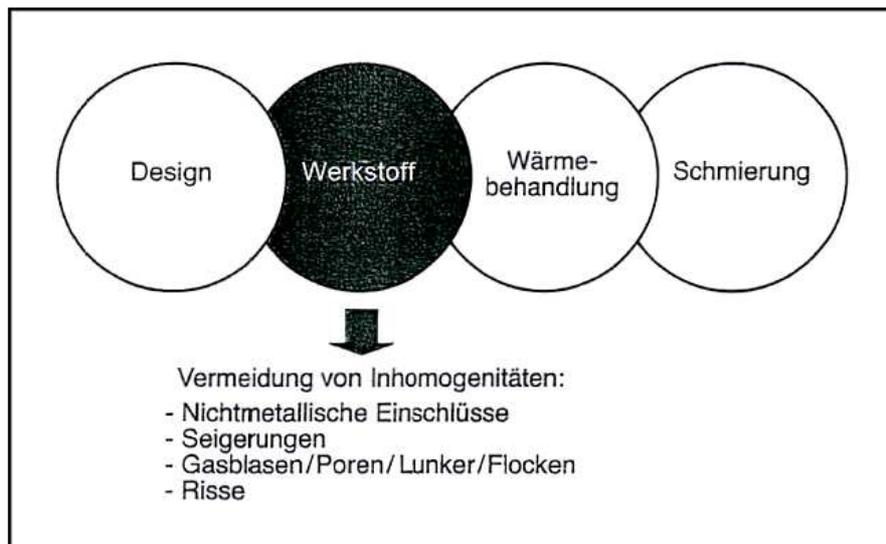


Abbildung 3.3 Entscheidende Parameter für die Wälzlagerkonstruktion [25].

Durch das Einhalten der chemischen Zusammensetzung, einer genauen Prozessführung bei der Erstarrung und einer ausreichenden Verformung können die meisten dieser Fehler unterdrückt werden. Die nichtmetallischen oxidischen Einschlüsse entstehen jedoch herstellungsbedingt und können im Laufe des Weiterverarbeitungsprozesses nur zu einem bestimmten Teil entfernt werden. Liegen die oxidischen Einschlüsse im oberflächennahen Bereich, d.h. in der Zone der maximalen Spannungsverteilung vor, führt dies zu einer Spannungsüberhöhung, die nicht mit der Formel (3.1) berechnet werden kann. In diesem Fall muss die Lebensdauer experimentell bestimmt werden. Zur Untersuchung der Einschlusswirkung auf das Ermüdungsverhalten der Wälzlagerstähle werden Überrollversuche durchgeführt. Eine schematische Darstellung eines Versuchsaufbaus für diese Untersuchungszwecke ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

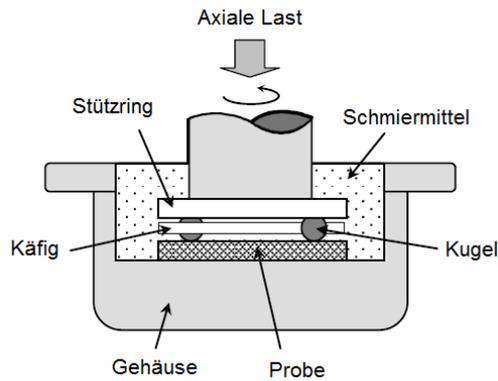


Abbildung 3.4 Schematische Darstellung einer Umlauftestmaschine [26].

Im Gehäuse der Versuchsanordnung wird die Probe in Form eines Rings auf dem Boden platziert. Auf der Probe werden Kugeln, die mittels eines Käfigs geführt werden, angeordnet. Die Kugeln übertragen die Last durch einen Stützring auf den Versuchskörper. Dieser wird an einer rotierenden Welle, die gleichzeitig eine axiale Belastung ausübt, befestigt. Ringe und Kugeln befinden sich während des Versuches in einem Schmiermittel.

Die historische Entwicklung der so bestimmten experimentellen Werte als Funktion verschiedener Stahlerzeugungsaggregate und der damit verbundenen Herstellungsrout zeigt Abbildung 3.5.

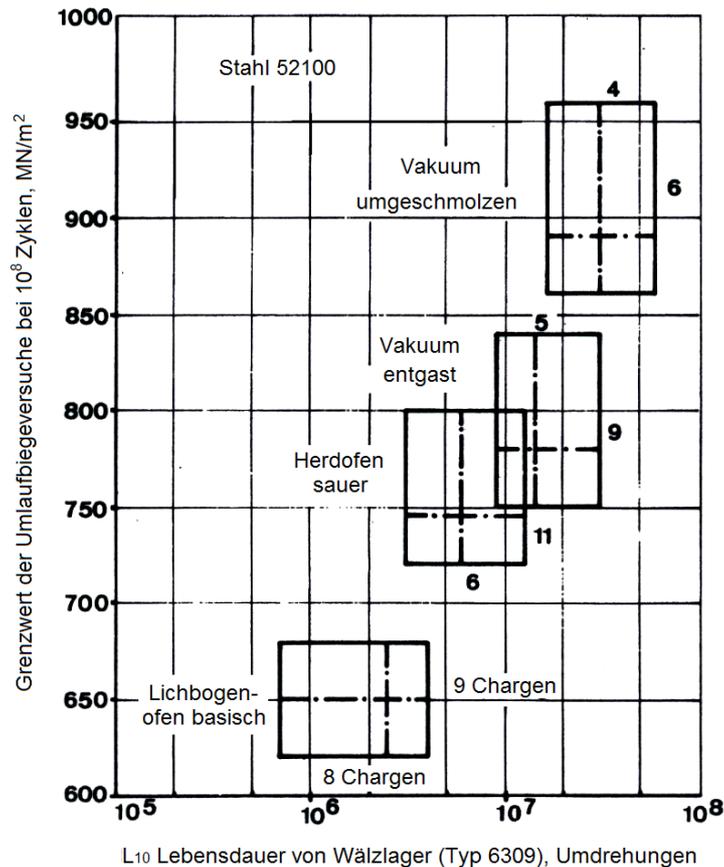


Abbildung 3.5 Einfluss der Herstellungsrout auf die Lebensdauer [27].

Im Vergleich zur Erzeugung der Wälzlagerstähle im Lichtbogenofen wurde die Lebensdauer bei der Produktion im Herdofenverfahren erheblich verbessert. Mit der Einführung der Vakuumbehandlung kann eine weitere Verbesserung der Lebensdauer verzeichnet werden. Insbesondere die vakuumumgeschmolzenen Wälzlagerstähle zeigen eine ausgezeichnete Lebensdauer von bis zu 10^8 Rotationszyklen.

In der Herstellungsrouten verbergen sich der erreichbare Reinheitsgrad und das Sauerstoffniveau, welche einen direkten Einfluss auf die Lebensdauer der Wälzlager haben. Der Gesamtsauerstoffgehalt der Schmelzen als Indikator für die Anzahl der oxidischen Einschlüsse wurde in seiner Wirkung auf die Lebensdauer durch verschiedene Stahlerzeuger bzw. Forschungsinstitute untersucht.

3.3 Sauerstoffgehalt

Bei Sanyo-Steel wurde die Abhängigkeit des Ermüdungsverhaltens der Stähle (L_{10}) vom Sauerstoffgehalt untersucht (Abbildung 3.6). Mit abnehmenden Sauerstoffgehalten ist eine Erhöhung der Lebensdauer zu beobachten, wobei insbesondere bei Werten < 10 ppm ein sprunghafter Anstieg erfolgt. Diese niedrigen Sauerstoffgehalte wurden beginnend bei Werten von 20 bis 30 ppm in den 60er und 70er Jahren erstmals in den 80er Jahren durch die Erzeugung mittels Elektrolichtbogenofens (E-Ofen) unter Verwendung des exzentrischen Abstichs (EBT) erreicht [28].

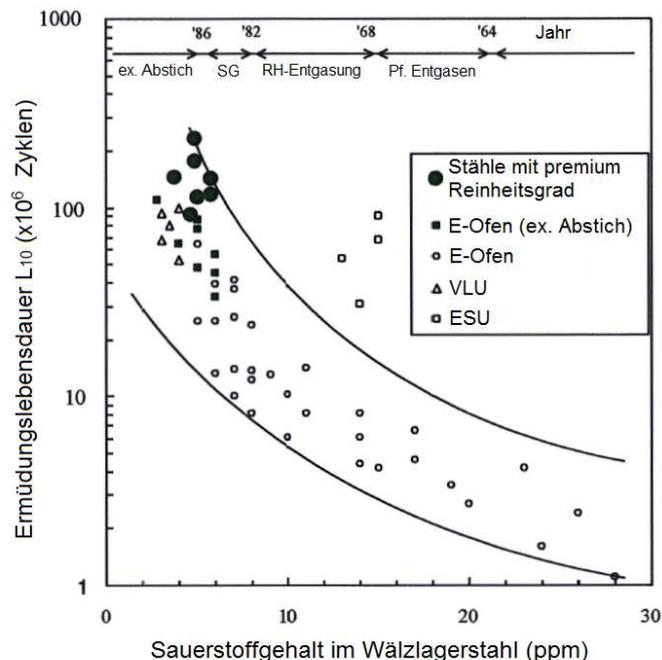


Abbildung 3.6 Zusammenhang von L_{10} und Sauerstoffgehalt [29].

Die Auswahl des Herstellungsverfahrens spielt eine entscheidende Rolle für den erreichbaren Sauerstoffgehalt und dementsprechend auch für die Dauerfestigkeit. Eine Auftragsung dieser Werte gegeneinander ist in Abbildung 3.7 für unterschiedliche Verfahren der

Wälzlagerstahlerzeugung dargestellt. Obwohl die Route LD + RH bei höheren Sauerstoffgehalten liegt, was in der hier betrachteten Al-freien Erzeugung begründet ist, ist die Dauerfestigkeit vergleichbar mit der Route EAF + RH (praktiziert bei Ascometal Fos sur Mer Works), bei der durch die Al-Desoxidation tiefere Sauerstoffwerte erreicht werden können. Durch die Ca-Behandlung (EAF + RH – CaSi behandelt, getestet ebenfalls bei Fos) wird der Sauerstoffgehalt noch stärker abgesenkt, jedoch vermindert dieser Prozessschritt deutlich die mechanischen Eigenschaften des Stahls [30].

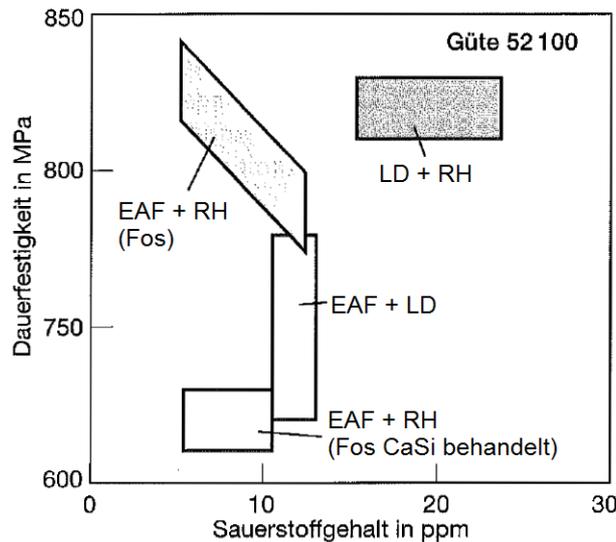
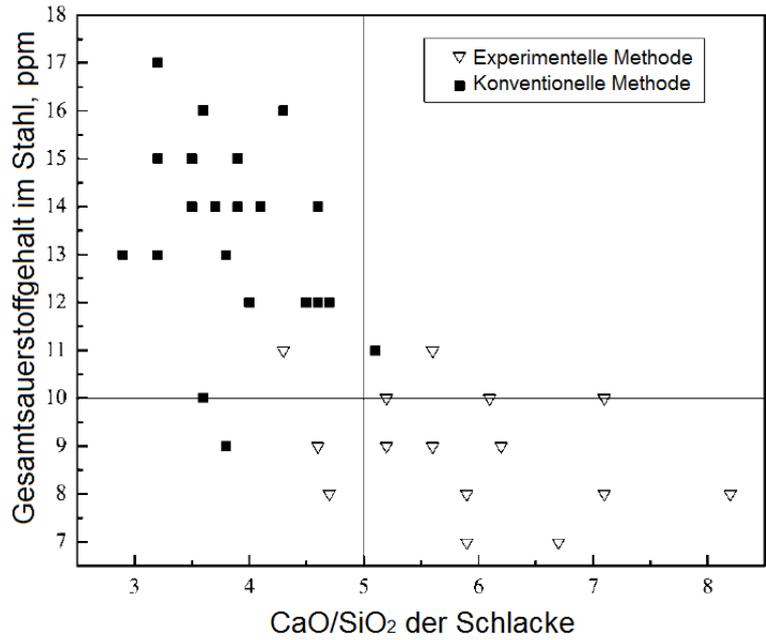


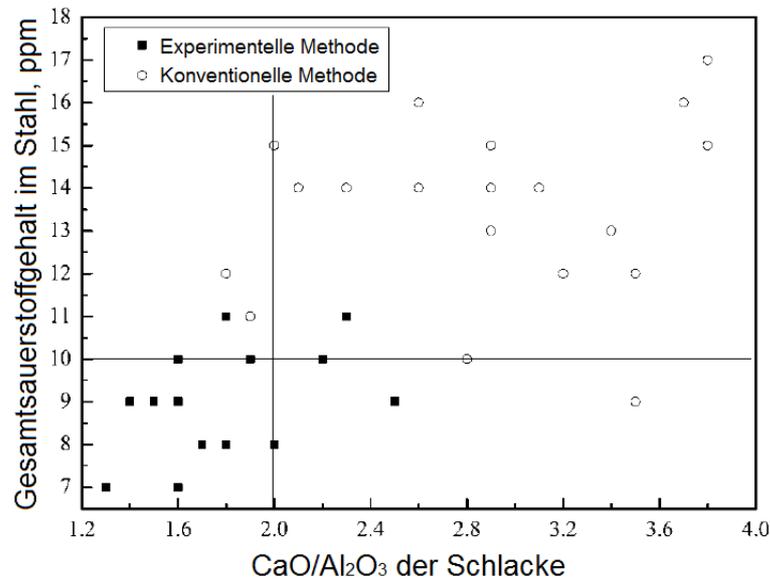
Abbildung 3.7 Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Dauerfestigkeit [31].

In einer weiteren Untersuchung ist der Einfluss der Pfannenschlackenzusammensetzung auf den Sauerstoffgehalt bei 100Cr6 dargestellt worden [32]. Ziel dieser Untersuchung war die Entwicklung einer Pfannenschlacke zur besseren Al_2O_3 -Aufnahme und zur Absenkung der O_2 -Gehalte im Al-beruhigten Wälzlagerstahl. Die Berechnungen wurden mit FactSage durchgeführt und mit experimentellen Werten verglichen. Eine Schlackenzusammensetzung mit einer Basizität (CaO/SiO_2) von 5-8, einem $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 1,5-2,0 und einem MgO-Gehalt möglichst $< 5,0\%$ verringert die $\alpha_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ auf Werte von $< 0,01$ und ermöglicht somit eine bessere Oxidaufnahme (Abbildung 3.8). Der Sauerstoffgehalt konnte durch eine optimierte Schlackenführung auf Werte < 10 ppm abgesenkt werden.

Der Sauerstoffgehalt ist für die Qualitätskontrolle und für die Einstellung eines guten Reinheitsgrades von enormer Bedeutung. Jedoch wurde bei einer vergleichenden Untersuchung des Qualitätsniveaus von drei europäischen Wälzlagerherstellern festgestellt, dass der Sauerstoffgehalt der Schmelze allein keine Aussage über die Lebensdauer der Wälzlager liefert. Sporadisch auftretende Makroeingüsse oder die Lage und Ausbildung der Mikroeingüsse sind für die Lebensdauer genauso entscheidend [33].



(a)



(b)

Abbildung 3.8 Einfluss der Pfannenschlackenzusammensetzung (CaO/SiO_2 (a) und $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ (b)) auf den Gesamtsauerstoffgehalt [32].

Die Wirkung der Einschlüsse auf die Stahleigenschaften wurde in mehreren Veröffentlichungen untersucht, was im folgenden Kapitel veranschaulicht wird. Dabei wurde gezeigt, welche Eigenschaften dieser Inhomogenitäten (Form, Größe, chemische Zusammensetzung) die Qualität und die Lebensdauer eines Wälzlagers beeinträchtigen. Der Entstehung und Schädlichkeit der oxidischen Einschlüsse wurde dabei ein besonderes Augenmerk gerichtet.

3.4 Oxidische Einschlüsse

Die nichtmetallischen oxidischen Einschlüsse (Abbildung 3.9) entstehen während des Stahlherstellungsprozesses. Sie besitzen in der Regel einen hohen Schmelzpunkt (meistens $> 1300\text{ °C}$) und können somit durch die anschließenden Wärmebehandlungsschritte nicht modifiziert oder entfernt werden. Durch den Umformvorgang beim Walzen kann lediglich ihre Morphologie geändert werden.

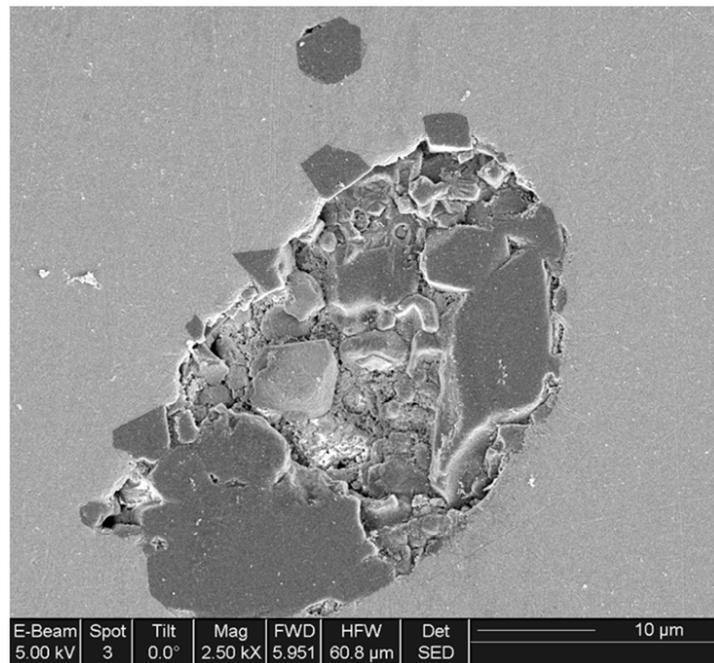


Abbildung 3.9 Ein nichtmetallischer oxidischer Einschluss im Wälzlagerstahl.

Die Einschlüsse führen zu lokalen Spannungsüberhöhungen und im Falle eines Wälzlagerbruchs zu einem typischen Bild in Form von „Butterflies“ oder „White etching areas“ [34]. Solche Effekte treten nach dem Härten an den Inhomogenitäten meistens unter einem Winkel von 45° zur Belastungsrichtung – maximale Schubspannung – auf (Abbildung 3.10).

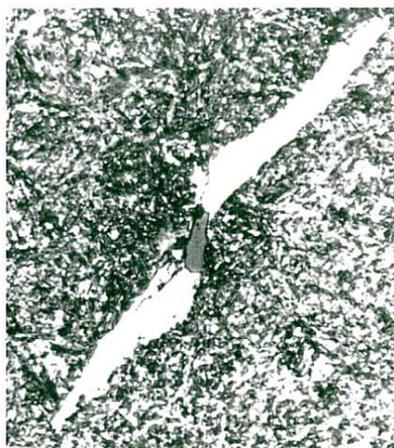


Abbildung 3.10 "Butterfly" - ein typisches Fehlerbild im Wälzlager [34].

Da sich die Spannungseinflusszone bei der Belastung der Wälzkörper nahe der Oberfläche befindet, treten die „Butterflies“ meistens in diesem Bereich auf. Während der Beanspruchung kommt es an den Einschlüssen zur Materialermüdung, die sich in einer Makrooberflächenschädigung äußert. Die beschädigte Oberfläche eines Wälzlagers – Pitting – ist in Abbildung 3.11 erkennbar.

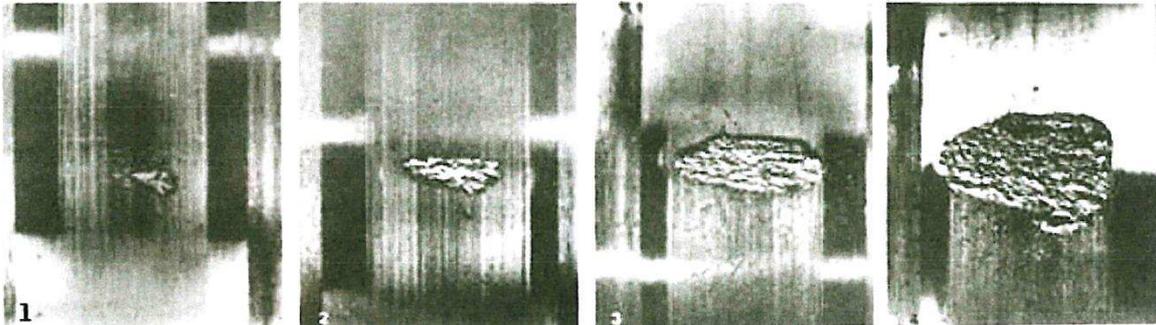


Abbildung 3.11 Entwicklungsbild eines Pittings [35].

Die bei der Belastung auftretenden Spannungen unterhalb der Oberfläche können gemessen werden. Nach einer zyklischen Belastung eines Versuchskörpers bleiben die Druckeigenspannungen im Bereich 100 bis 200 μm unterhalb der Oberfläche (Abbildung 3.12), gefolgt von Zugeigenspannungen, die sich im inneren Teil des Körpers (500 bis 600 μm) befinden [36].

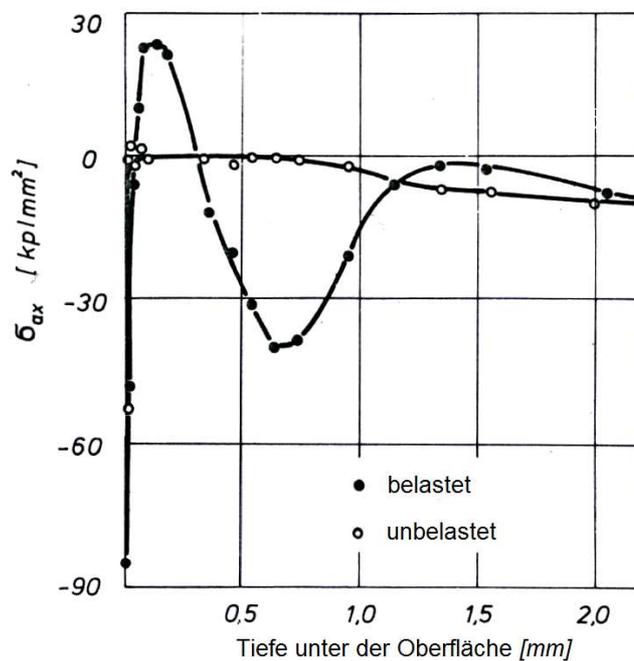


Abbildung 3.12 Spannungsverteilung unterhalb der Oberfläche [36].

Dabei verursachen nicht die im Wälzkörper entstehenden Spannungen den Bruch, sondern die Einschlüsse, die eine Spannungsüberhöhung hervorrufen. Kleine, dispers verteilte Einschlüsse sind dabei weniger gefährlich als die agglomerierten Makroeinschlüsse. Mittels der Ultraschall Tauchtechnik (US-TT) Erprobung wurde die Wirkung der Makroein-

schlüsse auf die Lebensdauer der Wälzlagerstähle untersucht [37]. Die Abweichungen zu den erhöhten Reinheitsgradindizes in der US-Erprobung führen zwangsläufig zur Verringerung der Lebensdauer (Abbildung 3.13).

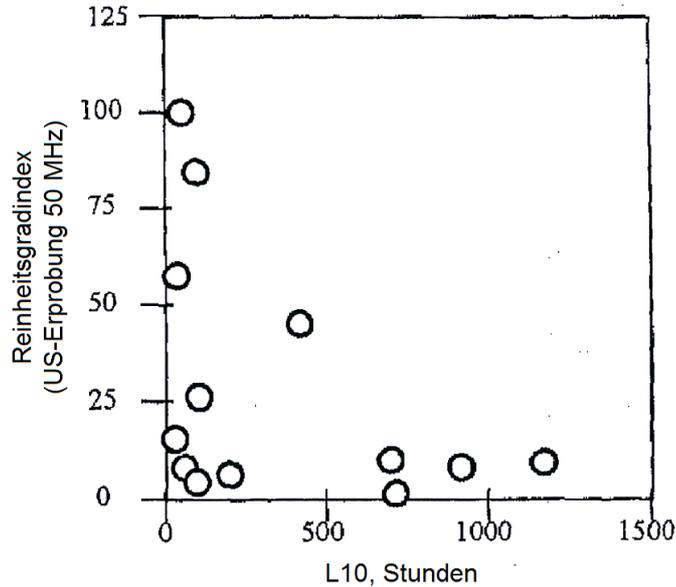


Abbildung 3.13 Zusammenhang des US-Kennwerts und L_{10} [37].

Nicht nur Makro- sondern auch Mikroeingüsse führen zur Verringerung der Lebensdauer. Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Überrollungszahl vom Mikroreinheitsgrad nach DIN 50602 (Verfahren K4) gezeigt. Beste Ergebnisse werden im Bereich von $K4 < 4$ erreicht (Abbildung 3.14), wobei die Werte der Überrollungszahl im Bereich von $2,5 \cdot 10^9$ streuen. Dabei kann – zur Veranschaulichung – $K4 = 4$ laut der Norm folgende Einschussgrößen haben: Eine aufgelöste Einschusszeile (OA) mit einer Länge von bis zu $900 \mu\text{m}$ oder mehrere Zeilen mit der Länge von $450\text{-}600 \mu\text{m}$.

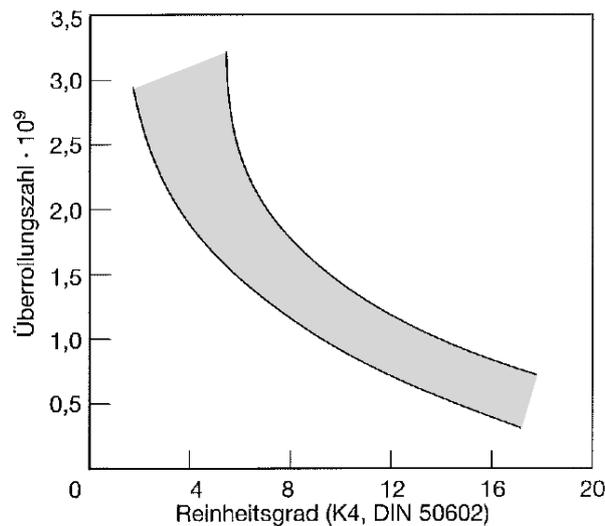


Abbildung 3.14 Einfluss des Mikroreinheitsgrades (K4) auf die Überrollungszahl [30].

Je nach Morphologie und der chemischen Zusammensetzung ist die Wirkung dieser Einschlüsse auf die Stahleigenschaften unterschiedlich. Dies wurde bei der Bewertung der Einschlüsse in der Bruchfläche der Umlaufbiegeversuche untersucht (Abbildung 3.15). Größere Einschlüsse ($> 20 \mu\text{m}$) bzw. solche in Kombination mit TiN führen zu früheren Ausfällen als kleine bzw. TiN-freie [31].

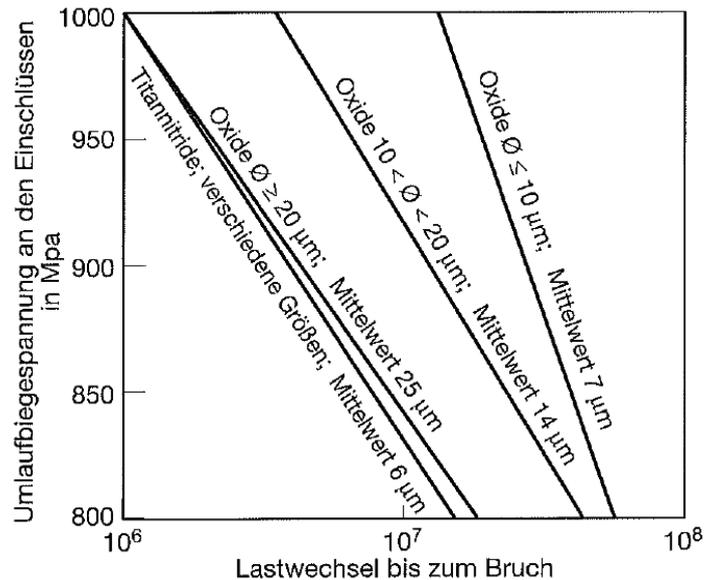


Abbildung 3.15 Wirkung der Einschlussgröße auf die Lebensdauer und Umlaufbiegespannung [31].

Die nach den Überrollversuchen in der Stahlmatrix gefundene mittlere Einschlussgröße korreliert mit der in den Versuchen bis zum Bruch erreichten Dauerfestigkeit. Für das Erzielen einer guten Lebensdauer sind die Einschlussgröße und deren Morphologie sehr wichtig [30]. Für die Einschlussart ist das Desoxidationsverfahren der Stahlschmelze entscheidend. Es wird grundsätzlich zwischen zwei Desoxidationsvarianten unterschieden: Si- oder Al-Desoxidation.

Ein Vergleich und eine umfangreiche Literaturlauswertung der Al- und Si-Desoxidation von 100Cr6 wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Dabei wurde zuerst grundsätzlich auf die Desoxidationsart eingegangen (Abbildung 3.16). Im Diagramm ist die Fe-O-Al-Gleichgewichtslinie mit den gemessenen Werten von Al und O bei einem Si-desoxidierten Wälzlagerstahl eingetragen.

Bereich B ist der Bereich der Si-Desoxidation. Dabei wird erkennbar, dass im Gegensatz zu Bereich A mit Al-Desoxidation keine Aluminate gebildet werden (Messpunkte befinden sich im Gleichgewicht mit Al). Demgegenüber ist im Bereich der Al-haltigen Erzeugung eine sichtbare Übersättigung mit Sauerstoff vorhanden und somit eine potentielle Gefahr der Al_2O_3 -Entstehung im Prozess zu erkennen.

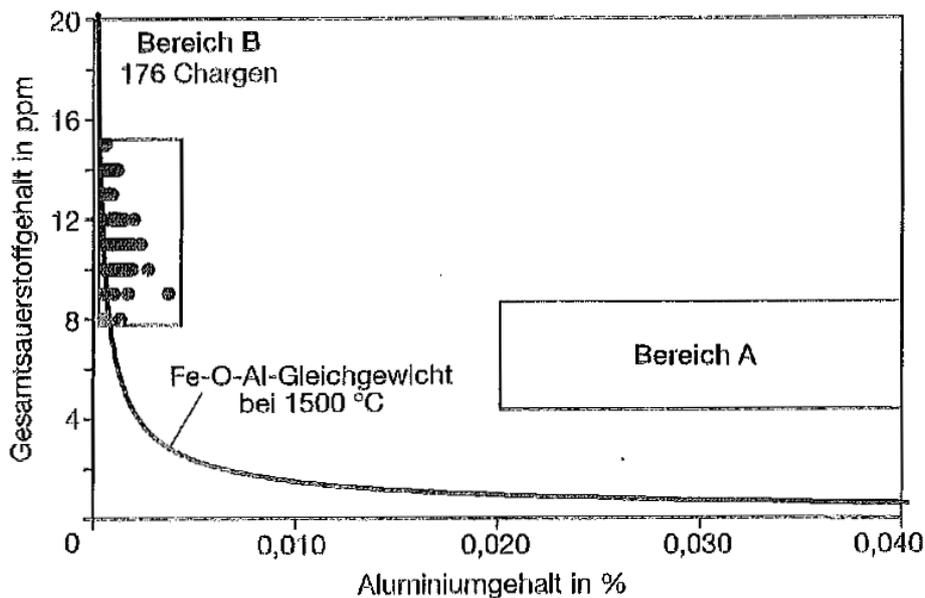


Abbildung 3.16 Thermodynamischer Vergleich der Al- und Si-Desoxidation [30].

Durch eine Al-freie Erzeugung mittels Si-Desoxidation entstehen hochschmelzende Silikate (SiO_2) nur im Bereich der hohen Sauerstoffaktivität (> 100 ppm). Beim Vergießen der Stahlschmelze und beim Erstarren befindet sich das übliche Sauerstoffniveau bei Wälzlagerstählen im Bereich von 10 ppm, was durch die Gleichgewichtsverschiebung von Kohlenstoff unter Vakuum erreicht werden kann. Bei diesem Sauerstoffgehalt wird eine weitere SiO_2 -Bildung verhindert.

Bei Verwendung von Al als Desoxidationsmittel entstehen bereits ab 0,01 % Al (100 ppm) Aluminate (Al_2O_3). Sie bilden sich nicht nur bei hoher, sondern auch bei niedriger Sauerstoffaktivität < 10 ppm. Dies hat zur Folge, dass es sogar während des Vergießens zu einer permanenten Aluminiumoxidbildung kommt, was zu einer vermehrten Einschlussbildung führt. Außerdem muss zum Gewährleisten der Vergießbarkeit bei der Al-haltigen Erzeugung meistens eine Ca-Behandlung durchgeführt werden, um die zum Clogging (Ansatzbildung im Tauchrohr) neigenden Aluminate (Al_2O_3) in dünnflüssige globulare Ca-Aluminate umzuwandeln.

Darüber hinaus bilden sich bei der Produktion von Al-haltigem Stahl noch vor der RH-Behandlung auch $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ -Spinelle am Pfannenofen. Sie werden durch Ca-Zugabe zu MgO-Ca-Aluminaten modifiziert, tauchen aber im Fertigprodukt wieder auf. Durch die thermodynamische Beschreibung dieses Prozesses wurde festgestellt, dass nur durch eine ausreichende Menge an Ca die Verringerung der Spinelleinschlüsse erreicht werden kann [38]. Allerdings ist eine solche Praxis für die Wälzlagerstahlherstellung verboten, da sie zwangsläufig mit einer erhöhten Einschlussdichte im Fertigprodukt verbunden ist. Bei einer Erzeugung mit Al und einem Vergießen über eine Stranggießanlage kann die Einschlussdichte im Bereich von ca. 500 cm^{-2} liegen [39].

Die erhöhte Einschlussdichte der Aluminate wirkt sich negativ auf die Lebensdauer der Wälzlagerstähle aus. Dieser Zusammenhang wurde untersucht [40] und ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Die Einschlussdichte der Mikroeingüsse soll so gering wie möglich gehalten werden. Bei der Al-haltigen Erzeugung ist jedoch von einer höheren Einschlussdichte im Fertigprodukt auszugehen [41].

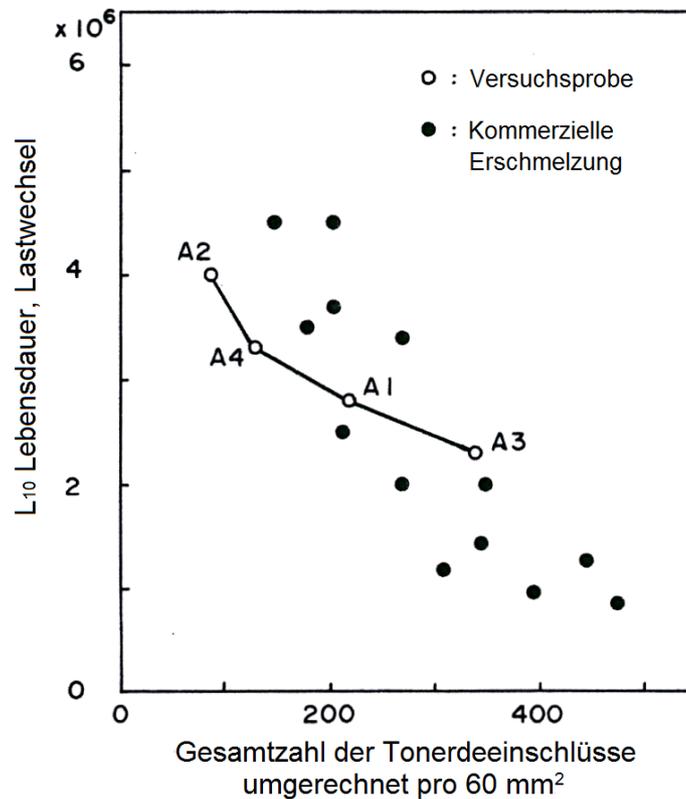


Abbildung 3.17 Zusammenhang zwischen der Einschlussdichte und L_{10} [40].

Bei der Mikroreinheitsgradprüfung nach DIN 50602 werden die Einschlüsse in Walzrichtung (längs) analysiert. Die Einschlussformen und einige ihrer Eigenschaften sind in Abbildung 3.18 dargestellt.

Sulfidische Einschlüsse sind sehr weich, gut verformbar, weisen keine Hohlräume an der Phasengrenze mit Stahlmatrix auf und führen bei Belastung nur zu einer leichten Spannungsüberhöhung. Aufgelöste Einschlüsse (OA oder Aluminate) sind sehr hart und spröde und zerbrechen daher beim Walzen. Sie führen zur größten Spannungsüberhöhung in Belastungsrichtung und können Hohlräume an der Phasengrenze aufweisen. Strichförmige „Silikate“ (OS) weisen ähnliche mechanische Eigenschaften wie Sulfide auf, verformen sich wie die Stahlmatrix und sind durch eine stabile Phasengrenze gekennzeichnet. Globulare Einschlüsse – OG – sind niedrigschmelzend, nicht verformbar und führen immer zur Hohlräumbildung bei der Verformung.

Schlackentypen (SEP 1570-71)		SS	OA	OS	OG
Zusammensetzung M = MnO, C = CaO, S = SiO ₂ , A = Al ₂ O ₃		MnS CaS	Al ₂ O ₃	MAS ₂ M ₂ A ₂ S ₅	CA ₂ CA CA ₆
Warmverformbarkeit [15]	Mikrohärte HV	170	2200	un- bekannt	1100 930 2200
	Verform-Index* $\nu = \frac{2 \ln \frac{b}{a}}{3 \ln \frac{F_0}{F_1}}$	≈ 1	0	$\nu = f(T)$ 800 °C... $\nu = 0$ 1100 °C... $\nu = 1$	0
	Phasengrenze				
		keine Fehl- stellen	Mikro- risse möglich	keine Fehl- stellen	Mikro- risse wahr- scheinlich
Abschreck- spannung [16]	Thermischer Aus- dehnungskoeffizient $\alpha = 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ [Matrix (850-50 °C) = 12,5]	18,1 14,7	8,0	5,0 2,0	5,0 6,5 8,8
	Phasengrenze	Mikro- Hohl- räume	Zug- spannung	> Zug- spannung	> Zug- spannung
Oberroll- spannungen	E-Modul (N/mm ²) Matrix: 210 000	147 000	390 000	146 000 A ₃ S ₂	115 000 CA ₂
	Spannungserhöhung $\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\text{Hertz}}}$	1,2	2,5	1,2	OG 8.5 1.8
		Bemerkung: Die angegebenen Werte sind Vergleichs- und keine Absolutwerte, da das zugrundeliegende Bild 3 auf kugeligen Schlacken beruht.			

- * F₀ Blockquerschnitt
- F₁ Halbzeugquerschnitt
- a Länge des Einschlusses
- b Dicke des Einschlusses

Abbildung 3.18 Morphologie und Eigenschaften der Einschlüsse [42].

Die Schädlichkeit dieser Einschlüsse wurde bei Umlaufbiegeversuchen nochmals überprüft. In den Bruchflächen wurden sehr oft große globulare Ca-Aluminate gefunden, was ein Verbot der Ca-Behandlung bei 100Cr6 zur Folge hatte. Zudem kann Ca MnS zu dem härteren CaS modifizieren. Ca kann allerdings auch durch Stahl-Schlacke-Reaktionen in die Schmelze gelangen. Deswegen wird bei 100Cr6 eine RH-Behandlung zur Verminderung dieser Reaktionen angewendet.

Ein weiterer Einschlusstyp in Wälzlagerstählen ist TiN. Diese Teilchen sind sehr klein (5 bis 10 µm), gehören jedoch aufgrund ihrer scharfkantigen Form zu einer sehr gefährli-

chen Einschlussart. Aus Biegewechselfestigkeitsuntersuchungen wurde ein Schädlichkeitsindex ermittelt (Abbildung 3.19).

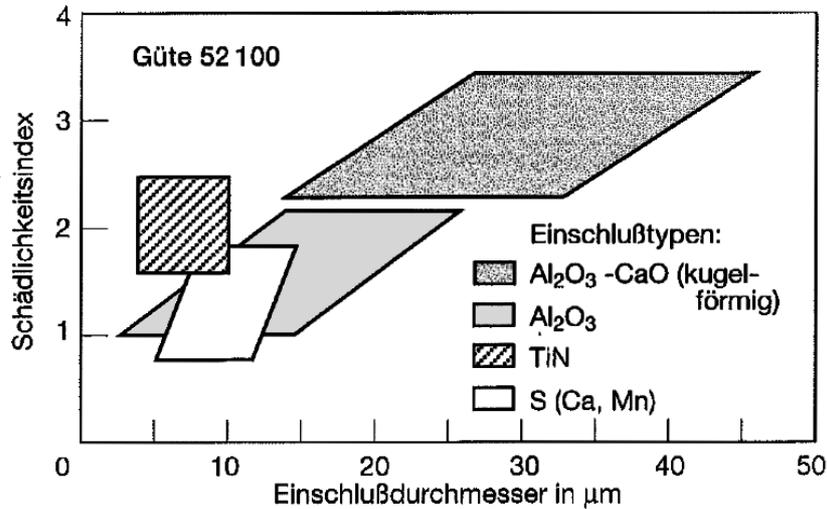


Abbildung 3.19 Schädlichkeitsindex verschiedener Einschlusstypen je nach Einschlussdurchmesser [30].

