



Systematische Untersuchung des Verhaltens nichtmetallischer Einschlüsse in sekundärmetallurgischen Prozessschritten

Masterarbeit

eingereicht von

Ralph Werl, BSc.

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

Diplomingenieur

in der Studienrichtung Metallurgie





Herrn Ralph WERL wird vom Lehrstuhl für Metallurgie folgendes
Masterarbeitsthema S652 gestellt:

Systematische Untersuchung des Verhaltens nichtmetallischer Einschlüsse in sekundärmetallurgischen Prozessschritten

Inhalte:

Die technologischen Anforderungen im Bereich der Langprodukte - z.B. Rohre oder Drähte - nehmen stetig zu. Daher ist es unabdingbar, dass grundlegende Untersuchungen bezüglich nichtmetallischer Einschlüsse in der Sekundärmetallurgie stattfinden. Ziel der Arbeit ist es, metallurgische Erkenntnisse auf die einzelnen Prozessschritte in der Praxis der Sekundärmetallurgie anzuwenden. Die Einschlüsse sollen über die gesamte Prozessroute der Sekundärmetallurgie (Desoxidieren, Heizen, Legieren, Wechselwirkung mit der Pfannenzustellung etc.) verfolgt werden, wobei spezielles Augenmerk auf die Desoxidationspraxis und den Einfluss der Heizbehandlung gelegt wird.

- Literaturstudium (Desoxidation, NME in der Sekundärmetallurgie, ...)
- Durchführung intensiver Beprobungen (Lollypop, TOS, Celox, Schlacken, ...)
im Stahlwerk Donawitz
- Auswertung der Ergebnisse (Prozessparameter, REM/EDX, ...)
- Interpretation und Dokumentation der Ergebnisse

Industriepartner:

voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Masterarbeit wird das Verhalten von nichtmetallischen Einschlüssen (NME) in Stahlschmelzen während der sekundärmetallurgischen Behandlung untersucht. Hierzu wurden ein Vergütungsstahl 37CrS4 und ein Schienenstahl R260 über deren Pfannenbehandlung beprobt. Die Probenahme beginnt mit dem Eintreffen der Pfanne am Pfannenofen und endet mit Proben aus dem Verteiler der Stranggiessanlage. Die Probenarten beinhalten TOS- (Total-Oxygen-Sample), Lollipop- und Schlackenproben. Die Einschlüsse in den gezogenen TOS- und Lollipop-Proben werden mittels REM/EDX-Analyse untersucht und ausgewertet. In den Ergebnissen sind die Einflussfaktoren der sekundärmetallurgischen Behandlung auf die NME dargestellt. Die Parameter umfassen unterschiedliche Desoxidationsmittel, Behandlungszeiten, Heizschritte und Schlackenzusammensetzungen. Weiters wird im Zuge dieser Arbeit die Vergleichbarkeit der beiden Probennahmesysteme (TOS bzw. Lollipop) in Bezug auf Einschlussgrößenverteilung und chemische Zusammensetzung bewertet.

Abstract

This master thesis deals with the non metallic inclusions behaviour in steel melts during their treatment in the secondary metallurgy. Therefore in the course of secondary metallurgy samples were taken of a heat-treated-steel 37CrS4 and a rail steel R260. The sampling started with the arrival of the melt at the ladle furnace and ended at the tundish of the continuous caster. The taken samples include total oxygen samples, disk and slag samples. The inclusions in total oxygen samples and disk samples have been analysed with a scanning electron microscope to detect the influence of the different steel deoxidisers, of the length of the steel treatment, of the melt heating and of the slags chemical analyses. Within this thesis the reproducibility of total oxygen samples and disk samples concerning the size distribution of the non metallic inclusions and their chemical analyses has been investigated.

Eidesstattliche Erklärung

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

Ralph Werl

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	II
Eidesstattliche Erklärung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Allgemeine Formelzeichen	VI
Akronyme	VII
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XII
1 Einleitung	1
2 Literatur	2
2.1 Desoxidation	2
2.1.1 Desoxidation mit Aluminium	4
2.1.2 Desoxidation mit Silizium.....	5
2.1.3 Desoxidation mit Kohlenstoff	6
2.1.4 Komplexe Desoxidation mit Mangan und Silizium	7
2.2 Desoxidationskinetik.....	10
2.2.1 Auflösung der Desoxidationselemente im Stahl	11
2.2.2 Desoxidationsreaktion und Keimbildung	13
2.2.3 Wachstum der Desoxidationsprodukte.....	16
2.2.4 Abscheidung der Desoxidationsprodukte	18
2.3 Sekundärmetallurgische Behandlung	20
2.3.1 Pfannenschlacke	20
2.3.2 Einfluss der Spülbehandlung auf NME.....	21
2.3.3 Einfluss einer Entgasungsbehandlung auf NME	22
2.4 Nichtmetallische Einschlüsse (NME)	23
2.4.1 Aluminiumberuhigte Stähle.....	23

