

Untersuchung von Schlackeneinschlüssen im Stahl
mittels der Elektronenstrahlmikroanalyse

von

R.Blöch u. K.Swoboda, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelstahlwerke,
Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft

Einleitung:

Schon frühzeitig wurde der meist schädliche Einfluß von Schlackeneinschlüssen auf verschiedene Eigenschaften des Stahles bekannt. So kann eine stärkere "Verunreinigung" des Stahles durch Schlackeneinschlüsse z.B. zu einer Verringerung der Kerbschlagzähigkeit, einer Verschlechterung der Biegewechselfestigkeit oder der Polierfähigkeit führen. Gewisse Schlackentypen beeinflussen wieder sehr stark die Zerspanungseigenschaften. Sie verschlechtern diese z.B. bei Anwesenheit sehr harter Einschlüsse durch Zerstörung der Werkzeugschneiden. Andere Einschlüsse wieder, wie z.B. sulfidische Einschlüsse, erleichtern die Zerspanung zufolge ihrer spanbrechenden Wirkung. Von dieser Möglichkeit wird insbesondere bei hochschwefelhaltigen Automatenstählen in großem Umfange Gebrauch gemacht.

Vor nunmehr 40 Jahren erschien bereits die erste umfassende Publikation über nichtmetallische Einschlüsse im Stahl von Benedicks und Löfquist (1); von den weiteren bedeutenden Beiträgen zur Identifizierung von Einschlüssen im Stahl

seien nur die Arbeiten von Rait und Pinder (2), von Allmand (3) sowie von Koch (4) angeführt. Zur Identifizierung wurden Methoden der Mikroskopie, der Petrographie, der Isolierungstechnik sowie die Röntgenbeugung herangezogen. Die Einführung der Elektronenstrahlmikroanalyse Mitte der fünfziger Jahre bedeutete einen revolutionierenden Fortschritt für die Untersuchung nichtmetallischer Einschlüsse, da hierbei erstmals eine quantitative Analyse der Mikroschlacken in situ möglich wurde. Die in den Schlackeneinschlüssen auftretenden Phasen sind zum größten Teil den Keramikfachleuten und Mineralogen wohlbekannt, es sei nur auf die zusammenfassenden Arbeiten von Trojer (5) sowie von Levin (6) hingewiesen, die in vielen Fällen wichtige Hinweise für die Interpretation von Mikrosondenanalysen liefern. Die umfassendste Zusammenstellung über die Analyse nichtmetallischer Einschlüsse im Stahl stellt derzeit die dreibändige Publikation von Kiessling und Lange (7) dar, die sich durchwegs der Elektronenstrahlmikroanalyse sowie zusätzlich der Röntgenbeugung bedienen. In dieser Arbeit finden sich rund 200 Schlibbilder von Schlackeneinschlüssen, womit den Schmelzmetallurgen und Werkstofffachleuten ein äußerst wertvolles Orientierungsmittel in die Hand gegeben wurde.

Spezielle Probleme bei der Elektronenstrahlmikroanalyse von Schlackeneinschlüssen-----

Die Elektronenstrahlmikroanalyse von Schlackeneinschlüssen im Stahl bringt einige spezielle Probleme, wie sie bei rein metallischen Systemen überhaupt nicht oder nur im wesentlich geringeren Maße auftreten. Bei der Probenvorbereitung wird eine glatte und vollkommen ebene Schlibfläche angestrebt, zumal viele Mikrosonden einen relativ niedrigen Abnahmewinkel besitzen und eine wellige Oberfläche der Probe besonders bei der Analyse der leichten Elemente zu Intensitätsverfälschungen infolge variierender Selbstabsorption führen kann. Wegen der meist relativ hohen Härteunterschiede zwischen Einschlüssen und umgebender Stahlmatrix muß das Schleifen und