Neben der Größe sind die in der Abbildung dargestellten Einschlüsse hinsichtlich ihrer Schädlichkeit (Klassifiziert nach Skala 1 bis 4) nach der Zusammensetzung bewertet. Die kugelförmigen Calcium-Aluminate sind häufig groß, globular und schlecht verformbar und somit die schädlichsten. Al_2O_3 -Einschlüsse sind eher kleiner und befinden sich daher zusammen mit den Sulfiden im Bereich der weniger schädlichen Einschlüsse. TiN sind die kleinsten Einschlüsse, allerdings sind sie aufgrund ihrer scharfkantigen viereckigen Form und extrem hoher Härte sehr schädlich [31].

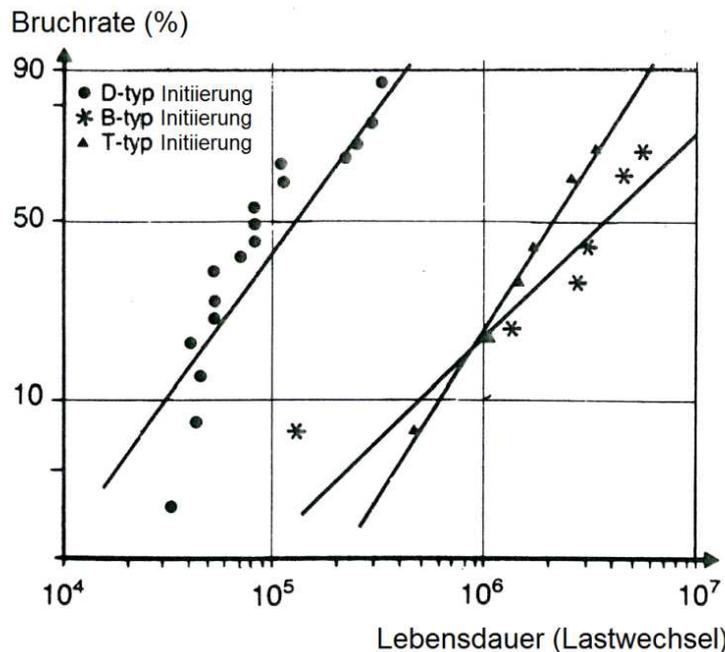


Abbildung 3.20 Einfluss des Einschlusstypes (ASTM-Klassifizierung) auf die Lebensdauer [43].

Mittels der ASTM E45 - Auswertung kann der Einschlusstyp ähnlich wie in der DIN 50602 bestimmt werden. In Abbildung 3.20 ist die Wirkung des jeweiligen Einschlusstypes auf die Bruchrate dargestellt. Auch nach dieser Auswertung bestätigt sich, dass die globularen D-Einschlüsse schädlicher als die B-Einschlüsse sind. Die Titancarbonitride (T-Typ) zeigen sich in dieser Untersuchung trotz ihrer kleinen Abmessungen (vgl. Abbildung 3.19) als genauso gefährlich wie ein Einschluss vom B-Typ. Die strichförmigen C-Einschlüsse wurden aufgrund ihrer Seltenheit jedoch nicht untersucht.

Aufgrund der unterschiedlichen Mineralogie besitzen die Einschlüsse unterschiedliche Elastizitätsmoduli (E-Moduli). Durch einen Vergleich dieser mit dem E-Modul der Stahlmatrix wird klar, dass aufgrund der Hertz'schen Pressung die Spannungsüberhöhungen an denjenigen Einschlüssen auftreten, deren mechanische Eigenschaften von der Stahlmatrix stark abweichen, beispielsweise im Fall der Ca-Aluminate oder Al-Oxide. Da an den Grenzflächen von Materialien mit unterschiedlichen E-Moduli (Stahl, Einschluss) Spannungskonzentrationen entstehen, steigt die am Einschluss auftretende Schubspannung bezogen zur Hertz'schen Pressung. Wenn die Einschlüsse die gleichen mechanischen Eigenschaften wie die Stahlmatrix haben, ist dieses Verhältnis am geringsten – die Spannungsverteilung wird nicht zerstört – und beträgt somit 1. Aluminate und Ca-Aluminate sind sehr hart. Ca-Aluminate tendieren außerdem zur Lunkerbildung, was zusätzlich zur Spannungskonzentration beiträgt. Sulfide und die silikatischen Einschlüssen sind von Natur aus eher weich und führen somit zu keinen Spannungsüberhöhungen (Abbildung 3.21).

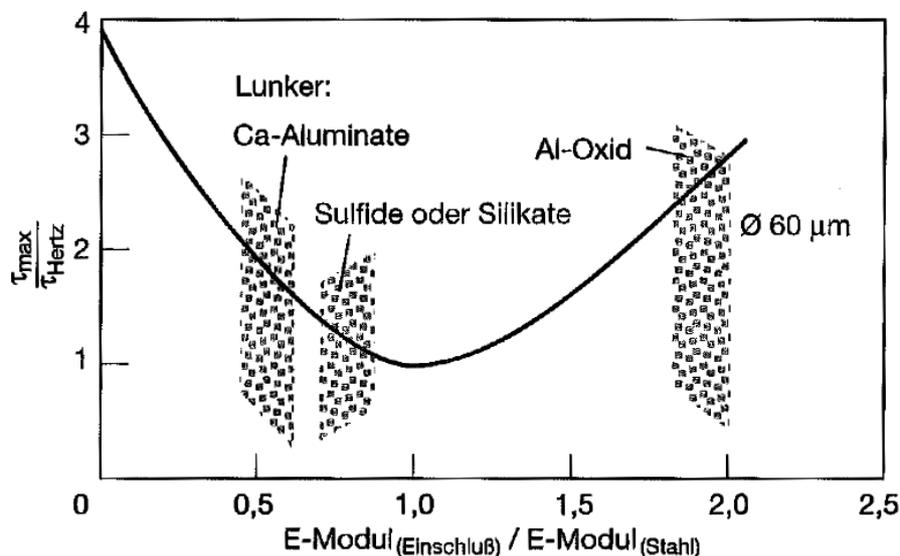


Abbildung 3.21 Einfluss der mechanischen Eigenschaften der Einschlüsse auf die Spannungsüberhöhung [30].

Obwohl der Herstellungsprozess für die Einschlussserscheinungen im Fertigprodukt entscheidend ist, kann die Einschlussmorphologie zusätzlich durch das Walzen geändert werden.

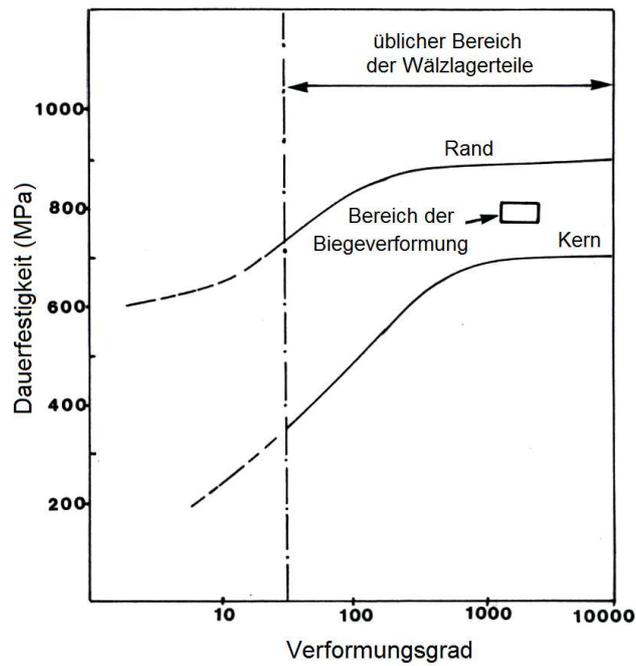


Abbildung 3.22 Einfluss des Verformungsgrades auf die Lebensdauer [31].

Der Einfluss des Verformungsgrades auf die Dauerfestigkeit (RCF) ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Bei einem geringen Verformungsgrad ($< 50 \times$) liegen im Material dicke, zum Teil nicht verformte Einschlusszeilen vor, die die Ermüdungsfestigkeit beeinträchtigen. Ab $400\text{-}500 \times$ Verformungsgrad werden aufgrund einer stärkeren Einschlussverformung bessere Reinheitsgradwerte erzielt und die besten RCF-Werte erreicht.

4 Probenahme und Analyseverfahren

Für die Einschlussuntersuchung, Bestimmung des Sauerstoffgehaltes, Untersuchung der Pfannenschlackenzusammensetzung und die chemische Analyse ist eine Probenahme aus der Stahlschmelze erforderlich. Nach dem Vergießen werden Einschlussuntersuchungen an geschmiedeten Rohstrangproben und am Fertigprodukt vorgenommen und der Reinheitsgrad mittels genormter Methoden bestimmt. An den gefundenen oxidischen Einschlüssen wird zudem eine Phasenanalyse durchgeführt. In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden dargestellt und die Probenahmetechnik beschrieben.

4.1 Erprobung während der Erschmelzung

Zur Untersuchung der während der Pfannenmetallurgie in der Stahlschmelze ablaufenden Prozesse ist eine Probenahme erforderlich. Sie erfolgte im Rahmen dieser Arbeit zunächst mit der sogenannten Tauchkokille (Abbildung 4.1). An einer Stange ist eine zylindrische Blockkokille (Inhalt $\approx 4,5$ kg) angeschweißt, die zur Verminderung des Schlackeneintrags mit einem Pappdeckel verschlossen ist, der nach dem Eintauchen in die Schmelze verbrennt. Nach dem Abkühlen wird eine kegelförmige Probe mit einer Länge von 120 mm und einem Durchmesser im oberen Teil von 55 mm aus der Kokille ausgebrannt. Aus dem am schnellsten erstarrten Teil der Probe (unterer Bereich) werden folgende Scheiben für verschiedene Untersuchungen abgetrennt:

- Scheibe 1 (Höhe = 15 mm) ist für die chemische Analyse (Bestimmung von Ca, Mg, Al) vorgesehen.
- Scheibe 2 (Höhe = 5 mm) dient zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffgehaltes. Die Messung erfolgt an drei aus der Scheibe gedrehten Stäben mit $\varnothing 4$ und Länge 30 mm, wobei aus den drei Messwerten der Mittelwert gebildet wird.
- An der Scheibe 3 (Höhe = 15 mm) wird eine automatische Mikroeinschlussuntersuchung am Rasterelektronenmikroskop vorgenommen.

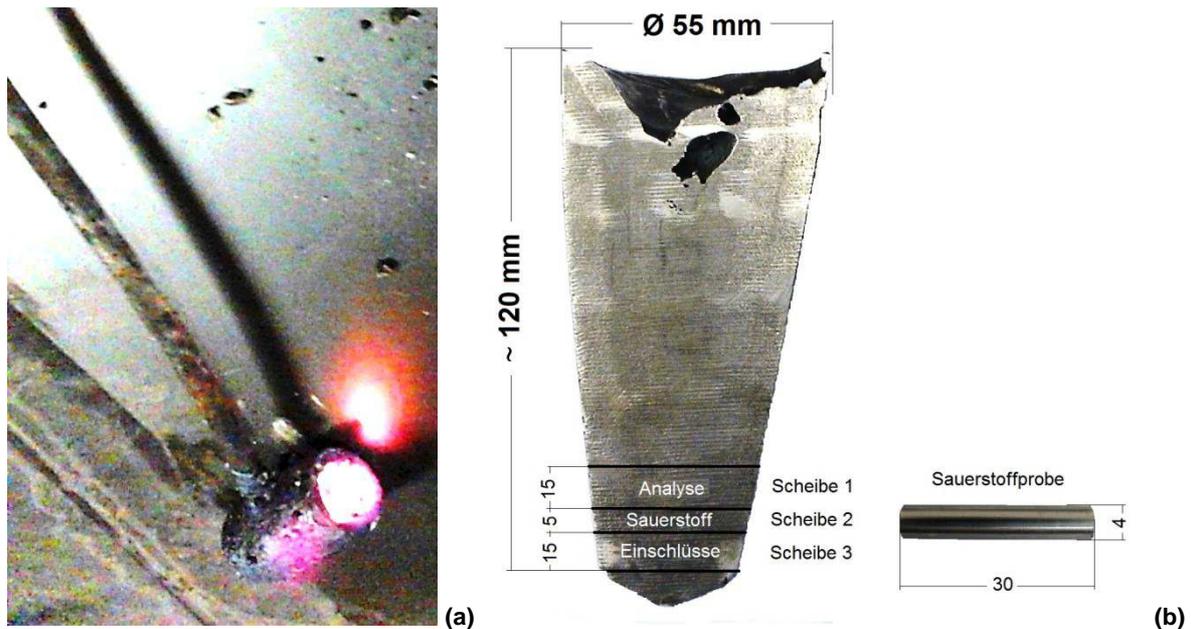


Abbildung 4.1 Gezogene Tauchkokille (a) und die Stahlprobe im Querschliff (b).

Der Vorteil der Tauchkokillenproben ist ein ausreichendes Untersuchungsvolumen, eine sichere Erstarrung und eine zuverlässig dichte Probe. Allerdings ist durch die manuelle Probenahme nicht immer eine reproduzierbare Probenahmestelle und Eintauchtiefe in der Stahlpfanne gegeben. Eine Alternative, die während der Versuche zu dieser Arbeit ebenfalls getestet wurde, sind die sogenannten Spemis-Proben, welche mittels einer automatischen Probenahmeverrichtung gezogen und standardmäßig zur Kontrolle der Stahlanalyse während der Erzeugung verwendet werden (Abbildung 4.2).

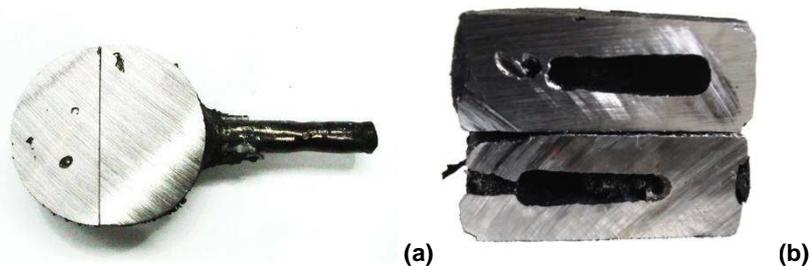


Abbildung 4.2 Spemisproben. Längsschliff (a) und Querschnitt (b).

Sie bieten ein ausreichendes Untersuchungsvolumen und können an jedem Aggregat problemlos gezogen werden. Es besteht jedoch, wie der Abbildung 4.2 b zu entnehmen ist, die Gefahr der Lunkerbildung aufgrund der ungerichteten Erstarrung. Die meisten Proben waren mit Poren behaftet und sind daher für die Sauerstoff- und Einschlussbestimmung nicht geeignet. Aus diesen Gründen wurde dieser Probentyp nicht verwendet.

Zur Standardisierung der Probenahmeposition und zum Gewährleisten von konstanten Bedingungen wurde als Alternative zu den o.g. Tauchkokillen eine Probenahmelanze entwickelt (Abbildung 4.3).

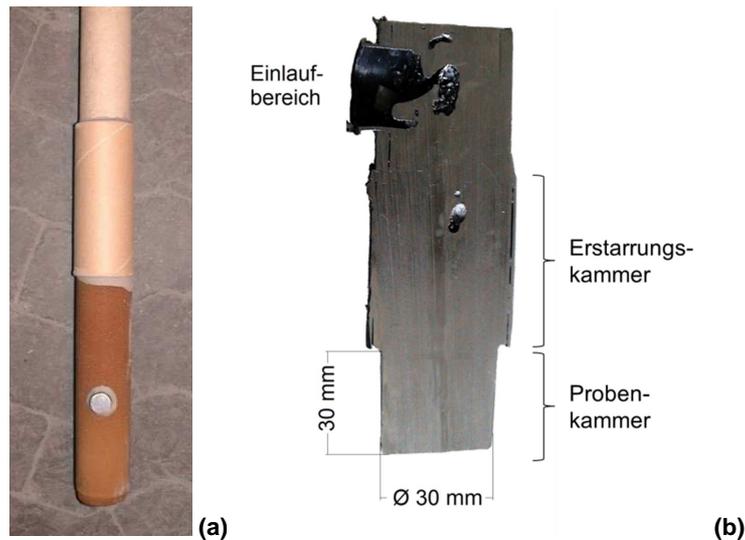


Abbildung 4.3 Probenahmelanze (a) und ein Längsschliff durch die entnommene Probe (b) [44].

Bei der Probenahmelanze ist der Einlaufbereich in die Probenkammer seitlich angeordnet und durch ein „analytisch neutrales“ Stahlblech gegen einen Schlackeneintrag geschützt. Nach dem Eintauchen in die Schmelze schmilzt dieser Deckel auf und der Stahl läuft aufgrund des ferrostatischen Druckes in die Kammer ein. Der Probenkörper besteht aus zwei Hauptbereichen (Abbildung 4.3 b). Im unteren Probenteil, der eigentlichen Probenkammer, erfolgt die Erstarrung aufgrund der höheren Wandstärke schneller als im oberen, so dass eine gerichtete Blockerstarrung erreicht wird. Die Gasblasen und Lunker werden in der Erstarrungskammer eingefangen, so dass aus dem unteren Bereich eine dichte, ausreichend große Probe entnommen werden kann, aus der – analog zu den Tauchkokillen – die gewünschten Scheiben präpariert werden.

Mittels der automatischen Probenahme über einen Manipulator ist die Probenahmeposition mit einer Eintauchtiefe von 800 mm, bezogen auf die Pfannenschlacke, in der Pfanne festgelegt (Abbildung 4.4), wobei die Probe exzentrisch aus der oberen Pfannenhälfte gezogen wird.

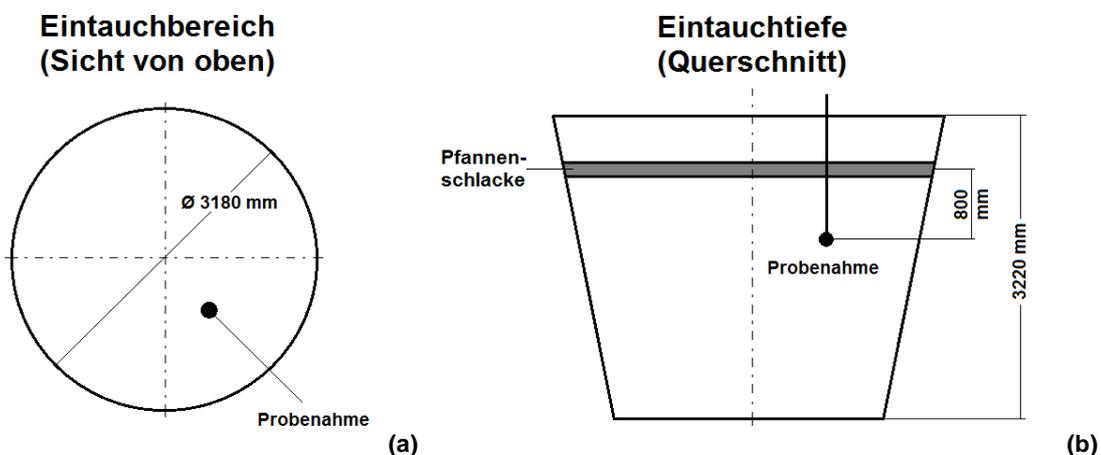


Abbildung 4.4 Darstellung der Pfanne mit der Probenahmeposition bei der automatischen Probenahme. Sicht von oben (a) und Schnitt durch die Pfanne (b).

Versuche mit beiden Probenahmekörpern (Tauchkokille bzw. automatische Probenahmelanze) haben gezeigt, dass sowohl die chemische Zusammensetzung der gefundenen Einschlüsse als auch ihre Dichte bei Verwendung beider Methoden vergleichbar sind. Da allerdings bei der automatischen Probenahme die Position in der Pfanne fest definiert ist, erfolgte im Laufe der Arbeit eine Umstellung von Tauchkokillen auf Probenahmelanze.

Tabelle 4.1 zeigt den Zeitpunkt bzw. das Aggregat der erfolgten Probenahme und die jeweilige Anzahl der im Rahmen dieser Arbeit gezogenen Proben. Dabei sind sowohl Tauchkokillen als auch Lanzen verwendet worden.

Tabelle 4.1 Probenahmeaggregat bzw. -zeitpunkt und Probenanzahl.

Nr.	Probenahmeaggregat / -zeitpunkt	Beschreibung	Probenanzahl	Ø Zeit nach Abstich
1	nach Abstich	Bestimmung von Ausgangssauerstoffgehalt. Bewertung der Desoxidation.	10	5 min
2	nach Spülen 1	Untersuchung der Einschlussabscheidung.	14	20 min
3	nach Spülen 2	Sauerstoffabbau durch die Spülbehandlung.	13	35 min
4	vor RH	Einschlussmodifikation durch die Pfannenschlacke. Ausgangssauerstoffgehalt für Entgasungsbehandlung.	15	60 min
5	nach RH	Untersuchung des Sauerstoffabbaus im Tiefvakuum.	14	100 min
6	Drehturm der Stranggießanlage	Einschlusszustand vor Vergießen.	6	135 min

Zur Bewertung der Stahl-Schlacken-Reaktionen sind außerdem Schlackenproben notwendig, um die Aufnahme- und Modifikationsmöglichkeit der Schlacke für die Mikroeingänge zu bestimmen. Diese Probe wurde durch Eintauchen einer Stahlstange gezogen, an der die flüssige Schlacke glasartig erstarrt, abgeschlagen und nach anschließender Aufbereitung analysiert wird.

Die Bestimmung der Sauerstoffaktivität erfolgte anhand von Messungen der elektromotorischen Kraft (EMK) mit einer automatischen Sonde, die mittels der oben beschriebenen Probenahmeverrichtung durchgeführt wurde. Ihre Messposition ist demzufolge zu der in Abbildung 4.4 identisch.

4.2 Probenanalytik

Die chemische Analyse der während der Erschmelzung gezogenen Standard-Stahlproben (Spemis) erfolgt mittels einer Spektralanalyse. C und S werden aufgrund der geforderten Genauigkeit mittels einer Verbrennungsanalytik bestimmt. Die Al-, Ca- und Mg-Gehalte der gezogenen Versuchsproben (Tauchkokille bzw. Lanze) wurden aufgrund der geringen Gehalte nasschemisch analysiert.

Die mittlere chemische Zusammensetzung der Pfannenschlacke wurde nach Vermahlen und Pressen der Proben mittels Röntgen Fluoreszenz Analyse (XRF) bestimmt. Als Er-

gebnis wird die oxidische Zusammensetzung ausgewiesen. Zur Untersuchung der mineralogischen Phasenbestandteile und Bestimmung der Makroausscheidungen der Schlackenproben wurde das Rasterelektronenmikroskop (REM) herangezogen.

Die Messung des Sauerstoffgehaltes (im chemischen Labor der Saarstahl AG) erfolgte sowohl an den Versuchsstahlproben als auch am gewalzten Fertigprodukt mittels der Verbrennungsanalytik. Bei dieser Methode werden die Sauerstoffproben (Abbildung 4.1) verbrannt und der dabei entstehende gesamte CO-Gehalt mittels einer Infrarot (IR) Absorption gemessen.

Zur Mikroeinschlussuntersuchung der Stahlproben wurde in der Metallographie der Saarstahl AG eine Probenpräparation inklusive Schleifen und Polieren durchgeführt. Das Schleifen erfolgte in mehreren Stufen und wurde mit einem Polieren mittels einer Diamantpaste von 3 oder 1 μm Korngröße abgeschlossen.

Die Analyse der Mikro- und Makroeinschlüsse und die Untersuchung der zum Einsatz kommenden feuerfesten Materialien erfolgten am REM im technischen Labor der Saarstahl AG. Die Untersuchung der Mikroeinschlüsse wurde im Automatikmodus durchgeführt, welcher im Folgenden dargelegt ist.

An der präparierten Probe werden im REM zuerst die Messkoordinaten eingegeben und die Probenfläche ausgemessen. Anschließend erfolgt das Abrastern der Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl. Aufgrund der Kontrastdifferenz können die oxidischen Einschlüsse von der Matrix unterschieden werden, wobei die Stahlmatrix weiß, die oxidischen Einschlüsse schwarz und die Sulfide grau erscheinen. Die einmalige Messung des Einschlusses erfolgt im geometrischen Einschlusschwerpunkt (Abbildung 4.5). Als Ergebnis wird eine statistische Phasenverteilung, Position, Anzahl und Größe der Einschlüsse dargestellt.

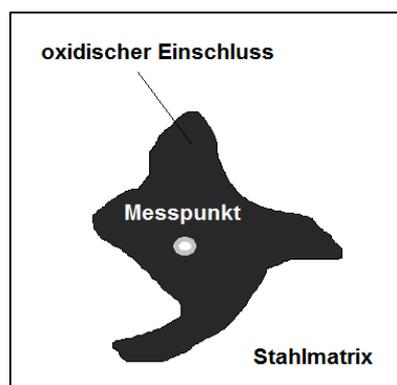


Abbildung 4.5 Schematische Darstellung der Einschlussmessung im Automatikmodus.

Jeder Einschluss wird bei der Untersuchung automatisch mit einer Längen-, Breiten- und Flächenangabe dokumentiert. Im Automatikmodus sind die Kriterien der Einschlussinterpretation (Tabelle 4.2) für das Endergebnis entscheidend und sind deswegen von einer Messung zur anderen konstant gehalten worden.

Tabelle 4.2 Kriterien für die automatische Einschlussmessung.

Kriterium	Bedeutung
Fe-Gehalt < 80 %	Repräsentatives Messvolumen
S ungebunden < 5 %	Annahme: S liegt im Einschluss immer als Sulfid vor
CaS oder MnS < 85 %	Anteil oxidischer Bestandteile > 15 %

Einschlüsse, die diese Kriterien nicht erfüllen, werden im Messergebnis nicht berücksichtigt. Nach der Messung wurden die einzelnen Einschlüsse mittels der gespeicherten Koordinaten gefunden und im manuellen Modus analysiert.

4.3 Untersuchungen mit Hilfe der Atomsonde

Eine weitere Methode, die in dieser Arbeit angewandt wurde, ist die Einschlussmessung mittels der Atomsonde. Durch diese Messung werden die einzelnen Nanoausscheidungen in den Einschlüssen sichtbar. So kann beispielsweise die Entstehung der Mikroausscheidungen im Einschluss durch die Atomsondenmessung der Einschlussmatrix untersucht werden. Jedoch ist diese Methode sehr aufwändig und kann nicht bei jedem Einschlusstyp angewandt werden. Außerdem erfordert diese Methode eine spezielle Probenpräparation, die in der Abbildung 4.6 dargestellt ist.

Die Anforderungen an die Probengeometrie für die Atomsondenmessung sind sehr hoch. Als Probe dient eine sehr feine Spitze, die am REM kombiniert mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) präpariert werden muss. Im vorliegenden Fall wird zunächst eine Probe aus einem oxidischen Einschluss herausgeschnitten und anschließend zu einer Spitze fertig präpariert.

Bevor sich aus einem Einschluss eine Spitze präparieren lässt, muss erst der Einschluss gefunden werden, der sich nach dem Vergießen der Schmelze im Inneren des Rohstrangküppels befindet. In Abbildung 4.6 wird der Weg eines Einschlusses vom Knüppel bis zur Atomsondenprobe dargestellt.

Während des Stranggussprozesses wird vom erstarrten Strang eine 300 mm lange Rohstrangprobe für die Ultraschalluntersuchung entnommen (1). Nach der Entnahme wird die Probe auf eine passende Abmessung 210 x 70 x 70 mm³ geschmiedet (2) und anschließend einem zweistündigen GKZ Glühen bei ca. 750 °C unterzogen. Danach erfolgt eine Ultraschall-Tauchtechnik-Prüfung. Für die Einschlussuntersuchung wird im Bereich der US-Anzeige eine kleine Probe 50 x 20 x 10 mm³ aus dem US-Prüfling ausgeschnitten. Nach einem (sehr oft mehrmaligen) Schleifen der Probe erkennt man im Lichtmikroskop einen Einschluss (4).

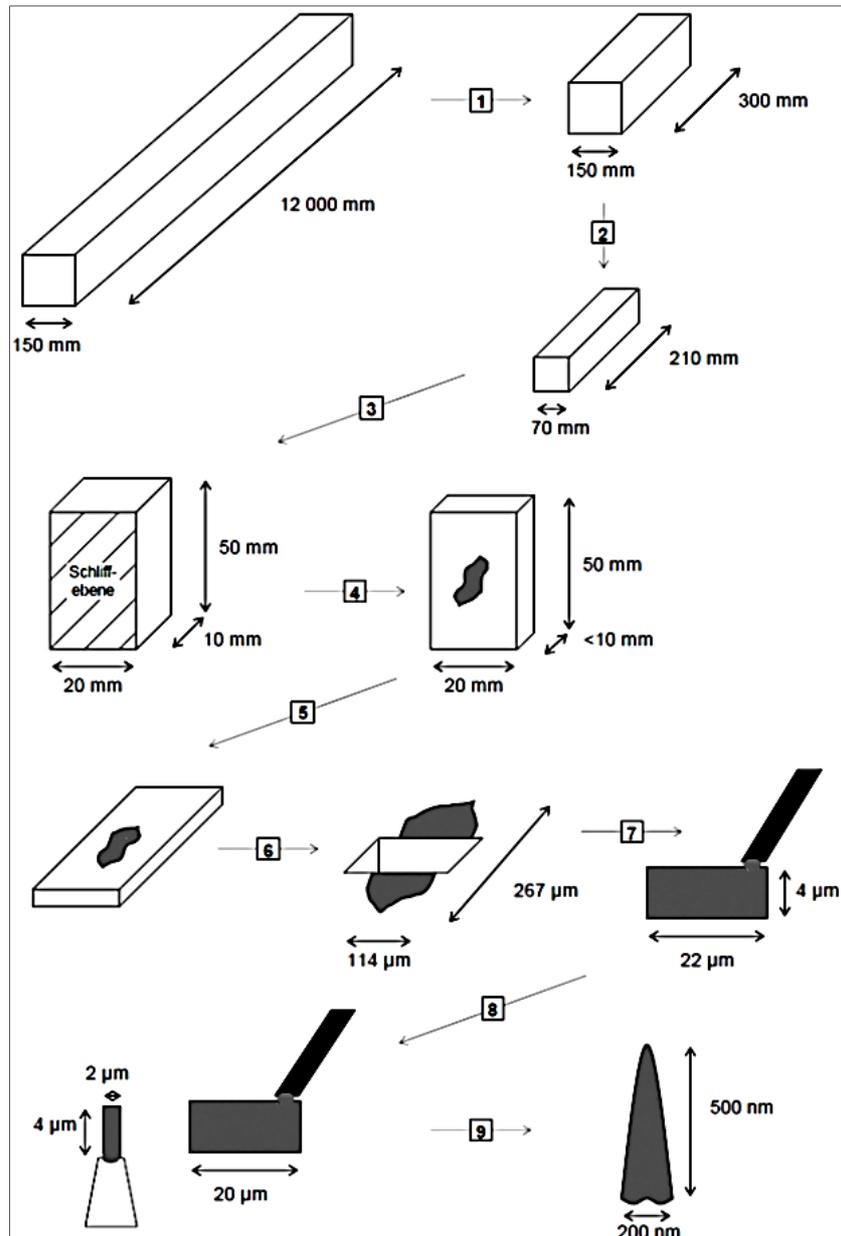


Abbildung 4.6 Präparationsschritte für die Messung in der Atomsonde.

Im SAG-internen Metallographielabor wird die Probe poliert und der Einschluss am REM einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) unterzogen (5). Man erhält dabei ein EDX-Mapping, d. h. die Verteilung der Komponenten, aus denen der Einschluss zusammengesetzt ist. Nach Ausbetten der Probe wurde am Materials Engineering Center Saarland (MECS) aus dem Einschluss ein Probenkeil (6) mittels FIB ausgeschnitten.

Dafür wird der interessierende Bereich mit einer Pt-Schutzschicht versehen. Unter einem Winkel von 30° wird von beiden Seiten des geschützten Bereiches das Probenmaterial mittels Bombardement mit Ga-Ionen abgetragen. Der Bereich unter der Pt-Schicht wird von den Ga-Ionen nicht berührt und kann mit einem Manipulator (7) entnommen werden. Dafür wird der Keil mittels Pt-Abscheidung am Manipulator befestigt, von beiden Seiten abgeschnitten und entnommen.

Zum besseren Handling der Probe und anschließender Untersuchung in der Atomsonde muss sie am entsprechenden Probenhalter mit Platin (Pt) befestigt werden. Der Probenkeil wird so nah wie möglich an den Probenhalter gebracht. Danach erfolgt die Pt-Abscheidung und anschließend wird die Probe mittels Ionenstrahl abgeschnitten (8). Die abschließende Etappe der Probenvorbereitung ist die Gestaltung der Probe in eine für die Atomsonde geeignete Form (9). Dieser Schritt geschieht wiederum mittels eines Ionenstrahls, der über der Probe in einer kegelartigen Form fokussiert wird.

Die Spitze der Probe wird in der Atomsonde auf 50 K zur Verminderung der Gitterschwingungen und Erhöhung der Messgenauigkeit abgekühlt. Da die Probe im vorliegenden Fall elektrisch nicht leitend ist, wird ein Laserpuls zum Auslösen der Atome aus der Probe angewendet. Für eine gute Probenabbildung werden mindestens 3 Mio. Atome benötigt. Durch die Messung der Probe in der Atomsonde wird die Spitze zerstört. Man erhält als Messergebnis eine dreidimensionale Abbildung der Probenspitze.

5 Entwicklung der Mikroeingüsse während der Erzeugung

Mikroeingüsse haben endogenen Charakter und liegen in der Schmelze dispers verteilt vor. Je nach Stahlanalyse, Pfannenschlackenzusammensetzung und Behandlungsablauf haben diese Eingüsse eine bestimmte chemische Zusammensetzung, Größenverteilung und Eingussdichte und spiegeln damit die Prozesse der Sekundärmetallurgie wider.

Da die Stahlerzeugung nach dem LD-Verfahren durch das Sauerstoffaufblasen im Konverter erfolgt, wird der überschüssige – im Stahl gelöste – Sauerstoff während der sekundärmetallurgischen Behandlung abgebaut. Der meiste Sauerstoffabbau erfolgt bei Konverterabstich und ist vom Ausgangssauerstoffgehalt, der Legierungszugabe und der verwendeten Schlackenzusammensetzung abhängig. Zur Beschreibung der Eingussentwicklung während des Prozesses muss zuerst der Ausgangspunkt ermittelt werden.

5.1 Sauerstoffabbau nach dem Frischprozess

5.1.1 Thermodynamische Betrachtungen

Wie im Kapitel 2 bereits beschrieben, steigt die Temperatur bedingt durch den Abbrand der Begleitelemente von Roheisen (C, Si und Mn) während des Sauerstoffaufblasverfahrens im Konverter an. Die Sauerstoffaktivität einer Stahlschmelze ist von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur zum Ende der Blasphase abhängig. Dabei wird der Kohlenstoff-, Silizium- und Mangangehalt durch das Aufblasen von überschüssigem Sauerstoff unter die Gleichgewichtskonzentration abgesenkt, so dass sich der Sauerstoffgehalt im Gleichgewicht mit der Pfannenschlacke befindet und vom (FeO_n) -Gehalt gesteuert wird.

Beim Sauerstoffaufblasen bildet sich Frisch- bzw. Konverterschlacke, die vorwiegend aus $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_n$ besteht. CaO wird im Konverter unter Anderem für die P- und S-Aufnahme zugegeben. SiO_2 entsteht durch Oxidation des sich im Roheisen befindenden Si, ebenfalls wird Fe zu FeO_n oxidiert, wodurch eine zusätzliche Wärmemenge entsteht. Die Bildung von FeO_n erfolgt diffusionsgesteuert und die Sauerstoffaktivität der

Schmelze ist von der Temperatur und vom (FeO_n) -Gehalt der Konverterschlacke abhängig (Abbildung 5.1).

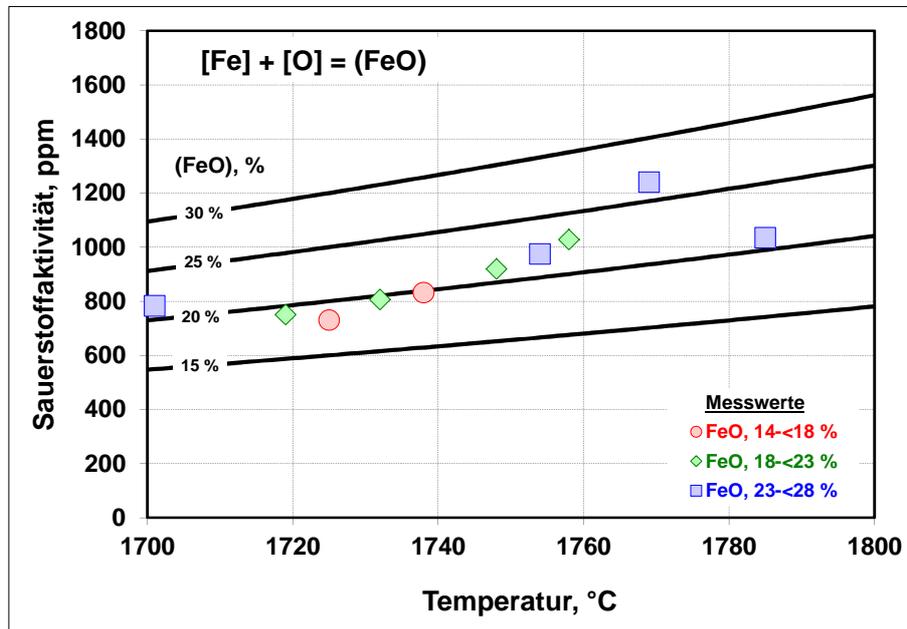


Abbildung 5.1 Einfluss der Rohstahltemperatur auf die Sauerstoffaktivität im Konverter bei (FeO_n) -Gehalten der Konverterschlacke von 15, 20, 25 und 30 %.

Vor Abstichbeginn beträgt die Sauerstoffaktivität zwischen 800 und 1200 ppm je nach Temperatur und (FeO_n) -Gehalt der Konverterschlacke. Beim Abstich wird die Schmelze durch die Zugabe der Legierungsmittel wie C, Si und Mn desoxidiert. C und Si rufen bei Wälzlagerstahl den meisten Sauerstoffabbau hervor, gefolgt von Mn, das nur bei einer höheren Sauerstoffaktivität der Stahlschmelze eine desoxidierende Wirkung aufweist. Legierung von Cr erfolgt nach der Beendigung vom Konverterabstich, deswegen führt die Cr-Zugabe nicht zum Sauerstoffabbau. Im Vergleich zu den genannten ist Al das stärkste Desoxidant, es wird jedoch nicht verwendet, da sogar Spurengehalte zu unerwünschten Einschlussmodifikationen beitragen.

Je nach Temperatur, Ausgangssauerstoffgehalt, Zielkonzentration und Zugabereihenfolge entstehen bei den jeweils vorliegenden Bedingungen thermodynamisch stabile Oxide. Obwohl Kohlenstoff den meisten Sauerstoffabbau hervorruft, bilden sich neben CO auch SiO_2 und MnO (Abbildung 5.2). In der Abbildung sind neben den Gleichgewichtskonzentrationen die Ist-Analysen der Legierungen im Konverter und nach dem Abstich eingetragen. Bei einer gleichzeitigen Legierungszugabe würde der Sauerstoffabbau nur kohlenstoffgesteuert ohne Mn- oder Si-Oxidation ablaufen. Da jedoch nicht alle Legierungen gleichzeitig zugeben werden, erfolgt die Oxidbildung in der Stahlschmelze stufenweise, je nach den jeweils vorliegenden thermodynamischen Bedingungen.

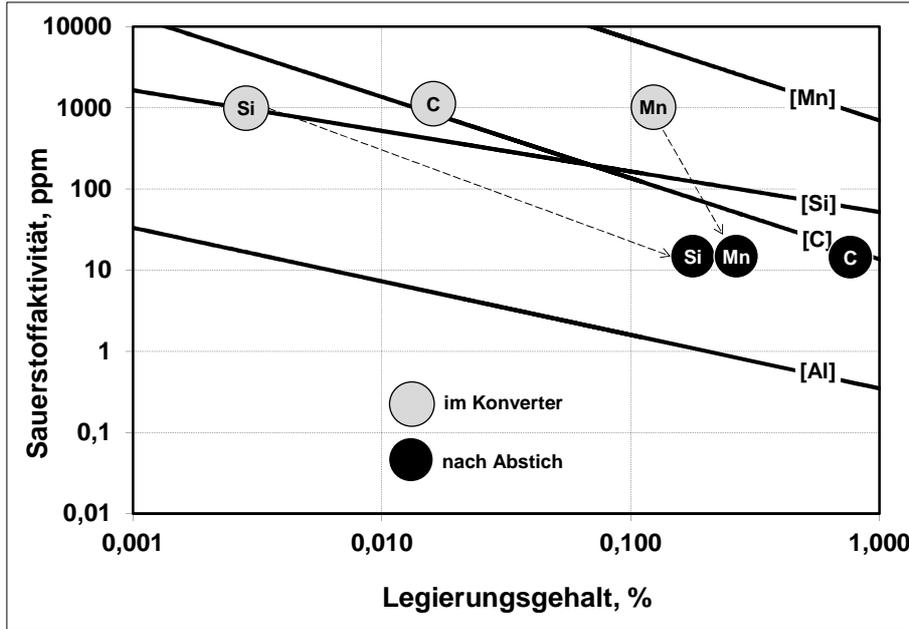


Abbildung 5.2 Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht mit der Konzentration der Hauptlegierungselemente (C, Si, Mn) im Konverter und nach Abstich.

Dies bedeutet, dass sich durch die Zugabe von Mn oder Si bzw. durch die Absenkung der Temperatur feste Ausscheidungen (Oxide) bilden. Allerdings sind für die Entstehung der Oxide Konzentrationsbereiche der jeweiligen Elemente von Bedeutung, was durch die Legierungszugabe bestimmt wird.