2.4.2	Mangan-Silizium beruhigte Stähle.....	26
2.5	Detektion von NME mittels REM/EDX-System	27
2.5.1	Funktionsprinzip eines REM.....	28
2.5.2	Analyseinstellungen für die Untersuchungen	29
3	Praktische Durchführung.....	30
3.1	Produktionsprozessbeschreibung und Probennahme.....	30
3.2	Versuchsplanung	32
3.2.1	Vorversuche.....	32
3.2.2	Vergütungsstahl 37CrS4	33
3.2.3	Schienenstahl R260	34
4	Auswertung	36
4.1	Auswertemethodik.....	36
4.2	Vorversuche	36
4.3	Vergütungsstahl 37CrS4	43
4.3.1	Charge 393764	43
4.3.2	Charge 393765.....	51
4.3.3	Charge 393767	57
4.4	Schienenstahl R260	63
4.4.1	Charge 498388	63
4.4.2	Charge 498389.....	66
5	Diskussion.....	73
5.1	Vorversuche	73
5.2	Vergütungsstahl 37CrS4	74
5.3	Schienenstahl R260	91
6	Zusammenfassung	98
7	Literaturverzeichnis.....	101
A	Anhang.....	i

Allgemeine Formelzeichen

ΔG^0	Freie Gibbsche Energie [J/mol]
φ	Übersättigung
Δg_k	Keimbildungsarbeit [J]
ΔG_V	auf das Volumen bezogene freie Bildungsenthalpie [J/m ³]
N_i	Keimdichte [m ⁻³]
γ	spezifische Grenzflächenspannung zwischen Keim und Mutterphase [N/m]
r	Keimradius [m]
r_k, r^*	kritischer Keimradius [m]
{ }	Gasphase
()	Schlackenphase
< >	Feuerfestmaterial, nichtmetallische Einschlüsse

Akronyme

Å	Angström [10^{-10} m]
kV	Kilovolt
mbar	Millibar [10^{-3} bar]
mm	Millimeter [10^{-3} m]
t	Tonne [10^3 kg]
ppm	Parts per Million
µs	Microsekunden [10^{-6} s]
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
BSE	Rückgestrahlte Elektronen (Backscattered Electrons)
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse
FeO	Eisenoxid
FF	Feuerfest
LD	Linz-Donawitz
MnO	Manganoxid
NME	Nichtmetallische Einschlüsse
O _{tot}	Gesamtsauerstoff, Totalsauerstoff
PF	Pfannenofen

REM	Rasterelektronenmikroskop
RH	Rheinstahl-Heraeus
RH-OB	Rheinstahl-Heraeus-Oxygen-Blow
SiO ₂	Siliziumoxid
TOS	Total Oxygen Sample
VD	Vakuumentgasung (Vaccum Degassing)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Desoxidationsgleichgewichte in flüssigem Eisen bei 1600°C [5]	3
Abbildung 2-2: Desoxidationsschaubild für Aluminium bei $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}=1$ [7].....	5
Abbildung 2-3: Desoxidationsschaubild für Silizium bei $a_{\text{SiO}_2}=1$ [8]	6
Abbildung 2-4: Desoxidationsschaubild für Kohlenstoff bei 1600 ° [9].....	7
Abbildung 2-5: Zustandsschaubild MnO-SiO ₂ [11]	8
Abbildung 2-6: Gleichgewichtsbeziehung für die Desoxidation mit Mangan und Silizium [5]	9
Abbildung 2-7: Desoxidationsschaubild für das System Silizium-Mangan-Sauerstoff für 1600°C, mit Linien gleichen Sauerstoffgehalts in Massen-% (ausgezogene Linien) nach [12].....	10
Abbildung 2-8: Änderung des Sauerstoffgehaltes im Stahl während der Vorgänge im Stahlwerk [13].....	11
Abbildung 2-9: Desoxidationsgrad über die Zeit nach der Zugabe bei unterschiedlicher Zugabeform nach [14]	12
Abbildung 2-10: Örtliche Verteilung von Aluminium nach der Desoxidationsmittelzugabe in die Schmelze [15]	13
Abbildung 2-11: Keimbildungsarbeit in Abhängigkeit des Keimradius [16]	14
Abbildung 2-12: Keimbildungsarbeit für die Bildung von Al ₂ O ₃ und SiO ₂ Keimen in Abhängigkeit des Keimradius [1].....	15
Abbildung 2-13: Zusammenhang zwischen Radius des Desoxidationsprodukts und der nach der Zugabe des Desoxidationsmittel verstrichenen Zeit für verschieden Wachstumsmechanismen [20]	17
Abbildung 2-14: Einschlussgrößenverteilung als Funktion der Zeit [19]	18
Abbildung 2-15: Erwartete Anzahl der entfernten Einschlüsse durch verschiedene Blasenflussmodelle nach [21]	19
Abbildung 2-16: Anzahl der entfernten Einschlüsse durch verschiedene Mechanismen nach [21]	20
Abbildung 2-17: Einfluss der Spülleistung auf den Desoxidationsgrad bei verschiedenen Behandlungsverfahren nach [25]	22
Abbildung 2-18: Mögliches Aussehen von Al ₂ O ₃ -Einschlüssen in Abhängigkeit der Pfannenbehandlung nach [28]	25
Abbildung 2-19: Ausbildung der Oxidoberflächen in Abhängigkeit der Aktivitäten [29].....	26
Abbildung 3-1: Technische Zeichnung einer Lollipop-Probe (Probenkammer) [39].....	31
Abbildung 3-2: Schematische Darstellung einer TOS-Probe nach [27]	32
Abbildung 3-3: Probennahme bei Al-beruhigten Stählen	34
Abbildung 3-4: Probennahme bei C-beruhigten Stählen	35
Abbildung 4-1: Kumulierte Häufigkeit der Proben über den Einschlussdurchmesser der Charge 494589	37
Abbildung 4-2: Kumulierte Häufigkeit der Proben über den Einschlussdurchmesser der Charge 494590	38
Abbildung 4-3: Elementenanalyse der Einschlüsse der Lollipop-Proben 1 & 2 aus dem PF über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494589)	39
Abbildung 4-4: Elementenanalyse der Einschlüsse der Lollipop-Proben 3 & 4 aus dem Verteiler über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494589)	40
Abbildung 4-5: Elementenanalyse der Einschlüsse der TOS-Proben 1 & 2 aus dem PF über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494589)	41