Polieren mit größter Sorgfalt erfolgen. Bewährt hat sich Schleifen mit Korund und Polieren mit Diamantpaste bis zu 1 μ m herunter. Das sonst erfolgreiche Polieren mit Tonerde scheidet in diesem Falle aus, da in vielen Fällen Tonerde einen wesentlichen Bestandteil der Einschlüsse darstellt und nachträglich eine Unterscheidung zwischen eingedrückten Tonerdeteilchen und einem Tonerdeschleier im Stahl sehr schwierig wäre. Ferner bereitet das Ausbrechen von spröden Einschlussteilchen dem Metallographen oft großen Kummer. Die für spröde Gefügebestandteile in der Mineralogie entwickelten Schliffherstellungsverfahren scheiden wegen ihres großen Zeitaufwandes meist für die alltägliche Anwendung im Industrielabor aus.

Eine Bedampfung der Probe mit einer leitenden Substanz erübrigt sich bei den meisten Schlackeneinschlüssen, da offensichtlich die Kriechströme an der Oberfläche der meist nichtleitenden Einschlüsse eine störende statische Aufladung verhindern. Bei sehr großen Schlackeneinschlüssen und gelegentlich auch bei gewissen kleinen Schlacken muß die Probe mit einer wenige hundert Å dicken Cu-Schicht bedampft werden. Für genaue Messungen werden hierbei gleichzeitig die erforderlichen Eichstandards mitbedampft, um die zusätzliche Absorption der austretenden Röntgenstrahlung durch die Cu-Schicht zu kompensieren. Als Eichstandards können entweder Reinelemente oder homogene, möglichst reine Verbindungen verwendet werden. Bei der Analyse leichter Elemente ist eventuell die bindingsbedingte Linienverschiebung beim Übergang vom metallischen Standard auf ein oxydisches System zu beachten.

Da die Messung der Elemente B bis F mittels der Elektronenstrahlmikroanalyse erst seit wenigen Jahren durch den Einsatz metallorganischer Schichtkristalle (z.B. Pb-stearat oder Myristate) sowie von Gasdurchflußzählern mit extrem dünnwandigen Fenstern möglich ist, sind viele Besitzer älterer Modelle von Mikrosonden nicht in der Lage, diese genannten leichten Elemente nachzuweisen. Ein Überwiegender

Anteil der Schlackeneinschlüsse besteht jedoch aus oxydischen Phasen, bei denen eine Messung des Sauerstoffgehaltes von Interesse wäre. Bei der Analyse oxydischer Schlacken mit Mikrosonden ohne Meßmöglichkeit für Sauerstoff liegt somit ein unterbestimmtes System vor. Wenn die Wertigkeit des Metalles gegenüber dem Sauerstoff als fix betrachtet werden kann, gelangt man durch Umrechnungen auf die Oxyde zu klaren Verhältnissen, wie z.B. bei MgO , Al_2O_3 , SiO_2 und CaO . Für Elemente, die mehrere Oxyde bilden können, wie Ti, V, Cr oder Fe ist man entweder auf vertretbare Annahmen bezüglich der Oxydationsstufe angewiesen oder auf weitere Informationen, z.B. durch mikroskopische Untersuchungen. Die Methode, aus der Summenbilanz den Sauerstoffgehalt zu errechnen, führt bei komplexen Oxydsystemen meist nicht zum Ziel. Einerseits ist die Summenbilanz wegen der Fehlerfortpflanzung oft mit einer zu großen Unsicherheit behaftet, andererseits weisen die verschiedenen Oxydationsstufen von Metallen mittlerer und hoher Ordnungszahl nur geringe relative Unterschiede im Gewichtsanteil des Metalles auf und darüberhinaus sind die meisten Schlackeneinschlüsse inhomogen und oft sogar mehrphasig. Liegt nun ein Vielstoffsystem vor, in dem mehr als zwei Elemente bestimmt werden müssen, entsteht die Schwierigkeit, daß die meisten Mikrosonden nur die simultane Messung zweier Elemente erlauben. Es muß daher für die Messung von je zwei weiteren Elementen neuerlich auf die Eichstandards gefahren und dort die jeweils erforderliche Einstellung des Gerätes vorgenommen werden. Anschließend wird dann die entsprechende Probenstelle wieder unter den Elektronenstrahl gebracht. Im praktischen Routinebetrieb ist bei etwas größeren Schlackeneinschlüssen jedoch die Genauigkeit, mit der ein Meßpunkt wieder eingestellt werden kann, kaum besser als $2 \mu m$. Das bedeutet aber, daß die anfallenden Meßwerte nicht alle genau dem gleichen Punkt auf der Probenoberfläche entsprechen. Dadurch besteht aber bei der Bestimmung der nicht meßbaren leichten Elemente über die Summenbilanz eine zusätzliche Unsicherheit. Dies gilt insbesondere für Sauerstoff.