5.1.2 Legierungszugabe

Der Mechanismus der Einschlussbildung bei Abstich wird durch die Betrachtung der Legierungszugabe beschrieben. Die Schmelze besitzt zu diesem Zeitpunkt ein hohes Sauerstoffpotential, was die Einschlussbildung in Abhängigkeit von den zugegebenen Legierungen und Schlackenkomponenten hervorruft. Das Standard-Desoxidationsschema von 100Cr6 bei Abstich ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

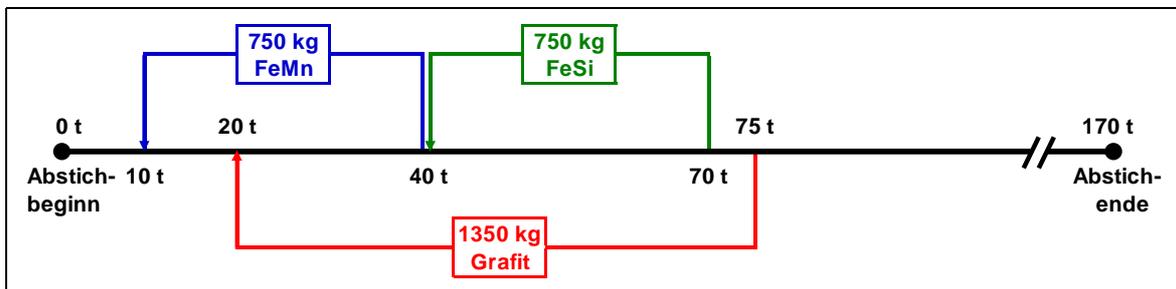


Abbildung 5.3 Standard-Legierungszugabeschema von 100Cr6 während des Abstichs.

Nach der Zugabe des Schlackenbildners (Kalk) zu Abstichbeginn erfolgt bei der höchsten Sauerstoffaktivität eine Vordesoxidation der Schmelze mit Ferromangan (FeMn, mit 80 % Mn), das bis zu 7 % Kohlenstoff enthält, und anschließender Si- (FeSi, mit 70 % Si) Zugabe, währenddessen die Grafitzugabe erfolgt. Dieses Schema führt sowohl zur Absenkung der Sauerstoffaktivität der Schmelze als auch zur Bildung fester Ausscheidungen wie

MnO und SiO₂ bzw. der komplexen Oxide. Die Zugabe der jeweiligen Legierungsmittel während des steigenden Stahlgewichtes in der Pflanze ruft Konzentrationsmaxima hervor (Abbildung 5.4).

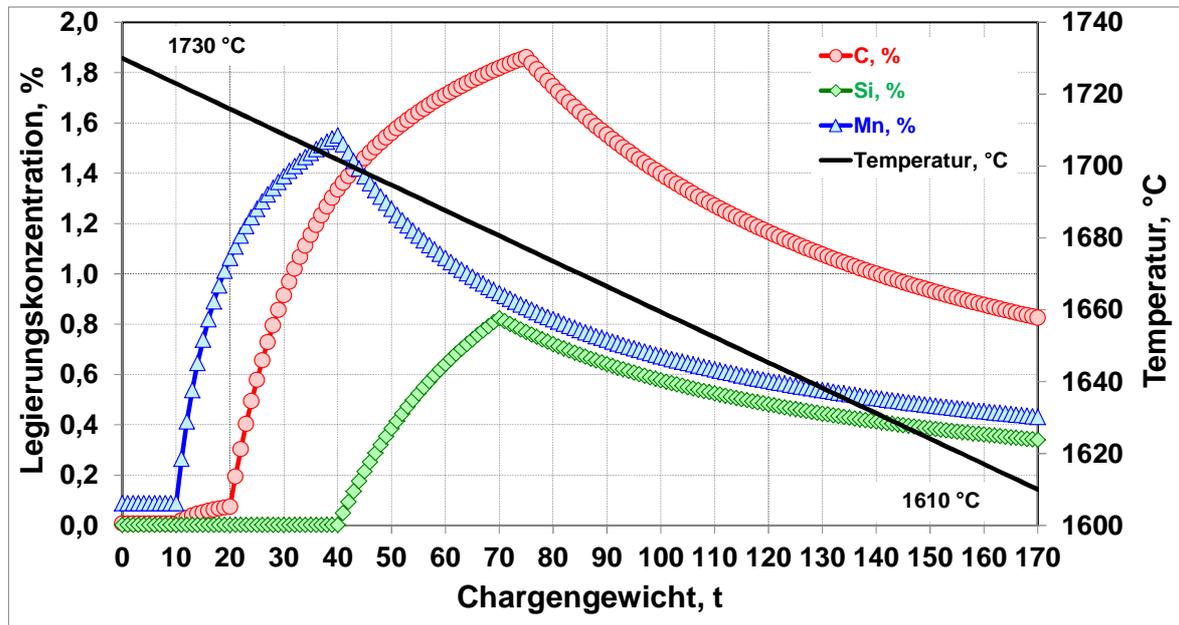


Abbildung 5.4 Berechnete Konzentrationsprofile der Legierungselemente C, Si und Mn bei Standard-Legierungszugabeschema während des Konverterabstichs.

Mangan ist das erste zugegebene Element und erreicht ein Maximum von 1,5 % in der Schmelze, gefolgt von Kohlenstoff, dessen Konzentration bis zu 1,9 % ansteigt und Silizium mit einem Peak von 0,8 %. Zum Abstichende erreichen alle Elemente unter Berücksichtigung des entsprechenden Abbrandes (Oxidbildung) die Zielkonzentration. Dieses Verhalten der Legierungselemente zum jeweiligen Zeitpunkt führt zu unterschiedlichen Oxidstabilitäten, wobei die in Tabelle 5.1 beschriebenen Reaktionen ablaufen.

Tabelle 5.1 Reaktionsfolge beim Konverterabstich.

Bereich	Reaktionen	Beschreibung
0 - 10 t	Schlackenbildnerzugabe (CaO)	Füllen der Pflanze.
10 - 20 t	$[Mn] + [O] = (MnO)_s$	Erster Sauerstoffabbau durch MnO-Ausscheidungen.
20 - 40 t	$[C] + [O] = \{CO\}$ $(MnO)_s + [C] = \{CO\} + [Mn]$	Absenkung der Sauerstoffaktivität durch C und Reduktion des bereits gebildeten MnO.
40 - 70 t	$[Si] + 2 \cdot [O] = (SiO_2)_s$ $2 \cdot (MnO)_s + [Si] = (SiO_2)_s + 2 \cdot [Mn]$	Absenkung der Sauerstoffaktivität durch Si, Bildung von SiO ₂ , Reduktion von MnO durch Si.
70 - 170 t	$(SiO_2)_s + (CaO)_s = (SiO_2 \cdot CaO)_l$	Verflüssigung von SiO ₂ durch die Pfannenschlackenreaktionen, Abnahme der Sauerstoffaktivität durch sinkende Temperatur.

Ist nach Beginn des Konverterabstichs bei der Temperatur von 1730 °C ein Gewicht von 10 t Rohstahl in der Pfanne erreicht, erfolgt die FeMn-Zugabe unter Bildung der festen MnO-Ausscheidungen ($T_m = 1850 \text{ °C}$), gefolgt von einer Zugabe von FeSi, welche zur Bildung von flüssigem SiO_2 ($T_m = 1720 \text{ °C}$) führt. Außerdem wird SiO_2 durch den bei Abstichbeginn zugegebenen Kalk verflüssigt. Zusätzlich erfolgt die Reduktion von bereits gebildetem MnO zu flüssigen Mangansilikaten. Da die Oxidbildung zu einer Absenkung der Sauerstoffaktivität führt, wird dadurch die Reaktionsreihenfolge bestimmt. Die Sauerstoffaktivität wird dabei durch den Kohlenstoffgehalt kontrolliert und beträgt zum Abstichende bei 1610 °C im Gleichgewicht mit Kohlenstoff 16,4 ppm (Abbildung 5.5).

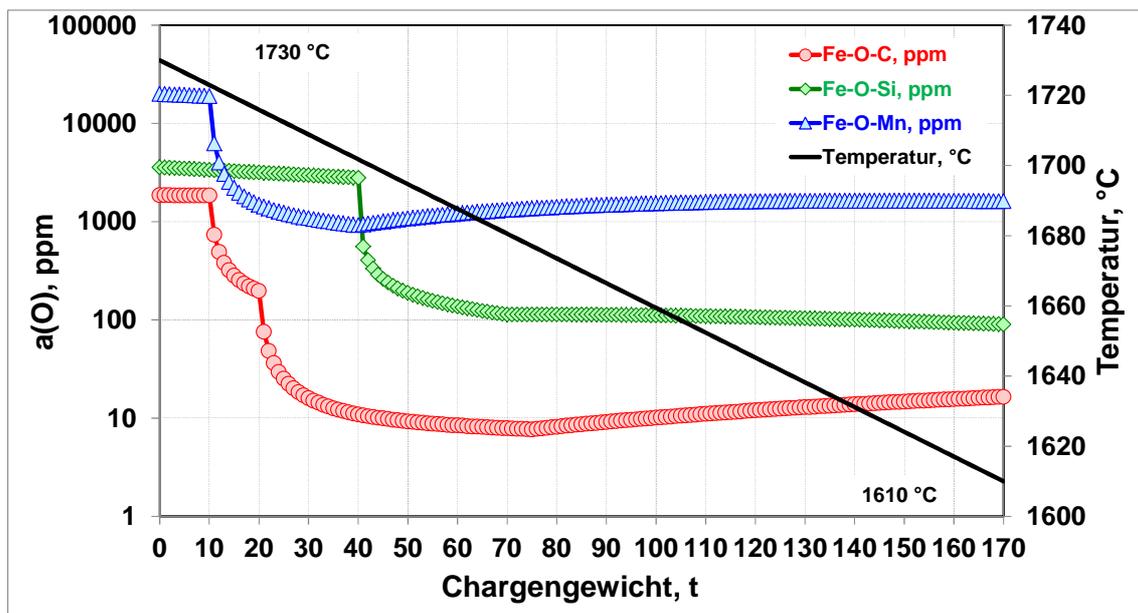
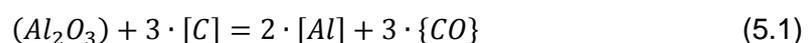


Abbildung 5.5 Berechnete Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht mit den Legierungselementen C, Si und Mn bei Standard-Legierungszugabeschema während des Konverterabstichs.

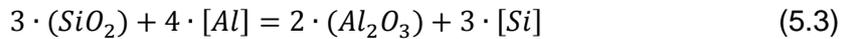
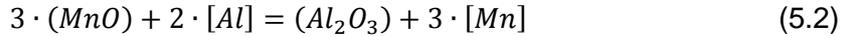
Zusätzlich zu den oben beschriebenen Reaktionen erfolgt ein Feuerfestverschleiß der Pfanne, wodurch zusätzlich bis zu 120 kg Dolomit, 100 kg MgO und 20 kg Tonerde (Al_2O_3) der Pfannenschlacke zugeführt werden.

5.1.3 Desoxidationsprodukte

Der Sauerstoffgehalt ist ein Indikator für die Einschlussdichte, so dass niedrige Werte während der sekundärmetallurgischen Behandlung angestrebt werden. Nach Abstich bestehen die Einschlüsse aus durch Si reduzierten Mn-Oxiden und mit Kalk modifizierten Silikaten. Der Pfannenverschleiß bringt zusätzlich ca. 20 kg Al_2O_3 ins System. Außerdem wird Al_2O_3 bei der höchsten C-Konzentration aus dem Feuerfest- (FF) Material ausreduziert (Formel (5.1)).



Die Gleichgewichtskonzentration von Aluminium erreicht dabei Werte von 24 ppm, wobei das metallische Aluminium wie folgt mit den thermodynamisch schwächeren Oxiden reagiert (Formeln (5.2) und (5.3)).



Die Reaktionsprodukte nach Abstich bestehen deswegen vorwiegend aus $CaO-SiO_2$ und $MnO-SiO_2$ mit jeweils bis zu 10 % Al_2O_3 . Da nach dem Abstich keine weitere Al-Quelle vorliegt, erfolgt die Einschlussanreicherung nicht bis zur Al_2O_3 -Sättigung. Die Einschlusszusammensetzung nach Abstich ist in den Dreistoffsystemen $Al_2O_3-MnO-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ und $MgO-CaO-Al_2O_3$ dargestellt (Abbildung 5.6). Die Einschlüsse erscheinen nur in jeweils einem Dreistoffsystem, wobei die Zugehörigkeit durch die drei häufigsten Oxide im jeweiligen Einschluss bestimmt wird. Die Auswahl dieser Darstellung basiert auf folgenden Regeln:

- Das System $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ beschreibt endogene Desoxidations- bzw. Reoxidationsprodukte.
- Das System $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ stellt exogene Einschlüsse, die durch die Verbindung (Modifikation) der Desoxidationsprodukte mit der Pfannenschlacke entstehen, dar.
- Das dritte System $MgO-CaO-Al_2O_3$ beschreibt die hoch MgO-haltigen exogene Einschlüsse, die durch den Feuerfestverschleiß der Stahlpfanne entstehen.

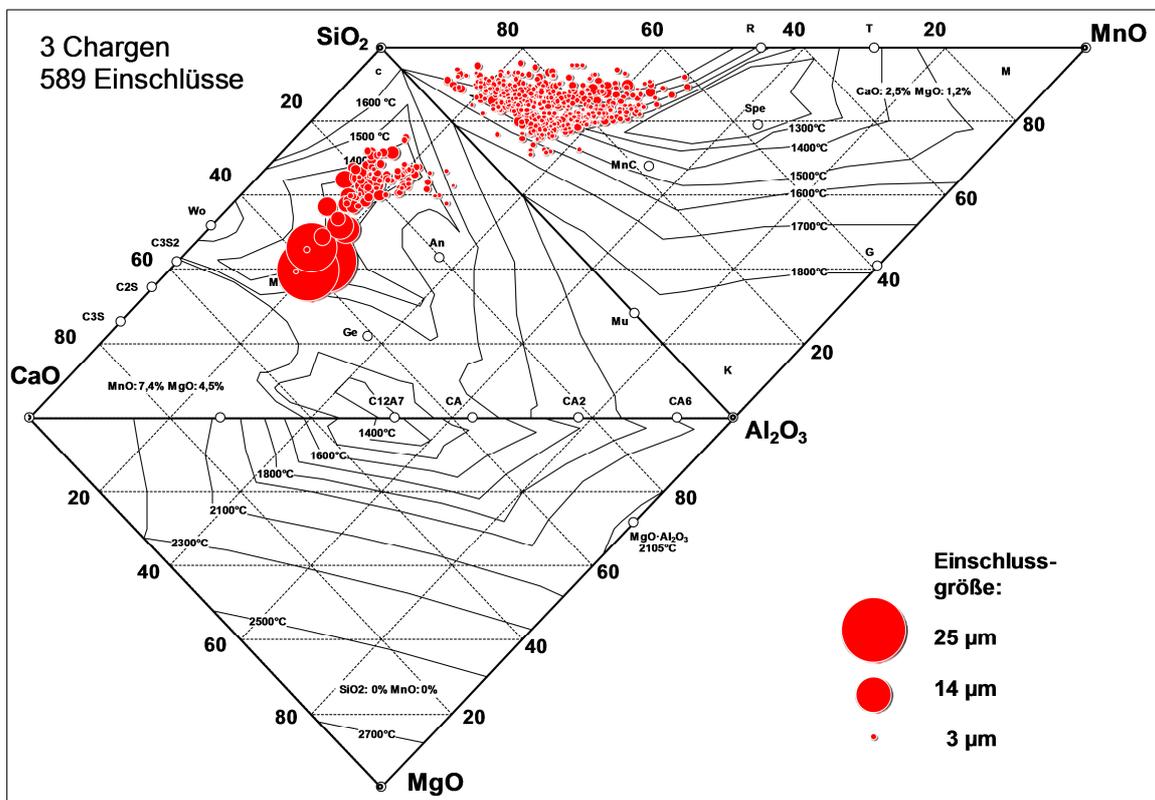


Abbildung 5.6 Gemessene Einschlusszusammensetzung nach dem Konverterabstich.

Die maximale Einschlussgröße in diesem Prozessschritt beträgt $25\ \mu\text{m}$ und die Zusammensetzung liegt vorwiegend in den MnO- und CaO-haltigen Systemen. Dies bedeutet, dass die Modifikation der thermodynamisch schwachen MnO-haltigen Desoxidationsprodukte lediglich in einem geringen Maße erfolgt. Hoch MgO-haltigen reinen Feuerfesteneinschlüsse wurden nicht beobachtet.

Aus den Dreistoffsystemen geht hervor, dass sich die MnO-haltigen endogenen Einschlüsse im Ausscheidungsbereich von SiO_2 befinden und hochschmelzend sind. Dies hat zur Folge, dass sie während und nach dem Abstich eine geringe Koagulationswirkung haben. Dagegen existieren die durch CaO verflüssigten Einschlüsse im Eutektikumsbereich des Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Sie sind bei der Stahltemperatur flüssig und neigen verstärkt zur Koagulation. Außerdem steigt die Größe dieser Einschlüsse mit sinkender Viskosität (in Richtung der CaO-Sättigung) an. Dementsprechend ist auch die Größenverteilung dieser Einschlussstypen stark unterschiedlich (Abbildung 5.7).

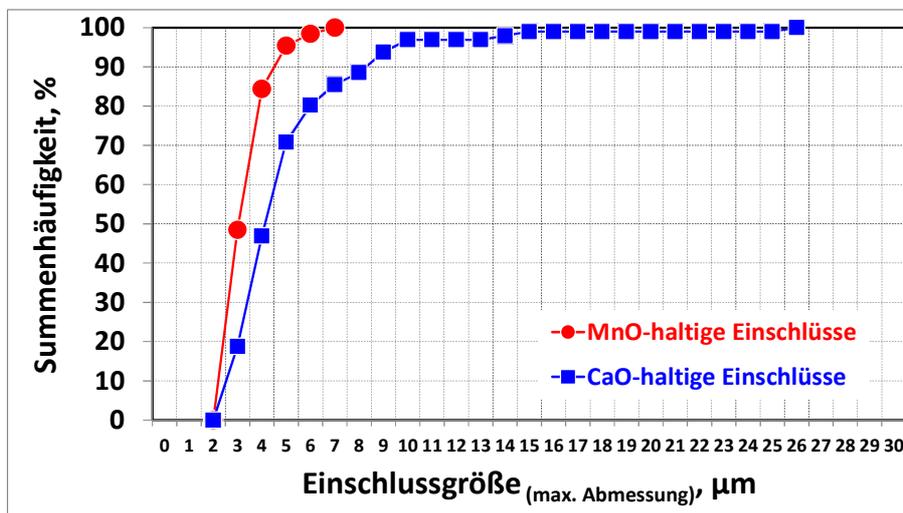


Abbildung 5.7 Größenverteilung der MnO- und CaO-haltigen Einschlüsse nach Abstich.

Die MnO-haltigen endogenen Einschlüsse sind in der Abmessung sehr klein. Die Größe der meisten ($2\sigma = 68,3\%$) ist $< 3,7\ \mu\text{m}$, die maximale Einschlussgröße beträgt $6,8\ \mu\text{m}$. Die Größe der CaO-haltigen Einschlüsse reicht jedoch bis zu $25,3\ \mu\text{m}$ und die meisten Einschlüsse (2σ) sind $< 5,8\ \mu\text{m}$.

Der Anteil der MnO-haltigen Einschlüsse ist durch das Sauerstoffpotential zu Beginn des Abstiches beeinflusst, was im Folgenden beschrieben wird. Da das MnO ein thermodynamisch schwaches Oxid ist, kann es sich nur in Anwesenheit einer hohen Sauerstoffaktivität bilden, sonst würde die SiO_2 -Bildung die Entstehung von MnO unterdrücken. Vergleichend mit Abbildung 5.1 wird die Sauerstoffaktivität vor dem Konverterabstich für jede Versuchsschmelze ausgerechnet. Sie bestimmt die Einschlusszusammensetzung, die in den Stahlproben nach dem Abstich analysiert wurde (Abbildung 5.8).

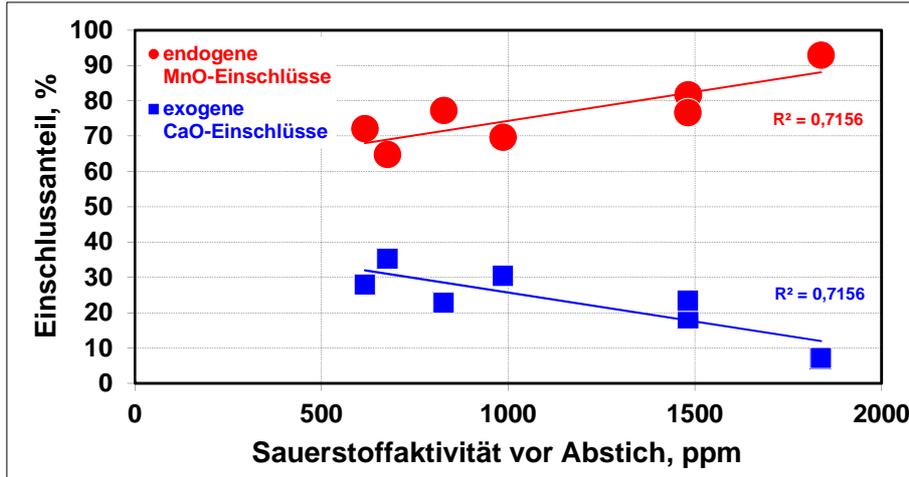


Abbildung 5.8 Einfluss der berechneten Sauerstoffaktivität vor dem Abstich auf die Einschlusszusammensetzung zu Beginn der Pfannenbehandlung.

Mit steigender Sauerstoffaktivität steigt der Anteil der endogenen MnO-haltigen Einschlüsse und beträgt je nach Ausgangssauerstoffgehalt 70 bis 90 %. Die Einschlussdichte beträgt dabei $\varnothing (256 \pm 52) \text{ cm}^{-2}$, dagegen beläuft sich die Einschlussdichte der größeren CaO-haltigen Pfannenschlackeneinschlüsse lediglich auf $\varnothing (74 \pm 16) \text{ cm}^{-2}$. Der größte Anteil des oxidischen Sauerstoffs der Stahlschmelze wird also von den endogenen MnO-haltigen Einschlüssen getragen.

5.2 Spül- und Vakuumbehandlung der Schmelze

Nach Abstich erfolgt die Spülbehandlung der Stahlschmelze. Sie dient zur Homogenisierung der chemischen Zusammensetzung, Abbau der Temperaturschichten, Verbesserung der Stahl-Schlacke-Reaktionen und zur Einschlussabscheidung. Bei einer Spülgasintensität ab $15 \text{ Nm}^3/\text{h}$ kommt es zu einer Spülfleckbildung (Aufreißen der Schlackenschicht), was zu einer Schlackenemulgierung und Reoxidation der Schmelze führt [45].

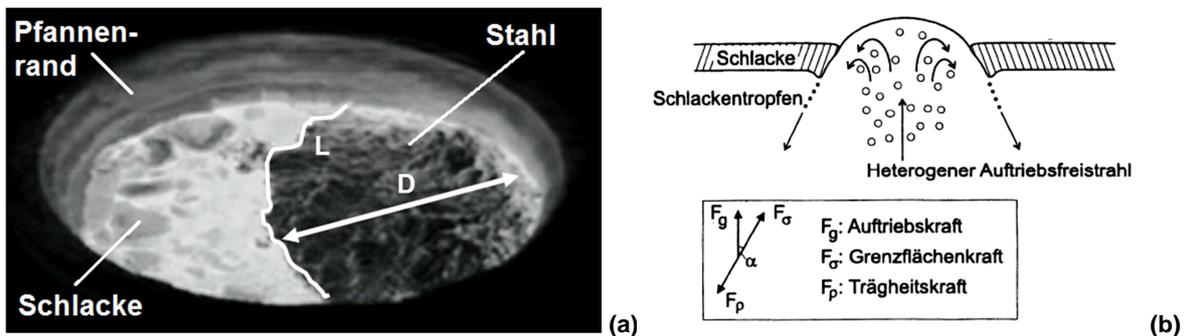


Abbildung 5.9 Schrägaufnahme eines Spülflecks bei einer Spülgasintensität von $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ von oben mit dem Spülfleckdurchmesser D und der Spülfleckkontur L (a) [45]. Kräftegleichgewicht an der Spülfleckkontur (b) [5].

Die Spülfleckgeometrie (Spülfleckkontur L und Spülfleckdurchmesser D) und eine Darstellung des Kräftegleichgewichtes an der Phasengrenzfläche Stahl / Schlacke sind in Abbildung 5.9 wiedergegeben. Im Fall einer höheren Trägheitskraft der Schmelze (intensive

Spülbehandlung) kommt es bei geringerer Grenzflächenkraft zur Bildung und Ablösen von Tropfen der Pfannenschlacke (Emulgierung).

Der Einfluss der Spülbehandlung auf die Bildung von MgO-, MnO- und CaO-haltigen Einschlüssen bei verschiedenen Spülparametern wird im Folgenden beschrieben. MnO ist ein Indikator für die Reoxidation der Schmelze und für eine fehlende Einschlussmodifikation. Ein erhöhter CaO-Gehalt in den Einschlüssen ist ein Zeichen für eine verstärkte Pfannenschlackenemulgierung und ein MgO-Anstieg in den Einschlüssen ist auf Reaktionen mit dem Feuerfestmaterial zurückzuführen. Der Einfluss der Spülgasbehandlung auf die Einschlusszusammensetzung wurde in Versuchen untersucht. Dabei wurde nach jeweils 6, 8 und 12 Minuten eine Probe aus der Schmelze genommen und die Einschlüsse analysiert (Abbildung 5.10) [45].

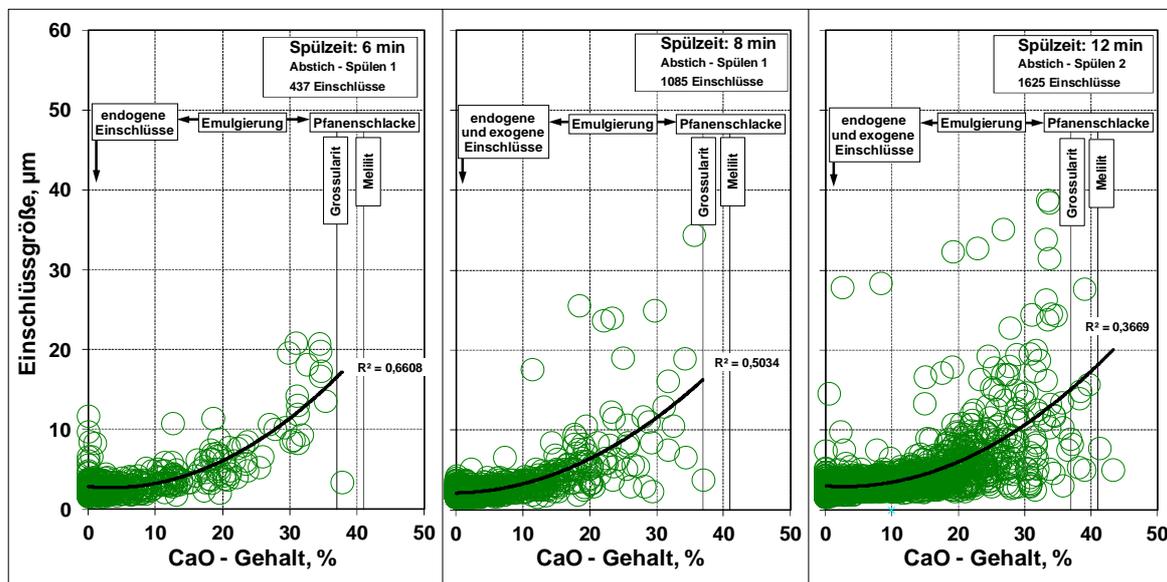
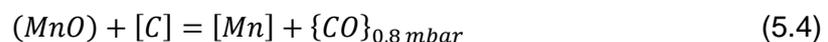
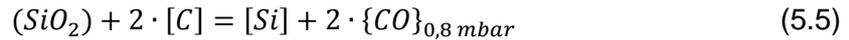


Abbildung 5.10 Zusammenhang zwischen der Einschlussgröße und dem CaO-Gehalt der Einschlüsse nach einer Spülbehandlungsdauer von 6, 8 und 12 min bei konstanten Spülbedingungen [45].

Durch eine längere Spülbehandlung der Schmelze steigt die Wahrscheinlichkeit der Pfannenschlackenemulgierung und der Einschlussmodifikation mit CaO zu flüssigeren und größeren Einschlüssen. Der maximale CaO-Gehalt der Einschlüsse steigt von 35 auf 45 %, so dass die Einschlüsse typische Schlackenkomponenten wie Grossularit oder Melilit aufweisen. Außerdem steigt die maximale Einschlussgröße von 20 auf 40 µm und die Einschlussanzahl erhöht sich von 437 auf 1625 Einschlüsse pro Probe.

Bei der Vakuumbehandlung der Stahlschmelze (vgl. Abbildung 2.6) sinkt die Gleichgewichtskonzentration von Sauerstoff durch die Absenkung des CO-Partialdruckes im Vakuumgefäß auf Werte von 0,8 mbar. Gegenüber dieser Absenkung werden thermodynamisch instabile oxidische Verbindungen wie MnO oder auch SiO₂ durch die Kohlenstoffreaktionen (5.4) und (5.5) reduziert.





Durch die Verringerung der MnO- bzw. SiO₂-Anteile in den Einschlüssen sinkt die Einschlussdichte und dementsprechend verringert sich der Sauerstoffgehalt. Daher ist die Vakuumbehandlung einer Schmelze ein notwendiger Schritt zur Reinheitsgradverbesserung.

5.3 Einschlussentwicklung im Prozess

Die Mikroeingeschlüsse werden während der Pfannenmetallurgie modifiziert. Die Einschlusszusammensetzung nach dem Abstich, nach der Spülbehandlung und nach der Entgasungsbehandlung ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

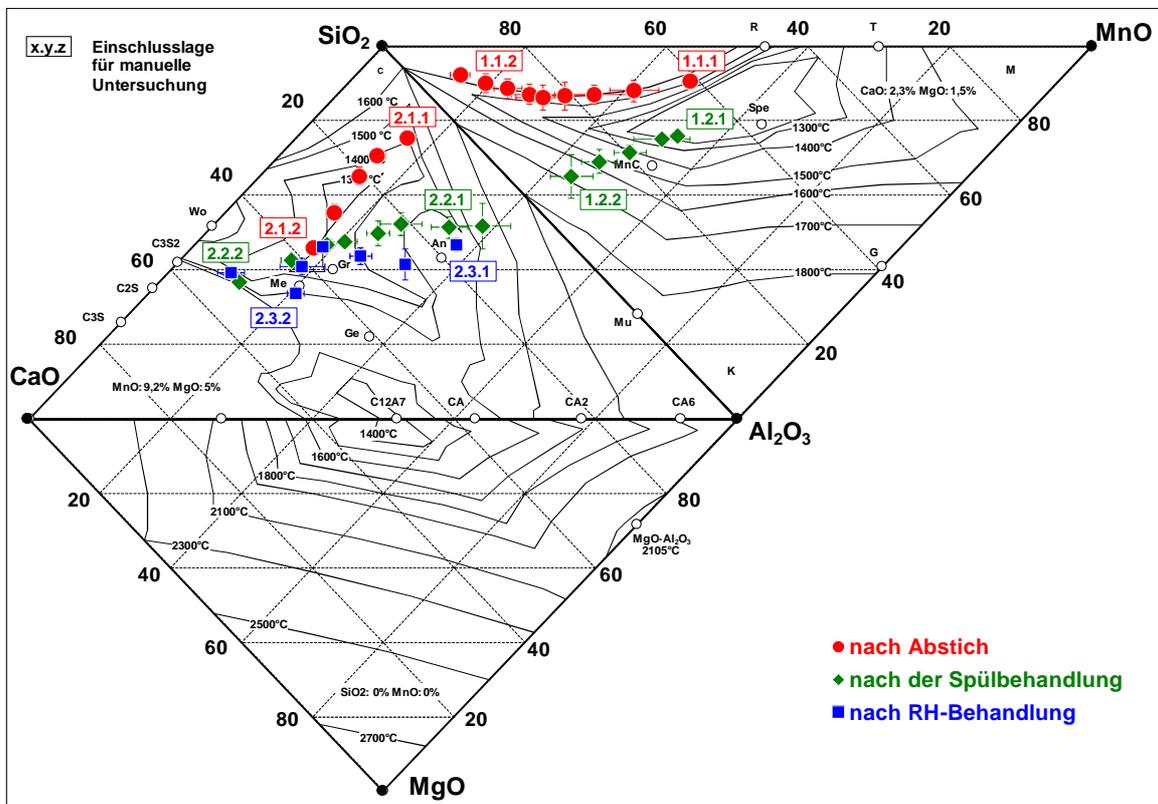


Abbildung 5.11 Entwicklung der Einschlusszusammensetzung während der Pfannenbehandlung mit der Markierung der Einschlüsse für manuelle Untersuchungen.

Die Einschlüsse im System MnO-SiO₂-Al₂O₃ bilden sich – wie im Kapitel 5.1.3 gezeigt – beim Abstich. Die desoxidierende Wirkung von Si bzw. C ist für die Reduktion dieser Einschlüsse nicht ausreichend so dass sie vor der Vakuumbehandlung immer noch gefunden werden. Im System MnO-SiO₂-Al₂O₃ sind die Einschlüsse nach Abstich bei 1600 °C an SiO₂ gesättigt, was eine Reduktion der MnO-haltigen Einschlüsse durch Si bestätigt. Diese Einschlüsse entstehen durch die kombinierte Desoxidation der Schmelze mit Si und Mn. Durch die anschließende Spülbehandlung der Schmelze sinken die MnO- und SiO₂-Anteile bei gleichzeitiger Al₂O₃-Anreicherung der Einschlüsse. Durch die hohe Des-

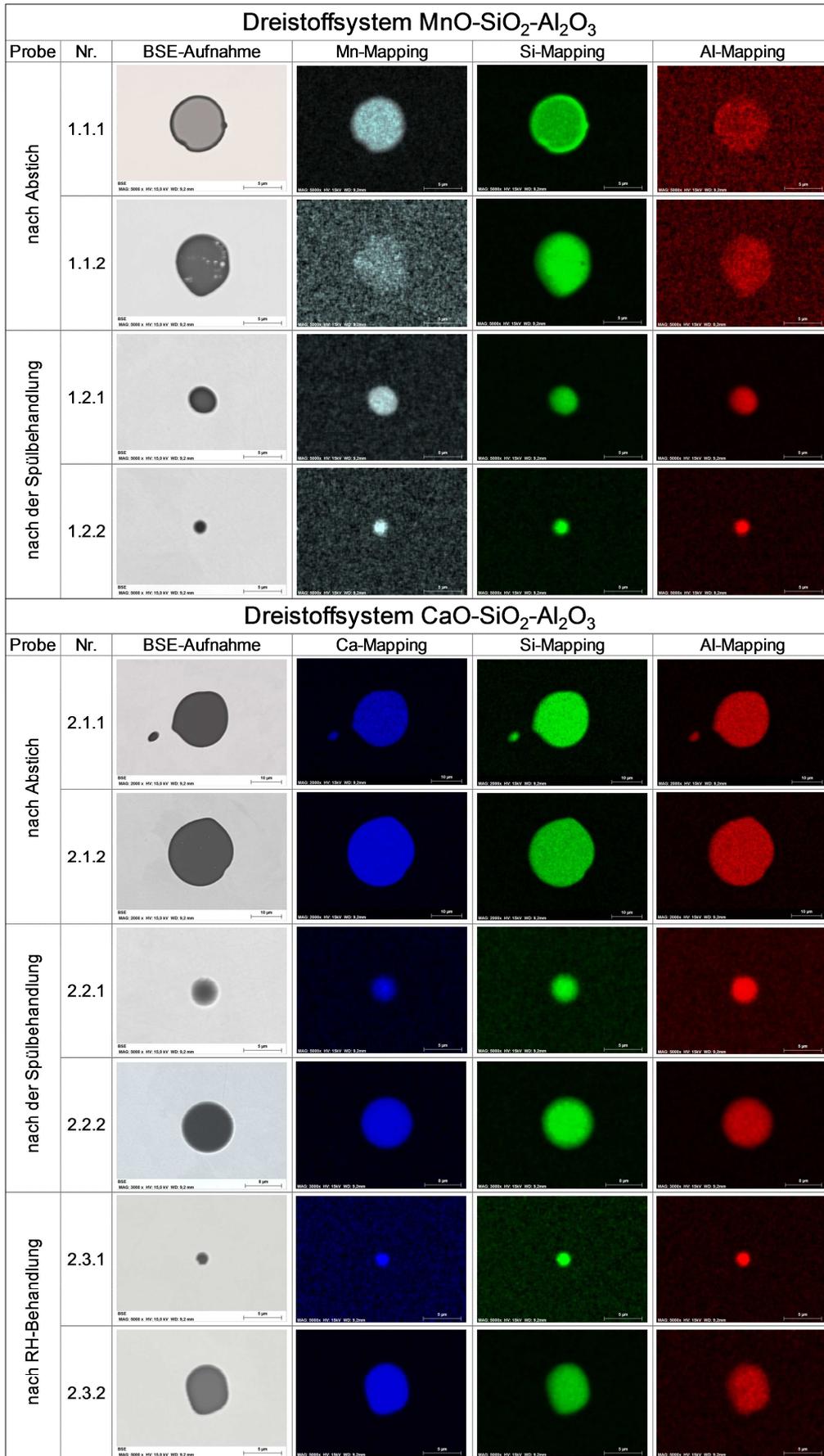


Abbildung 5.12 Einschlussuntersuchung in Dreistoffsystemen $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

oxidationswirkung des Kohlenstoffs während der Vakuumbehandlung werden diese Einschlüsse aufgrund der thermodynamischen Instabilität gegenüber der CO-Bildung bei einem Partialdruck von 0,8 mbar vollständig ausreduziert.

Die Pfannenschlackeneinschlüsse (Reaktionsprodukt zwischen SiO_2 und CaO) sind im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dargestellt. Nach dem Abstich liegen diese Einschlüsse vorwiegend im eutektischen Gebiet, sie sind bei einer Stahltemperatur von 1600 °C flüssig und an CaO und SiO_2 gesättigt. Durch die anschließende Spülbehandlung der Schmelze und sinkende Temperatur verringert sich der SiO_2 -Anteil der Einschlüsse zu Gunsten von Al_2O_3 -Anstieg. An diesem Punkt wird die thermodynamische Stabilität der Einschlüsse erreicht. Durch die darauf folgende Vakuumbehandlung verschiebt sich die chemische Zusammensetzung dieser Einschlüsse durch eine leichte SiO_2 -Reduktion nur unwesentlich.

Die Verteilung der Einzelkomponenten ist für charakteristische Einschlüsse in den jeweiligen Systemen in Abbildung 5.12 dargestellt. Hierbei ist erkennbar, dass alle Einschlüsse in der Stahlschmelze aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes globular vorliegen. Außerdem erfolgt bei der Pfannenbehandlung nur eine geringe Einschlussmodifikation durch FF-Reaktionen, deswegen sind diese Einschlüsse homogen, so dass durch eine automatische Messung der Einschlussphasen keine Verfälschung der Ergebnisse erfolgt.

Die Entwicklung der Einschlussart zwischen den jeweiligen Prozessschritten ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Dabei wird der Einschlusstyp durch die Sauerstoffaktivität der Schmelze beim Konverterabstich bestimmt (vgl. Abbildung 5.8). Nach diesem Schritt bestehen die Einschlüsse zu 80 % aus den durch den Sauerstoffabbau entstandenen endogenen MnO-haltigen Einschlüssen, und der Rest sind Pfannenschlackeneinschlüsse. Dies deutet darauf hin, dass zum einen die Pfannenschlacke eine schwache einschlussmodifizierende Wirkung hat, zum anderen wird der Sauerstoffgehalt vorwiegend durch die MnO-Bildung abgebaut.

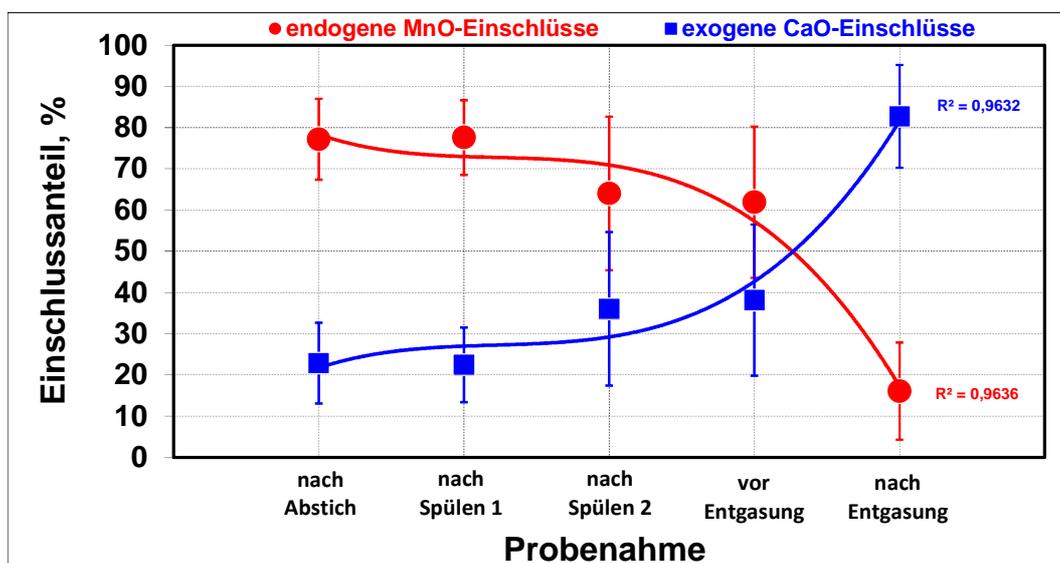


Abbildung 5.13 Entwicklung der Einschlussart während der Pfannenbehandlung.