Abbildung 4-6: Elementenanalyse der Einschlüsse der TOS-Proben 3 & 4 aus dem Verteiler über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494589)	41
Abbildung 4-7: Probenentnahmeverlauf für die Charge 393764.....	44
Abbildung 4-8: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L1 (Charge 393764)	45
Abbildung 4-9: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L2 (Charge 393764)	46
Abbildung 4-10: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L3 (Charge 393764)	47
Abbildung 4-11: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L31 (Charge 393764) ..	48
Abbildung 4-12: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L4 (Charge 393764)	49
Abbildung 4-13: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L5 (Charge 393764)	50
Abbildung 4-14: Probenentnahmeverlauf für die Charge 393765.....	51
Abbildung 4-15: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L1 (Charge 393765)	52
Abbildung 4-16: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L2 (Charge 393765)	53
Abbildung 4-17: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L3 (Charge 393765)	54
Abbildung 4-18: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L4 (Charge 393765)	55
Abbildung 4-19: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L5 (Charge 393765)	56
Abbildung 4-20: Probenentnahmeverlauf für die Charge 393767.....	57
Abbildung 4-21: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L1 (Charge 393767)	58
Abbildung 4-22: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L2 Charge (393767)	59
Abbildung 4-23: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L3 Charge (393767)	60
Abbildung 4-24: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L4 Charge (393767)	61
Abbildung 4-25: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L5 Charge (393767)	62
Abbildung 4-26: Probenentnahmeverlauf für die Charge 498388.....	63
Abbildung 4-27: detektierter Einschluss in Probe L1, Position 12 ; Charge (498388).....	64
Abbildung 4-28: detektierter Einschluss in Probe L11, Position 4a ; Charge (498388).....	65
Abbildung 4-29: detektierter Einschluss in Probe L2, Position 3a ; Charge (498388).....	66
Abbildung 4-30: Probenentnahmeverlauf für die Charge 498389.....	67
Abbildung 4-31: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für T1 Charge (498389)	68
Abbildung 4-32: detektierter Einschluss in Probe L1, Position 3 ; Charge (498389).....	68
Abbildung 4-33: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für T11 Charge (498389) ..	69
Abbildung 4-34: detektierter Einschluss in Probe L11-1, Position 11 ; Charge (498389)	70
Abbildung 4-35: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für T2 Charge (498389)	71
Abbildung 4-36: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für T5 Charge (498389)	72
Abbildung 5-1: Al ₂ O ₃ -MnO-SiO ₂ -Dreistoffsystem [11].....	75
Abbildung 5-2: System MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Charge 393764; Lollipop 1)	75
Abbildung 5-3: System MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Charge 393765; Lollipop 1)	76
Abbildung 5-4: System MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Charge 393767; Lollipop 1)	76
Abbildung 5-5: O _{tot} über den Prozessverlauf (37CrS4); kein O _{tot} -Wert bei 393764 T4.....	78
Abbildung 5-6: System MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Charge 393764; Lollipop 2)	79
Abbildung 5-7: System MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Charge 393765; Lollipop 2)	79
Abbildung 5-8: System MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Charge 393767; Lollipop 2)	80
Abbildung 5-9: System MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Charge 393765; Lollipop 5)	81
Abbildung 5-10: System MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Charge 393764; Lollipop 4)	81
Abbildung 5-11: System MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Charge 393764; Lollipop 5)	82
Abbildung 5-12: System MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Charge 393767; Lollipop 5)	82
Abbildung 5-13: MgO-Gehaltverlauf in den Einschlüssen mit Standardabweichung der Chargen 37CrS4 über die Pfannenbehandlung.....	83
Abbildung 5-14: System MgO-Al ₂ O ₃ -CaO (Charge 393764; Lollipop 3)	84
Abbildung 5-15: System MgO-Al ₂ O ₃ -CaO (Charge 393765; Lollipop 3)	84
Abbildung 5-16: System MgO-Al ₂ O ₃ -CaO (Charge 393767; Lollipop 3)	85
Abbildung 5-17: Einschlussanzahl über den Prozessverlauf (37CrS4); bei 393765 und 393767 wurde keine Probe P31 gezogen	86
Abbildung 5-18: System MgO-Al ₂ O ₃ -CaO (Charge 393764; Lollipop 5)	86
Abbildung 5-19: System MgO-Al ₂ O ₃ -CaO (Charge 393765; Lollipop 5)	87
Abbildung 5-20: System MgO-Al ₂ O ₃ -CaO (Charge 393767; Lollipop 5)	87
Abbildung 5-21: System CaS-Al ₂ O ₃ -CaO (Charge 393764; Lollipop 5)	88
Abbildung 5-22: System CaS-Al ₂ O ₃ -CaO (Charge 393765; Lollipop 5)	88
Abbildung 5-23: System CaS-Al ₂ O ₃ -CaO (Charge 393767; Lollipop 5)	89