Die räumliche Auflösung der Mikrosonden für quantitative Analysen liegt in Abhängigkeit von den Meßbedingungen und der Probe bei ca. 2-3 μm und ist primär durch die Elektronenstreuung im Festkörper begrenzt. Der Sondenstrahldurchmesser beträgt im allgemeinen etwa 1 μm und kann bei modernen Geräten auf wenige Zehntel μm reduziert werden.

Die aufgezeigten Probleme beziehen sich naturgemäß auf relativ hohe Genauigkeitsforderungen bezüglich der Analyseergebnisse. Bei der Analyse von Schlackeneinschlüssen im Stahl liegen jedoch die Genauigkeitsforderungen im Gegensatz zu gewissen Bereichen der Mineralogie nicht so hoch. Meist genügt eine halbquantitative oder grobquantitative Analyse zur Charakterisierung des Einschlusstypes. Diese Vorgangsweise wird nicht nur von Erwägungen des zeitlichen Aufwandes diktiert, sondern auch von der Überlegung bestimmt, daß die genaue Punktanalyse in inhomogenen Einschlüssen wenig sinnvoll ist, wozu noch kommt, daß verschiedene Einschlüsse untereinander oft beträchtliche Unterschiede in ihrer durchschnittlichen Zusammensetzung aufweisen können. Beim Vorliegen von mehrphasigen Einschlüssen ist hingegen die Identifizierung der einzelnen Phasen von Interesse, da sich diese oft in der Härte und in ihrer Warmverformbarkeit stark voneinander unterscheiden, wie z.B. Tonerde im Vergleich zu Mn-Silikaten.

Bei der Analyse oxydischer Einschlüsse tritt oft eine durch Elektronenbeschuß ausgelöste Kathodolumineszenz auf, deren Intensität und Spektralverteilung von der Konzentration bestimmter Verunreinigungen abhängt. Die zumeist recht auffälligen Leuchterscheinungen lassen oft schon geringe Inhomogenitäten deutlich erkennen und stellen somit eine wertvolle zusätzliche Information dar. Über die umfangreichen Möglichkeiten der analytischen Anwendung der Kathodolumineszenz berichten insbesondere Long und Agrell (8).

Beispiele:

1) Kugelschlacke in einem Einsatzstahl

Bild 1 zeigt die Mikroaufnahme einer optisch bereits als zweiphasig erkennbaren Mikroschlacke zusammen mit Konzentrationsprofilen der Elemente Fe, Al, Ca, Mg und S entlang der schwarz in das Mikrofoto eingezeichneten Linie. Aus den Konzentrationsprofilen kann entnommen werden, daß der glasige Teil des Einschlusses aus einem (Ca,Mg)-Aluminat besteht, das starke (Ca,Mg)-Entmischungen aufweist. Der zentrale Teil des Einschlusses wird von einem (Ca,Mg)-Sulfidhäutchen umgeben.

2) Heterogene Schlacke in einem Vergütungsstahl für Turbinenscheiben

Bild 2 zeigt Mikrofotos einer heterogenen Schlacke in normalem und polarisiertem Licht sowie die zugehörigen Röntgenrasterbilder der Elemente Ca, S, Al und Fe. Es tritt Ca-Aluminat und Ca-Sulfid auf, wobei im Gegensatz zum Beispiel 1 das Sulfid nicht als Häutchen sondern in kompakter Ausbildungsform auftritt.