Während der nach dem Abstich folgenden Spülbehandlung erfolgt nur eine schwache Einschlussmodifikation. Obwohl durch die Pfannenschlackenemulgierung der Anteil der CaO-haltigen Einschlüssen steigt, erfolgt dieser Anstieg lediglich bis auf 40 %. Den größten Sprung in der chemischen Zusammensetzung bewirkt die Entgasungsbehandlung. Durch die unter Vakuum einsetzende Desoxidationswirkung von Kohlenstoff sinkt der Anteil der endogenen Einschlüssen zu Gunsten der thermodynamisch stabilen Pfannenschlackeneinschlüsse und beträgt zum Ende der Pfannenbehandlung lediglich 15 %, der Rest sind die Pfannenschlackeneinschlüsse.

Da jedoch die endogenen Einschlüsse Sauerstoffträger sind und am häufigsten vorkommen, spiegelt sich diese Entwicklung in der Einschlussdichte und im Gesamtsauerstoffgehalt wider (Abbildung 5.14).

Bei der Betrachtung der Einschlussdichte und des Sauerstoffgehaltes ist – ähnlich wie bei der Entwicklung der MnO-haltigen Einschlüsse – festgestellt worden, dass mit der Abnahme der Einschlussdichte der endogenen Einschlüsse der Sauerstoffgehalt auch abnimmt. Die gesamte Einschlussdichte sinkt dabei während der Spülbehandlung von 230 auf 170 Einschlüsse / cm² und der Sauerstoffgehalt von 40 auf 25 ppm ab. Die weitere sprunghafte Verringerung der Einschlussdichte ist durch die sinkende Temperatur und steigende Kohlenstoffkonzentration vor Entgasungsbehandlung bedingt. Der Hauptsauerstoffabbau wird durch die MnO-Reduktion während der Vakuumbehandlung erzielt. So beträgt dieser nach RH lediglich 6,8 ppm und die Einschlussdichte liegt im Bereich von 15 cm⁻².

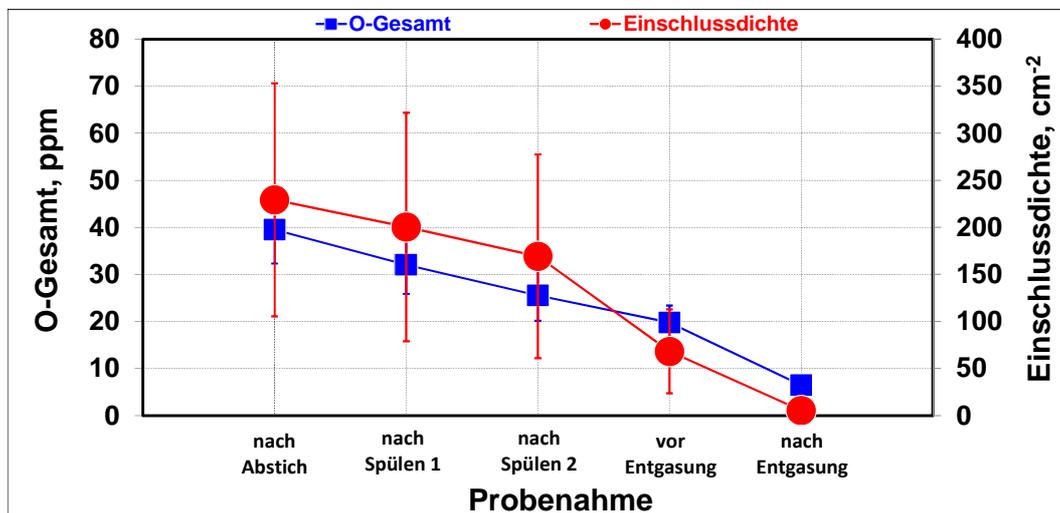


Abbildung 5.14 Entwicklung der Einschlussdichte und des Sauerstoffgehaltes während der Pfannenbehandlung.

Die feuerfesthaltigen Einschlüsse im System CaO-Al₂O₃-MgO fehlen gänzlich. Lediglich Spuren von MgO sind in den zwei beschriebenen Einschlussgruppen vorhanden und betragen bei den Desoxidationsprodukten 1,5 % und bei den Pfannenschlackeneinschlüssen 9,0 %, bedingt durch den MgO-Gehalt der Pfannenschlacke von 9,4 %.

Unter Berücksichtigung der Desoxidationsgleichgewichte wird der Verlauf der einzelnen Einschlusskomponenten während der Fertigung analysiert (Abbildung 5.15). Der SiO_2 -Gehalt nimmt im Laufe der Sekundärmetallurgie kontinuierlich ab. Dabei erhöht sich durch die sinkende Temperatur während der Spülbehandlung der Schmelze vor der Entgasung die reduzierende Kohlenstoffwirkung, was eine SiO_2 -Reduktion hervorruft. Drei größere Sprünge werden dabei beobachtet. Von 60,1 auf 52,0 % nach dem Abstich durch das Legieren von bis zu 0,15 % Kohlenstoff zum Abbrandausgleich. Von 43,4 auf 36,4 % durch die SiO_2 -Reduktion mittels Kohlenstoff unter Vakuum und anschließend von 35,2 auf 23,4 % durch den größten Temperatursprung und Absenkung der Sauerstoffaktivität beim Vergießen.

Der MnO-Gehalt in den Einschlüssen sinkt vor der Vakuumbehandlung von 13,6 auf 9,2 % nach dem gleichen Mechanismus wie bei der SiO_2 -Reduktion. Bei der Betrachtung der Einschlussentwicklung in Abbildung 5.11 wurde bereits festgestellt, dass die MnO-haltigen Einschlüsse während der RH-Behandlung vollständig ausreduziert werden, so dass die mittlere MnO-Konzentration in den Einschlüssen von 9,2 auf 2,0 % sinkt. Im weiteren Verlauf bis zum Fertigprodukt ist lediglich eine unwesentliche Änderung des MnO-Gehaltes zu beobachten.

Die MgO- und Al_2O_3 -Gehalte in den Einschlüssen verhalten sich ähnlich, jedoch sind sie vom Grundniveau her unterschiedlich. Die Reaktion mit dem Feuerfestmaterial der Pfanne oder des Verteilers bedingt einen ständigen Anstieg dieser Anteile. Lediglich während der Vakuumbehandlung ist eine Abnahme dieser Komponenten zu beobachten, was wiederum auf die reduzierende Kohlenstoffwirkung unter Vakuum zurückzuführen ist.

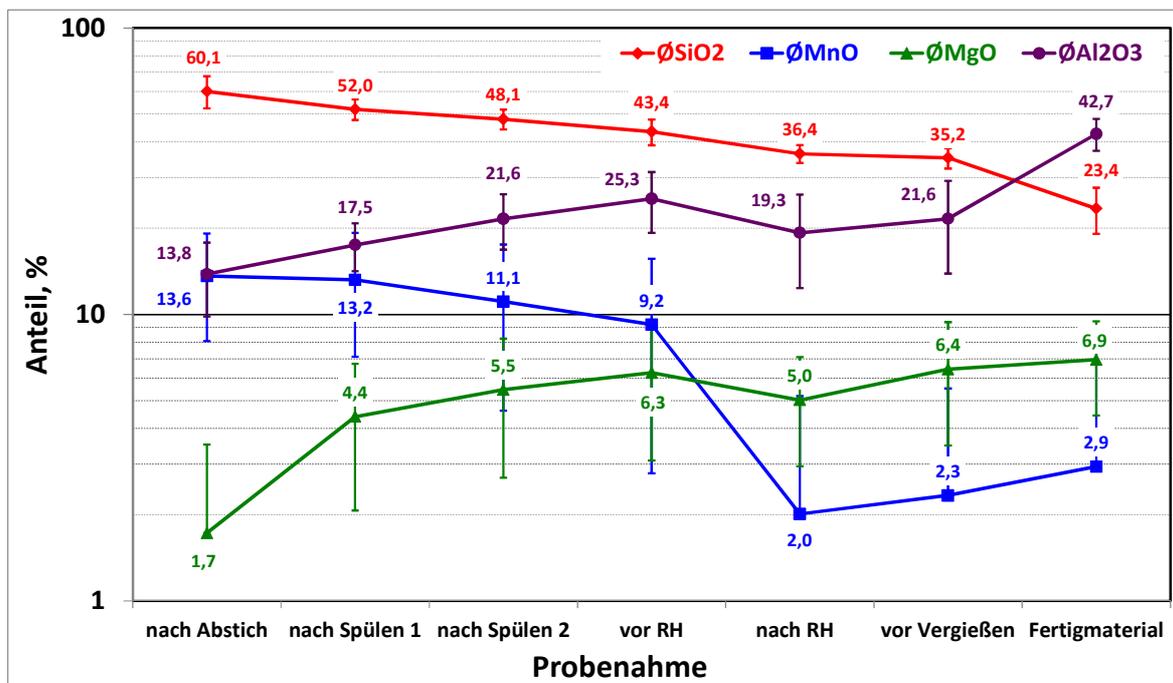


Abbildung 5.15 Entwicklung der Einschlusskomponenten während der Fertigung.

Die Einschlüsse erfahren im Laufe der Pfannenbehandlung eine wesentliche Änderung der Zusammensetzung. Bedingt durch die Pfannenschlackenreaktion, Wechselwirkung mit den anderen Legierungselementen, Temperaturabnahme und Reaktionen mit dem Feuerfestmaterial kann die Einschlusszusammensetzung im Fertigprodukt jedoch von derjenigen der Stahlschmelze stark abweichen. Auf die Zusammensetzung der Mikroeingeschlüsse im Fertigmaterial wird im nächsten Kapitel eingegangen.

5.4 Mikroeingeschlüsse im Fertigprodukt

Bis in das Fertigprodukt ändert sich die Einschlusszusammensetzung (Abbildung 5.16). Die hoch SiO₂-haltigen Einschlüsse verschieben sich in Richtung Al₂O₃-Anreicherung bedingt durch sinkende Temperatur und der damit verbundenen abnehmenden Sauerstoffaktivität. Letzteres führt zusätzlich zur Ausscheidung der Al₂O₃-reichen MnO-haltigen Einschlüsse. Durch das Vergießen der Schmelze im MgO-ausgekleideten Verteiler reichern sich die Einschlüsse an MgO an und Spinelle im System CaO-Al₂O₃-MgO werden beobachtet. Die Lage der Pfannenschlackeneinschlüsse ändert sich aufgrund der thermodynamischen Stabilität nicht.

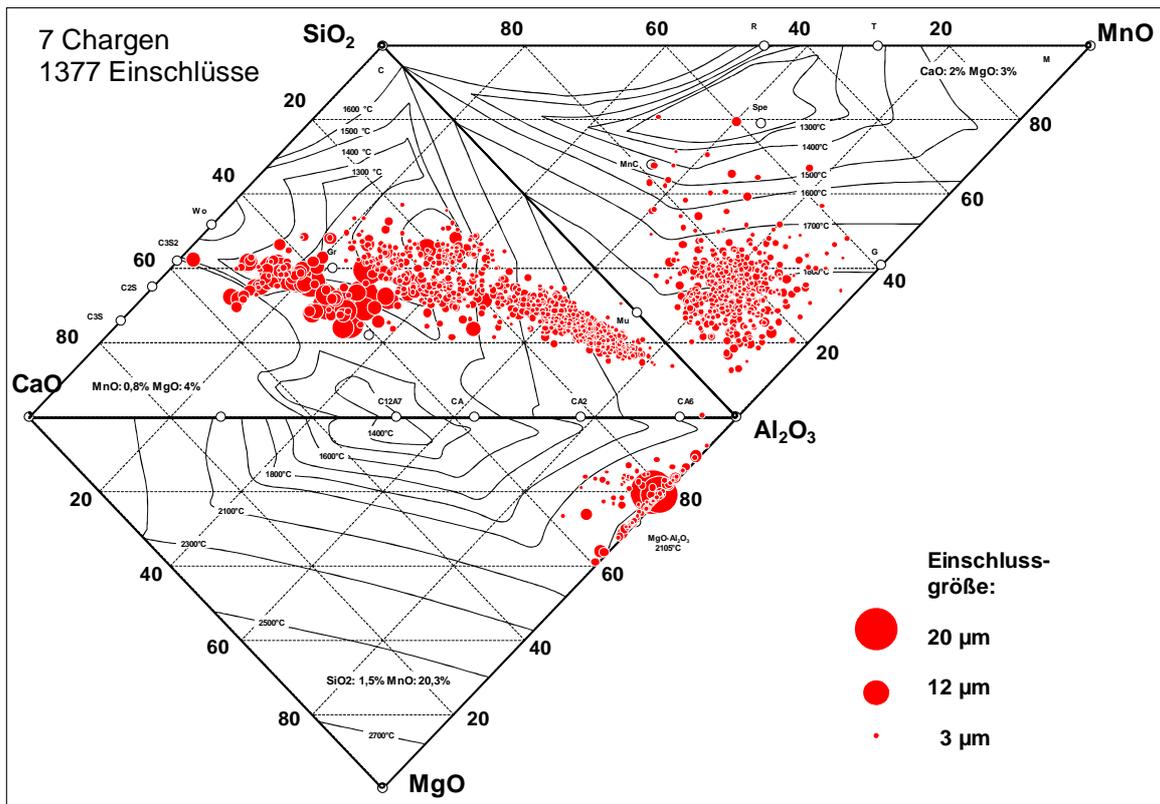


Abbildung 5.16 Zusammensetzung der Mikroeingeschlüsse im Fertigprodukt.

Die Verteilung der Einschlüsse nach den einzelnen Systemen ist in Tabelle 5.2 dargestellt. Den größten Teil aller Einschlüsse machen die Pfannenschlackeneinschlüsse mit einem Flächenanteil von 58,8 % aus, gefolgt von den Desoxidationsprodukten, die zu

34,5 % im Fertigmaterial vorkommen und den feuerfesthaltigen Einschlüssen, die lediglich zu 6,7 % auftreten.

Tabelle 5.2 Verteilung der Einschlusslage in den Dreistoffsystemen.

System	Anteil, %	Beschreibung
Al ₂ O ₃ -MnO-SiO ₂	34,5	Desoxidationsprodukte
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	58,8	Durch die Pfannenschlacke modifizierte Einschlüsse
MgO-Al ₂ O ₃ -CaO	6,7	FF-Einschlüsse

Die Desoxidationsprodukte entstehen bedingt durch die chemische Zusammensetzung der Stahlschmelze und sind vom Sauerstoffgehalt abhängig, so dass dieser Einschlusstyp beim gegebenen Herstellverfahren nur teilweise beeinflussbar ist. Genauso entstehen auch Feuerfestprodukte, die sich durch das Gießen einer Schmelze durch den Verteiler an MgO anreichern. Die Pfannenschlackeneinschlüsse, die zum größten Anteil im Fertigmaterial vorliegen, können allerdings durch die Anpassung der Schlackenführung beeinflusst werden.

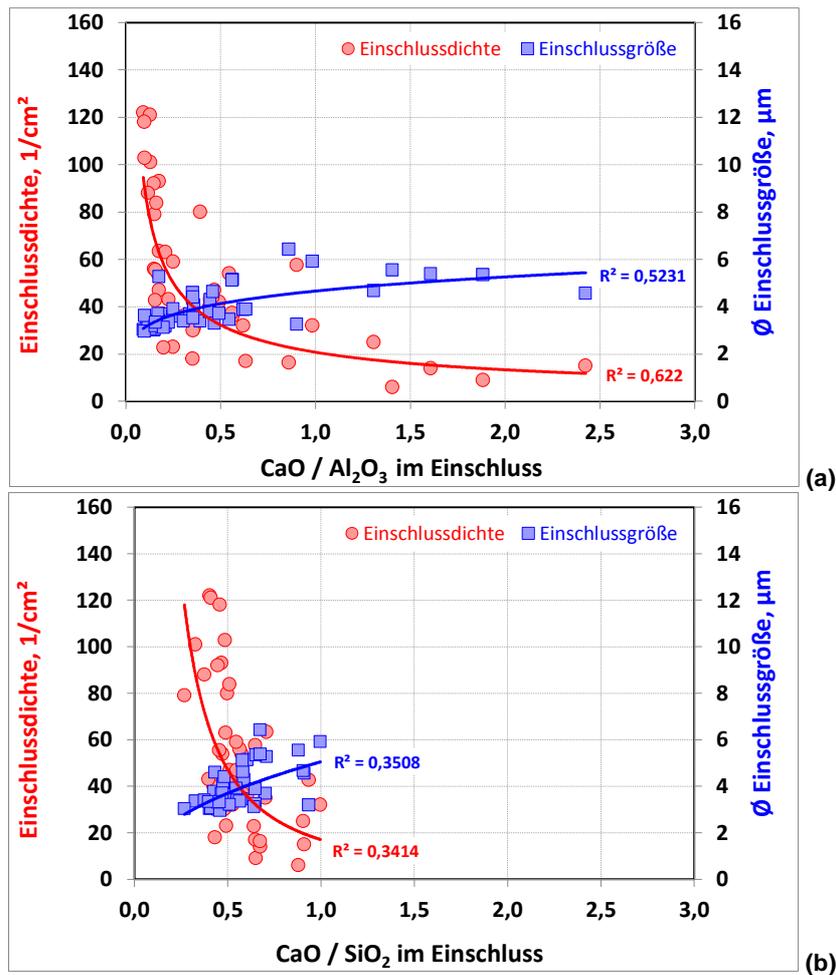


Abbildung 5.17 Zusammenhang zwischen den CaO/SiO₂- (a) und CaO/Al₂O₃- (b) Verhältnissen der Einschlusszusammensetzung im Fertigmaterial und der Einschlussgröße und -dichte.

Da die häufigsten Einschlüsse im Fertigmaterial die Pfannenschlackeneinschlüsse sind, kann die Einschlussgröße und -dichte durch die Änderung der Pfannenschlackenzusammensetzung während der Behandlung beeinflusst werden. Zur Optimierung der Pfannenschlacke soll die Wirkung der Einschlusszusammensetzung auf die Einschlussercheinung (Abbildung 5.17) untersucht werden.

Bei der Betrachtung der Einschlusszusammensetzungen in Form der Verhältnisse der Einschlusskomponenten wird folgendes abgeleitet:

- Das $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis kann durch die Änderung der Pfannenschlackenkomposition variiert werden. Die Verflüssigung der Pfannenschlacke mittels Al_2O_3 führt zur Absenkung der Viskosität und Verbesserung der Stahl-Schlacke-Reaktion.
- Das CaO/SiO_2 -Verhältnis der Einschlüsse ist nahezu konstant (0,5 bis 1,0). Dieses Verhältnis wird durch die Basizität der Pfannenschlacke bestimmt und kann ohne SiO_2 -Zugabe nur bedingt beeinflusst werden.

Somit wird durch die Einstellung der Zusammensetzung von Pfannenschlackeneinschlussen mittels Variation der Pfannenschlacke die gewünschte Einschlussdichte und -größe im Fertigmaterial erzielt.

6 Optimierung der Einschlussabscheidung in der Sekundärmetallurgie

Da die sekundärmetallurgischen Behandlungsschritte einen entscheidenden Einfluss auf die Einschlussbildung und den Sauerstoffabbau haben (siehe Kapitel 5), wird der Reinheitsgrad in der vorliegenden Arbeit durch eine Optimierung der Pfannenbehandlung verbessert. Der Fokus der Experimente wurde auf das Desoxidationsverhalten bei Abstich und die Schlackenführung gelegt.

6.1 Neues Legierungskonzept bei Abstich

Die meisten Einschlüsse bilden sich bei Abstich, wobei der Sauerstoffgehalt der Chargen im Vergleich zur weiteren Behandlung nach Abstich am höchsten ist (vgl. Abbildung 5.14). Zu Beginn der pfannenmetallurgischen Behandlung liegen die Einschlüsse vorwiegend in Systemen mit Mn-Silikaten oder mit Kalk-Silikaten. Die Mn-Silikate sind thermodynamisch instabil und können während der Vakuumbehandlung vollständig reduziert werden. Die Kalk-Silikate liegen aufgrund ihrer Stabilität auch nach der Entgasung vor. Die Aufgabe der Desoxidationsanpassung ist eine verstärkte desoxidierende Wirkung von Kohlenstoff zur MnO-Reduktion und die sich daraus ergebende verminderte Bildung der Mn-Silikate.

Vor der Betrachtung des Legierungskonzeptes muss der Herstellungsprozess genauer untersucht, d.h. die Bildung der meisten Desoxidationsprodukte quantifiziert werden. Dies erfolgt anhand der Abbrandrechnungen nach der Formel (2.12). Diese Rechnung zeigt das Abbrennen bzw. die Oxidation der Legierungselemente im jeweiligen Prozessschritt.

In Abbildung 6.1 ist das Oxidationsverhalten der Legierungselemente dargestellt. Wie bereits erwähnt, erfolgt der meiste Sauerstoffabbau beim Abstich und beträgt $3,16 \text{ kg}_{\text{Oxide}} / \text{t}_{\text{Stahl}}$, während der anschließenden Spülbehandlung $0,29$ und in RH $0,30 \text{ kg}_{\text{Oxide}} / \text{t}_{\text{Stahl}}$. Umgerechnet auf den oxidisch gebundenen Sauerstoff werden insgesamt 335 kg Sauerstoff pro Charge abgebaut. Umgerechnet auf einzelne Elemente erfolgt die Hauptdesoxidation mittels des Kohlenstoffs durch die Gasphasenbildung ($2,60 \text{ kg}_{\text{CO}} / \text{t}_{\text{Stahl}}$), wobei bis zu 30 % Sauerstoff über die festen Bestandteile wie MnO ($0,34 \text{ kg}_{\text{MnO}} / \text{t}_{\text{Stahl}}$) und SiO₂ ($0,81 \text{ kg}_{\text{SiO}_2} / \text{t}_{\text{Stahl}}$) abgebaut werden.

Allerdings werden, wie im Kapitel 5 dargestellt, MnO und MnO-haltige Einschlüsse während der Spülbehandlung und in RH fast vollständig ausreduziert (negativer MnO-Abbrand in der Abbildung 6.1). Der Reinheitsgrad im Fertigmateriale wird also durch die Bildung von SiO₂-haltigen Resteinschlüssen beeinflusst.

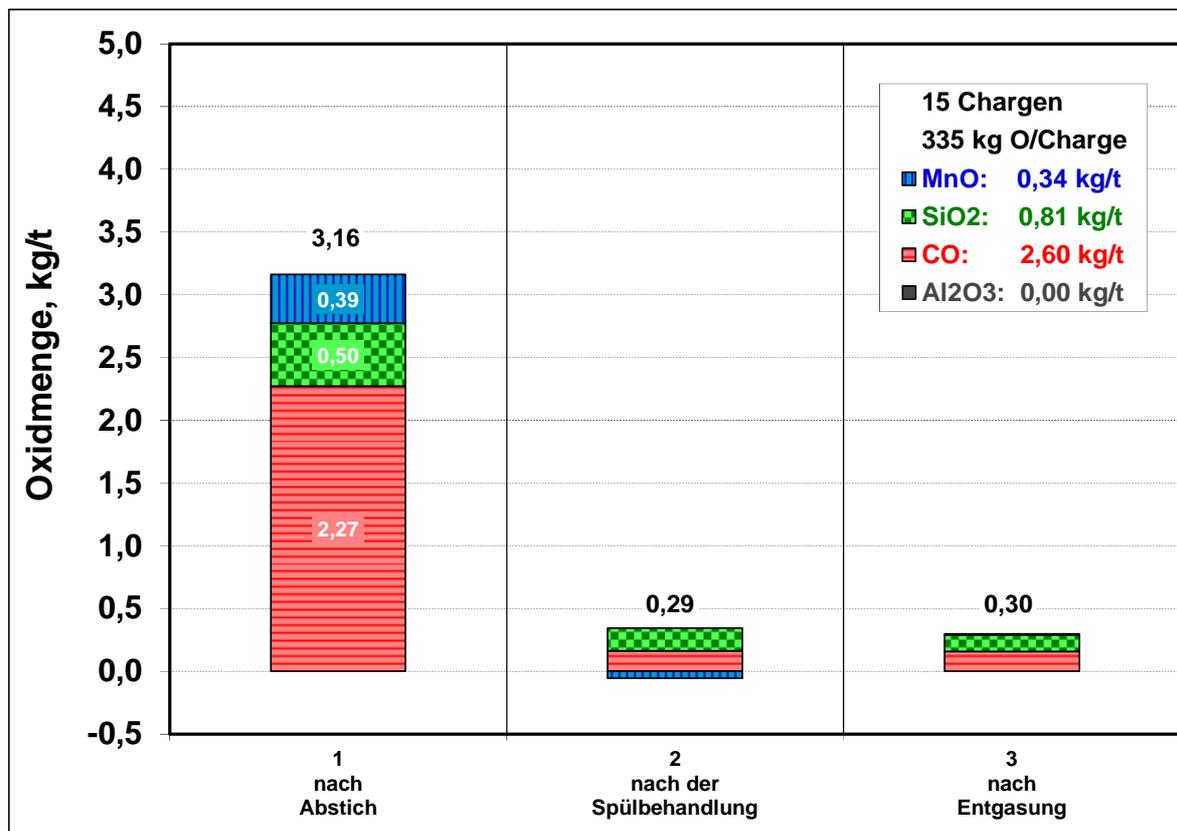


Abbildung 6.1 Abbrandverhalten der Legierungselemente (C, Si, Mn) in den Hauptprozessschritten (Abstich, Spülbehandlung, RH-Behandlung).

Das Ziel einer Modifikation der Abstichlegierung besteht also darin, die Bildung der SiO₂-haltigen, thermodynamisch stabileren Verbindungen durch die Ausnutzung der Gasphasenbildung für den Sauerstoffabbau zu minimieren und die Bildung von weiteren festen Reaktionsprodukten zu unterdrücken.

In Abbildung 5.3 ist das Standardlegierungsschema dargestellt. Bei diesem Schema bildet sich bei Abstich $\varnothing 0,50 \text{ kg}_{\text{SiO}_2} / \text{t}_{\text{Stahl}}$. Zur Ausnutzung der Gasphase bei der Hauptdesoxidation wurde die Si-Zugabe versuchsweise auf einen späteren Zeitpunkt verschoben (Abbildung 6.2).

Gemäß den Versuchsschemata wurde die Si-Zugabe beim Abstich in drei Portionen aufgeteilt. Beim Versuchsschema 1 (VS1, Abbildung 6.2 b) erfolgt die Zugabe der ersten Portion von 50 kg FeSi bei 35 t, der zweiten bei 45 t und der Rest von 650 kg wird bei 55 t zugegeben. Nach diesem Schema erfolgt die erste Si-Zugabe 5 t früher gegenüber dem Standard (Std) und die Hauptdesoxidation verschiebt sich um 15 t nach hinten auf 55 t. Im zweiten Versuchsschema (VS2, Abbildung 6.2 c) erfolgen die ersten beiden Si-Zugaben von je 50 kg im Vergleich zum Standard 5 und 15 t später und die Hauptdesoxidation (Zu-

gabe von 650 kg FeSi) setzt erst bei 65 t ein. Das Konzentrationsprofil für diese Schemata ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

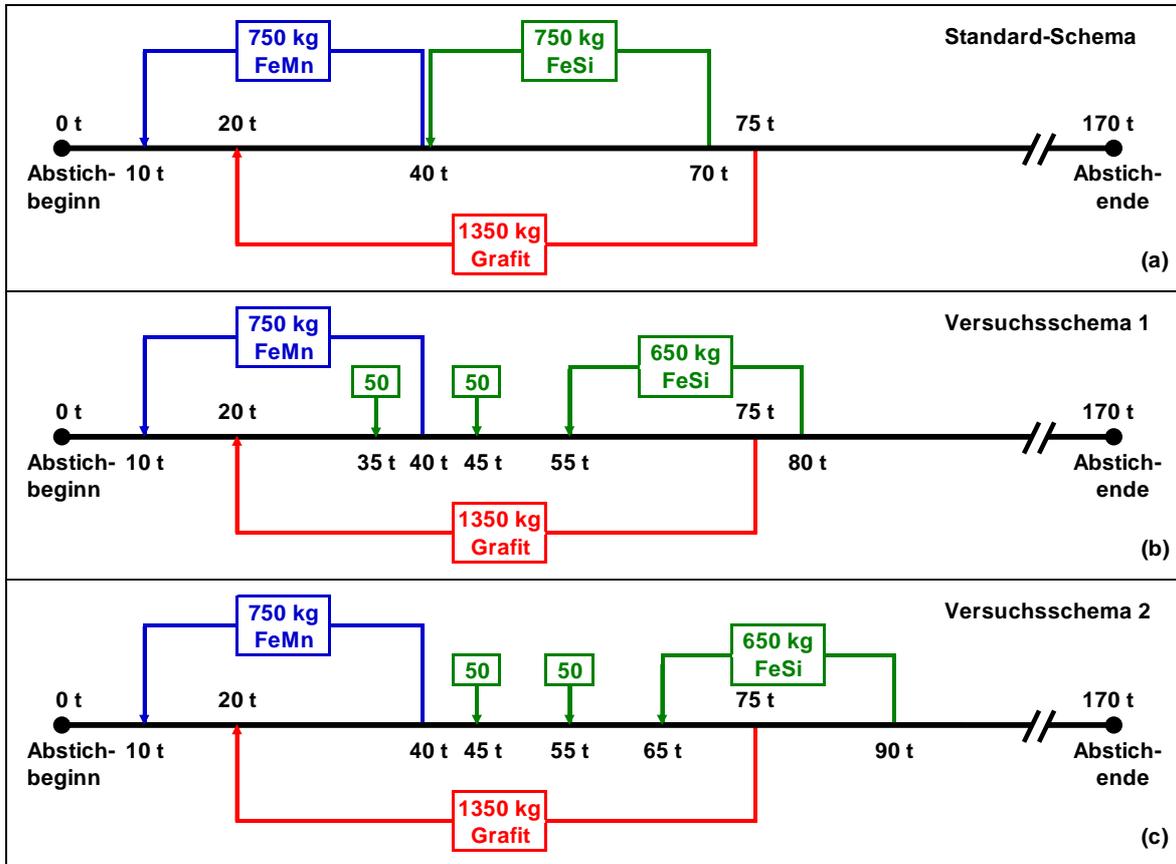


Abbildung 6.2 Versuchsdesoxidationsschemata beim Abstich. Standard-Schema (a), Versuchsschema 1 (b) und Versuchsschema 2 (c).

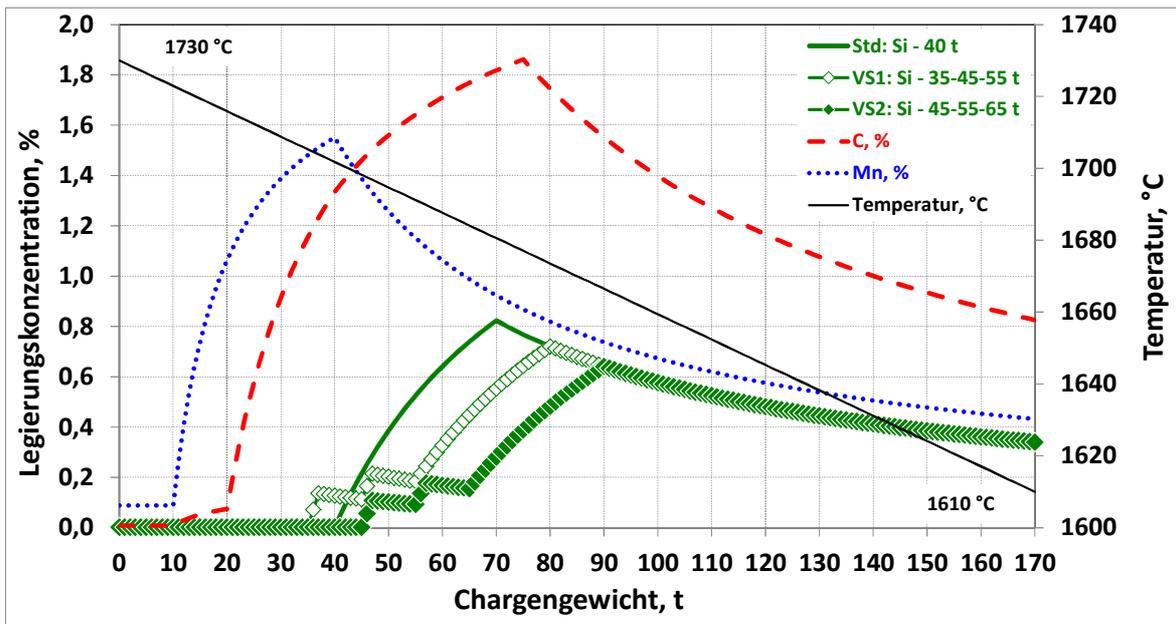


Abbildung 6.3 Vergleich der berechneten Konzentrationsprofile der Legierungselemente C, Si und Mn bei Standard- (Std) und Versuchs- (VS1 und VS2) Legierungszugabeschemata während des Converterabstichs.

Bei gleich bleibender Temperatur sowie gleichen C- und Mn-Konzentrationsprofilen verschiebt sich das Si-Konzentrationsmaximum von 0,82 % (Standard) auf 0,71 % (Versuch 1) und auf 0,62 % (Versuch 2). Die jeweiligen Konzentrationsmaxima werden in der Pfanne zu späteren Zeitpunkten, geringerer Temperatur und niedrigerer Sauerstoffaktivität verschoben. Die im Gleichgewicht mit dem jeweiligen Legierungselement vorliegenden Sauerstoffaktivitäten sind in Abbildung 6.4 dargestellt.

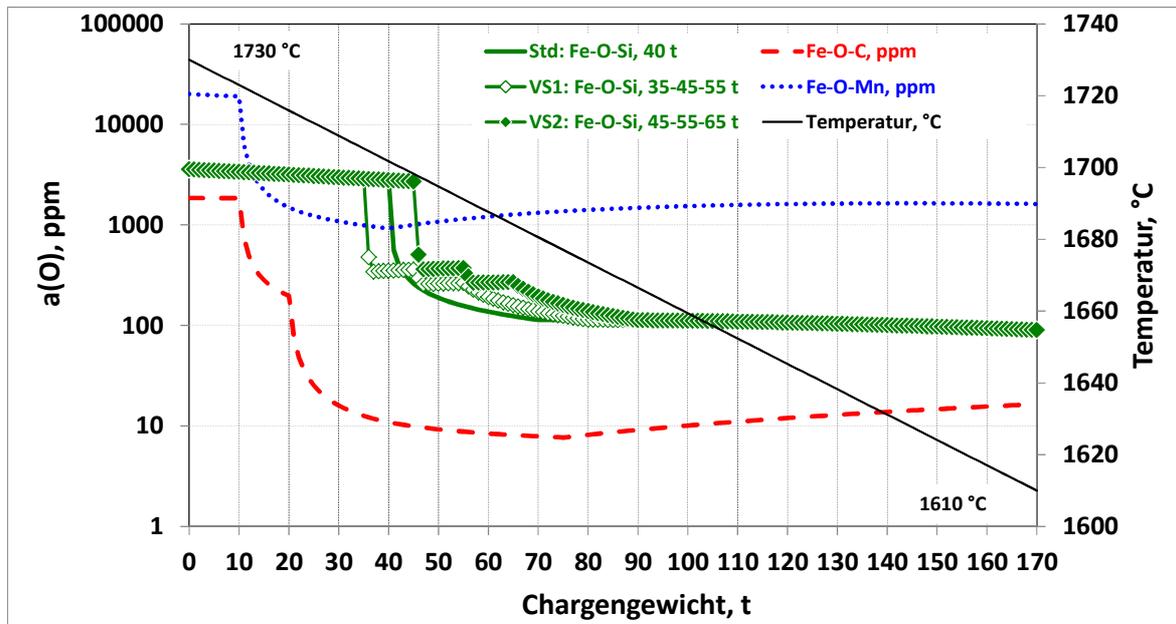


Abbildung 6.4 Berechnete Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht mit den Legierungselementen C, Si und Mn bei Standard- (Std) und Versuchs- (VS1 und VS2) Legierungszugabeschemata während des Konverterabstichs.

Die Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht mit Si wird beim Versuchsschema 1 erst nach 80 t und beim Versuchsschema 2 nach 90 t auf 115 ppm abgesenkt, wobei dieser Wert beim Standardschema bereits bei 70 t erreicht wird (Abbildung 6.4). Bei der Verwendung von Versuchsschema 2 setzt die erste MnO-Reduktion durch Si ebenfalls erst 5 t später (d.h. bei 45 t) ein, wodurch die Sauerstoffaktivität durch die absinkende Temperatur und eine verstärkte Kohlenmonoxidbildung vor der ersten Si-Zugabe zusätzlich herabsetzt wird. Diese Kombination (besonders im Versuchsschema 2) trägt zur Verringerung der SiO_2 -Bildung bei, was mittels der Abbrandrechnungen (Abbildung 6.5) nachgewiesen wird.

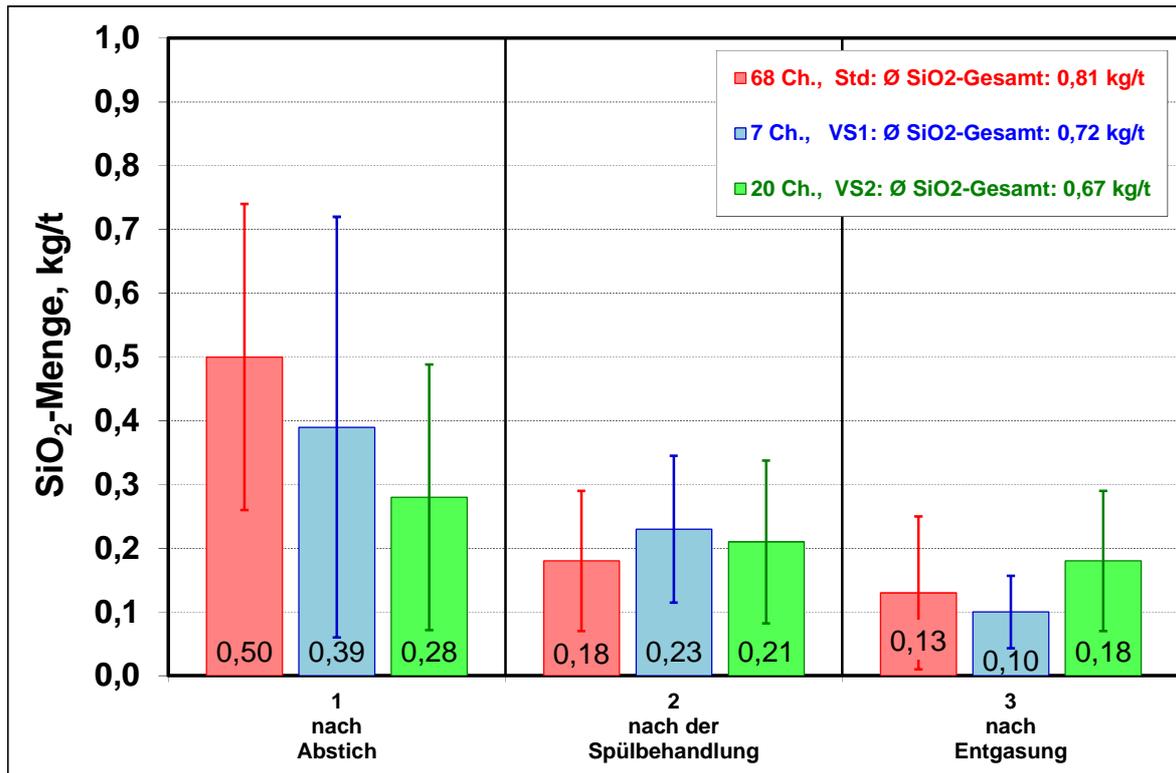


Abbildung 6.5 Si-Abbrand in den Hauptprozessschritten (Abstich, Spülbehandlung, RH-Behandlung) bei Anwendung von Standard (Std)- und Versuchszugabeschemata (VS1 und VS2).

Durch das geänderte Legierungszugabeschema verringert sich die mittlere SiO_2 -Bildung bei Abstich von 0,50 auf 0,39 $\text{kg}_{\text{SiO}_2} / \text{t}_{\text{Stahl}}$ bei Versuch 1 und weiter auf 0,28 $\text{kg}_{\text{SiO}_2} / \text{t}_{\text{Stahl}}$ bei Versuch 2. Insgesamt wird während der pfannenmetallurgischen Behandlung bei Versuch 1 eine Verringerung der SiO_2 -Bildung um 0,09 $\text{kg}_{\text{SiO}_2} / \text{t}_{\text{Stahl}}$ gegenüber der Standardarbeitsweise (0,81 $\text{kg}_{\text{SiO}_2} / \text{t}_{\text{Stahl}}$ bzw. 137,7 $\text{kg}_{\text{SiO}_2} / \text{Charge}$) verzeichnet. Die gesamte SiO_2 -Bildung beträgt dabei 0,72 $\text{kg}_{\text{SiO}_2} / \text{t}_{\text{Stahl}}$ was bei einem Chargengewicht von 170 t einer Gesamtmenge von 122,4 $\text{kg}_{\text{SiO}_2} / \text{Charge}$ entspricht. Beim Versuch 2 erfolgte eine Verringerung der SiO_2 -Menge auf 0,67 $\text{kg}_{\text{SiO}_2} / \text{t}_{\text{Stahl}}$ bzw. 113,9 $\text{kg}_{\text{SiO}_2} / \text{Charge}$. Mit dem im Versuch 2 angewandten Legierungszugabeschema wurde eine optimierte Desoxidation der Chargen erzielt, was mit einer Verringerung der gesamt gebildeten SiO_2 -Menge um 23,8 $\text{kg}_{\text{SiO}_2} / \text{Charge}$ verbunden ist.

Die Verringerung der Bildung von festen Oxidbestandteilen (SiO_2) beim Abstich führt durch Anwendung der im Versuch 2 optimierten Desoxidation zu einem besseren Reinheitsgrad im Fertigmateriale. In Abbildung 6.6 sind die Blaubruchergebnisse und der Gesamtsauerstoffgehalt als Summenhäufigkeit bei der Standarddesoxidation und bei der im Versuch 2 angewandten optimierten Desoxidation aufgetragen.