Abbildung 5-24: Darstellung der Lage der Schlacken im Dreistoffsystem; 37CrS4	90
Abbildung 5-25: System SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MnO (Charge 498389; TOS 1)	92
Abbildung 5-26: System SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MnO (Charge 498389; TOS)	92
Abbildung 5-27: Darstellung der Lage der Einschlüsse der Charge 498388	93
Abbildung 5-28: Darstellung der Lage der Einschlüsse der Charge 498389	93
Abbildung 5-29: Einschlussanzahl pro Analysefläche über den Prozessverlauf (R260)	94
Abbildung 5-30: O _{tot} über die Prozesszeit (R260); kein O _{tot} -Wert bei 498388 zu Beginn der Pfannenbehandlung	95
Abbildung 5-31: Temperaturverlauf über die Prozesszeit (R260)	96
Abbildung 5-32: Darstellung der Lage der Schlacken im Dreistoffsystem; R260	97
Abbildung 7-1: Elementenanalyse der Einschlüsse der Lollipop-Proben 1 & 2 aus dem PF über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494590)	i
Abbildung 7-2: Elementenanalyse der Einschlüsse der Lollipop-Proben 3 & 4 aus dem Verteiler über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494590)	ii
Abbildung 1-3: Elementenanalyse der Einschlüsse der TOS-Proben 1 & 2 aus dem PF über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494590)	ii
Abbildung 7-4: Elementenanalyse der Einschlüsse der TOS-Proben 3 & 4 aus dem Verteiler über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494590)	iii

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-I: Klassifizierung der Einschlüsse nach Dekkers [26].....	24
Tabelle 2-II: Einstellungen für die REM/EDX-Analyse	29
Tabelle 3-I: Chemische Zusammensetzung 37CrS4 (1.7038)	33
Tabelle 3-II: Chemische Zusammensetzung R260 (1.0623).....	35
Tabelle 4-I: Ergebnistabelle für die Lollipop-Proben P1 bis P4, Mittelwerte; Charge (494589).....	40
Tabelle 4-II: Ergebnistabelle für die TOS-Proben P1 bis P4, Mittelwerte; Charge (494589).....	42
Tabelle 4-III: Ergebnistabelle für die Lollipop-Proben P1 bis P4, Mittelwerte; Charge (494590).....	42
Tabelle 4-IV: Ergebnistabelle für die TOS-Proben P1 bis P4, Mittelwerte; Charge (494590)	43
Tabelle 4-V: Ergebnistabelle für die Proben L1 bis L5, Mittelwerte; Charge (393764).....	50
Tabelle 4-VI: Ergebnistabelle für die Proben L1 bis L5, Mittelwerte; Charge (393764).....	56
Tabelle 4-VII: Ergebnistabelle für die Proben L1 bis L5, Mittelwerte; Charge (393767).....	62
Tabelle 4-VIII: chemische Analyse des Einschlusses Position 12 in Probe L1; Charge (498388)	64
Tabelle 4-IX: chemische Analyse des Einschlusses Position 4a in Probe L11; Charge (498388)	65
Tabelle 4-X: chemische Analyse des Einschlusses Position 3a in Probe L2; Charge (498388)	66
Tabelle 4-XI: chemische Analyse des Einschlusses Position 3 in Probe L1; Charge (498389)	69
Tabelle 4-XII: chemische Analyse des Einschlusses Position 11 in Probe L11-1; Charge (498388).....	70
Tabelle 5-I: errechneter Aktivsauerstoff der Chargen vor dem Tiegelabstich	77
Tabelle 5-II: Ergebnistabelle für die Proben S2 und S4 der einzelnen Chargen; 37CrS4.....	90
Tabelle 5-III: Ergebnistabelle für die Proben S2 und S4 der einzelnen Chargen; R260	97