3) Schlacke in einem rostfreien Stahl

Bild 3 zeigt das Mikrofoto eines komplexen Schlackeneinschlusses. Im Einschluß sind deutlich drei verschiedene Phasen an ihrem Grauton zu unterscheiden. Eine quantitative Analyse der drei Phasen ergab folgendes: die hellgraue Phase besteht aus Ti-Oxyd mit etwa 12 % Al_2O_3 nebst geringen Anteilen an Ca, Cr und Mn. Bei der mittelgrauen Phase handelt es sich um Al_2O_3 mit 6 % Cr_2O_3 und rund 2 % Ti-Oxyd. Die dunkelgraue Phase schließlich ist ein (Ca, Al)-Silikat mit 41 % Al_2O_3 , 21 % CaO, 35 % SiO_2 nebst Spuren von Cr, Mn und Ti.

4) Schlacke in einem warmfesten, ferritischen Schweißgut

Als letztes Beispiel möge eine mehrphasige Schlacke in einem Schweißgut dienen. Die Mikroaufnahme eines geätzten Schliffes zeigt Bild 4, wobei in der Schlacke drei verschiedene Phasen unterschieden werden können: eine glasige mittelgraue Matrix, in diese eingebettet hellgraue kristalline Teilchen sowie ^{eine} dunkle, extrem fein angeordnete dendritische Phase. Die glasige Matrix erweist sich als ein Ca-Silikat mit rund 10 % Ti-Oxyd und 6 % MnO, während die hellgrauen Kristalle überraschenderweise aus 40 % V_2O_5 neben 12 % CrO, 25 % MnO, 12 % TiO_2 sowie je maximal 10 % CaO und FeO bestehen. Die feinen, dendritisch angeordneten Teilchen liegen in ihren Abmessungen bereits unter dem räumlichen Auflösungsvermögen der Mikrosonde, sodaß eine quantitative Analyse nicht mehr möglich ist. Qualitativ läßt sich gegenüber der Matrix ein wesentlich erhöhter MnO-Gehalt feststellen, während die Anteile an SiO_2 , CaO und TiO_2 sicher niedriger als in der Matrix liegen.

L i t e r a t u r :

- 1) C.Benedicks u. H.Löfquist, Non-metallic inclusions in iron and steel, 1930 London Chapman and Hall.
- 2) J.R.Rait u. H.W.Pinder, J.Iron Steel Inst. 154 (1946), 371
- 3) T.R.Allmand, Microscopic identification of inclusions in steel, 1962 London, BISRA.
- 4) W.Koch, Metallkundliche Analyse, 1965 Düsseldorf, Verlag Stahleisen.
- 5) F.Trojer, Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte, 1963 Stuttgart, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.

- 6) E.M.Levin et al., Phase diagrams for ceramists, 1964
Columbus, Ohio, Amer.Ceram.Soc.
- 7) R.Kiessling u. N.Lange, Non-metallic inclusions in steel,
Iron Steel Inst., London, I. Special Report 90 (1964),
II. Publication 100 (1966), III. Publication 115 (1968).
- 8) J.V.P.Long u. S.O.Agrell, Min. Mag. 34 (1965), 318.

Zusammenfassung:

Auf die Beeinflussung der Stahleigenschaften durch Schlackeneinschlüsse und auf die Möglichkeiten zur Identifizierung derselben wird hingewiesen.

Die quantitative Analyse von Mikroschlacken in situ wurde erst mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse möglich. Hierbei bestehen jedoch eine Reihe von Problemen, die Schwierigkeiten verursachen können. Dazu gehören die sachgemäße Schliffherstellung und in manchen Fällen die Notwendigkeit des Bedampfens der Probe zur Vermeidung störender, statischer Aufladungen, das begrenzte räumliche Auflösungsvermögen bei der Analyse als Folge der Elektronenstreuung im Festkörper sowie bei Punktanalysen der Umstand, daß der zu analysierende Punkt mehrmals unter den Elektronenstrahl gebracht werden muß, wobei die in der Praxis mögliche Genauigkeit der Einstellung kaum besser als $2 \mu\text{m}$ ist.