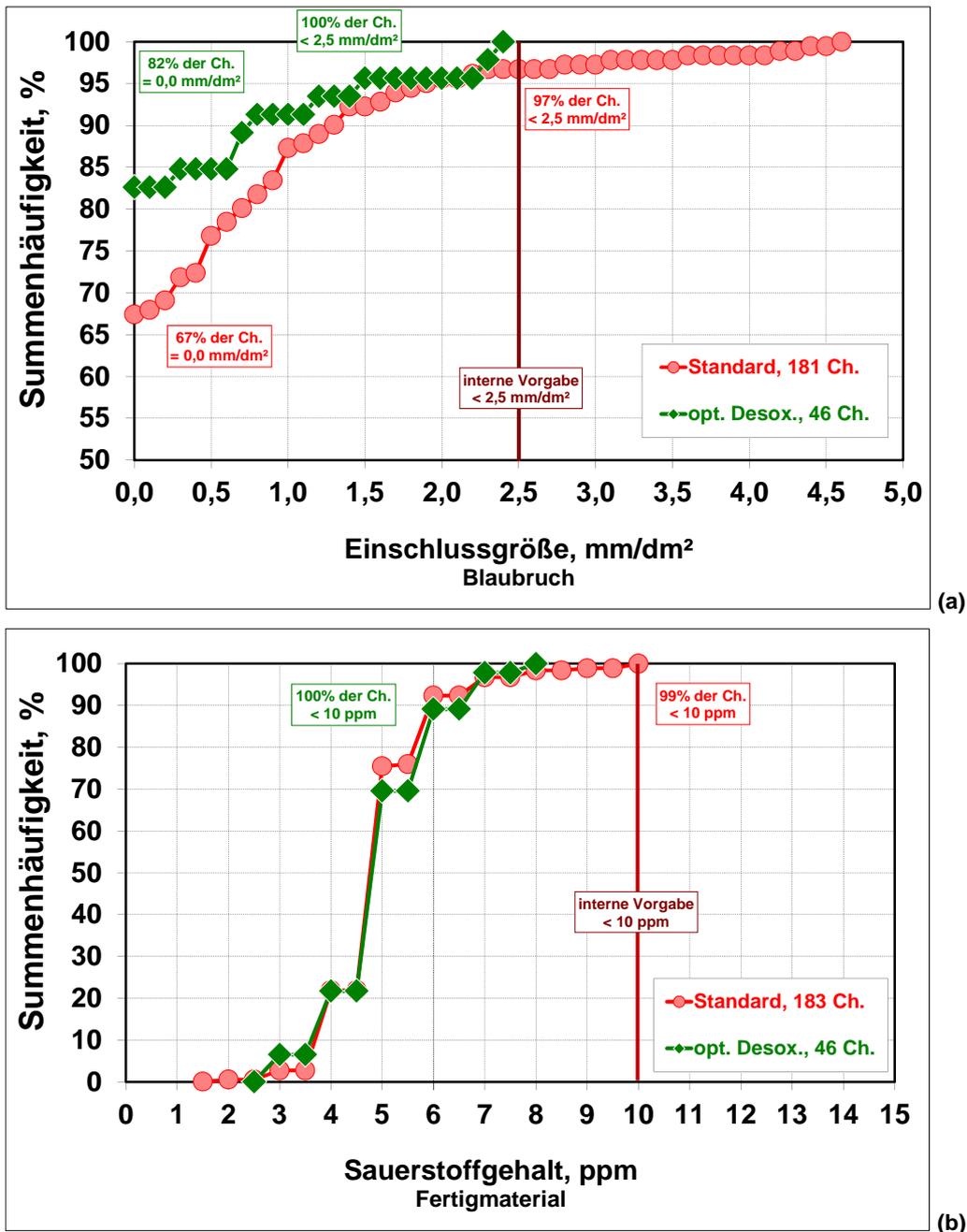


Abbildung 6.6 Summenhäufigkeit der Blaubruchergebnisse (a) und des Gesamtsauerstoffgehaltes (b) bei Anwendung von Standarddesoxidation und optimierter Desoxidation nach Versuchszugabeschema 2.

Durch die Änderung des Desoxidationsverfahrens beim Abstich von Standard (eine Si-Zugabe) zur optimierten (portionsweise Si-Zugabe) Desoxidation gemäß Versuchszugabeschema 2 ist eine wesentliche Verbesserung der Blaubruchergebnisse erzielt worden. Bei der Versuchsvariante 2 wurden bei 82 % (Standard 67 %) der Chargen keine Einschlüsse in den Blaubruchproben gefunden. Außerdem befinden sich alle Blaubruchergebnisse bei der Versuchsvariante 2 im Gegenteil zur Standardarbeitsweise innerhalb der internen Spezifikation ($< 2,5 \text{ mm/dm}^2$).

Bei der Betrachtung der Gesamtsauerstoffgehalte im Fertigmateriale liegen die Werte sowohl bei der Standard- als auch bei der Versuchsarbeitsweise innerhalb der internen Vorgabe. Allerdings wird bei der Verwendung von Versuchszugabeschema 2 der Sauerstoffgehalt von 8 ppm nicht überschritten, wobei bei der Standardarbeitsweise die gesamte Spezifikationsspanne (bis 10 ppm) ausgenutzt wird. Eine weitere Verringerung des Sauerstoffgehaltes wird durch eine gezielte thermodynamische Prozessanpassung mittels einer Änderung der Schlackenführung erreicht.

6.2 Anpassung der Schlackenführung

Die größten Einschlüsse sind diejenigen mit erhöhten CaO-Anteilen (vgl. Abbildung 5.6) und liegen im Pfannenschlackensystem vor. Die Viskosität der Pfannenschlacke und die Anteile der flüssigen Komponenten beeinflussen die Einschlussanzahl. Mit sinkender Pfannenschlackenviskosität erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Pfannenschlackenemulgierung, allerdings wird die Reaktionsfähigkeit erhöht, so dass eine schnellere Stahl-Schlacke-Reaktion erreicht wird [45]. Daher werden die Lage und die Größenverteilung der Einschlüsse dieser Gruppe durch eine Änderung der Pfannenschlackenzusammensetzung wie folgt beeinflusst.

Die Darstellung der Einschlusskomponenten in Kapitel 5.4 hat gezeigt, dass eine Einschlusszusammensetzung mit geringeren CaO- und höheren Al_2O_3 -Anteilen zur Verringerung der mittleren Einschlussdichte führt, wobei die Einschlussgröße jedoch etwas ansteigt. Zum Erzielen einer optimalen Einschlusszusammensetzung ist die Schlackenführung maßgeblich. Es wurde bereits gezeigt (Kapitel 6.1), dass SiO_2 im System zu minimieren ist und MnO aufgrund seiner thermodynamischen Instabilität zur Vermeidung der Erhöhung der Sauerstoffgehalte nicht zugegeben werden soll (vgl. Kapitel 2.1.3). Das Verhältnis $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ der Pfannenschlacke kann variiert werden und wird deswegen im Rahmen dieser Arbeit als Versuchsparameter verwendet.

Si-desoxidierter Wälzlagerstahl bekommt während der pfannenmetallurgischen Behandlung der Saarstahl AG standardmäßig 1000 kg CaO (Variante 1) als Schlackenbildner, der durch die Si-Oxidation (vgl. Abbildung 6.1) zum Teil verflüssigt wird. In den folgenden Versuchen wird der Kalk mit Al_2O_3 zusätzlich verflüssigt, so dass die Aktivität von CaO in der Pfannenschlacke sinkt, die von Al_2O_3 ansteigt und die von SiO_2 nahezu konstant bleibt. Dies führt zu einer erhöhten Reaktionsfähigkeit der Pfannenschlacke mit dem sich während der Pfannenbehandlung bildenden SiO_2 . In Tabelle 6.1 sind die Versuchsmischungen dargestellt.

Zur CaO-Verflüssigung wurde der Pfannenschlacke ein niedragschmelzendes Kalk-Tonerde-Gemisch ($T_m = 1605\text{ °C}$) in verschiedenen Mengen zugeführt. Diese Mengen beeinflussen die Eigenschaften der Pfannenschlacke (Tabelle 6.2) im Hinblick auf den Schmelzpunkt und die Aktivitäten der Schlackenkomponenten.

Tabelle 6.1 Zusammensetzung der Versuchsschlackenbildner.

Schlackenbildner		
	Kalk *1)	Kalk-Tonerde Gemisch *2)
Variante 1	1000 kg	-
Variante 2	650 kg	350 kg
Variante 3	450 kg	550 kg
*1) 100 % CaO		
*2) 70 % Al ₂ O ₃ + 30 % CaO		

Tabelle 6.2 Chemische Analyse, Aktivität und Schmelzpunkt [46] der gebildeten Versuchspfannenschlacke.

	Schlackenanalyse			Aktivität bei 1600 °C			T _m , °C
	CaO, %	Al ₂ O ₃ , %	SiO ₂ , %	a(CaO)	a(Al ₂ O ₃)	a(SiO ₂)	
Variante 1	71,1	4,3	20,8	0,600	0,001	0,001	2050
Variante 2	59,6	18,2	22,2	0,300	0,004	0,002	1840
Variante 3	53,8	23,3	22,9	0,100	0,100	0,004	1690

CaO wird dabei als Schlackenbildnerkomponente zugegeben, die SiO₂-Anreicherung der Pfannenschlacke erfolgt durch die Aufnahme von Desoxidationsprodukten und Al₂O₃ wird durch den FF-Verschleiß beim Abstich (Variante 1) bzw. zusätzlich durch die Zugabe des Kalk-Tonerde-Gemisches (Varianten 2 und 3) der Pfannenschlacke zugeführt. Aus der Darstellung wird erkennbar, dass sich mit steigendem Al₂O₃-Gehalt nicht nur die Aktivitäten der Pfannenschlackenkomponenten ändern, sondern auch der Schmelzpunkt der Pfannenschlacke sinkt. So ist die Versuchszusammensetzung Nr. 3 bei der Abstichtemperatur des Stahls schon vor der Zuführung der Desoxidationsprodukte (SiO₂) flüssig und kann die sich bildenden Oxide direkt aufnehmen, was zu einer sehr schnellen Kinetik der Desoxidationsvorgänge in der Stahlschmelze führt.

Darüber hinaus sind die Werte der dynamischen Viskosität η der Versuchspfannenschlacke unterschiedlich. Mit steigendem Al₂O₃-Gehalt der Pfannenschlacke nähert sich die Zusammensetzung der Kalksättigung an, wobei eine sehr niedrige Viskosität von 0,07 Pa·s erreicht wird [46]. Mit steigendem CaO-Gehalt entfernt sich das System von diesem Gebiet, so dass mit einer Erhöhung des Schmelzpunktes die Viskosität ansteigt. Eine Solche an CaO übersättigte Pfannenschlackenzusammensetzung ist durch eine geringere Reaktionskinetik als die an CaO-gesättigte Schlacke gekennzeichnet.

Die Lagen der Schlackenbildner und der fertigen Pfannenschlacken vor der Entgasungsbehandlung sind im Dreistoffsystem CaO-Al₂O₃-SiO₂ (Abbildung 6.7) dargestellt.

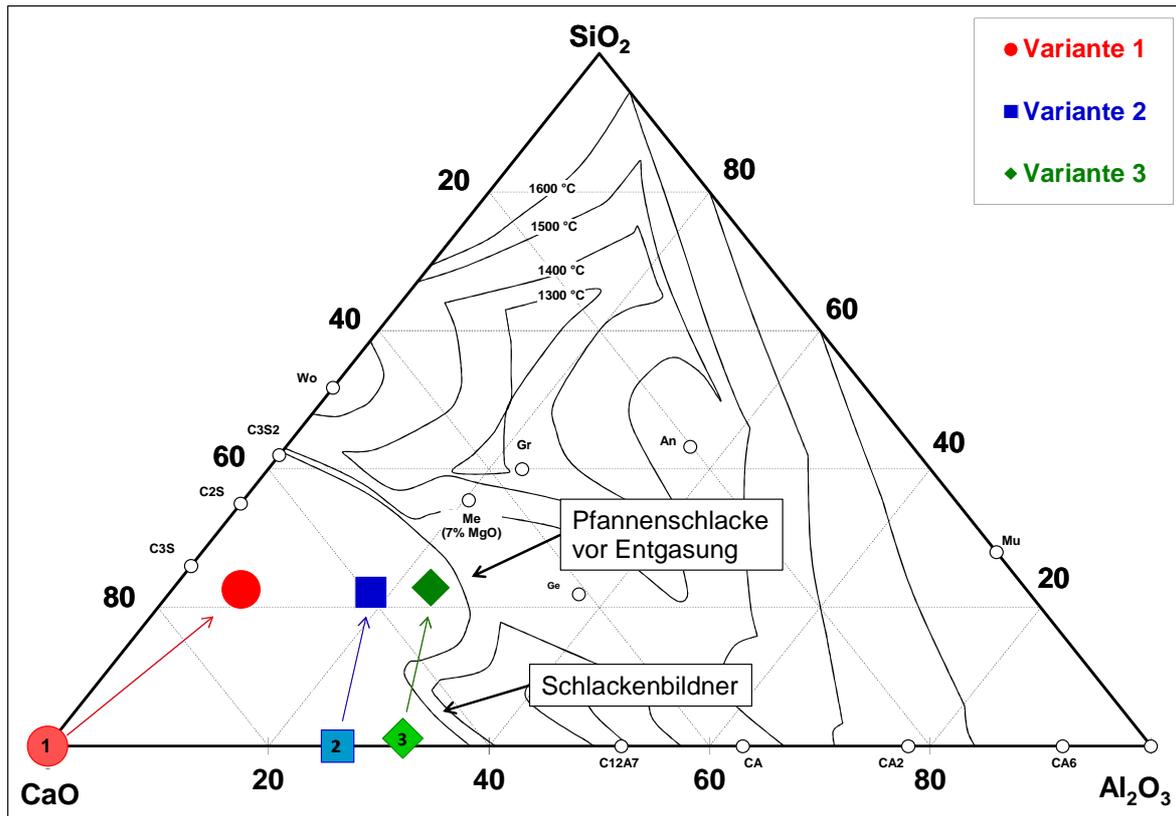


Abbildung 6.7 Lage der Pfannenschlacke und der Schlackenbildner im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Bei der Variante 1 erfolgt die Verflüssigung von CaO durch das SiO_2 sowie durch eine leichte Verschiebung der chemischen Zusammensetzung in Richtung Al_2O_3 in Folge des Feuerfestverschleißes. Die Schlacke ist demnach sehr stark an CaO übersättigt, was zur Erhöhung der Viskosität der Pfannenschlacke führt. Bei der Versuchsvariante 2 erfolgt eine zusätzliche Verschiebung der Schlackenzusammensetzung in Richtung Al_2O_3 , jedoch bleibt die Schlacke auch bei dieser Zusammensetzung im Kalk-übersättigten Gebiet und weist eine höhere Viskosität und somit langsamere Kinetik im Vergleich zur Schlackenvariante Nr. 3 auf. Die dritte Versuchsvariante wurde gezielt zur CaO -Sättigung bei 1650 °C (Temperatur nach Abstich) verschoben, so dass hier die beste Reaktionskinetik (Einschlussaufnahme) zu erwarten ist.

Die Reaktionskinetik bei der jeweiligen Schlackenzusammensetzung wird anhand der Verringerung der Einschlussdichte (Einschlussabscheidung an die Pfannenschlacke) bzw. der Abnahme des Gesamtsauerstoffgehaltes (Verringerung der Menge an oxidischen Einschlüssen in der Schmelze) bewertet (Abbildung 6.8). Dies wurde an den aus der Stahlschmelze gezogenen Proben analysiert. Die Probenahme mit anschließender Analyse der Einschlussdichte und des Gesamtsauerstoffgehaltes erfolgte dabei während der gesamten pfannenmetallurgischen Behandlung der Versuchsschmelzen, d.h. nach dem Abstich, während der Spülbehandlung und nach der Vakuumbehandlung.

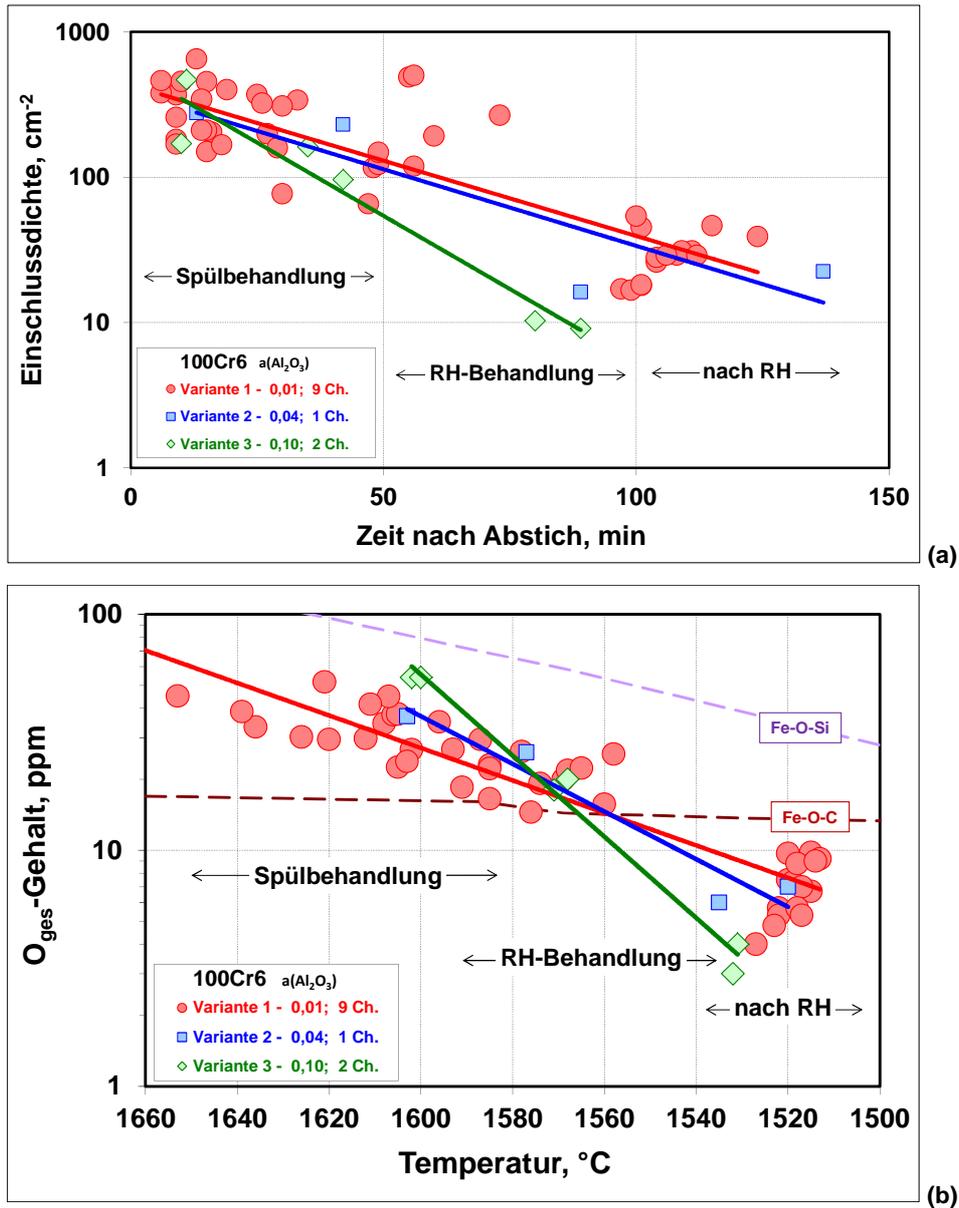


Abbildung 6.8 Veränderung der Einschlussdichte als Funktion der Behandlungszeit (a) und des Gesamtsauerstoffgehaltes als Funktion der Temperatur (b) während der Hauptstadien (Spülbehandlung, RH-Behandlung) der pfannenmetallurgischen Behandlung der Versuchsschmelzen.

Die quantitative Analyse der Kinetik der Einschlussabscheidung und des Sauerstoffabbaus sind abgeleitet aus der Darstellung in Abbildung 6.8 für die drei Versuchsvarianten in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffabbaus wird in ppm pro Minute der Behandlungszeit dargestellt. Je höher der Wert ist, desto schneller erfolgt der Sauerstoffabbau im Prozess und desto tiefere Werte sind innerhalb kürzerer Behandlungszeit möglich. Die Einschlussdichte wird in Form der Einschlussanzahl pro cm^2 ausgewerteter Probenfläche ausgegeben. Die Kinetik der Einschlussabscheidung wird anhand der Veränderung dieses Wertes pro Minute der Behandlungszeit angegeben. Auch in diesem Fall bedeuten höhere Werte ein schnelleres Erreichen der niedrigen Einschlussdichte, was für das Reinheitsgradniveau günstiger ist. Für die beiden Werte (Sau-

erstoffgehalt und Einschlussdichte) werden zusätzlich Gleichungen der Regressionsgeraden und Bestimmtheitsmaße (R^2) angegeben.

Tabelle 6.3 Sauerstoffabbau und Einschlussabscheidung bei Versuchsvarianten.

Versuchs- variante	Gesamtsauerstoffgehalt			Einschlussdichte		
	Regressionsgleichung	R^2	Sauerstoffabbau	Regressionsgleichung	R^2	Einschlussabscheidung
1	$y = 3^{-10} \cdot e^{0,0158x}$	0,88	0,35 ppm / min	$y = 428,29e^{-0,024x}$	0,73	3,9 cm⁻² · min⁻¹
2	$y = 3^{-15} \cdot e^{0,0232x}$	0,81	0,32 ppm / min	$y = 381,65e^{-0,024x}$	0,77	3,5 cm⁻² · min⁻¹
3	$y = 2^{-26} \cdot e^{0,0396x}$	0,97	0,75 ppm / min	$y = 551,06e^{-0,046x}$	0,93	5,4 cm⁻² · min⁻¹

Bei den Versuchschargen beträgt die Einschlussdichte zu Beginn der Pfannenbehandlung (10-20 min nach Abstich) 200 bis 700 cm⁻². Durch die darauf folgende Spülbehandlung und anschließende RH-Behandlung sinkt sie bei den Schlackenvarianten 1 und 2 auf Werte von 20 bis 70 cm⁻², während bei der Variante 3 die Einschlussdichte zum Ende der Behandlung lediglich 9 bis 10 cm⁻² beträgt (Abbildung 6.8 a). Außerdem erkennt man eine unterschiedliche Kinetik der Einschlussabscheidung, die bei den Schlackenvarianten 1 und 2: 3,9 bzw. 3,5 cm⁻²·min⁻¹ und bei der Variante 3: 5,4 cm⁻²·min⁻¹ beträgt.

Ein ähnliches Verhalten ist bei der Betrachtung des Gesamtsauerstoffgehaltes festgestellt worden. Während bei den ersten zwei Schlackenvarianten der Sauerstoffabbau 0,35 bzw. 0,32 ppm/min beträgt, liegt dieser Wert bei der dritten Versuchsvariante im Bereich von 0,75 ppm/min. Eine doppelte Sauerstoffabbaugeschwindigkeit macht sich auch in den absoluten Werten bemerkbar. Angefangen bei einem höheren Sauerstoffgehalt von Ø 55 ppm bei 1600 °C, beträgt er bei der Versuchsvariante 3 zum Ende der Behandlung lediglich 3 bis 4 ppm, während bei den Schlackenvarianten 1 und 2 dieser Wert im Bereich von 4 bis 10 ppm liegt (Abbildung 6.8 b).

Diese unterschiedlichen Abbaugeschwindigkeiten sind auf die wichtigen Schlackeneigenschaften zurückzuführen. Zum einen macht sich hier die chemische Zusammensetzung der Pfannenschlacke bemerkbar. Die Lage der Pfannenschlacke im Bereich der CaO-Sättigung bei einer vergleichsweise niedrigen Viskosität führt zu einer intensiven Reaktion mit den vorliegenden Einschlüssen. Außerdem ist die Schlackenvariante 3 zu Beginn der Pfannenbehandlung flüssig und daher sofort reaktionsfähig. Da allerdings diese Pfannenschlacke mit einer niedrigen Viskosität zum Abstichbeginn bereits aufgeschmolzen ist, führt dies andererseits zu einer einfacheren Emulgierung und Erhöhung der Einschlussdichte zu Beginn der Behandlung. Jedoch sinkt sie durch die erhöhte Reaktionsfähigkeit sehr schnell. Ein wesentlicher Einfluss auf die Eigenschaften der Pfannenschlacke ergibt sich aus einer Änderung der Aktivitäten der Einzelkomponenten. Die Abnahme der CaO-Aktivität bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Al₂O₃-Aktivität führt zu einer wesentlich besseren Einschlussmodifikation hin zu flüssigeren Einschlüssen, die sich besser abscheiden und in der Pfannenschlacke aufgenommen werden. Die Änderung der Einschlusszusammensetzung kann in Abbildung 6.9 beobachtet werden.

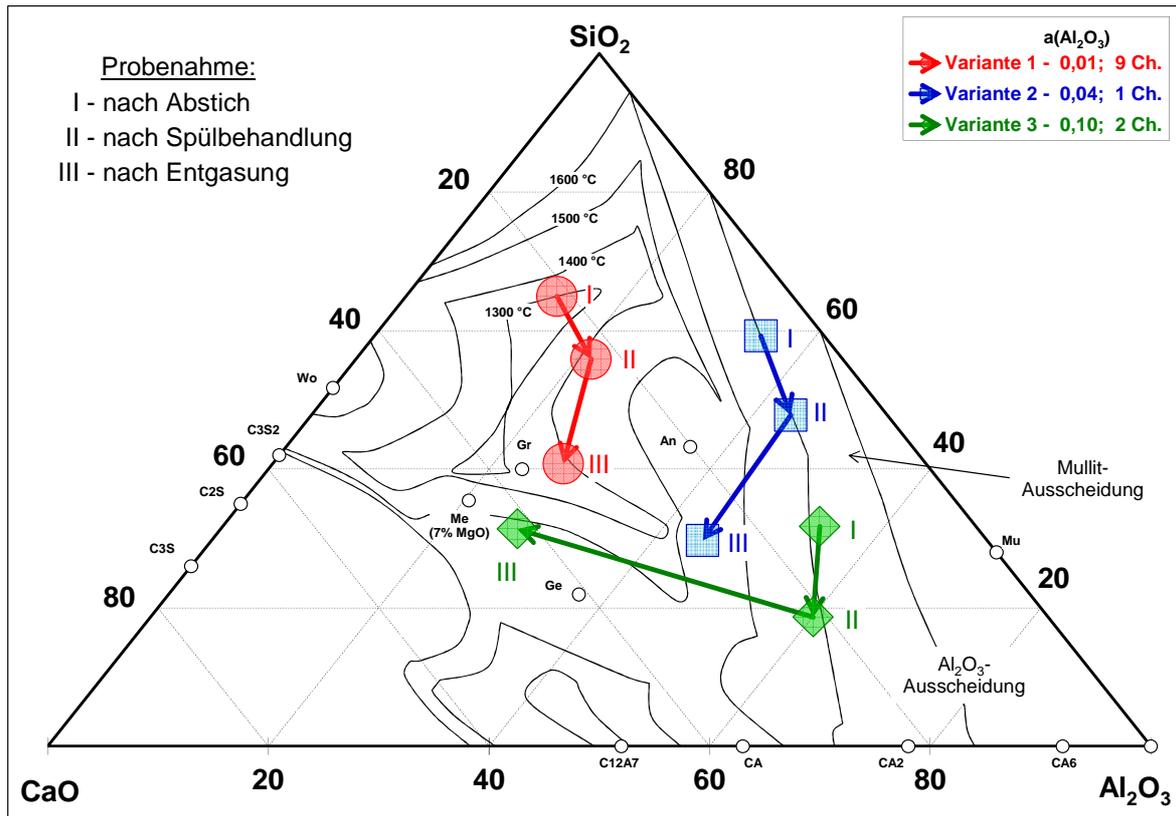


Abbildung 6.9 Entwicklung der Einschlusszusammensetzung während der pfannenmetallurgischen Behandlung (Schritte: nach Abstich, nach Spülbehandlung, nach Entgasungsbehandlung) bei den Versuchsvarianten 1, 2 und 3.

Durch die Änderung der Pfannenschlackenzusammensetzung ist der Ausgangspunkt der Mikroeingüsse zu Beginn der sekundärmetallurgischen Behandlung definiert. Die Erhöhung des Al_2O_3 -Gehalts und der Al_2O_3 -Aktivität in der Pfannenschlacke verschiebt die Einschlusszusammensetzung (Probenlage I) bis an die Ausscheidungsfläche von Mullit. Während der Ausgangspunkt der Mikroeingüsse bei der CaO-übersättigten Pfannenschlacke (Variante 1) im flüssigen eutektischen Gebiet liegt (Verflüssigung von CaO durch SiO_2), wird er mit steigender Al_2O_3 -Aktivität an die Tonerdesättigung verschoben. Durch die Spülbehandlung (Verschiebung der Einschlusszusammensetzung zum Punkt II) erfolgt lediglich eine Abnahme des sich beim Abstich gebildeten SiO_2 durch die Pfannenschlackenreaktion.

Ein wesentlicher Schritt bei der Änderung der chemischen Zusammensetzung der Mikroeingüsse erfolgt durch die Vakuumbehandlung (Probenlage III). Wie bereits beschrieben (Kapitel 5.3), werden die thermodynamisch gegenüber der CO-Bildung unter Vakuum instabilen Phasen reduziert, so dass nach Entgasungsbehandlung nur stabile CaO- SiO_2 -Verbindungen vorliegen. Dieses Verhalten wird auch bei allen Versuchschargen beobachtet. Während bei der Variante 1 bereits zu Beginn der Vakuumbehandlung die thermodynamisch stabilen Verbindungen vorliegen, kann ihre chemische Zusammensetzung in RH kaum noch beeinflusst (vgl. Abbildung 5.11) werden. Bei den Versuchspfannenschlacken erfolgt eine Reduktion der Al_2O_3 -haltigen Verbindungen durch Kohlen-

stoff unter Vakuum, was sich ebenfalls bei der Betrachtung der Einschlussdichte stark bemerkbar macht.

Die Ziele, die durch eine Optimierung der Schlackenführung verfolgt wurden, werden somit erfüllt. Die Verschiebung von der CaO-Ausscheidungsfläche (Variante 1, kalkgesättigte Schlacke) in Richtung der Tonerdeanreicherung (Varianten 2 und 3) hat die Modifikation der nach dem Abstich entstehenden Einschlüsse beschleunigt und gleichzeitig die Aufnahmefähigkeit der großen ($> 10 \mu\text{m}$) CaO-haltigen Einschlüsse verbessert. Weiterhin wurde durch die Absenkung des Schmelzpunktes die Kinetik der Pfannenschlacke beschleunigt und die Einschlussmodifikation verbessert.

Die guten metallurgischen Ergebnisse wurden insbesondere bei der Schlackenvariante 3 durch den erhöhten Sauerstoffabbau, schnellere Kinetik der Einschlussabscheidung und anhand einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Einschlüsse bestätigt. Die Voraussetzungen für die Einstellung eines noch besseren Reinheitsgrades im Fertigmaterial wurden dabei geschaffen, was sich in weiteren Erhärtungsversuchen bei der Saarstahl AG zeigen soll.

7 Makroeinschlüsse

Makroeinschlüsse sind aufgrund ihrer Größe für die Wälzlager besonders schädlich und müssen deswegen im Herstellungsprozess weitestgehend vermieden werden. Diese Einschlüsse entstehen (im Gegenteil zu Mikroinschlüssen) sporadisch und werden durch die Sekundärmetallurgie lediglich in der chemischen Zusammensetzung beeinflusst. In diesem Kapitel wird die Herkunft der makroskopischen Einschlüsse untersucht und Maßnahmen zur Verringerung der Albiteinschlüsse dargestellt.

7.1 Charakterisierung

Die Beschreibung der Makroeinschlüsse wird anhand der in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Bestimmungsmethoden vorgenommen. Dabei wurde festgestellt, dass sowohl bei der Ultraschallprüfung als auch bei der Blaubrucherprobung die gleichen Einschlusstypen vorliegen. Allerdings wird je nach Charakterisierungsmerkmal die eine oder andere Methode zur Bewertung herangezogen.

So wird anhand der Ultraschallerprobung die nachgeschaltete chemische Zusammensetzung des Einschlusses bestimmt (siehe Kapitel 2.3.2). Allerdings erfolgt diese Bestimmung im Querschliff, so dass die Einschlussgröße und die Streckung nicht gemessen werden können. Die Bewertung der Geometrie der Makroeinschlüsse wird anhand der Blaubrucherprobung vorgenommen, bei der die Einschlüsse im Längsschliff nach einer 9-fachen Verformung freigelegt werden. Da allerdings die Einschlüsse bei dieser Untersuchungsmethode in zwei Hälften zerteilt werden und deswegen oft aus der Stahlmatrix herausfallen, ist eine Phasenanalyse bei dieser Methode schwierig.

Tabelle 7.1 Kriterien der Einschlussgruppierung nach der chemischen Zusammensetzung.

Gruppe	Kriterien
I	MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , < 5 % CaO, < 1 % Na ₂ O
II	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , > 1 % Na ₂ O
III	CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , < 1 % Na ₂ O
IV	CaO-Al ₂ O ₃ -(≤ 30 %)MgO
V	CaO-Al ₂ O ₃ -(> 30 %)MgO

Die Einteilung der Makroeinschlüsse in bestimmte Gruppen (Tabelle 7.1) erfolgt anhand ihrer chemischen Zusammensetzung, wobei die Anzeigenuntersuchung bei der US-Prüfung die Grundlage für diese Gruppierung darstellt.

In der Gruppe I sind die durch die Reoxidation bzw. innere Oxidation entstandenen Einschlüsse zusammengefasst. Die Einschlüsse dieser Gruppe unterliegen keiner vorherigen Reaktion mit dem Feuerfestmaterial, so dass MgO, CaO oder Na₂O nur in Spuren vorliegen. In die zweite Gruppe (II) sind die Reaktionsprodukte mit Na₂O eingeteilt. Auf diese Einschlussgruppe wird im Kapitel 7.3 eingegangen. Gruppe III sind die Pfannenschlackeneinschlüsse, die aufgrund der geringeren Na₂O-Gehalte nicht zu den Gießpulvereinschlüssen, die in der Regel Na₂O-Gehalte von 5 bis 7 % aufweisen, eingruppiert werden. In den Gruppen IV und V sind die Einschlüsse mit erhöhtem MgO-Gehalt eingestuft. Diese Einschlüsse hatten je nach MgO-Gehalt eine stärkere oder schwächere Reaktion mit dem Feuerfestmaterial und enthalten MgO-Ausscheidungen bzw. reine MgO-Partikel. Eine statistische Auswertung der Phasen ist im Dreistoffdiagramm (Abbildung 7.1) zusammengefasst.

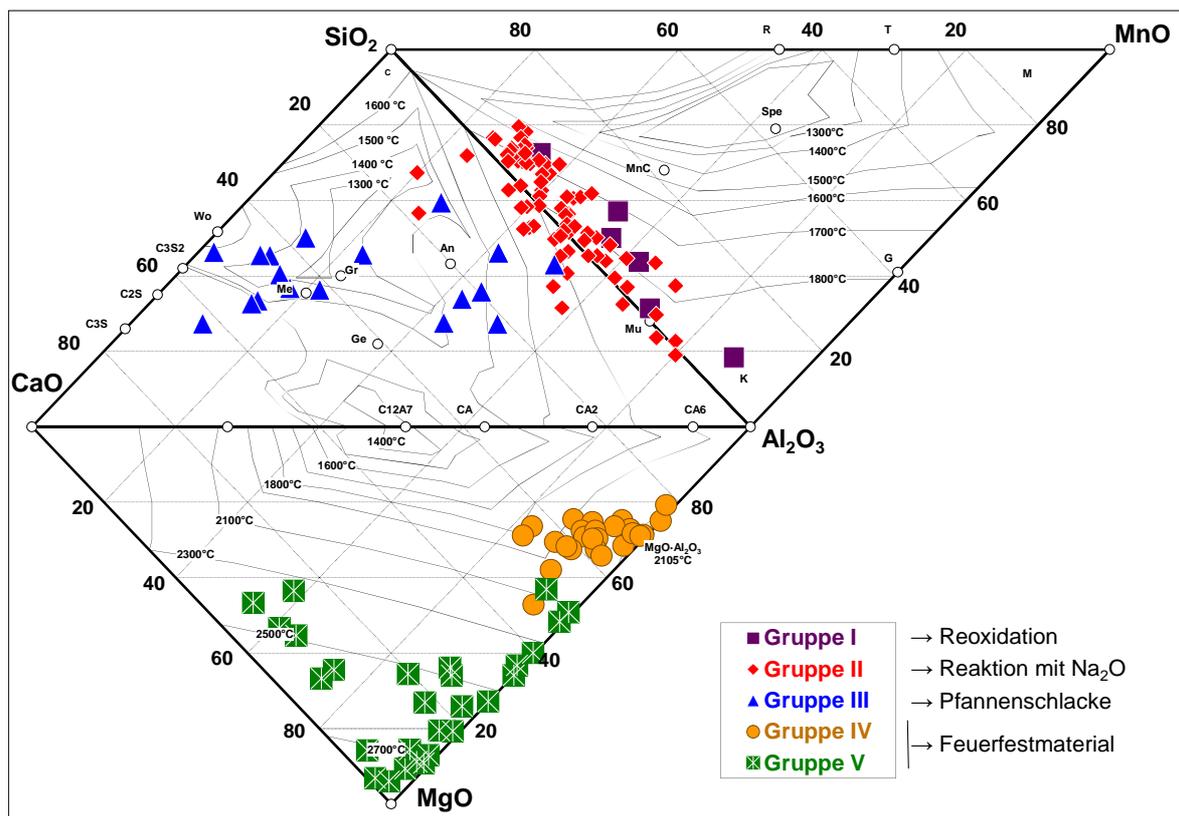


Abbildung 7.1 Lage der mittels der US-Prüfung detektierten Einschlussphasen in den Dreistoffsystemen CaO-MgO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃-SiO₂ und SiO₂-Al₂O₃-MnO.

Die exogenen Einschlüsse der Gruppe I liegen vorwiegend im Randsystem Al₂O₃-SiO₂ mit geringen MnO-Anteilen. Gruppe II ist durch die Lage im Randsystem Al₂O₃-SiO₂ mit MnO-Gehalten bis zu 10 % und geringen CaO-Anteilen (< 5 %) gekennzeichnet. Darstellungsbedingt kann der Na₂O-Gehalt (bis zu 20 %) bei dieser Einschlussgruppe nicht ausgewiesen werden. Die Einschlüsse der Gruppe III liegen im zentralen Gebiet des

Dreistoffsystems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ vorwiegend im eutektischen Bereich. Die Einschlüsse der Gruppen IV und V befinden sich im Dreistoffsystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (System für die Feuerfesteinschlüsse), die je nach MgO -Gehalt aus Spinellen, Forsteriten (aufgrund vom fehlenden SiO_2 im System nicht ausgewiesen) und reinen MgO -Phasen bestehen.

Eine genaue Unterteilung der Einschlussgruppen und der zugehörigen mineralogischen Phasen ist in Abbildung 7.2 dargestellt.

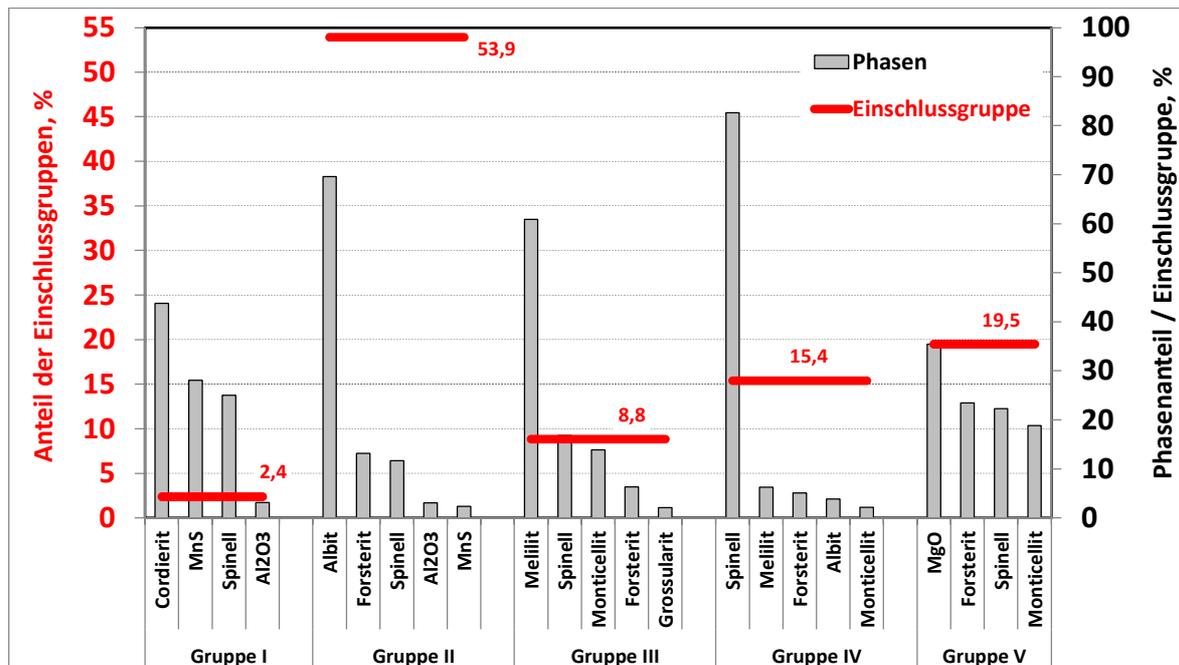


Abbildung 7.2 Häufigkeit der Einschlussgruppen und Vorkommen der Phasen in den Makroeinschlüssen.

Da beim Gießen durch mehrere Maßnahmen (beispielsweise Tauchrohrguss, Abschirmung des Gießkastens, Verteilerabdeckung) eine Reoxidation der Schmelze fast ausgeschlossen ist, ist das Auftreten der Einschlüsse der Gruppe I am seltensten und beträgt lediglich 2,4 %. Hauptphasen in dieser Gruppe sind nicht reagierte MnO -Verbindungen (Cordierit) und durch Reoxidation entstandenes MnS . Al_2O_3 - oder MgO -Verbindungen kommen selten vor.