1 Einleitung

Die voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG ist Produzent von Stahlgüten für Langprodukte, die immer höhere Reinheitsgradanforderungen erfüllen müssen. Im Herstellungsprozess ist es sehr wichtig, dass das Verhalten von nichtmetallischen Einschlüssen bekannt ist, um diese bestmöglich zu modifizieren und zu beherrschen.

In Rahmen dieser Arbeit soll das Verhalten von nichtmetallischen Einschlüssen während der Pfannenbehandlung erörtert werden. Hierzu werden zwei verschieden desoxidierte Stahlgüten über deren Sekundärmetallurgischenbehandlung beprobt. Die Probenarten beinhalten TOS- (total-oxygen samples), Lollipop- und Schlackenproben. Die Beprobung beginnt mit dem Eintreffen der Pfanne am Pfannenofen und endet mit Proben aus dem Verteiler der Strangiessanlage. Die gezogenen Proben werden mittels REM/EDX-Analyse auf Einschlüsse untersucht und ausgewertet. In den Ergebnissen sollen die Einflussfaktoren der sekundärmetallurgischen Behandlung auf die NEM dargestellt werden. Die Parameter umfassen unterschiedliche Desoxidationsmittel, Behandlungszeiten, Heizschritte und Schlackenzusammensetzungen.

2 Literatur

2.1 Desoxidation

Nach dem Konverterprozess ist im Stahl bis zu 1000 ppm an Sauerstoff gelöst. Durch die nachfolgende Desoxidation wird der Sauerstoff aus dem Stahlbad entfernt, da der Sauerstoff mit im Stahl gelösten Elementen unerwünschte Oxide bildet. Die maximale Löslichkeit von Sauerstoff in flüssigem Eisen beträgt 0,23 %. Affine Elemente, wie Aluminium, Titan, Silizium oder Mangan, werden zugegeben und bilden mit dem Sauerstoff ein Oxid. Bei der Desoxidation kann zwischen einfacher und komplexer Desoxidation unterschieden werden. Während bei der einfachen nur ein Desoxidationsmittel zum Einsatz kommt, kommt bei der komplexen mehrere. Neben der Zugabe in das Stahlbad, kann auch eine reduzierende Schlacke auf die Schmelze aufgegeben werden, und der Sauerstoff wird über Diffusionsreaktionen entfernt [1]. Desoxidationsreaktionen können auch in der Erstarrungsphase vorkommen. Dies kann zu Seigerung der Legierungselemente an der Grenzfläche zwischen flüssig und fest führen. Hier spricht man von Sekundärdesoxidation, deren Reaktionsprodukte im festen Stahl zurückbleiben und so als Einschlüsse auftreten [2].

Bei der Desoxidation wird neben einem vollberuhigt vergossenen Stahl zwischen einem halberuhigt und einen unberuhigt vergossenen Stahl unterschieden. Für diese Arbeit kommt nur die Vollberuhigung des Stahls in Frage. Hierbei kommt es zu einem Sauerstoffgehalt kleiner 30 ppm (= 0,003 %). [3]

Bei der Fällungsdesoxidation wird dem Stahlbad ein Element [Me] zugegeben, dass über eine höhere Affinität zu Sauerstoff verfügt als Eisen. Es bildet sich ein Desoxidationsprodukt (Me_xO_y), das flüssig, fest oder gasförmig in der Schmelze vorhanden sein kann. Das Desoxidationsprodukt kann als reine Phase (Me_xO_y), in Verbindung mit Eisenoxid

$\text{FeO} \cdot \text{Me}_x\text{O}_y$ oder als Mischphase ($\text{FeO} \cdot \text{Me}_x\text{O}_y$) vorkommen. Die Bildung einer reinen Phase erfolgt nach **Gleichung (2-1)** [1].