Bei Verwendung älterer Geräte besteht außerdem das Problem, daß die Elemente B bis F nicht bestimmbar sind. Die fehlende Möglichkeit der Sauerstoff-Bestimmung wirkt sich z.B. im Falle von Einschlüssen aus komplexen Oxydsystemen dann besonders störend aus, wenn an der Einschlußbildung Elemente beteiligt sind, die in verschiedenen Oxydationsstufen vorliegen können.

Die Anforderungen an die Analysengenauigkeit sind jedoch nicht sehr hoch, weil zur Charakterisierung des Einschlußtyps eine halbquantitative Analyse im allgemeinen ausreichend ist.

Die Aussagefähigkeit der Elektronenstrahlmikroanalyse bei der Untersuchung von Mikroschlacken wird anhand von Schlackeneinschlüssen in verschiedenen Stahllegierungen und in einem warmfesten, ferritischen Schweißgut erläutert.

Bildtexte:

Bild 1: Kugelschlacke in einem Einsatzstahl mit 0,17 % C, 0,3 % Si, 1,1 % Mn, 1,0 % Cr. Mikrobild und Konzentrationsprofile verschiedener Elemente.

Bild 2: Heterogene Schlacke in einem Vergütungsstahl mit 0,35 % C, 0,3 % Si, 0,4 % Mn, 1,25 % Cr, 0,45 % Mo, 2 % Ni und 0,07 % V. Mikrobild und Röntgenrasterbilder verschiedener Elemente.

Bild 3: Dreiphasiger Schlackeneinschluß in einem rostfreien Stahl mit 0,08 % C, 0,7 % Si, 0,85 % Mn, 27,0 % Cr, 1,5 % Mo und 5,2 % Ni.

Bild 4: Schlackeneinschluß in einem warmfesten, ferritischen Schweißgut aus einer kalkbasisch ummantelten Schweißelektrode mit einem Kerndraht aus 0,07 % C, 0,4 % Si, 1,0 % Mn, 0,4 % Cr, 1,0 % Mo und 0,55 V.

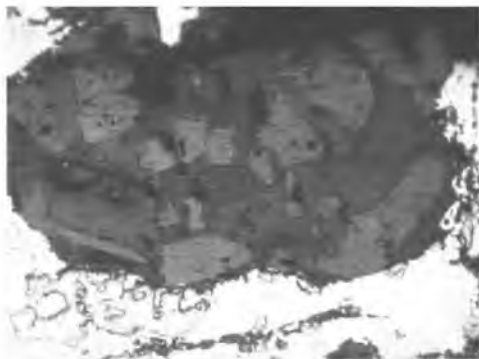
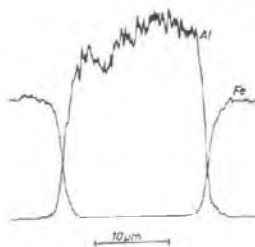
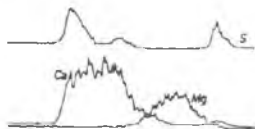


Bild 3

Bild 1

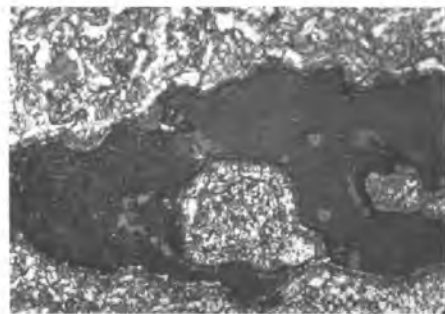


Bild 4

Ca



S



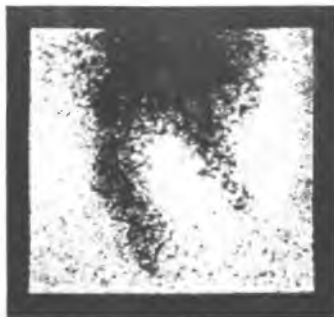
Mikrofoto
normal



Al



Fe



polarisiert