Aufgrund der Pfannenschlackenemulgierung kommt die Gruppe III häufiger (8,8 %) vor. Die häufigste Einschlussphase in dieser Gruppe ist Melilit, welcher in der Pfannenschlacke nachgewiesen worden war. Spinell, Forsterit und Monticellit treten aufgrund der Pfannenschlackenreaktion mit dem MgO -haltigen FF-Material ebenfalls auf.

Die Gruppen IV und V stellen die zweitgrößte Gruppe dar, deren Vorkommen auf jeweils 15,4 und 19,5 % ($\Sigma = 34,9$ %) gezählt wird. Haupteinschlusskomponenten sind MgO -Spinelle, MgO , Forsterite und andere MgO -Verbindungen wie Monticellit. Auf die Entstehung dieser Einschlussgruppen wird im Kapitel 7.2 eingegangen.

Die Gruppe II ist die am meisten vorkommende (53,9 % aller Einschüsse) und besteht vorwiegend aus Albit (eine $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ Verbindung), die ausschließlich im Zusammenhang mit MgO-haltigen Phasen, wie Spinell oder Forsterit vorkommt. Vereinzelt treten Al_2O_3 oder MnS-Phasen auf. Auch diese Gruppe wird aufgrund ihrer Häufigkeit im gesonderten Kapitel 7.3 behandelt.

Die mittlere Einschusslänge, die in den vorkommenden Einschussgruppen bei der Blaubruchprobung gemessen wurde, ist in Abbildung 7.3 zusammengefasst.

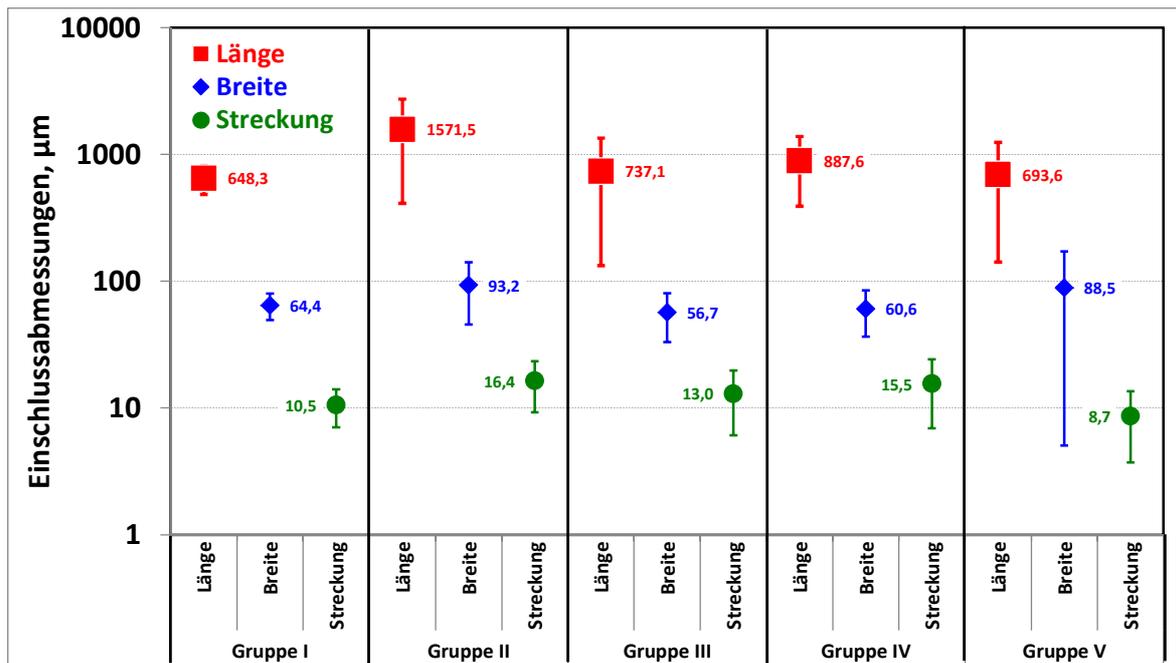


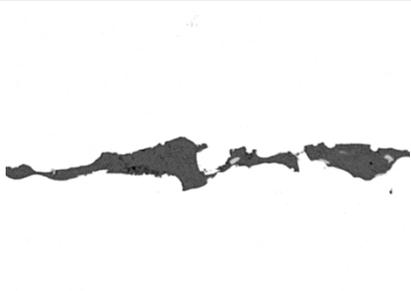
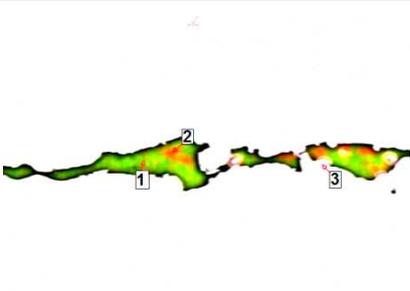
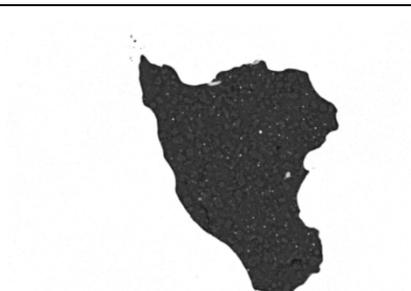
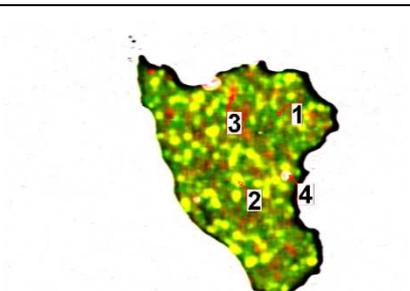
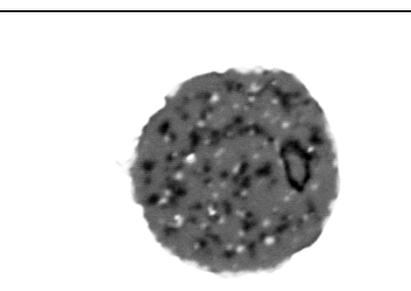
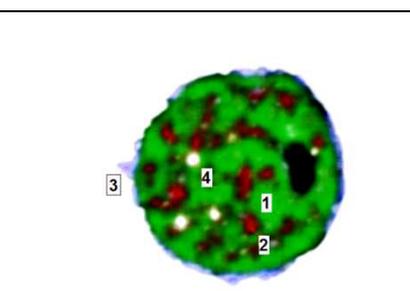
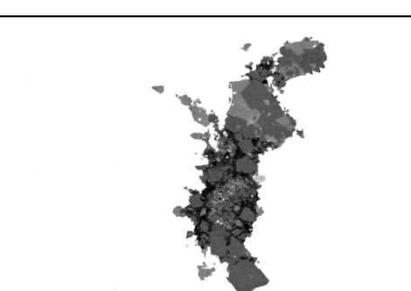
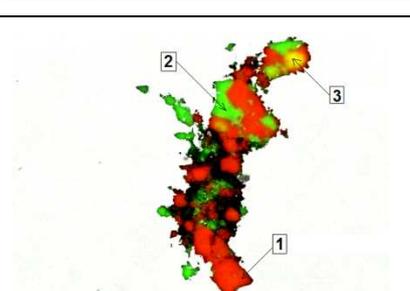
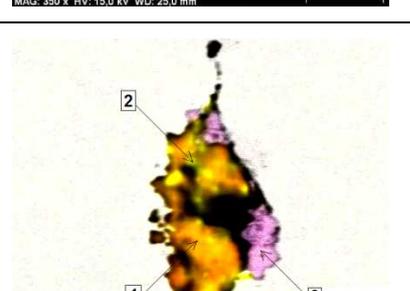
Abbildung 7.3 Größe (Länge, Breite und Streckung) der Einschussgruppen nach einer 9-fachen Verformung.

Die Verformung bei der Blaubruchprobung beträgt 9 x. In Abbildung 7.3 ist die Länge als maximale Abmessung in der Längsrichtung (entlang der Verformungsachse) und die Breite als maximale Einschussabmessung quer zur Verformungsachse dargestellt. Die Streckung ist der Quotient aus den beiden Größen und ist ein Maß für die Einschussverformung.

Auch bei der Betrachtung der Einschussgrößen sind die Einschüsse der Gruppe I am kleinsten und sind deswegen am wenigsten gefährlich. Die mittlere Länge beträgt \varnothing 648 μm und das Streckenverhältnis 10,5 x. Diese Einschüsse sind weich und verformen sich deswegen mit der Stahlmatrix.

Albiteinschlüsse (Gruppe II) kommen nicht nur am häufigsten vor, sondern sind ausgehend von der Einschussgröße am gefährlichsten, da sie die längsten Einschusszeilen mit einer maximalen Größe von bis zu 2500 μm bei einem Mittelwert von 1571 μm aufweisen. Dieser Einschusstyp ist sehr niedrigschmelzend und im Vergleich zur Stahlmatrix weich, deswegen ist das Streckungsverhältnis in dieser Gruppe am höchsten und beträgt 16,4 x.

Tabelle 7.2 Charakteristische Makroeingchlüsse im geschmiedeten Rohstrang (Querschliff).

Gr.	BSE-Aufnahme	EDX-Mapping	Phase
I	 BSE MAG: 600 x HV: 15.0 kV WD: 25.0 mm 40 µm	 MAG: 600 x HV: 15.0 kV WD: 25.0 mm 40 µm	1: Mn-Cordierit (90 %) 2: Spinell (5 %) 3: MnS (5 %)
II	 BSE MAG: 1000 x HV: 15.0 kV WD: 25.0 mm 20 µm	 MAG: 1000 x HV: 15.0 kV WD: 25.0 mm 20 µm	1: Albit (70 %) 2: Forsterit (25 %) 3: Mn-Cordierit (5 %) 4: MnS (Spuren)
III	 BSE MAG: 1500 x HV: 15.0 kV WD: 25.0 mm 20 µm	 MAG: 1500 x HV: 15.0 kV WD: 25.0 mm 20 µm	1: Melilit (75 %) 2: Spinell (25 %) 3: MnS (Spuren) 4: ZrO ₂ (Spuren)
IV	 BSE MAG: 350 x HV: 15.0 kV WD: 25.0 mm 60 µm	 MAG: 350 x HV: 15.0 kV WD: 25.0 mm 60 µm	1: Spinell (75 %) 2: Monticellit (20 %) 3: MgO (5 %)
V	 BSE MAG: 1000 x HV: 15.0 kV WD: 25.0 mm 20 µm	 MAG: 1000 x HV: 15.0 kV WD: 25.0 mm 20 µm	1: MgO (65 %) 2: Monticellit (25 %) 3: MnS (10 %)

Die Pfannenschlackeneinschlüsse der Gruppe III sind von der Größe her eher ungefährlich. Sie liegen globular beim Erstarren vor und werden durch die Verformung der Stahlmatrix zu Einschlusszeilen aufgebrochen. Mit einer mittleren Länge von 737 μm und einem Streckenverhältnis von 13,0 x sind sie tendenziell die ungefährlicheren Einschlüsse.

In den Gruppen IV und V (Feuerfest) variiert die Einschlussgröße je nach MgO-Gehalt. Mit steigendem MgO-Gehalt verringern sich die Einschlussgröße von \varnothing 887 μm auf \varnothing 693 μm und der Verformungsgrad von 15,5 x auf 8,7 x, was auf eine zunehmende Einschlusshärte hinweist. Außerdem sind die Einschlüsse mit geringerem MgO-Anteil (Gruppe IV) sehr oft mehrphasig (vgl. Tabelle 7.2) und brechen eher an den inneren Grenzflächen als die reinen MgO-haltigen Einschlüsse.

In Tabelle 7.2 sind die typischen Einschlüsse je nach Gruppe dargestellt. Es wird deutlich, welche Morphologie, Größe und Phasenbestandteile die Einschlüsse haben können.

In den Beispielen ist erkennbar, dass die Einschlüsse sehr selten homogen sind und ihr Verformungsverhalten von der dominierenden Phase abhängt. Die Einschlüsse (aus der Gruppe II), die am häufigsten im Stahl vorkommen, bestehen aus dem niedrigschmelzenden Albit. Dieser lässt sich beim Walzen einfacher als andere Einschlüsse verformen und bildet deswegen im Fertigprodukt ausgedehnte Einschlusszeilen. Pfannenschlackeneinschlüsse (Gruppe III) sind im geschmiedeten Rohstrang globular und kompakt (Streckenverhältnis = 1,3, im Querschliff). Diese Einschlüsse sind ebenfalls aufgrund des CaO/SiO₂-Verhältnisses niedrigschmelzend und verformen sich beim Walzen. Die MgO- und hoch MgO-haltigen Einschlüsse (Gruppen IV und V) sind hart und spröde, was ihr Verformungsverhalten sehr stark einschränkt. Solche Einschlüsse brechen an inneren Grenzflächen und bilden aufgelöste Einschlusszeilen im gewalzten Material.

7.2 Entstehungsmechanismen

Wie im Kapitel 5.3 ausführlich dargelegt, sind die Pfannenschlackeneinschlüsse thermodynamisch am stabilsten und werden während der Vakuumbehandlung nicht ausreduziert oder modifiziert und nur zum Teil entfernt. Beim Stranggießen der Stahlschmelze liegt dieser Einschlusstyp vorwiegend vor (Abbildung 7.4).

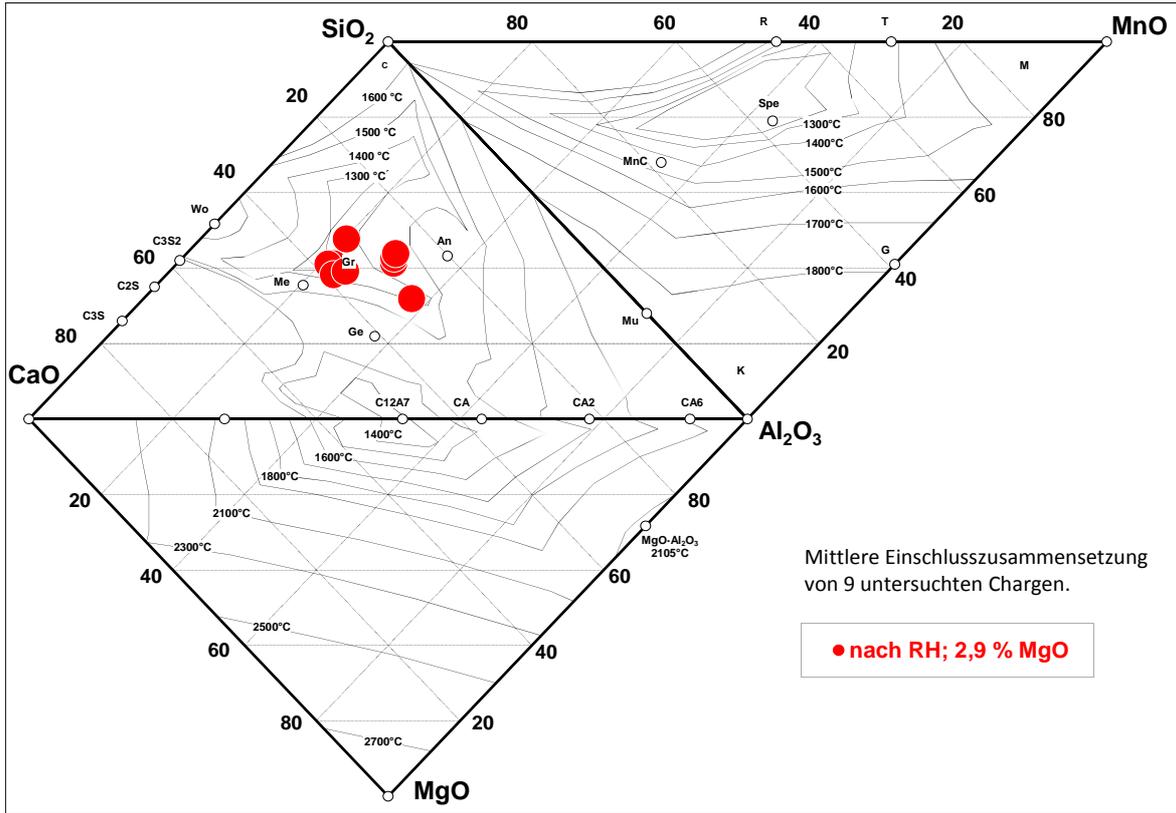


Abbildung 7.4 Lage der Einschlüsse in der Stahlschmelze vor dem Vergießen (nach RH-Behandlung).

Das Vergießen von 100Cr6 erfolgt bei der Saarstahl AG im MgO-ausgekleideten Verteiler. Da dabei die chemische Zusammensetzung der Einschlüsse im eutektischen Bereich liegt, sind sie beim Stahlgießen flüssig und sehr reaktionsfähig, so dass es zu einem Angriff der SiO₂-haltigen Einschlussphasen auf den MgO-Verteiler kommt.

Die häufigsten Phasen, die in diesen Einschlüssen vorliegen, sind Melilit, Monticellit und andere wenig MgO-enthaltende SiO₂-CaO-Verbindungen. Solche Phasen bilden sich in der Pfannenschlacke durch die Aufnahme der Desoxidationsprodukte und Wechselwirkungen der Schlacke mit dem Feuerfestmaterial. In Abbildung 7.5 ist erkennbar, wie sich das CaO der Pfannenschlacke an SiO₂ anreichert und verflüssigt wird.

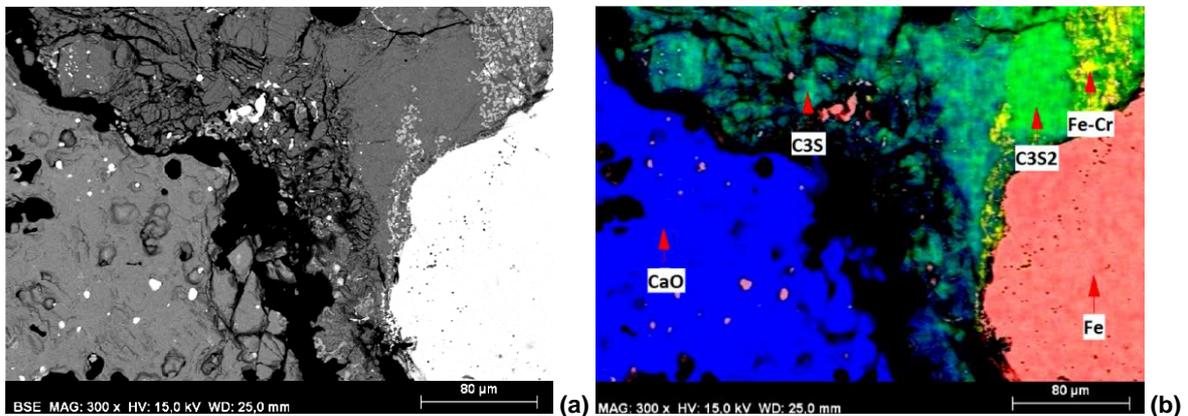


Abbildung 7.5 Reaktionsprofil der Pfannenschlacke (CaO) mit den Desoxidationsprodukten (SiO₂). BSE (a) und EDX (b).

Die Reaktionsfolge der CaO-Verflüssigung mittels des SiO₂ wird anhand des CaO-SiO₂-Phasendiagramms erklärt (Abbildung 7.6).

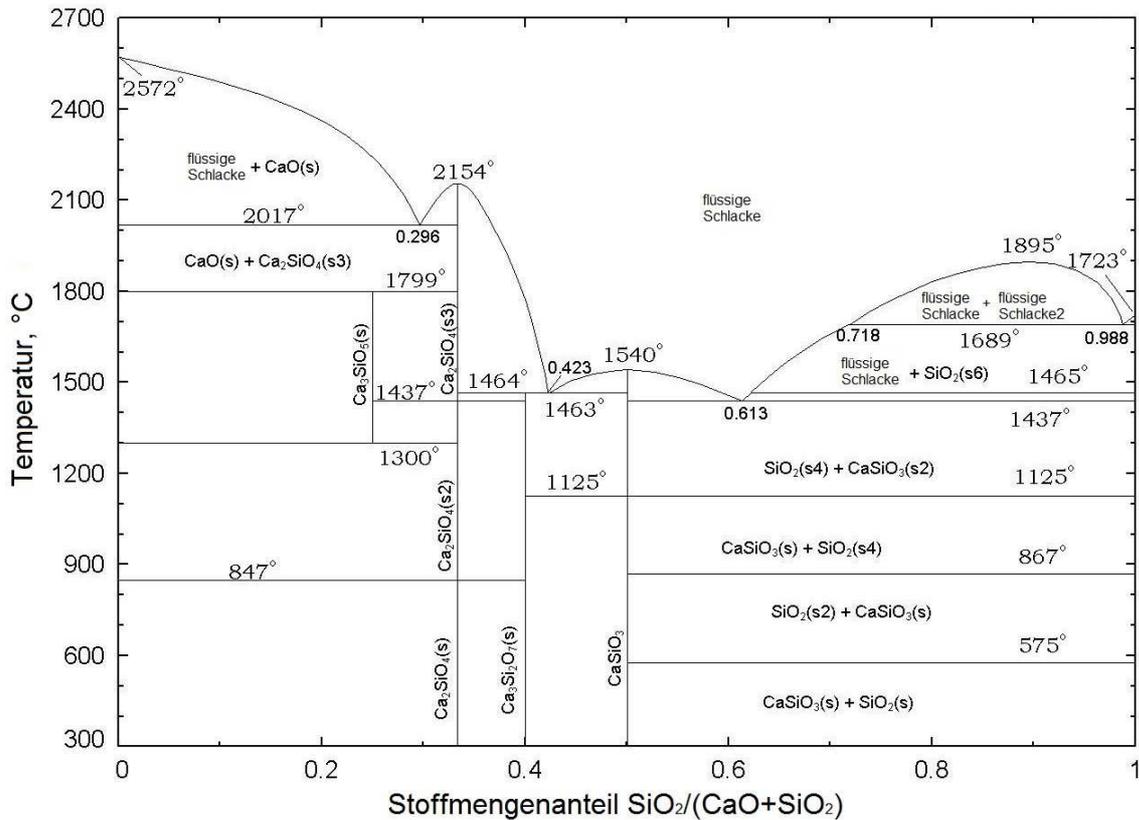


Abbildung 7.6 Phasendiagramm CaO-SiO₂ [47].

Die Hauptschlackenkomponente ist CaO ($T_m = 2572\text{ °C}$), das durch eine stufenweise Reaktion mit SiO₂ von $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C3S, $T_m = 2150\text{ °C}$) zu $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (C3S2, $T_m = 1464\text{ °C}$) übergeht. Ein tiefer Schmelzpunkt von C3S2 ermöglicht seine Emulgierung. Die im Stahl dispers verteilten Schlackentropfen reichern sich mit MgO aus dem Feuerfestmaterial der Pfanne an, und im Einschluss scheiden sich feste Phasenbestandteile (vgl. Tabelle 7.2) aus.

Eine erhöhte MgO-Aktivität liegt beim Gießen im Verteiler vor, was zu einer MgO-Anreicherung der Pfannenschlackeneinschlüsse aufgrund ihrer erhöhten Reaktionsfähigkeit führt. Sie erhalten dadurch eine inhomogene Phasenverteilung und oft eine mehrphasige Struktur. Vorwiegend bestehen diese Einschlüsse aus reinem MgO bzw. aus hoch MgO-haltigen Verbindungen wie Forsterit oder Spinell. Durch die entsprechenden Betrachtungen der Dreistoffsysteme wird eine Reaktionsgrenze bei der Gießtemperatur von $\approx 1500\text{ °C}$ für Pfannenschlackeneinschlüsse mit MgO festgelegt (Abbildung 7.7).

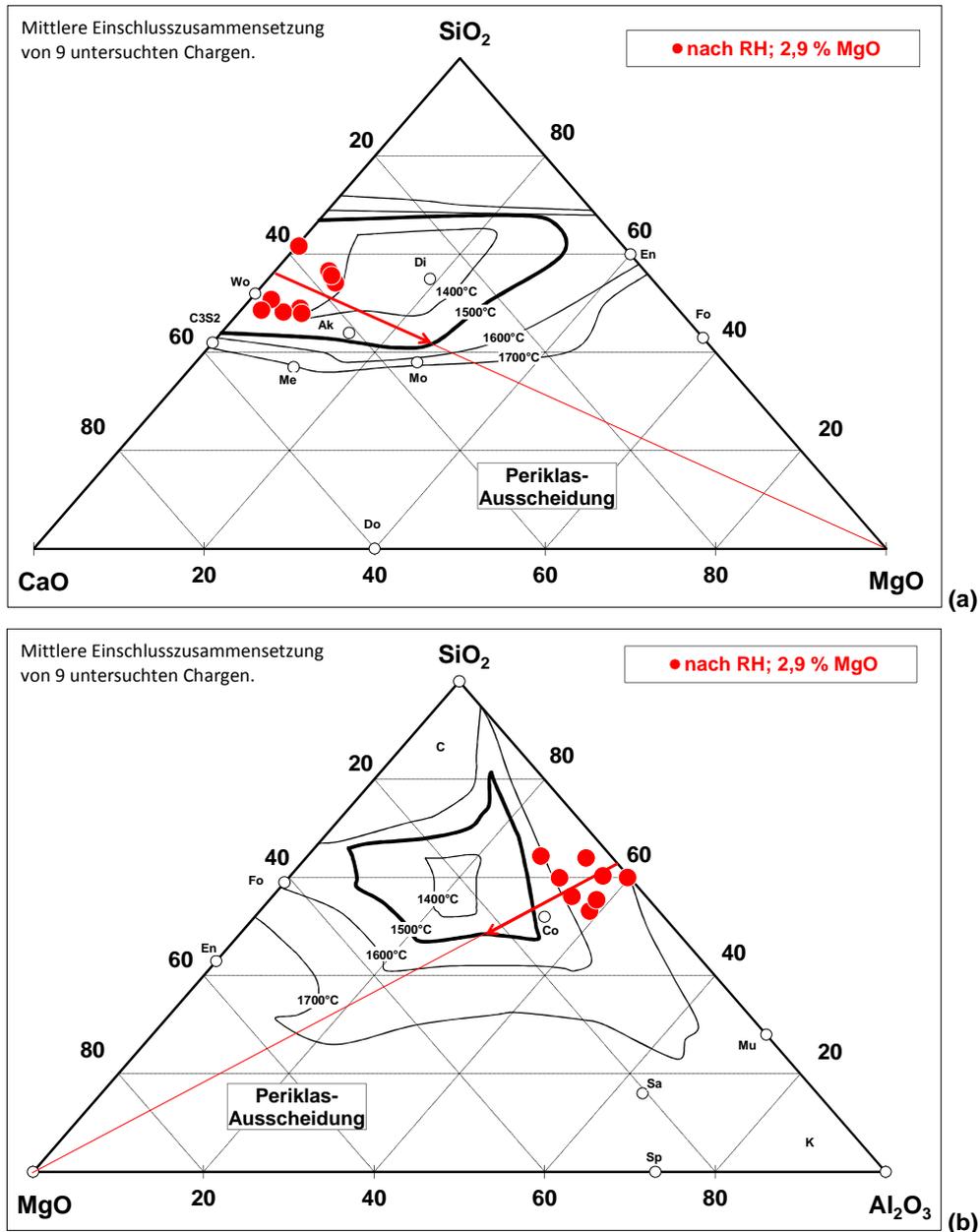


Abbildung 7.7 Beschreibung der MgO-Anreicherung der Pfannenschlackeneinschlüsse ausgehend von den Randsystemen CaO-SiO₂ (a) bzw. SiO₂-Al₂O₃ (b).

Sowohl die Pfannenschlackenphasen (CaO-SiO₂), als auch die mit Al₂O₃ angereicherten SiO₂-Einschlüsse können bis zu 25 % MgO beim Gießen aufnehmen. Durch das anschließende Abkühlen erfolgen Ausscheidungsvorgänge der Forsterit-, Spinell- und weiterer MgO-Phasen, was zur Mehrphasigkeit des Einschlusses führt. Da die Periklasausscheidungsfläche im Bereich der maximal möglichen MgO-Gehalte liegt, ist die Bildung dieser Phase ebenfalls möglich. Als Ergebnis liegen im Rohstrang auch hoch (bis zu 65 %) MgO-haltige Einschlüsse vor.

Der Anteil der Pfannenschlacken- und MgO-haltigen Einschlüsse beträgt insgesamt 43,7 %. Die albitischen Einschlüsse treten jedoch viel häufiger (bis zu 55 %) auf. Die Ent-

stehungsmechanismen und Maßnahmen zur Verminderung dieses Einschlusstyps werden im kommenden Kapitel betrachtet.

7.3 Albiteinschlüsse

Die Einschlussmatrix eines albitischen Einschlusses besteht aus einer niedrigschmelzenden SiO_2 (69 %)- Al_2O_3 (19 %)- Na_2O (12 %)-Verbindung ($T_m = 1108\text{ °C}$), dem eigentlichen Albit. In dieser Matrix sind hoch MgO-haltige Mikroausscheidungen (Forsterit, Spinell) eingebettet, die einen höheren MnO-Gehalt als die Matrix aufweisen. Das EDX-Mapping eines Einschlusses der Größe $267 \times 114\ \mu\text{m}^2$ ist in Abbildung 7.8 dargestellt, die daraus bestimmte, in Oxide umgerechnete Phasenanalyse ist mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ Gew. % in Tabelle 7.3 angegeben.

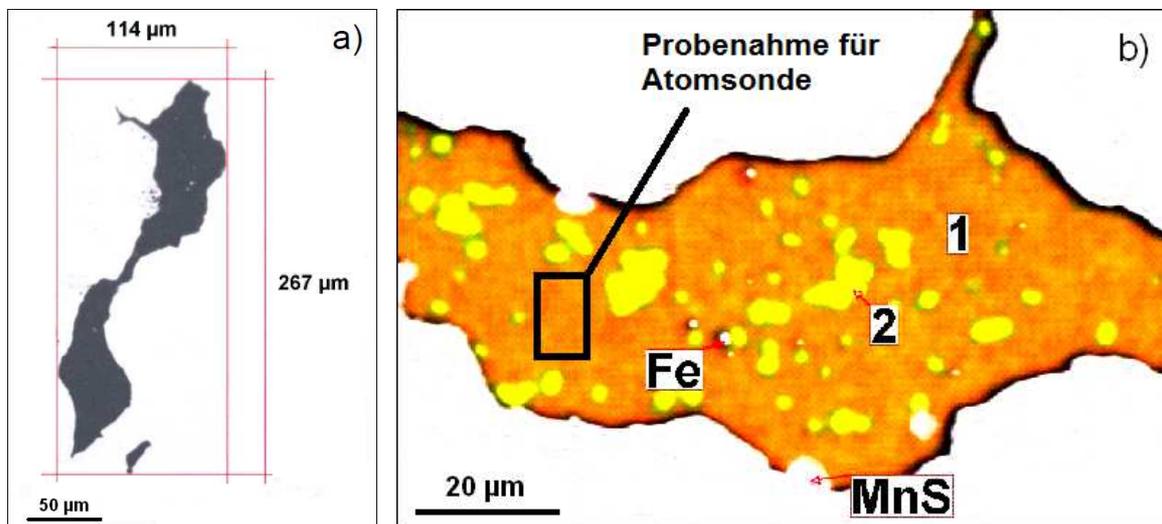


Abbildung 7.8 Aufnahme eines albitischen Einschlusses. Lichtmikroskop (a) und EDX-Mapping mit dem eingezeichneten Bereich der Probenahme für Atomsondenuntersuchung (b) [48].

Tabelle 7.3 Phasenanteile und Zusammensetzung des Einschlusses (Angaben in Gew. %) [48].

Phase	Anteil	MgO	Al_2O_3	SiO_2	MnO	Na_2O
1: Albit (Einschlussmatrix)	80 %	3,0	24,0	56,0	2,0	11,0
2: Forsterit (Mikroausscheidung)	20 %	47,0	3,0	42,0	6,0	2,0

Die albitische Einschlussmatrix (Phase 1) liegt homogen vor, die darin enthaltenen Mikroausscheidungen bis zu einer Größe von $10\ \mu\text{m}$ (Phase 2) sind Forsterite mit einem Schmelzpunkt von 1890 °C [46]. Letztere sind in mehreren Einschlüssen dieser Art im Si-desoxidierten Wälzlagerstahl als Mikroausscheidung gefunden worden und haben meistens eine viereckige Form. Aus der EDX-Messung des Einschlusses lässt sich ableiten, dass die Einschlussmatrix und die MgO-Mikroausscheidungen unterschiedlicher Herkunft sind, da solche Phasen bei der Stahlherstellung in keinem Prozessschritt gemeinsam vorkommen. Außerdem erkennt man aus der Einschlussanalyse, dass der MnO-Gehalt innerhalb der Matrix lediglich 2 %, in der Mikroausscheidung jedoch 6 % be-

trägt. Dieses Phänomen wurde bisher noch nicht beobachtet und ist erst durch die im Folgenden gezeigte Einschlussuntersuchung mittels Atomsondentomographie aufgeklärt worden.

Das in Abbildung 7.9 dargestellte Ergebnis der Messung mittels Atomsonde ist sowohl in Form des aufgenommenen Massenspektrums als auch einer dreidimensionalen Rekonstruktion der ca. 80 nm großen Probenspitze wiedergegeben. Im Massenspektrum ist die Anzahl der gemessenen Atome / Verbindungen gegen ihre jeweilige spezifische Ladung (Masse zu Ladung Verhältnis) aufgetragen (Abbildung 7.9 a). In der dreidimensionalen Rekonstruktion des gemessenen Einschlusses (Abbildung 7.9 b) entspricht jeder Punkt einem Atom. Dabei wurden innerhalb der Einschlussmatrix (Phase 1) mehrere bis zu 10 nm große Nanoausscheidungen in Form kleiner Atomansammlungen gefunden, die von der Analyse her Phase 2 entsprechen. Letztere sind in Abbildung 7.9 b mittels einer Iso-Surface-Funktion (gleiche Konzentrationsbereiche vom ausgewählten Element) für Mn hervorgehoben.

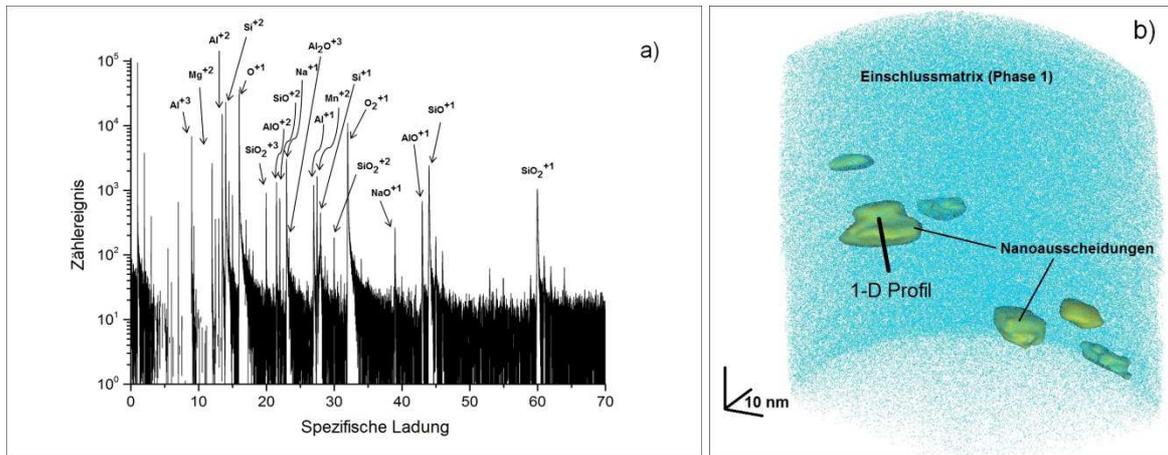


Abbildung 7.9 Gesamtmassenspektrum der gemessenen Probe (a) und dreidimensionale Darstellung mit erhöhten Mn-Bereichen (Nanoausscheidungen) hervorgehoben mittels einer Iso-Surface-Funktion für Mn (b) [48].

Für den Übergang zwischen Nanoausscheidungen und Einschlussmatrix (1-D Profil, Abbildung 7.9 b) wurde aus den Messdaten ein eindimensionales Konzentrationsprofil (Abbildung 7.10) berechnet. Dieses zeigt den quantitativen Verlauf der Atomkonzentrationen in der albitischen Matrix und der Nanoausscheidung, deren mittlere Zusammensetzungen in Tabelle 7.4 für Atomkonzentrationen und ihre Umrechnung in oxidische Verbindungen in Tabelle 7.5 wiedergegeben sind. Die Genauigkeit liegt im Rahmen von $\pm 0,1$ at. %.

Es ist zu erkennen, dass die Konzentrationen der Mn- und Mg-Atome in der albitischen Matrix gering sind, während sie in der Nanoausscheidung ansteigen. Dagegen ist in der Nanoausscheidung eine Abnahme sowohl des Si- als auch des Al-Gehalts im Vergleich zur Matrix zu beobachten. Qualitativ konnte dieser Anstieg mittels EDX zwar beobachtet, jedoch durch die Atomsonde erst sinnvoll quantifiziert werden. Beim Vergleich der chemischen Zusammensetzung der mittels Atomsonde untersuchten ca. 10 nm großen Nano-

ausscheidungen und der mittels EDX untersuchten bis zu 10 µm großen Mikroausscheidungen (vgl. Tabelle 7.3) stellt sich heraus, dass durch Ansammlungen der Mg- und Mn-Atome und anschließender Verbindung mit Sauerstoff die Nanoausscheidungen zu MgO-haltigen Mikroausscheidungen in der Einschlussmatrix wachsen können.

Tabelle 7.4 Mittlere Zusammensetzung der Einschlussmatrix und der Nanoausscheidung (Grenzwert der Iso-Surface-Funktion: Mn > 5 %, Angaben in at. %) [48].

	Mg	Al	Si	Mn	Na	O
Einschlussmatrix	2,3	12,7	22,8	1,2	2,9	56,4
Nanoausscheidung	4,8	4,3	11,3	9,7	1,6	64,3

Tabelle 7.5 Mittlere Zusammensetzung der Einschlussmatrix und der Nanoausscheidung. Umrechnung in oxidische Verbindungen (Angaben in Gew. %) [48].

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Na ₂ O
Einschlussmatrix	3,1	42,9	45,3	2,8	6,0
Nanoausscheidung	9,2	20,9	32,3	32,8	4,7

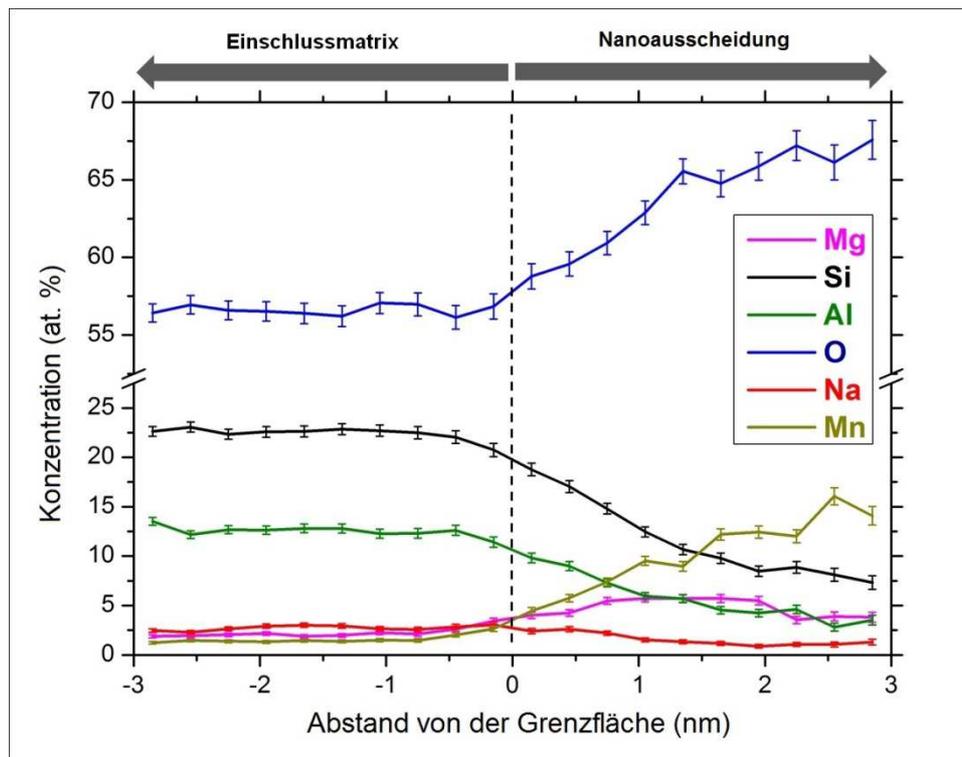


Abbildung 7.10 Konzentrationsprofil innerhalb der Na₂O-haltigen Einschlussmatrix und in den Nanoausscheidungen entlang des 1-D-Profiles aus Abbildung 7.9 [48].

Im vorliegenden Wälzlagerstahl existiert lediglich eine MnO-Quelle in Form der in der Stahlschmelze verteilten Desoxidationsprodukte. MnO erniedrigt den Schmelzpunkt anderer Oxide (z. B. MgO, SiO₂) und neigt deswegen zu einer erhöhten Reaktionsfähigkeit mit dem Feuerfestmaterial [46]. Die daraus resultierenden zusammengesetzten

MnO-SiO₂-MgO-Einschlüsse liegen bei Gießtemperatur in flüssigem Zustand vor und können sich bei Erreichen einer kritischen Größe vom Feuerfestmaterial ablösen und in den Stahl eindringen.

Im Folgenden werden die möglichen Quellen von Na₂O, das als charakteristische Komponente in der albitischen Einschlussmatrix vorkommt, diskutiert. Zum einen ist Na₂O als Flussmittel im Gießpulver vorhanden, jedoch kommt dieses Oxid in der Kokillenschlacke immer in Verbindung mit CaO vor, so dass solche Einschlüsse im Gegenteil zum Albit immer CaO-Reste enthalten. Dies wurde außerdem in Ausschlussversuchen mittels einer Ba-Dotierung der Gießpulverschlacke bestätigt [49]. BaSO₄ wurde dabei dem Gießpulver zugemischt. Bei einer anschließenden Einschlussuntersuchung wurde jedoch kein Ba in albitischen Einschlüssen gefunden.