Aus **Abbildung 2-1** können die unterschiedlichen Löslichkeitsprodukte der einzelnen Oxide abgelesen werden. In der Praxis sind Mangan, Silizium und Aluminium die am häufigsten verwendeten Desoxidationsmitteln. Von den oben aufgeführten hat Mangan die schwächste Wirkung, gefolgt von Silizium. Das stärkste technisch angewandte Desoxidationsmittel ist Aluminium. Die anderen Elemente, deren Desoxidationsgleichgewichte in **Abbildung 2-1** dargestellt sind, haben als Desoxidationsmittel keinen Stellenwert, werden jedoch als Legierungselemente und zum Entschwefeln eingesetzt. Dabei können sie auch ungewünscht oxidiert werden, indem sie mit Sauerstoff reagieren oder chemisch edlere Element reduzieren. Die Desoxidationsgleichgewichte spielen neben der Desoxidation auch bei der Erstarrung eine Rolle, da Sauerstoff im festen Eisen praktisch unlöslich ist [4].

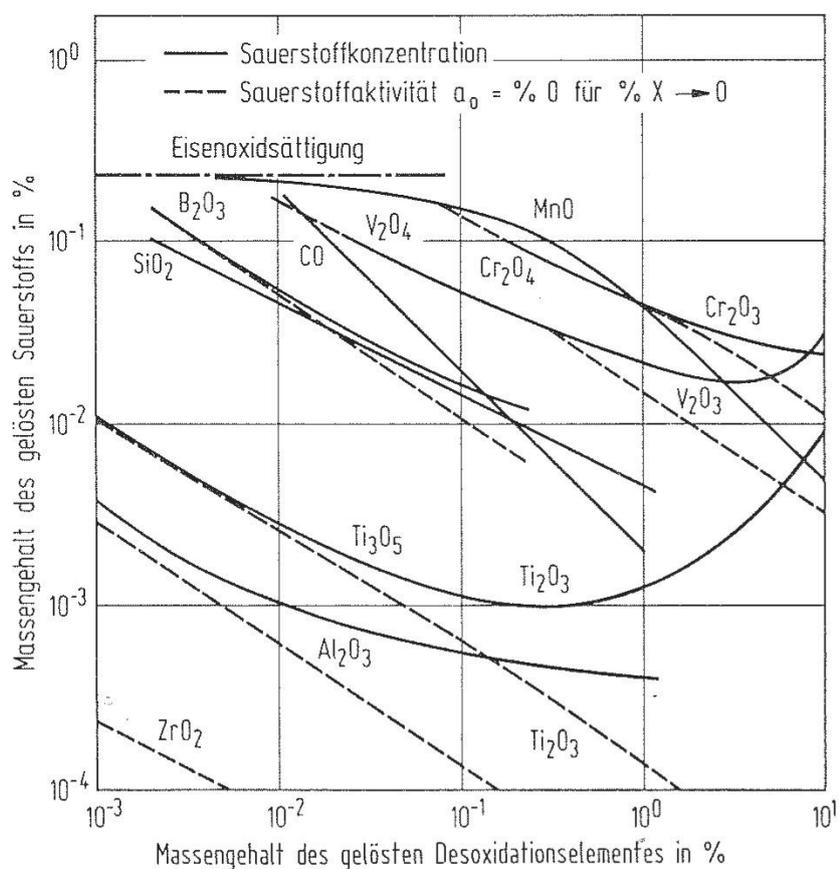


Abbildung 2-1: Desoxidationsgleichgewichte in flüssigem Eisen bei 1600°C [5]

Der Desoxidationsvorgang setzt sich aus folgenden Teilschritten zusammen [1]:

- Auflösung und chemische Reaktion des Desoxidationsmittels
- Keimbildung des Oxids
- Wachstum des Desoxidationsprodukts
- Abscheidung des Desoxidationsprodukts

2.1.1 Desoxidation mit Aluminium

Aluminium ist nach dem Richardson-Ellingham Diagramm eines der stärksten Desoxidationsmitteln. Nach der Zugabe in die sauerstoffreiche Stahlschmelze entsteht entweder eine reine Phase nach **Gleichung (2-2)**, oder eine Mischphase nach **Gleichung (2-3)**.



Bei der Stahlherstellung entsteht in der Regel bei üblichen Temperaturen (1550 – 1600 °C) und Sauerstoffgehalten (0,05 – 0,07 %) reines Aluminiumoxid (Al_2O_3). Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zu reiner Tonerde ist nach **Gleichung (2-4)** definiert. Bei Aluminiumgehalten bis etwa 0,1 % wird die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für Aluminium und Sauerstoff angenommen und anstatt der Aktivitäten die Konzentrationen eingesetzt. Wenn die Aktivität der Tonerde gleich eins ist, ergibt sich die Desoxidationskonstante nach **Gleichung (2-5)**. Wird die **Gleichung (2-5)** logarithmiert, so ergibt sich **Gleichung (2-6)**.

$$K_{Al} = \frac{a_{(Al_2O_3)}}{a_{[Al]}^2 \cdot a_{[O]}^3} \quad (2-4)$$

$$\frac{1}{K_{Al}} = K_{Al_2O_3} = [\%Al]^2 \cdot [\%O]^3 \quad (2-5)$$

$$\log K_{Al_2O_3} = 2 \log[\%Al] + 3 \log[\%O] \quad (2-6)$$

In **Abbildung 2-2** wird das Desoxidationsschaubild von Aluminium für drei verschiedene Temperaturen dargestellt. Die starke Desoxidationswirkung des Aluminiums ist sehr deutlich zu erkennen. So kann bei einer Temperatur von 1600 °C mit 0,01 % Aluminium der Sauerstoffgehalt in der Schmelze unter 0,001 % (= 10 ppm) gesenkt werden. Der

Aluminiumgehalt wird in der Regel auf 0,03 % bis 0,05 % eingestellt, wodurch eine vollständige Abbindung des Sauerstoffes erreicht wird [4, 6].

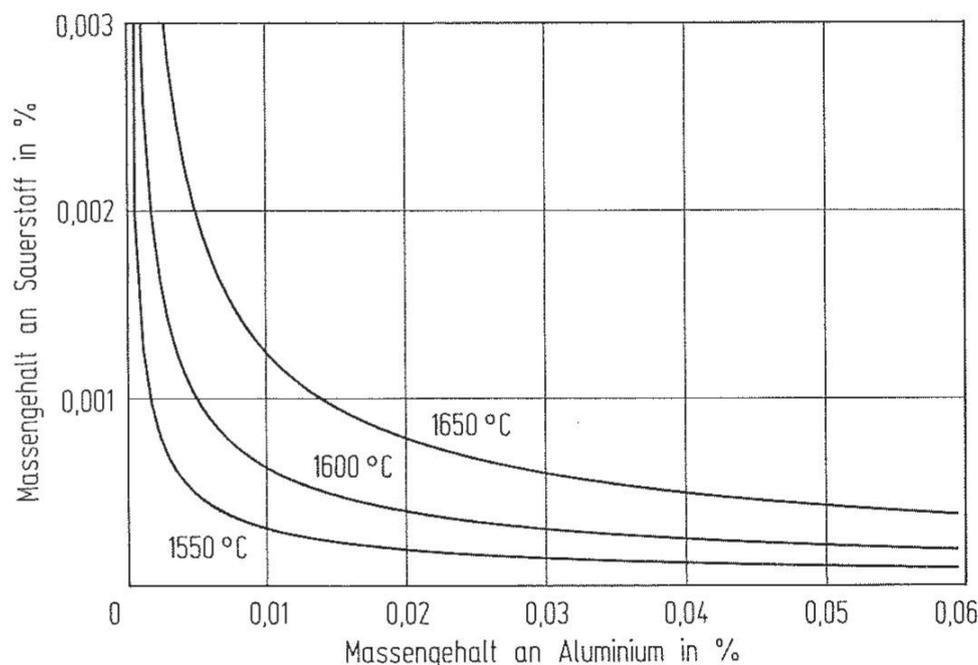


Abbildung 2-2: Desoxidationsschaubild für Aluminium bei $a_{Al_2O_3}=1$ [7]

2.1.2 Desoxidation mit Silizium

Bei der Desoxidation mit Silizium kann entweder feste Kieselsäure oder eine flüssige Eisensilicatschlacke entstehen. Welche Phase gebildet wird, hängt von der Menge des vorhandenen Siliziums ab. Bei der Bildung von Kieselsäure nach **Gleichung (2-7)** gilt die Gleichgewichtskonstante in **Gleichung (2-8)**. Wenn die Aktivität der Kieselsäure den Wert eins annimmt, steht das Oxid mit der Schmelze im Gleichgewicht und es gilt **Gleichung (2-9)** [4, 6].



$$K_{Si} = \frac{a_{(SiO_2)}}{a_{[Si]} \cdot a_{[O]}^2} \quad (2-8)$$

$$\frac{1}{K_{Si}} = K_{SiO_2} = [\%Si] \cdot [\%O]^2 \quad (2-9)$$

In **Abbildung 2-3** wird das Desoxidationsgleichgewicht für Silizium dargestellt.