Zum anderen wird beim Vergießen von Stahl Na₂O-haltige Glasur (bis zu 10 % Na₂O) als Entkohlungsschutz auf die Innenwand des Monotauchausgusses (MTA) verwendet. Beim Aufheizvorgang des Verteilers mit bereits eingebauten Tauchrohren soll diese Schicht das Verbrennen des C-haltigen Bindemittels des MTAs verhindern. Allerdings wird sie mit dem ersten Stahl nicht vollständig entfernt und bleibt während des Sequenzgusses vorhanden. In Abbildung 7.11 ist ein Schnitt durch das Tauchrohr nach der letzten Charge einer Sequenz analysiert worden.

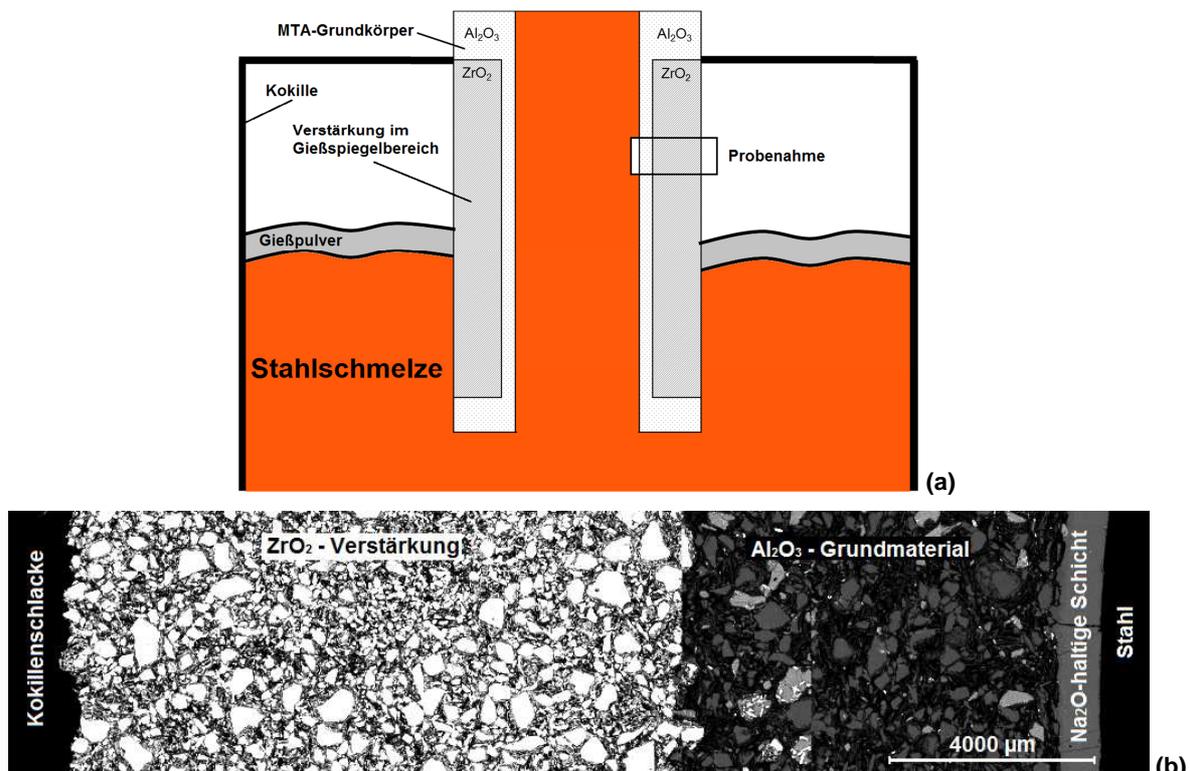


Abbildung 7.11 Bereich der Probenahme (a) und Schnitt durch ein Tauchrohr nach Gießende (b) (REM-Aufnahme).

Das Tauchrohr besteht aus unterschiedlichen Schichten. Zum einen aus ZrO₂, das als Erosionsschutz im Bereich der Kokillenschlacke dient. Zum anderen besteht das Grund-

körpermaterial aus Al_2O_3 -Körnern, die in einer Kohlenstoffmatrix, die als Bindemittel dient, eingepresst sind. Im inneren Bereich des Tauchrohrs auf der Stahlseite ist eine niedrigschmelzende Na_2O -haltige Schicht aufgetragen, die in Abbildung 7.11 nach dem Gießen mit einer Restdicke von bis zu 800 μm zu sehen ist. Die Bildung der albitischen Einschlüsse geschieht durch die Reaktion der Stahlschmelze mit dieser Schicht nach dem in Abbildung 7.12 dargestellten Schema.

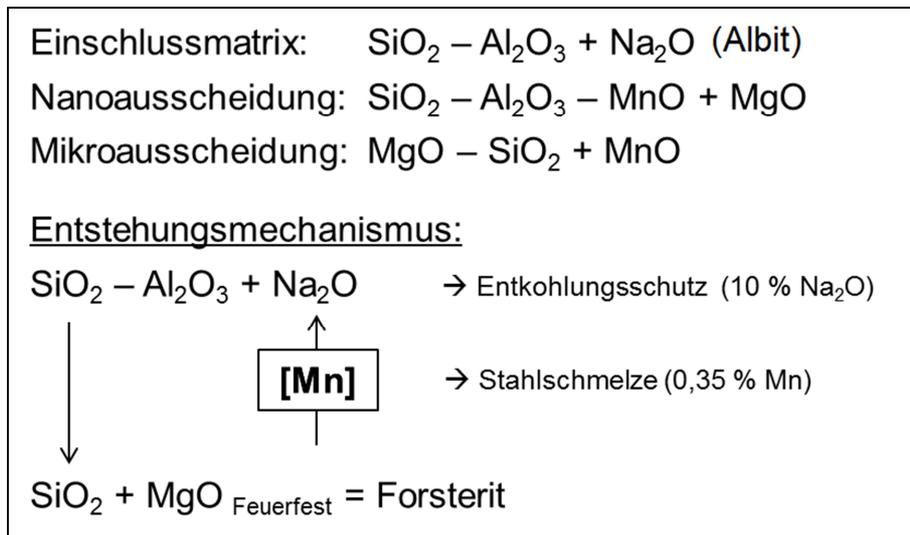


Abbildung 7.12 Entstehungsmechanismus der Albiteinschlüsse.

Der Angriff des im Stahl gelösten Mangans erfolgt auf die thermodynamisch schwächeren Bestandteile der Beschichtung, nämlich Na_2O , und reduziert dieses. Somit bilden sich Nanoausscheidungen, die in Form der feinverteilten MnO -haltigen Partikel vorliegen. Im nächsten Schritt verbindet sich das SiO_2 aus der Beschichtung thermodynamisch bedingt mit MgO (Forsteritbildung, [46]), dabei wirken die bereits gebildeten MnO -Nanoausscheidungen als Keime für diese Reaktion. Da die entstehenden Einschlüsse bei der Gießtemperatur flüssig vorliegen, erlauben die Fluktuationen in der Einschlussmatrix das Agglomerieren der Nanoausscheidungen ($\text{MgO-SiO}_2\text{-MnO}$) zu größeren Teilen (Mikroausscheidungen) unter der Voraussetzung, dass die notwendigen Elemente in ausreichender Form vorliegen. Der so gebildete Einschluss – bestehend aus Einschlussmatrix und Mikroausscheidung – wird anschließend in die Schmelze eingezo-

gen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Möglichkeit der Einflussnahme auf die Bildung dieses Einschlusstypes versuchsweise durch eine Verringerung des Na_2O -Angebots beim Einsatz von zwei unterschiedlichen Tauchrohrtypen in der Praxis analysiert. Der Unterschied bestand in den Beschichtungsdicken des inneren Bereichs. Die beiden Versuchstauchrohre und deren Phasenanalyse sind in Abbildung 7.13 dargestellt.

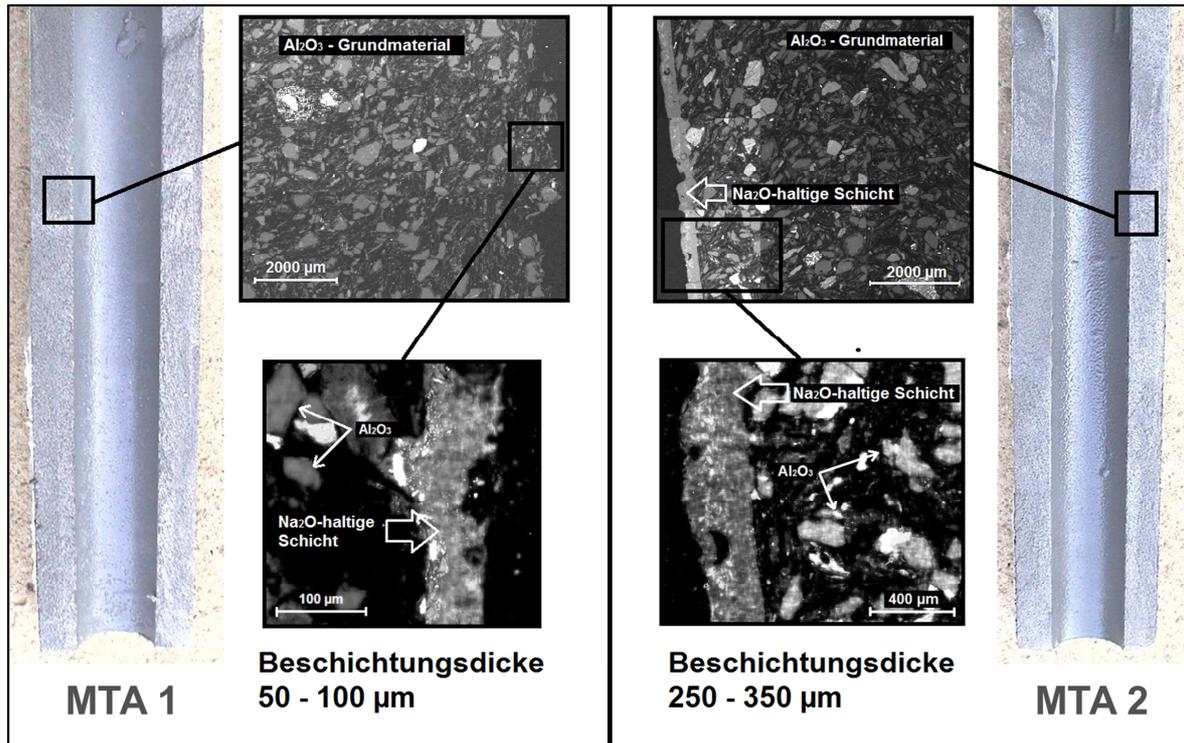


Abbildung 7.13 Versuchstauchrohre (MTA 1 und MTA 2) vor Einsatz. Querschnitt und Phasenanalyse (REM-Aufnahme).

Während das MTA 1 eine Beschichtungsdicke von 50 bis 100 µm aufweist, beträgt sie beim zweiten Tauchrohrtyp (MTA 2) 250 bis 350 µm. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit, dass nach dem Aufheizen des Tauchrohrs noch Reste der Beschichtung am Tauchrohr anhaften, beim MTA 2 größer als beim MTA 1. Somit ist auch das Na₂O-Angebot für den Mn-Angriff beim Gießprozess höher. Diese Gefährdung des Reinheitsgrades liegt besonders bei Angießchargen (erste Charge in einer Sequenz) vor. Der Fokus der Reinheitsgradbestimmungen wurde aus diesem Grund auf Angießchargen gelegt, von denen insgesamt 40 Sequenzen (Tabelle 7.6) untersucht worden sind.

Tabelle 7.6 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse bei verschiedenen Tauchrohrtypen.

Na ₂ O-Schicht	Variante 1	Variante 2
vor Einsatz	Schichtdicke: 50 – 100 µm Nur im Auslaufbereich vorhanden Einlaufbereich ist beschichtungsfrei	Schichtdicke: 250 – 350 µm Die Beschichtung ist über die gesamte Länge vorhanden
nach Einsatz	Beschichtungsfreie Tauchrohre	Reste der Beschichtung sind über das gesamte Tauchrohr verteilt
Reinheitsgrad: US-Erprobung	27 Chargen: (5,0 ± 3,9) mm/dm³	13 Chargen: (16,5 ± 4,8) mm/dm³

Wie bereits in Abbildung 7.13 dargestellt, ist die Beschichtung der Tauchrohrvariante Nr. 1 lediglich im Auslaufbereich vorhanden, während bei der Variante 2 eine dickere Schicht über das gesamte Tauchrohr verteilt ist. Nach dem Einsatz, d.h. nach 3 Chargen und einer Gießzeit von 130 min, wurde im ersten Fall keine Na_2O -haltige Schicht am Tauchrohr mehr beobachtet, während bei der Variante Nr. 2 immer noch Reste der Beschichtung teilweise über das gesamte Tauchrohr verteilt waren. Die Wahrscheinlichkeit des Eintrags dieser Schicht ist bei der Versuchsvariante Nr. 2 somit viel höher als im ersten Fall.

Dementsprechend ist bei den beiden Versuchsvarianten das Reinheitsgradergebnis unterschiedlich. Während bei der Variante 1 mit einer dünneren Beschichtung ein mittleres US-Ergebnis von $(5,0 \pm 3,9) \text{ mm/dm}^3$ mit einem Albitanteil von $\varnothing 45 \%$ vorliegt, beträgt dieses bei der Variante 2 mit der dickeren Beschichtung $(16,5 \pm 4,8) \text{ mm/dm}^3$ mit einem Anteil albitischer Einschlüsse von $\varnothing 65 \%$. Im Rahmen dieser Versuche wurde festgestellt, dass die Beschichtungsdicke für den Reinheitsgrad der Angießchargen und entsprechend für die Anzahl der Albiteinschlüsse entscheidend ist.

8 Einschlussmorphologie im gewalzten Produkt

Makroeinschlüsse erfahren durch Walzvorgänge eine Verformung und weisen ausgehend von der ursprünglichen Größe, Phasenverteilung und Zusammensetzung eine unterschiedliche Morphologie auf. Sie liegen im Fertigmateriale vorwiegend als aufgelöste bzw. strichförmige Einschlusszeilen vor. In diesem Kapitel wird das Verformungsverhalten dieser Einschlüsse anhand ihrer Phasenzusammensetzung untersucht und der Einfluss einzelner Einschlussphasen auf die Fertigprodukteigenschaften gezeigt.

8.1 Charakterisierung von B- und C-Einschlüssen

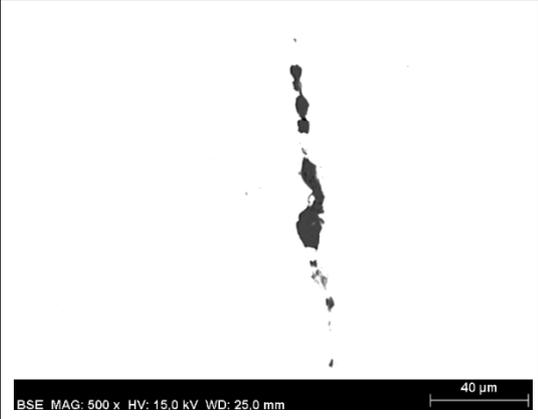
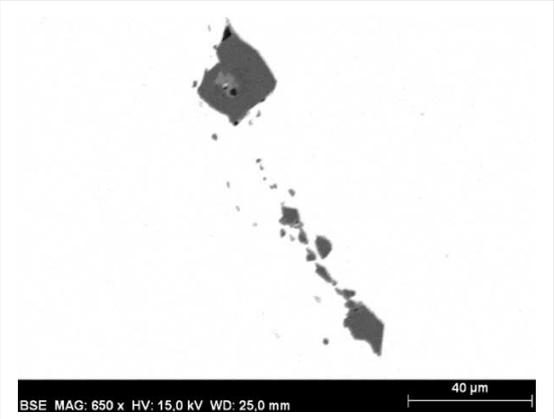
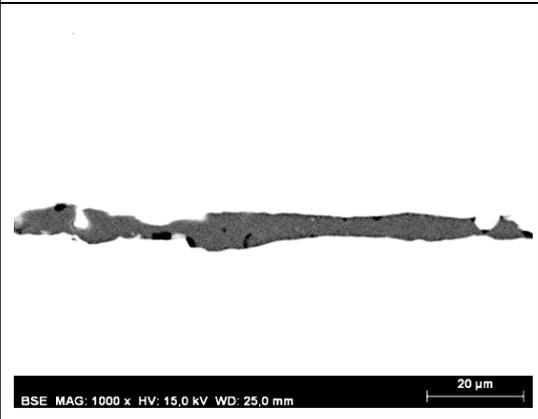
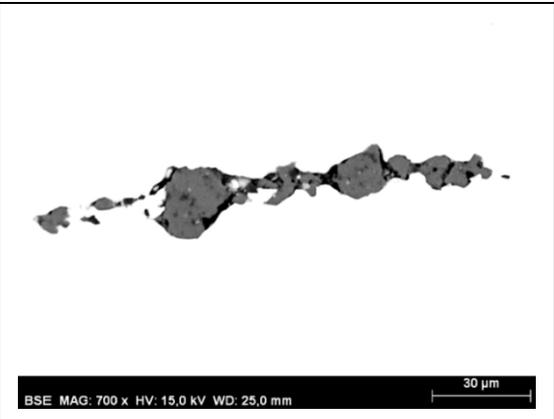
8.1.1 Einschlussmorphologie

Im Si-desoxidierten Wälzlagerstahl liegen aufgrund des fehlenden Al-Gehaltes sowohl hoch- als auch niedrigschmelzende Einschlussphasen vor (vgl. Kapitel 7.1). Das Verformungsverhalten dieser Phasen ist unterschiedlich, was zu verschiedenen Einschlussstypen im gewalzten Fertigmateriale führt. Die typischen B- und C-Einschlüsse (nach der Norm ASTM E45) bei 100Cr6 sind in Tabelle 8.1 wiedergegeben.

Die einphasigen Einschlüsse weisen keine sichtbaren Ausscheidungen ($> 1 \mu\text{m}$) auf und bestehen zu 99 % aus einer Komponente. Die Einschlüsse mit einer höheren Schmelztemperatur und entsprechend höheren Härte brechen beim Walzvorgang, und als Ergebnis entstehen aufgelöste Einschlusszeilen. Anders ist das Verformungsverhalten der niedrigschmelzenden Einschlüsse, die aufgrund der Entfestigung bei der Walztemperatur eine vergleichbare oder geringere Härte als Stahl haben und sich strecken. Als Ergebnis liegen im Fertigmateriale homogene ununterbrochene Einschlusszeilen vor, die zu den C-Einschlüssen gehören. Bei einphasigen Einschlüssen ist der Schmelzpunkt für die Morphologie entscheidend.

Das Verformungsverhalten der mehrphasigen Einschlüsse ist von der Größe der härtesten Ausscheidung im Einschluss und vom Verformungsgrad abhängig. Hat die niedrigschmelzende Phase einen geringen Anteil, kann sie beim Walzen verformt und durchtrennt werden, so dass als Ergebnis eine aufgelöste Einschlusszeile bestehend aus der harten Phase und den Resten der weichen Phase vorliegt.

Tabelle 8.1 Beispiele für ein- und mehrphasige B- und C-Einschlüsse nach ASTM E45.

Typ	Einphasig	Mehrphasig
B		
C		

Beim Verformen eines mehrphasigen Einschlusses, bei dem in die mehrheitlich vorkommende weiche Phase mehrere harte Ausscheidungen eingebettet sind, wandern letztere beim Walzen innerhalb der Einschlusszeile. Diese kann erst beim Erreichen der höchsten Verformung durchtrennt werden. Bei mehrphasigen Einschlüssen ist somit der Verformungsgrad für die Einschlussmorphologie entscheidend.

8.1.2 Verformungsverhalten

Um das Verformungsverhalten deutlicher darzustellen, sind die charakteristischen Einschlüsse im Fertigmaterial nach einer 20- bzw. 40-fachen Verformung in Abbildung 8.1 dargestellt.

Der dargestellte B-Einschluss wird nach der Norm ASTM E45 als BH 1,5 klassifiziert und hat eine Länge von 228 µm und eine maximale Breite von 24 µm. Die Auflösung dieses Einschlusses ist an der größten hochschmelzenden Ausscheidung – dem Spinell – erfolgt. Diese ist doppelt so groß wie der verformbare Teil des Einschlusses – Akermanit. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes und der kleinen Größe der Ausscheidungen (Forsterit) verformt sich dieser Einschluss in eine nicht aufgelöste Einschlusszeile.

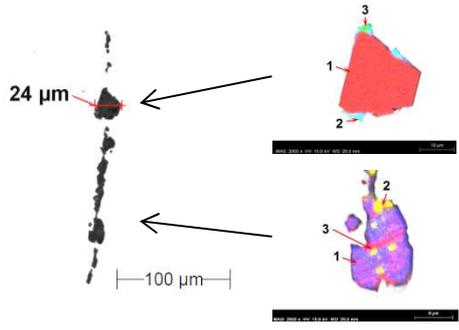
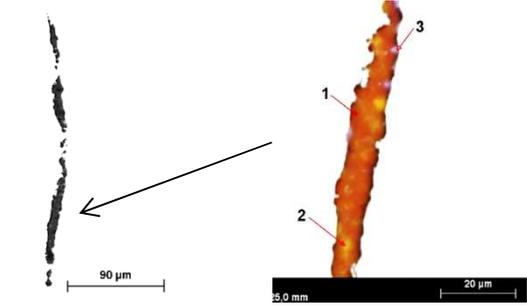
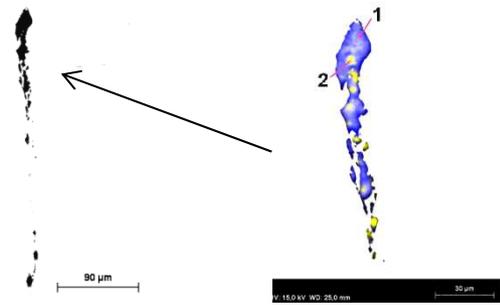
B-Einschluss (20 x)		<p>1: Spinell, $T_m = 2135\text{ °C}$ 2: Grossularit, $T_m = 1340\text{ °C}$ 3: Forsterit, $T_m = 1890\text{ °C}$</p> <p>1: Akermanit, $T_m = 1454\text{ °C}$ 2: Forsterit, $T_m = 1890\text{ °C}$ 3: Melilit, $T_m = 1390\text{ °C}$</p>
C-Einschluss (20 x)		<p>1: Albit, $T_m = 1108\text{ °C}$ 2: Forsterit, $T_m = 1890\text{ °C}$ 3: CaS</p>
Mischtyp (40 x)		<p>1: Grossularit, $T_m = 1340\text{ °C}$ 2: Spinell, $T_m = 2135\text{ °C}$</p>

Abbildung 8.1 Einschlussmorphologie der B- und C-Einschlüsse im gewalzten Material nach einer 20- bzw. 40-fachen Verformung.

Der C-Einschluss, der nach der ASTM-Norm als CH 1,0 klassifiziert ist, besteht aus einer niedrigschmelzenden albitischen Matrix mit harten Forsterit-Ausscheidungen (Phase 2) mit einer Größe von $2,5\text{ }\mu\text{m}$. Diese Ausscheidungen sind in die Einschlusszeile mit einer Länge von 250 und Breite von $10\text{ }\mu\text{m}$ eingebettet. Der Verformungsgrad von 20 x ist für die Verringerung des Einschlussquerschnitts im Bereich der harten Ausscheidung nicht ausreichend, die Einschlusszeile wird demnach nicht unterbrochen.

Bei einem 40-fachen Verformungsgrad besteht ein Einschluss, der sowohl aus unterbrochenen als auch aus einer durchgezogenen Einschlusszeile zusammengesetzt ist, ebenfalls aus niedrigschmelzendem Grossularit in dem Spinelle eingebettet sind. Aufgrund des hohen Verformungsgrades wird der Einschluss an den größeren harten Ausscheidungen (Phase 2) aufgelöst. Die Einschlusszeile bleibt jedoch im Bereich, in dem kleinere Spinelle ($2,5 - 3,0\text{ }\mu\text{m}$) vorliegen, nicht unterbrochen.

Dieses Verhalten der mehrphasigen Einschlüsse im Fertigmaterial wird anhand Abbildung 8.2 quantifiziert. Die Größe der harten Mikroausscheidung, an der der Einschluss

aufgelöst wurde, ist gegen den jeweiligen Verformungsgrad aufgetragen. Somit stellt die Regressionsgerade eine Grenze zwischen den aufgelösten und unaufgelösten Einschlüssen dar, so dass oberhalb dieser Grenze B-Einschlüsse und unterhalb C-Einschlüsse im gewalzten Fertigmateriale vorliegen.

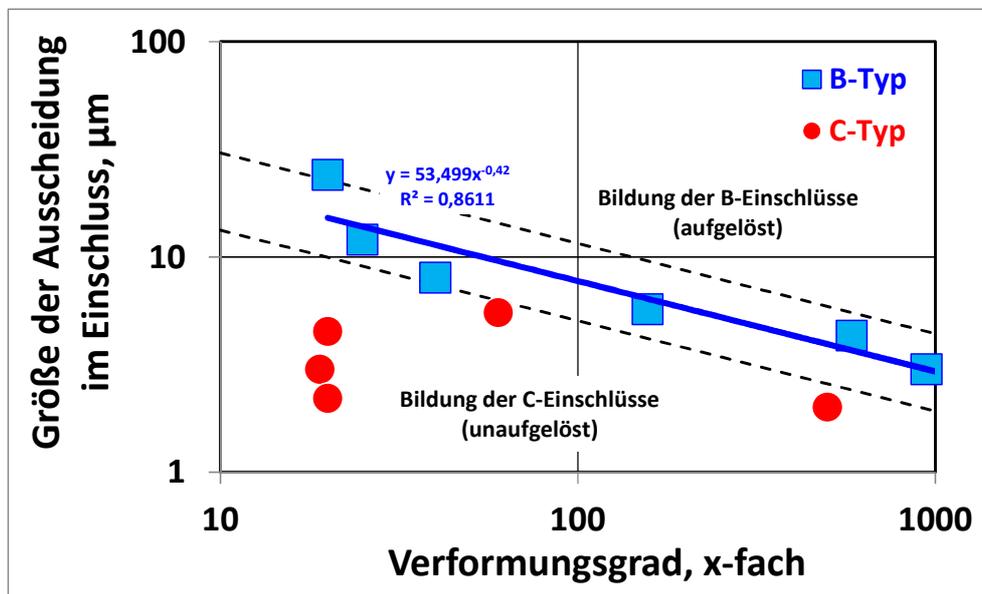


Abbildung 8.2 Bedingungen zur Bildung von mehrphasigen B- oder C-Einschlüssen.

Aufgelöste mehrphasige B-Einschlüsse bilden sich im gewalzten Material mit steigendem Verformungsgrad. Je nach maximaler Größe der in der Einschlussmatrix vorliegenden harten Ausscheidung, die sich nicht mit der Stahlmatrix verformt, muss eine ausreichende Verformung für die Unterbrechung der Einschlusszeile erreicht werden. Dieses Verhalten wird im folgenden Beispiel erklärt: Bei einem 100-fachen Verformungsgrad hat die Regressionsgerade einen Y-Wert (Größe der Mikroausscheidung im Einschluss) von 7,7 µm. Deswegen entstehen bei diesem Verformungsgrad aufgelöste Einschlusszeilen ab einer Ausscheidungsgröße im Einschluss von 7-8 µm. Bei kleineren Ausscheidungen im Einschluss entstehen im Fertigmateriale strichförmige Einschlusszeilen. Bei einer Größe der Ausscheidung im Einschluss von 10 µm ist ein Verformungsgrad von mindestens 55 x zur Umwandlung der Einschlusszeilen in aufgelöste Einschlüsse erforderlich. Dieser Zusammenhang wurde aus der Analyse von 62 Einschlüssen ermittelt.

Zusammenfassend ist die Wirkung des Verformungsgrades auf die Einschlussmorphologie im gewalzten Produkt in Abbildung 8.3 dargestellt. Die Einschlüsse werden dabei in aufgelöste dünne (BT) und dicke (BH) und in strichförmige dünne (CT) und dicke (CH) aufgeteilt. Dabei wurden nur Einschlusszeilen nach ASTM-Bewertung von 0,5 betrachtet. Der Anteil der Einschlüsse, der diese Bewertung überschreitet beträgt < 1,0 % und wurde deswegen nicht berücksichtigt. Zusätzlich ist im Diagramm der Einschlussanteil pro Probe mit einem ASTM-Wert von 0,5 in Form von Balken dargestellt.

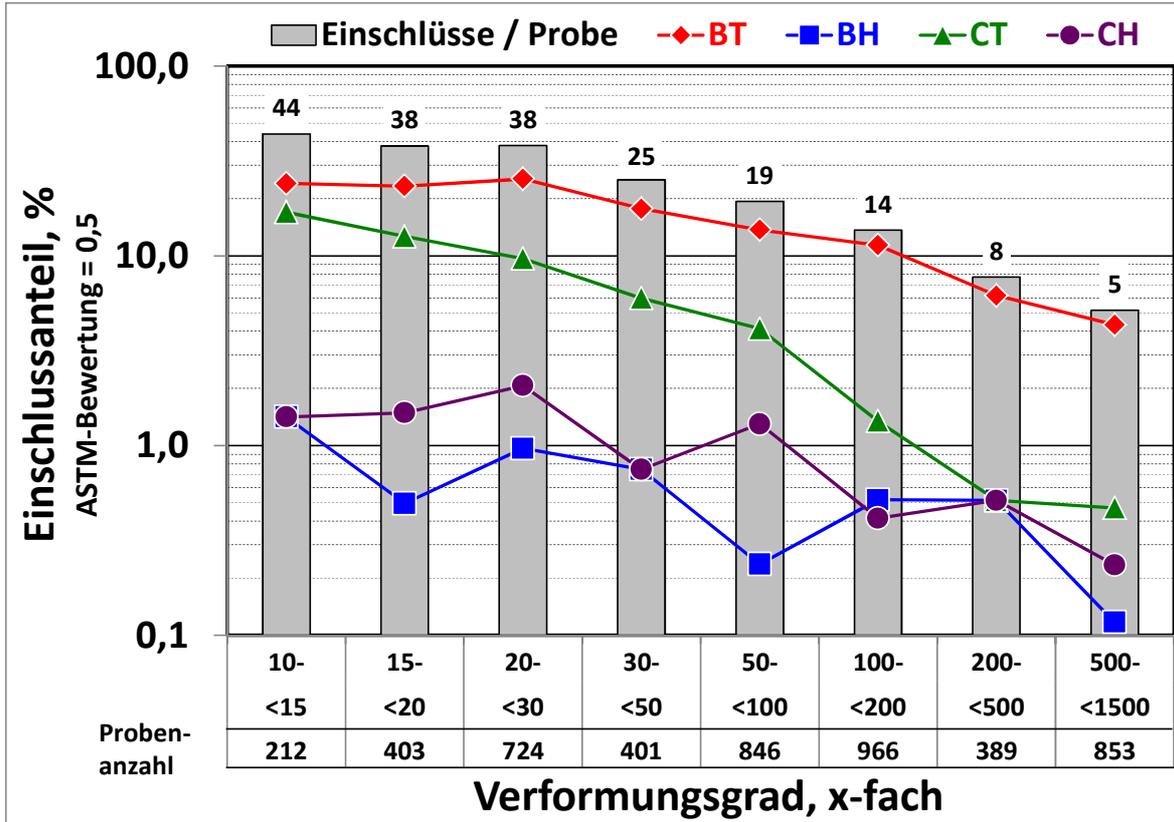


Abbildung 8.3 Einfluss des Verformungsgrades auf die Einschlussmorphologie nach ASTM-Bewertung von 0,5.

BT-Einschlüsse werden am häufigsten im gewalzten Material gefunden. Der Anteil dieser Einschlüsse steigt aufgrund der Einschlussauflösung an harten Ausscheidungen (vgl. Abbildung 8.2) mit steigendem Verformungsgrad. Dabei sinkt der Gesamtanteil der Proben mit ASTM-Bewertung = 0,5 von 44 auf 5 %.

BH-Einschlüsse existieren bis zum 30-fachen Verformungsgrad. Ab diesem Grad der Verformung sinkt die Anzahl der BH-Einschlüsse sukzessive, so dass ab der Verformung von 100 x keine dicken aufgelösten Einschlusszeilen mehr gefunden werden (< 0,5 % der untersuchten Proben).

Der Existenzbereich der CT-Einschlüsse befindet sich zwischen 10- und 100-facher Verformung, wobei mit steigendem Verformungsgrad der Anteil der C-Einschlüsse sinkt. Ab einem Verformungsgrad von 100 x nimmt der Anteil dieser Einschlüsse schlagartig (von 4,0 auf 1,3 %) ab, wobei der Anteil der BT-Einschlüsse ansteigt. Der Anteil der CH-Einschlüsse sinkt ähnlich wie derjenige der BH-Einschlüsse schrittweise und verschwindet nahezu (< 0,5 % der untersuchten Proben) ab einem 50-fachen Verformungsgrad.

8.1.3 Zusammensetzung

Die Einschlussmorphologie im Fertigmateriale ist vom Verformungsgrad und der Größe der Ausscheidungen im Einschluss abhängig. Eine zusammenfassende Darstellung der Pha-

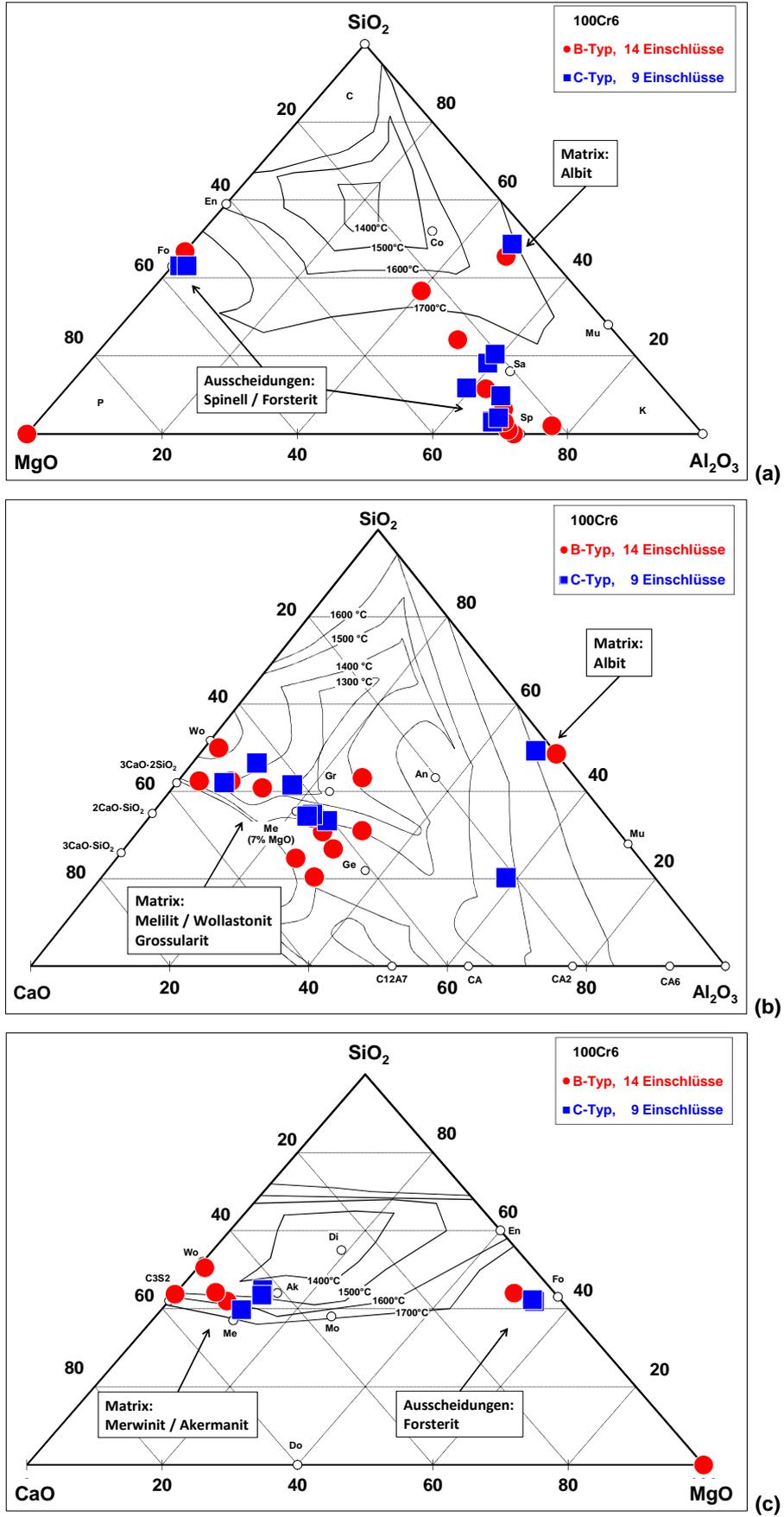


Abbildung 8.4 Lage der Einschlussphasen in den Systemen MgO-Al₂O₃-SiO₂ (a), CaO-Al₂O₃-SiO₂ (b) und CaO-MgO-SiO₂ (c).

senbestandteile (Einschlussmatrix und Ausscheidungen) der B- und C-Einschlüsse ist in Abbildung 8.4 dargestellt.

Je nach Herkunft (vgl. Kapitel 7) besteht die Einschlussmatrix aus verschiedenen Phasen mit niedrigem Schmelzpunkt. Dies können gut verformbare Albite aus dem Ausgussystem mit einem Schmelzpunkt von 1108 °C und Pfannenschlackeneinschlüsse wie Melilite ($T_m = 1390$ °C) bzw. Grossularite ($T_m = 1340$ °C) sein, die aufgrund des Schmelzpunktes auch verformbar sind. Feuerfesthaltige Einschlüsse wie Merwinite ($T_m = 1575$ °C) und Akermanite ($T_m = 1454$ °C) neigen zum Brechen während des Walzvorganges.

Die Ausscheidungen in den Einschlüssen sind vorwiegend MgO-haltige hochschmelzende Phasen, die aufgrund der Übersättigung der Einschlüsse an MgO beim Gießen entstehen (vgl. Kapitel 7.2). Es handelt sich dabei vornehmlich um Spinelle ($T_m = 2135$ °C) und Forsterite ($T_m = 1890$ °C).

Wie in Abbildung 8.4 dargestellt, bestehen die mehrphasigen B- und C-Einschlüsse aus ähnlichen Komponenten, was sowohl die Einschlussmatrix, als auch die harten Ausscheidungen in den jeweiligen Einschlüssen betrifft. Jedoch ist die Wirkung dieser Einschlüsse auf die Stahleigenschaften im Fertigmateriale unterschiedlich.

8.2 Wirkung auf die Stahleigenschaften

Unter der Voraussetzung, dass die Härte eines Stoffes proportional zum E-Modul ist, kann die Einschlusswirkung auf die Stahleigenschaften untersucht werden (vgl. Abbildung 3.21). Beim Auftragen der Vickershärte des Einschlusses und der Stahlmatrix (100Cr6, HV \approx 700 [23]) gegen die jeweiligen Schmelzpunkte werden die Eigenschaften von Stahl und der Einschlüsse verglichen (Abbildung 8.5).

Die B- und C-Einschlüsse bestehen aus gleichen mineralogischen Verbindungen (vgl. Abbildung 8.4). Die Phasen der Einschlussmatrix (Melilit, Merwinit) haben 600-800 HV, die Vickershärte der Mikroausscheidungen in der Matrix liegt im Bereich von 1200-1600 HV (Forsterit, Spinell). Demnach entstehen an den härteren Einschlüssen Spannungsüberhöhungen. Dagegen führen die Einschlüsse mit zur Stahlmatrix ähnlichen Eigenschaften nicht zur Störung des Spannungsverlaufs.

Die hoch- und niedrighschmelzenden Einschlussphasen existieren zwar in beiden Einschlussstypen, jedoch sind die hochschmelzenden Mikroausscheidungen in B-Einschlüssen meistens größer und haben einen direkten Kontakt zur Stahlmatrix. Dagegen sind diese Phasen bei den C-Einschlüssen kleiner und von der weicheren Einschlussmatrix umgeben. Die Wahrscheinlichkeit einer Spannungsüberhöhung an einem mehrphasigen B-Einschluss ist demnach viel höher.

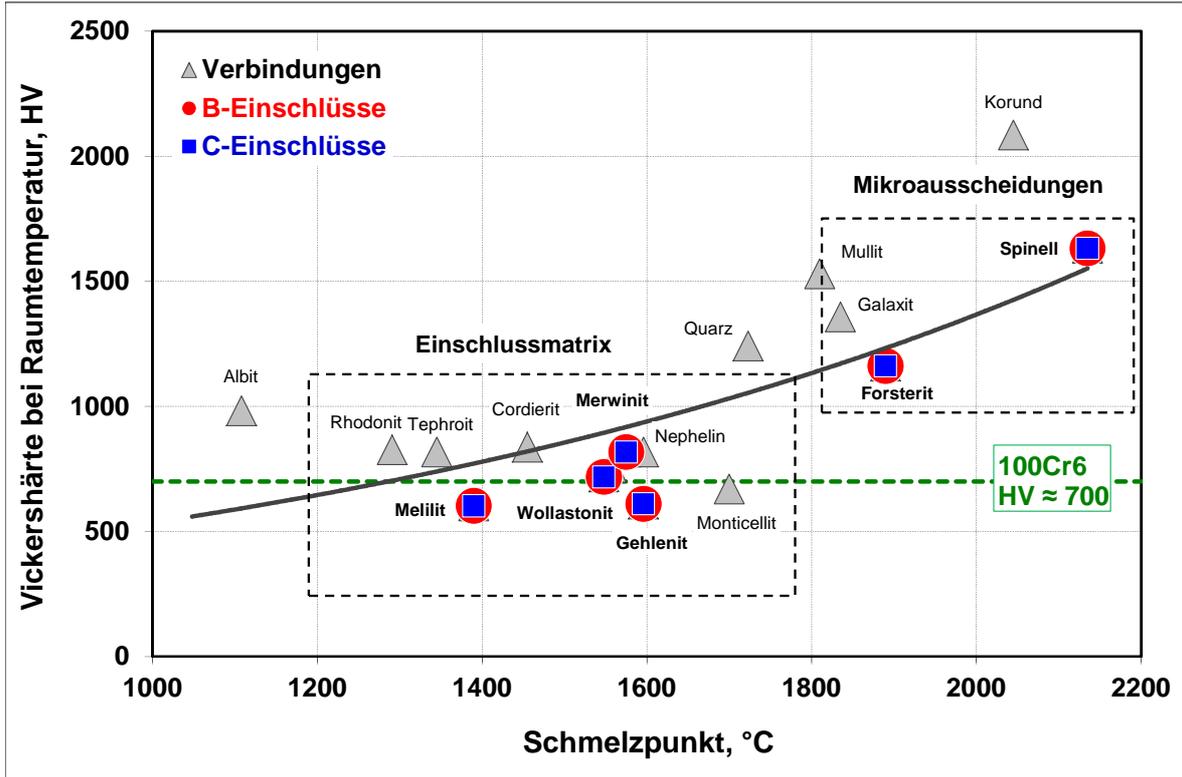


Abbildung 8.5 Vickershärte der Einschlüsse und der Stahlmatrix in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt [50] [51].

Das Ziel des Einschlussengineering bei Si-desoxidierten Wälzlagerstahl ist die Verminderung der BH-Einschlüsse mit großen freiliegenden harten Ausscheidungen und das Erzielen dünner Einschlusszeilen mit möglichst geringem Anteil an harten Ausscheidungen nach dem Walzvorgang im Fertigmaterail.

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Entstehung und das Verhalten der Mikroeingüsse bei der Erzeugung Si-desoxidierter und Al-freier Wälzlagerstähle untersucht. Darüber hinaus wurde die Bildung und Morphologie der Makroeingüsse im Fertigmateriale dargestellt und deren Wirkung auf die Stahleigenschaften gezeigt.

Die Mikroeingüsse bestehen zu Beginn der sekundärmetallurgischen Behandlung vorwiegend aus den Desoxidationsprodukten MnO-SiO₂ mit geringen Anteilen der Pfannenschlackenkomponenten, die aus an CaO angereichertem SiO₂ zusammengesetzt sind. Die Bildung der MnO-haltigen Komponenten, die als Sauerstoffträger in der Stahlschmelze vorliegen, erfolgt während des Abstichs zum Zeitpunkt höchster Sauerstoffaktivität im sekundärmetallurgischen Prozess. Im Laufe der anschließenden Behandlungsschritte sinkt der Gesamtsauerstoffgehalt aufgrund der Abnahme der MnO-Konzentration in den Eingüssen, wobei der Hauptschritt bei der Vakuumbehandlung mit einer vollständigen MnO-Reduktion und Abnahme der Sauerstoffkonzentration von 19,7 auf 6,4 ppm erfolgt.

Eine Verringerung der Bildung von festen Desoxidationsprodukten und eine Verbesserung des Sauerstoffabbaus wurden durch zwei Maßnahmen erzielt. Zum einen wurde die SiO₂-Bildung während der pfannenmetallurgischen Behandlung von 0,81 auf 0,67 kg/t durch die Verschiebung des Si-Hauptzugabezeitpunktes beim Abstich von 40 auf 65 t reduziert. Die verminderte Eingussbildung nach Abstichbeginn hat zur Verbesserung des Makroreinheitsgrades (Abnahme der mittleren Eingusslänge in der Blaubrucherprobung von 0,44 auf 0,21 mm/dm²), jedoch nur bedingt zur Verringerung des Sauerstoffgehaltes geführt.

Zum anderen wurden durch eine optimierte Schlackenführung während der Sekundärmetallurgie der Gesamtsauerstoffgehalt und die Eingussdichte wesentlich beeinflusst. Eine Erhöhung der Al₂O₃-Aktivität in der Pfannenschlacke und Verringerung ihrer Viskosität führt zur beschleunigten Modifikation der Mikroeingüsse bis zur Al₂O₃-Sättigung. Der Sauerstoffgehalt nach Entgasungsbehandlung sinkt von 7,5 auf 3,5 ppm. Die Sauerstoffabbaugeschwindigkeit erhöht sich von 0,35 auf 0,75 ppm/min.

Makroeingüsse im Rohstrang bestehen aus Pfannenschlackeneingüssen (8,8 %), die aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes globular sind. Außerdem liegen MgO-haltige Feuerfesteingüsse bis zu einem Anteil von 34,9 % im Rohstrang vor, die bedingt durch die Reaktionen der Mikroeingüsse mit dem Feuerfestmateriale der Verteilerrinne entste-

hen und sich je nach MgO-Gehalt aus Spinellen, Monticelliten oder Forsteriten zusammensetzen.

Die niedrigschmelzenden, Na₂O-haltigen Albiteinschlüsse mit einer Länge von bis zu 2500 µm kommen im Rohstrang am häufigsten (53,9 %) vor und treten in Verbindung mit MgO-haltigen Ausscheidungen (Spinell, Forsterit) auf.

Mittels der laserunterstützten Atomsonden-Tomographie wurden erstmals oxidische Einschlüsse vom Typ Albit und Forsterit untersucht. Die Entstehung der MgO-Mikroausscheidungen innerhalb des Na₂O-haltigen Einschlusses wurde anhand der Bildung von Nanoausscheidungen in der Einschlussmatrix analysiert. Sowohl MgO- als auch MnO-Phasen werden im Na₂O-haltigen Einschluss während der Stahlherstellung zuerst gelöst. In einem zweiten Schritt bilden die gelösten Atome Nanoausscheidungen mit einer Größe von 2-10 nm. Die so gebildeten Cluster agglomerieren bei ausreichender Wachstumszeit und weiterem Angebot der genannten Einschlussphasen aus dem Stahl bzw. dem Feuerfestmaterial zu gröberen (5-10 µm) Forsterit-Mikroausscheidungen (2MgO·SiO₂).

Die Verminderung des Auftretens albithaltiger Einschlüsse und somit auch eine Verbesserung des Makroreinheitsgrades ist mittels einer Verringerung des Na₂O-Angebots durch den Einsatz von Tauchrohren mit einer dünneren Na₂O-haltigen Beschichtung erzielt worden. Dabei wurde der mittels US-Erprobung gemessene Makroreinheitsgrad bei Angießchargen von 16,5 auf 5,0 mm/dm³ verbessert.

Das Verhalten der Makroeinschlüsse im Fertigprodukt beim Walzvorgang ist von der Morphologie, Zusammensetzung und dem Verformungsgrad abhängig. Mehrphasige hochschmelzende Einschlüsse werden bei der Warmverformung gebrochen und bilden aufgelöste Einschlusszeilen, während sich niedrigschmelzende Phasen mit den darin eingebetteten harten Ausscheidungen verformen. Dabei ist die Größe der harten Ausscheidungen im Einschluss und der Verformungsgrad für die Einschlussmorphologie maßgebend. Bei hohen Verformungsgraden bzw. großen Ausscheidungen in der Einschlussmatrix werden die Einschlusszeilen aufgelöst und liegen als Einzeleinschlüsse vor.

Ein Vergleich der mechanischen Eigenschaften der vorliegenden Einschlüsse hat ergeben, dass beim Vorliegen kleiner Ausscheidungen (< 5 µm) in der niedrigschmelzenden Einschlussmatrix die Spannungsüberhöhungen im Wälzlager am Einschluss vermindert werden. Die aufgelösten vereinzelt vorliegenden harten Einschlussphasen (> 1000 HV) führen zu Spannungsüberhöhungen und Kerbwirkung bei Wälzbeanspruchung.

10 Literaturverzeichnis

- [1] Hansen M. und Anderko K., Constitution of binary alloys, New York, 1958.
- [2] Swisher J.H. und Turgdogan E.T., *Trans. Met. Soc. AIME*, p. 239, 1967.
- [3] Gmelin-Institut, Metallurgie des Eisens, Bd. 5, 1978.
- [4] Turkdogan E.T., Fundamentals of Steelmaking, London: The Institute of Materials, 1996.
- [5] Oeters F., Metallurgie der Stahlherstellung, Düsseldorf: Stahleisen, 1989.
- [6] Sakao H., 19th Committee, International Report of the special subcommittee for the recommended equilibrium values for the reactions of steelmaking, J.S.P.S., 1982.
- [7] Koch K., Sittard J. und Valentin P., „Entkohlung von Eisenschmelzen bei Sauerstoffangebot über Schlacken- und Gasphase,“ *Arch. Eisenhüttenwes.*, pp. 583-588, 1976.
- [8] Turkdogan E.T., Physical chemistry of high temperature technology, New York: Academic Press, 1980.
- [9] Gero J.B., Winkler T.B. und Chipman J., „Manganese Oxygen equilibrium in liquid iron,“ *Trans. AIME*, pp. 341-349, 1950.
- [10] Matoba S., Gunji K. und Kuwana T., „Das Gleichgewicht von Silicium und Sauerstoff in flüssigem Eisen,“ *Stahl Eisen*, pp. 299-301, 1960.
- [11] Knüppel H., Desoxidation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen, Düsseldorf: Stahleisen, 1970.
- [12] Rohde L.E., Choudhury A. und Wahlster M., „Neuere Untersuchungen über das Aluminium-Sauerstoff-Gleichgewicht in Eisenschmelzen,“ *Arch. Eisenhüttenwesen*, pp. 165-174, 1971.
- [13] Richardson F.D. und Jeffes J.M.E., *J. Iron Steel Inst.*, p. 261, 1948.
- [14] Saarstahl AG, *Internes Forschungsvorhaben*, Völklingen, 1999.

- [15] American society for testing materials, 1949 Book of A.S.T.M. Standards, Baltimore, U.S.A., 1950.
- [16] Yasumoto S., Hosino T., Amano K., Ohta A. und Hamanoue M., „Bearing Material“. Patent EP 0 825 270 B1, 26 02 1997.
- [17] DIN 17230, 1980.
- [18] Gudenau H.W., Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie, RWTH Aachen, 2002.
- [19] Henault E., Barreira E., Cecconi R., Hechelski R., Finot O. und Robat D., „Prüfungs- und Auswertungsmethoden des mikroskopischen Reinheitsgrades für Edelmetall- und Wälzlagerstähle,“ *Werkstoffe Wärmebehandlung Fertigung*, pp. 229-235, 2006.
- [20] American society for testing materials, „Standard Test Methods for Determining the inclusion content of steel,“ *ASTM International*, 2005.
- [21] FAG Kugelfischer Georg Schäfer KGaA, Wälzlager auf den Wegen des technischen Fortschritts, Schweinfurt, 1986.
- [22] DIN 611:2011-05, 2010.
- [23] Grote K.H. und Feldhusen J., Taschenbuch für den Maschinenbau, Springer, 2007.
- [24] ISO, *Rolling Bearing-Dynamic Load Ratings and Rating Life Part I: Calculation Methods*, 1977.
- [25] Volkmuth J. und Wilke F., „Wälzlagerstähle - neue Entwicklungen und Prüftechniken für hohe Lebensdauer,“ *stahl und eisen*, pp. 47-52, 2006.
- [26] Matsunaga H., Komata H., Yamabe J., Fukushima Y. und Matsuoka S., „Effect of Size and Depth of small defect on the rolling contact fatigue strength of bearing steel JIS-SUJ2,“ *Procedia Materials Science*, pp. 1663-1668, 2014.
- [27] Rousseau D., Seraphin L. und Tricot R., „Nonmetallic inclusion rating and fatigue properties of ball bearing steels,“ *ASTM STP 575*, pp. 49-65, 1975.
- [28] Kawakami K., Takada S., Takasu I. und Nakashima K., „Clean and Reliable Bearing Steel“. *ASTM International*.
- [29] Uesugi T., „Recent Development of Bearing Steel in Japan,“ *Tetsu-to-Hagane*, 1988.
- [30] Thierry D., Bettinger R., Krumpholz A. und Valentin P., „Aluminiumfreier Wälzlagerstahl,“ *stahl und eisen*, pp. 79-89, 1997.
- [31] Monnot J., Heritier B. und Gogne J.Y., „Relationship of Melting practice, inclusion type and size with fatigue resistance of bearing steels,“ *ASTM STP 987*, pp. 149-165, 1988.
- [32] Ma W.J., Bao Y.P., Wang M. und Zhao D.W., „Influence of slag composition on

- bearing steel cleanness," *Ironmaking and Steelmaking*, pp. 26-30, 2014.
- [33] Trojahn W. und Valentin P., „Bearing steel quality and bearing performance," *Materials Science and Technology*, pp. 55-57, 2012.
- [34] Böhm K., Schlicht H., Zwirlein O. und Eberhard R., „Nonmetallic inclusions and rolling contact fatigue," *ASTM STP 575*, pp. 96-113, 1975.
- [35] Calderon I., Elvira R. und Garcia de Andoin J.A., „Developments in the production of high quality ingot casting bearing steels and their influence on steel cleanliness and fatigue life". *SIDENOR*.
- [36] Schreiber E., „Untersuchungen zur Plastischen Verformung Gehärteten Stahles," *Härterei Technische Mitteilungen*, 1974.
- [37] Auclair G., Ruby-Meyer F., Meilland R. und Rocabois P., „Cleanliness assessment: a critical review and a real need to predict rolling contact fatigue behaviour," in *Bearing Steels: Into the 21st Century*, 1998.
- [38] Yang S., Li Y., Zhang L., Peaslee K. und Wang Z., „Behavior of MgO-Al₂O₃ based inclusions in alloy steel during the refining process," *Materials Science and Technology*, pp. 1068-1076, 2009.
- [39] Krabiell A., Rzepczyk H., Schüler V., Schütz C.H. und Tembergen D., „Development of process capability and testing techniques for the production of bearing steels," *ASTM International*, 1997.
- [40] Kinoshi M. und Koyanagi A., „Effect of nonmetallic inclusions on rolling contact fatigue life in bearing steels," *ASTM STP 575*, pp. 138-149, 1975.
- [41] Furumura K., Murakami Y. und Abe T., „The development of bearing steels for long life rolling bearings under clean lubrication and contaminated lubrication," *ASTM STP 1195*, pp. 199-210, 1993.
- [42] Hengerer F., Lilljekvist B. und Lucas G., „Entwicklungsstand der Wälzlagerstähle und ihrer Verarbeitung," *HTM*, pp. 91-98, 1975.
- [43] Lund T. und Akesson J., „Oxygen content, oxidic microinclusions, and fatigue properties of rolling bearing steels," *ASTM STP 987*, pp. 308-330, 1988.
- [44] Mincon Group., 2013.
- [45] Ladutkin D., „Einfluss von Spültechnik und Einschlüssen in der Schmelze und im Fertigmaterial auf den Reinheitsgrad (Diplomarbeit)," Saarstahl AG, Völklingen, 2010.
- [46] Verein Deutscher Eisenhüttenleute., *Schlackenatlas*, Düsseldorf: Verlag Stahleisen M.B.H., 1981.
- [47] *FactSage - Datenbank der Mehrstoffsysteme*.

- [48] Ladutkin D., Bruch C., Günther C., Aboufadi H. und Mücklich F., „Characterization of an Albite Inclusion Containing MgO by Atom Probe Tomography,“ *Practical Metallography*, pp. 607-615, 9 2013.
- [49] Altherr A., *private Kommunikation*, 2011.
- [50] G. Routschka, Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe, Essen: VULKAN-VERLAG, 2001.
- [51] „www.mineralienatlas.de,“ [Online].
- [52] Bernsmann G.P., *The Minerals, Metals & Material Society*, pp. 123-132, 1996.
- [53] Ender, in *Mineralogische und thermodynamische Aspekte der Al₂O₃-Einschlussbildung in IF-Stählen*, UA physikalische Chemie, 2005.
- [54] Janke D., „Metallurgische Grundlagen der Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen,“ *stahl und eisen*, pp. 867-874, 1987.
- [55] Melander A., „Simulation of the behaviour of short cracks at inclusions under rolling contact fatigue loading - specially the effect of plasticity,“ in *Bearing steels: into the 21st century*, 1998.
- [56] Gmelin-Institut, Metallurgie des Eisens, Bd. 1, 1964.
- [57] Davies I.G., „A review of bearing steel developments from one steel makers perspective“. *Corus Engineering steels, UK*.
- [58] Rakoski F., „Nichtmetallische Einschlüsse in Stählen,“ *Stahl und Eisen*, pp. 71-77, 1994.
- [59] Murakami Y., „Evaluation of cleanliness of bearing steels and impact on fatigue life,“ *3rd Ascometal Bearing Steels Symposium*, pp. 17-24, 2000.
- [60] Asth H.G., Tavares R.P., Silva S.C., Sampaio R., Neto O., Schwerdtfeger K. und Batista F., in *Clean Steel*, 2012.
- [61] Alexeenko A.A. und Baybekova E.V., „Simulation of non-metallic inclusions formation during liquid steel reoxidizing,“ *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*, pp. 151-159, 2009.
- [62] Baudry G., Duplomb G., Giroud G., Bulit J.H., Girodin D., Dudragne G. und Jacob G., „Fatigue property evaluation of bearing steels produced by rotary continuous casting,“ *ASME*, pp. 27-39, 1991.
- [63] Becker R., Jacobi H. und Bolender T., in *Reinheitsgrad und Einschlussanalyse beim Aufguss unterschiedlicher Weichstahlgüten LCAK-Stahl/IF-Stahl*, UA "Metallurgische Verfahrensentwicklung", Düsseldorf, 2005.

- [64] Boeckers T., Litterscheidt H. und Simon N.R., „Typical requirements for inclusion type, shape, size in high-grade steels for specific applications,“ in *Clean Steel 3*, 1986.
- [65] Böhmer H.J. und Eberhard R., „Microstructural optimization of bearing steels for operation under contaminated lubrication,“ *ASTM STP 1419*, pp. 244-262, 2002.
- [66] Cappel J., Weinberg M. und Flender R., „The metallurgy of roller bearing steels,“ *Steel Grips*, pp. 261-267, 2004.
- [67] Company Cameca, „IMS 1280-HR,“ 2012.
- [68] Darken L.S. und Gurry R.W., „The system iron oxygen II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases,“ *J. Chem. Soc.*, pp. 798-816, 1946.
- [69] Doostmohammadi H., Jönsson P.G., Komenda J. und Hagman S., „Inclusion Characteristics of Bearing Steel in a Runner after Ingot Casting,“ *steel research*, pp. 142-149, 2010.
- [70] Enders V., Köhl R., Brenner H. und Bondarenko I., „Neuartige Tauchrohre erhöhen die Qualität von Spezialstählen,“ *stahl und eisen*, pp. 64-67, 2012.
- [71] Gabelli A., Beswick J. und Ioannides E., „Material fatigue limit and rolling bearing life,“ *3rd Ascometal Bearing Steels Symposium*, pp. 25-32, 2000.
- [72] Gatellier C. und Olette M., „Aspects fondamentaux des reactions entre elements metalliques et elements non-metalliques dans les aciers liquides,“ *Rev. Met.*, pp. 377-386, 1979.
- [73] Gigovic-Gekic A., Oruc M., Vitez I. und Vujicic B., „Analyse and research of nonmetallic inclusions for steel 100Cr6,“ *Metallurgija*, pp. 29-32, 2009.
- [74] Hino M., Itoh H., Fujii K. und Nagasaka T., *The 11th Japan-Germany Seminar on Fundamentals of Iron and Steelmaking*, 2002.
- [75] Hiroki O., Kimura S., Mimura T. und Hiroaki M., „Behavior of CaO containing inclusions during ladle refining of ultraclean bearing steel,“ *Kobe Steel Engineering Reports*, pp. 98-101, 2011.
- [76] Jacob G., Thurel E. und Delvaux C., „Development of Silicon (Si)-killed 52100 steelmaking at V&M Saint-Saulve - Comparison with (Al)-killed route,“ *ASTM International*, 2002.
- [77] Kamo M., Adachi K., Nambu M., Yoshida M. und Asaho R., „Progress in steel ladle refractories techniques“. *Kawasaki Steel Corporation*.
- [78] Kerrigan A., Kuijpers J.C., Gabelli A. und Ioannides E., „Cleanliness of bearing steels and fatigue life of rolling contacts,“ *ASTM STP 1465*, pp. 101-106, 2007.

- [79] Lee Y.S., Jung S.M. und Min D.J., „Effect of surface roughness of MgO substrate on size distribution of inclusions,“ *Ironmaking and Steelmaking*, pp. 213-218, 2014.
- [80] Lormand G., Meynaud P., Vincent A., Baudry G., Girodin D. und Dudragne G., „From cleanliness to rolling life of bearings - a new approach,“ *ASTM STP 1327*, pp. 55-69, 1998.
- [81] Lund T.B., Johansson S.A. und Ölund L.J.P., „Nucleation of fatigue in very low oxygen bearing steels,“ *ASTM STP 1327*, pp. 124-130, 1998.
- [82] Ma W.J., Bao Y.P., Wang M. und Zhao D.W., „Effect of Mg and Ca treatment on behavior and particle size of inclusions in bearing steels,“ *ISIJ International*, pp. 536-542, 2014.
- [83] Matsubara Y. und Hamada H., „A novel method to evaluate the influence of hydrogen on fatigue properties of high strength steels,“ *ASTM STP 1465*, pp. 153-166, 2007.
- [84] Miki Y. und Takeuchi S., „Molten steel flow in continuous casting mold and entrapment of inclusions and bubbles on inner surface of solidified shell (mechanism of internal defects in steel products),“ The 11th Japan-Germany Seminar on Fundamentals of Iron and Steelmaking, 2002.
- [85] Ohsiro T., Doi K., Kawasaki S., Okushima S. und Suzuki Y., „Production of Super-Clean Bearing-Quality Steel using BOF-CC Process,“ *Steel and Metals Magazine*, pp. 869-873, 1988.
- [86] Panchenko A.I., Salnikov A.S. und Gasik M.I., „Innovativ smelting of ShKh15SG-V electrosteel,“ *Steel in Translation*, pp. 520-527, 2011.
- [87] Polat S., Atapek S.H. und Köseoglu M., „Wear behaviour of heat treated 100Cr6 steels,“ *Materials Testing*, pp. 290-293, 2013.
- [88] Ruby-Meyer F., Henault E., Rocher-Bakour M. und Merchi F., „Improvement of inclusion cleanliness in bearing steel and Ca-treated steel,“ *Ascometal-CREAS*, 2007.
- [89] Schmöle P. und Lungen H.B., *stahl und eisen*, pp. 29-38, 2012.
- [90] Szost B.A., Vegter R.H. und Revera-Diaz-del-Castillo P.E.J., „Developing bearing steels combining hydrogen resistance and improved hardness,“ *Materials and Design*, 2002.
- [91] Takata Y., Yamada T. und Kikuchi E., „Method of purifying a bearing steel“. USA Patent 4,702,767, 27 10 1987.
- [92] Tanaka H., Maeda K. und Nakashima H., „Improvement of rolling bearing life over 30 years,“ in *JICAST98*, 1998.
- [93] Valentin P., Doppler K.G., Blyemehl M. und Thome R., „Production of Al-free bearing

- steel for premium and standard quality," in *Journal of ASTM International*, 2002.
- [94] Verma N., Pistorius P.C., Fruehan R.J., Noh W. und Potter M., *Inclusions and Clean Steels (MS&T)*, pp. 1042-1053, 2009.
- [95] Visser H. und Tiekink W., „Einige Ergebnisse der Al₂O₃ Bildung und Clogging in LCAK und IF Güten von IJmuiden Stahlwerk 2,“ 2005.
- [96] Yan G.A. und Xi J.L., „Control on production process and cleanliness of bearing steel GCR15“ .*Shijiazhuang Iron & Steel Corporation*.
- [97] Zhao S., He S.P., Chen G.J., Peng M.M. und Wang Q., „Castability of molten Steel and cleanliness of slab for high strength low allow steel without calcium treatment,“ *Ironmaking and Steelmaking*, pp. 153-160, 2014.
- [98] Yang S., Zhang L., Sun L., Li J. und Peaslee K.D., „Investigation on MgO-Al₂O₃-based inclusions in Steels,“ *Iron & Steel Technology*, pp. 245-258, 2012.
- [99] Kato Y., Masuda T., Kawakami K. und Hashizume K., „Recent improvements in cleanliness in high carbon chromium bearing steel,“ *ISIJ International*, pp. 89-92, 1996.

11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Zustandsdiagramm Fe-O. Gesamtübersicht (a) [1] und Ausschnitt bei 0 bis 100 ppm Sauerstoff (b) [2].....	5
Abbildung 2.2 Abhängigkeit der Aktivität eines Stoffes von der Stoffmengenkonzentration [5].....	7
Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Entkohlungsreaktionen im Konverter bei 1600 °C und 1 bar. Dreistoffdiagramm Fe-O-C (a) und Fe-Ecke vom Diagramm (b) [7]. ...	8
Abbildung 2.4 Sauerstoffpartialdruck und die freie Bildungsenthalpie der Oxidsysteme als Funktion der Temperatur [13].....	10
Abbildung 2.5 Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht mit jeweiligem Legierungselement je nach Konzentration bei 1600 °C [9] [10] [11] [12].	11
Abbildung 2.6 Verlauf des gesamten und gelösten Sauerstoffgehaltes während der Behandlung bei Verwendung der Si- (a) bzw. Al-Desoxidation (b) [14].....	12
Abbildung 2.7 Schematische Darstellung des Vakuumumlaufverfahrens [4].	16
Abbildung 2.8 Einschlusscharakteristik von Wälzlagerstahl.....	18
Abbildung 2.9 Einschlüsse bei einer Blaubrucherprobung in der Bruchfläche (a) und Aufnahme am Rasterelektronenmikroskop (REM) (b).	19
Abbildung 2.10 US-Tauchtechnik Messvorrichtung der Saarstahl AG.	20
Abbildung 2.11 2D-Darstellung einer mittels der US-Tauchtechnik geprüften Probe.	21
Abbildung 2.12 Auffinden der US-Anzeigen in der Probe.	21
Abbildung 2.13 Entdeckungsgrenze und das Prüfvolumen bei der Volumen- bzw. Flächenauswertungsmethode [19].	22
Abbildung 2.14 Drei Haupteinschlussarten bei der Mikroeinheitengradauswertung nach DIN 50602 und ASTM E45.....	23
Abbildung 2.15 Definition der B- und C-Einschlüsse (Auszug aus [20]).....	23

Abbildung 3.1 Schematischer Aufbau eines Rillenkugellagers [23].	25
Abbildung 3.2 Berechnung der Hertz'schen Pressung beim Kontakt Kugel-Ebene [23]... ..	26
Abbildung 3.3 Entscheidende Parameter für die Wälzlagerkonstruktion [25].	27
Abbildung 3.4 Schematische Darstellung einer Umlaufmaschine [26].	28
Abbildung 3.5 Einfluss der Herstellungsrouten auf die Lebensdauer [27].	28
Abbildung 3.6 Zusammenhang von L10 und Sauerstoffgehalt [29].	29
Abbildung 3.7 Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Dauerfestigkeit [31].	30
Abbildung 3.8 Einfluss der Pfannenschlackenzusammensetzung (CaO/SiO_2 (a) und $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ (b)) auf den Gesamtsauerstoffgehalt [32].	31
Abbildung 3.9 Ein nichtmetallischer oxidischer Einschluss im Wälzlagerstahl.	32
Abbildung 3.10 "Butterfly" - ein typisches Fehlerbild im Wälzlager [34].	32
Abbildung 3.11 Entwicklungsbild eines Pittings [35].	33
Abbildung 3.12 Spannungsverteilung unterhalb der Oberfläche [36].	33
Abbildung 3.13 Zusammenhang des US-Kennwerts und L10 [37].	34
Abbildung 3.14 Einfluss des Mikroreinheitsgrades (K4) auf die Überrollungszahl [30].	34
Abbildung 3.15 Wirkung der Einschlussgröße auf die Lebensdauer und Umlaufbiegespannung [31].	35
Abbildung 3.16 Thermodynamischer Vergleich der Al- und Si-Desoxidation [30].	36
Abbildung 3.17 Zusammenhang zwischen der Einschlussdichte und L10 [40].	37
Abbildung 3.18 Morphologie und Eigenschaften der Einschlüsse [42].	38
Abbildung 3.19 Schädlichkeitsindex verschiedener Einschlusstypen je nach Einschlussdurchmesser [30].	39
Abbildung 3.20 Einfluss des Einschlusstypes (ASTM-Klassifizierung) auf die Lebensdauer [43].	39
Abbildung 3.21 Einfluss der mechanischen Eigenschaften der Einschlüsse auf die Spannungsüberhöhung [30].	40
Abbildung 3.22 Einfluss des Verformungsgrades auf die Lebensdauer [31].	41

Abbildung 4.1 Gezogene Tauchkokille (a) und die Stahlprobe im Querschliff (b).	43
Abbildung 4.2 Spemisproben. Längsschliff (a) und Querschnitt (b).	43
Abbildung 4.3 Probenahmelanze (a) und ein Längsschliff durch die entnommene Probe (b) [44].	44
Abbildung 4.4 Darstellung der Pfanne mit der Probenahmeposition bei der automatischen Probenahme. Sicht von oben (a) und Schnitt durch die Pfanne (b).	44
Abbildung 4.5 Schematische Darstellung der Einschlussmessung im Automatikmodus..	46
Abbildung 4.6 Präparationsschritte für die Messung in der Atomsonde.	48
Abbildung 5.1 Einfluss der Rohstahltemperatur auf die Sauerstoffaktivität im Konverter bei (FeO _n)-Gehalten der Konverterschlacke von 15, 20, 25 und 30 %.	51
Abbildung 5.2 Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht mit der Konzentration der Hauptlegierungselemente (C, Si, Mn) im Konverter und nach Abstich.....	52
Abbildung 5.3 Standard-Legierungszugabeschema von 100Cr6 während des Abstichs.	52
Abbildung 5.4 Berechnete Konzentrationsprofile der Legierungselemente C, Si und Mn bei Standard-Legierungszugabeschema während des Konverterabstichs.	53
Abbildung 5.5 Berechnete Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht mit den Legierungselementen C, Si und Mn bei Standard-Legierungszugabeschema während des Konverterabstichs.	54
Abbildung 5.6 Gemessene Einschlusszusammensetzung nach dem Konverterabstich...	55
Abbildung 5.7 Größenverteilung der MnO- und CaO-haltigen Einschlüsse nach Abstich.	56
Abbildung 5.8 Einfluss der berechneten Sauerstoffaktivität vor dem Abstich auf die Einschlusszusammensetzung zu Beginn der Pfannenbehandlung.....	57
Abbildung 5.9 Schrägaufnahme eines Spülflecks bei einer Spülgasintensität von 30 Nm ³ /h von oben mit dem Spülfleckdurchmesser D und der Spülfleckkontur L (a) [45]. Kräftegleichgewicht an der Spülfleckkontur (b) [5].....	57
Abbildung 5.10 Zusammenhang zwischen der Einschlussgröße und dem CaO-Gehalt der Einschlüsse nach einer Spülbehandlungsdauer von 6, 8 und 12 min bei konstanten Spülbedingungen [45].	58
Abbildung 5.11 Entwicklung der Einschlusszusammensetzung während der Pfannenbehandlung mit der Markierung der Einschlüsse für manuelle Untersuchungen.	59

Abbildung 5.12 Einschlussuntersuchung in Dreistoffsystemen $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	60
Abbildung 5.13 Entwicklung der Einschlussart während der Pfannenbehandlung.....	61
Abbildung 5.14 Entwicklung der Einschlussdichte und des Sauerstoffgehaltes während der Pfannenbehandlung.....	62
Abbildung 5.15 Entwicklung der Einschlusskomponenten während der Fertigung.....	63
Abbildung 5.16 Zusammensetzung der Mikroeingüsse im Fertigprodukt.....	64
Abbildung 5.17 Zusammenhang zwischen den CaO/SiO_2 - (a) und $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ - (b) Verhältnissen der Einschlusszusammensetzung im Fertigmaterial und der Einschlussgröße und -dichte.....	65
Abbildung 6.1 Abbrandverhalten der Legierungselemente (C, Si, Mn) in den Hauptprozessschritten (Abstich, Spülbehandlung, RH-Behandlung).....	68
Abbildung 6.2 Versuchsdesoxidationsschemata beim Abstich. Standard-Schema (a), Versuchsschema 1 (b) und Versuchsschema 2 (c).....	69
Abbildung 6.3 Vergleich der berechneten Konzentrationsprofile der Legierungselemente C, Si und Mn bei Standard- (Std) und Versuchs- (VS1 und VS2) Legierungszugabeschemata während des Konverterabstichs.....	69
Abbildung 6.4 Berechnete Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht mit den Legierungselementen C, Si und Mn bei Standard- (Std) und Versuchs- (VS1 und VS2) Legierungszugabeschemata während des Konverterabstichs.....	70
Abbildung 6.5 Si-Abbrand in den Hauptprozessschritten (Abstich, Spülbehandlung, RH-Behandlung) bei Anwendung von Standard (Std)- und Versuchszugabeschemata (VS1 und VS2).....	71
Abbildung 6.6 Summenhäufigkeit der Blaubruchergebnisse (a) und des Gesamtsauerstoffgehaltes (b) bei Anwendung von Standarddesoxidation und optimierter Desoxidation nach Versuchszugabeschema 2.....	72
Abbildung 6.7 Lage der Pfannenschlacke und der Schlackenbildner im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	75
Abbildung 6.8 Veränderung der Einschlussdichte als Funktion der Behandlungszeit (a) und des Gesamtsauerstoffgehaltes als Funktion der Temperatur (b) während der Hauptschritte (Spülbehandlung, RH-Behandlung) der pfannenmetallurgischen Behandlung der Versuchsschargen.....	76

Abbildung 6.9 Entwicklung der Einschlusszusammensetzung während der pfannenmetallurgischen Behandlung (Schritte: nach Abstich, nach Spülbehandlung, nach Entgasungsbehandlung) bei den Versuchsvarianten 1, 2 und 3.....	78
Abbildung 7.1 Lage der mittels der US-Prüfung detektierten Einschlussphasen in den Dreistoffsystemen CaO-MgO-Al ₂ O ₃ , CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ und SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MnO.	81
Abbildung 7.2 Häufigkeit der Einschlussgruppen und Vorkommen der Phasen in den Makroeinschlüssen.	82
Abbildung 7.3 Größe (Länge, Breite und Streckung) der Einschlussgruppen nach einer 9-fachen Verformung.	83
Abbildung 7.4 Lage der Einschlüsse in der Stahlschmelze vor dem Vergießen (nach RH-Behandlung).	86
Abbildung 7.5 Reaktionsprofil der Pfannenschlacke (CaO) mit den Desoxidationsprodukten (SiO ₂). BSE (a) und EDX (b).....	86
Abbildung 7.6 Phasendiagramm CaO-SiO ₂ [47].	87
Abbildung 7.7 Beschreibung der MgO-Anreicherung der Pfannenschlackeneinschlüsse ausgehend von den Randsystemen CaO-SiO ₂ (a) bzw. SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (b).	88
Abbildung 7.8 Aufnahme eines albitischen Einschlusses. Lichtmikroskop (a) und EDX-Mapping mit dem eingezeichneten Bereich der Probenahme für Atomsondenuntersuchung (b) [48].	89
Abbildung 7.9 Gesamtmassenspektrum der gemessenen Probe (a) und dreidimensionale Darstellung mit erhöhten Mn-Bereichen (Nanoausscheidungen) hervorgehoben mittels einer Iso-Surface-Funktion für Mn (b) [48].	90
Abbildung 7.10 Konzentrationsprofil innerhalb der Na ₂ O-haltigen Einschlussmatrix und in den Nanoausscheidungen entlang des 1-D-Profiles aus Abbildung 7.9 [48].	91
Abbildung 7.11 Bereich der Probenahme (a) und Schnitt durch ein Tauchrohr nach Gießende (b) (REM-Aufnahme).	92
Abbildung 7.12 Entstehungsmechanismus der Albiteinschlüsse.	93
Abbildung 7.13 Versuchstauchrohre (MTA 1 und MTA 2) vor Einsatz. Querschnitt und Phasenanalyse (REM-Aufnahme).	94
Abbildung 8.1 Einschlussmorphologie der B- und C-Einschlüsse im gewalzten Material nach einer 20- bzw. 40-fachen Verformung.....	98
Abbildung 8.2 Bedingungen zur Bildung von mehrphasigen B- oder C-Einschlüssen.....	99

Abbildung 8.3 Einfluss des Verformungsgrades auf die Einschlussmorphologie nach ASTM-Bewertung von 0,5. 100

Abbildung 8.4 Lage der Einschlussphasen in den Systemen MgO-Al₂O₃-SiO₂ (a), CaO-Al₂O₃-SiO₂ (b) und CaO-MgO-SiO₂ (c). 101

Abbildung 8.5 Vickershärte der Einschlüsse und der Stahlmatrix in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt [50] [51]. 103

12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 Berechnung der Reaktionskoeffizienten für die MnO-, SiO ₂ -, CO- und Al ₂ O ₃ -Bildung [5].	9
Tabelle 2.2 Chemische Zusammensetzung von Wälzlagerstahl [15] [16] [17] im Vergleich zur Saarstahl-Schmelzanalyse.	13
Tabelle 2.3 Typische Roheisenanalyse.	14
Tabelle 2.4 Typische Rohstahlzusammensetzung.	15
Tabelle 4.1 Probenahmeaggregat bzw. -zeitpunkt und Probenanzahl.	45
Tabelle 4.2 Kriterien für die automatische Einschlussmessung.	47
Tabelle 5.1 Reaktionsfolge beim Konverterabstich.	53
Tabelle 5.2 Verteilung der Einschlusslage in den Dreistoffsystemen.	65
Tabelle 6.1 Zusammensetzung der Versuchsschlackenbildner.	74
Tabelle 6.2 Chemische Analyse, Aktivität und Schmelzpunkt [46] der gebildeten Versuchspfannenschlacke.	74
Tabelle 6.3 Sauerstoffabbau und Einschlussabscheidung bei Versuchsvarianten.	77
Tabelle 7.1 Kriterien der Einschlussgruppierung nach der chemischen Zusammensetzung.	80
Tabelle 7.2 Charakteristische Makroeinschlüsse im geschmiedeten Rohstrang (Querschiff).	84
Tabelle 7.3 Phasenanteile und Zusammensetzung des Einschlusses (Angaben in Gew. %) [48].	89
Tabelle 7.4 Mittlere Zusammensetzung der Einschlussmatrix und der Nanoausscheidung (Grenzwert der Iso-Surface-Funktion: Mn > 5 %, Angaben in at. %) [48].	91

Tabelle 7.5 Mittlere Zusammensetzung der Einschlussmatrix und der Nanoausscheidung. Umrechnung in oxidische Verbindungen (Angaben in Gew. %) [48]..... 91

Tabelle 7.6 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse bei verschiedenen Tauchrohrtypen..... 94

Tabelle 8.1 Beispiele für ein- und mehrphasige B- und C-Einschlüsse nach ASTM E45. 97

Anhang A – Mineralogische Phasen

Alle Angaben zu den mineralogischen Phasen sind aus [46] und [50] zusammengefasst. Die Einzelbestandteile sind in Gewichtsprozent (gew. %) angegeben.

Abkürzung	Bezeichnung	Verbindung	CaO gew. %	Al ₂ O ₃ gew. %	SiO ₂ gew. %	MgO gew. %	MnO gew. %	Na ₂ O gew. %	Schmelz- punkt °C
Ak	Akermanit	2CaO · 2SiO ₂ · MgO	41		44	15			1454
A	Albit	Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · Na ₂ O		19	69			12	1108
C3S	Alit	3CaO · SiO ₂	74		26				2150
An	Anorthit	CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	20	37	43				1557
C2S	Bredigit	2CaO · SiO ₂	65		35				2130
CA	Calciumaluminat	CaO · Al ₂ O ₃	35	65					1605
CA2	Calciumdialuminat	CaO · 2Al ₂ O ₃	22	78					1785
Co	Cordierit	2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂ · 2MgO		35	51	14			1455
C	Cristobalit	SiO ₂			100				1723
Di	Diopsid	CaO · 2SiO ₂ · MgO	26		55	19			1392
En	Enstatit	SiO ₂ · MgO			60	40			1575
Fo	Forsterit	SiO ₂ · 2MgO			43	57			1890
G	Galaxit	Al ₂ O ₃ · MnO		59			41		1835
Ge	Gehlenit	2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂	41	37	22				1596
Gr	Grossularit	3CaO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	37	23	40				1340
CA6	Hibonite	CaO · 6Al ₂ O ₃	8	92					1903
Ka	Kalk	CaO	100						2572
Ko	Korund	Al ₂ O ₃		100					2045
M	Manganosit	MnO					100		1850
C12A7	Mayenit	12CaO · 7Al ₂ O ₃	49	51					1435
Me	Mellilit	4CaO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂ · MgO	41	19	33	7			1390
Me	Merwinitt	3CaO · 2SiO ₂ · MgO	51		37	12			1575
Mn-C	Mn - Cordierit	2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂ · 2MnO		32	46		22		1440
Mo	Monticellit	CaO · SiO ₂ · MgO	36		38	26			1700
Mu	Mullitt	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂		72	28				1810
N	Na ₂ O	Na ₂ O						100	920
Ne	Nephelin	Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · Na ₂ O		36	42			22	1526
Pe	Periklas	MgO				100			2800
Py	Pyroxen	CaO · 3SiO ₂ · 2MgO	18		57	25			1560
C3S2	Rankinit	3CaO · 2SiO ₂	58		42				1464
R	Rhodonit	SiO ₂ · MnO			46		54		1291
Sa	Sapphirin	5Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 4MgO		64	15	20			2000
Sp	Spessartit	Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂ · 3MnO		21	36		43		1195
Sp	Spinell	Al ₂ O ₃ · MgO		72		28			2135
T	Tephroit	SiO ₂ · 2MnO			30		70		1345
C3A	Tricalciumaluminat	3CaO · Al ₂ O ₃	62	38					1539
Wo	Wollastonit	CaO · SiO ₂	48		52				1548