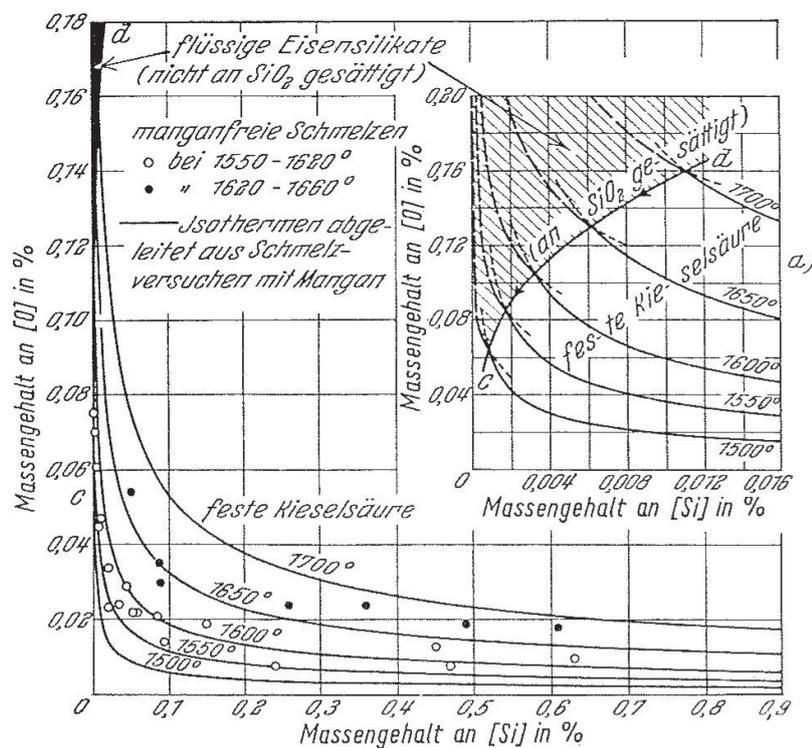


Abbildung 2-3: Desoxidationsschaubild für Silizium bei $a_{\text{SiO}_2}=1$ [8]

2.1.3 Desoxidation mit Kohlenstoff

Kohlenstoff ist ein weiteres und ebenfalls sehr günstiges Desoxidationsmittel. Hierbei reagiert der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff zu gasförmigen Kohlenmonoxid, wie in **Gleichung (2-10)** beschrieben. Daneben reagiert Kohlenmonoxid mit dem vorhandenen Sauerstoff zu Kohlendioxid. Diese beiden Reaktionen treten nicht nur bei der Desoxidation in der Pfanne, sondern auch beim Entkohlen im Konverter (LD-Verfahren) und beim Feinentkohlen im Vakuum (RH, VD-Anlage) auf. Für die Entkohlungsreaktion gilt die Gleichgewichtskonstante in **Gleichung (2-11)**. Nehmen die Kohlenstoff- und Sauerstoffaktivitäten den Wert eins an, so lässt sich das Gleichgewicht über den Partialdruck von Kohlenmonoxid steuern [4, 6].



$$K_{CO} = \frac{a_{[C]} \cdot a_{[O]}}{p_{(CO)}} \quad (2-11)$$

In **Abbildung 2-4** wird das Sauerstoff-Kohlenstoffgleichgewicht in Abhängigkeit des Kohlenmonoxidpartialdruckes dargestellt.

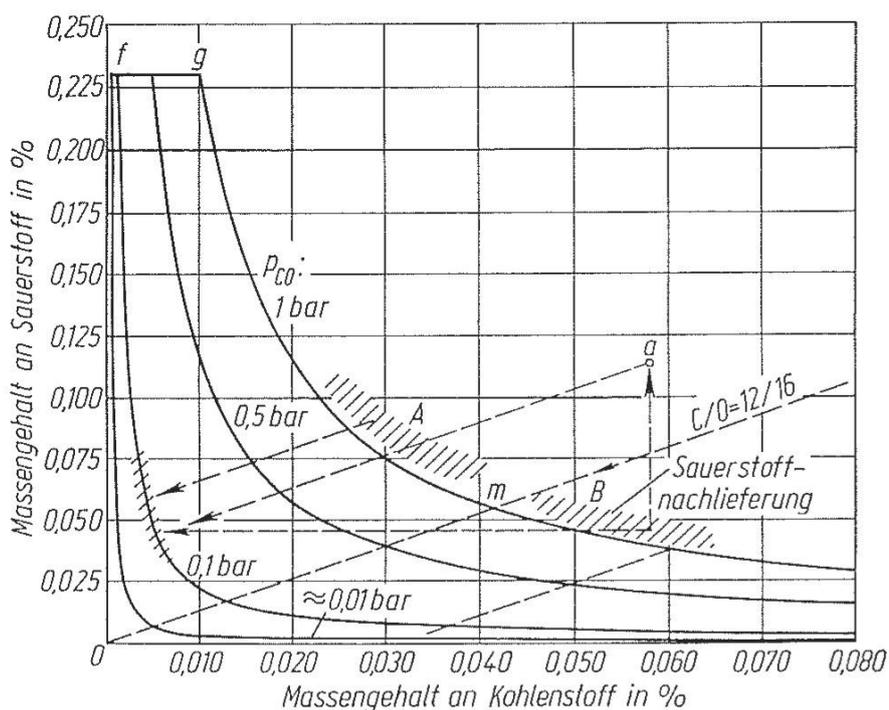


Abbildung 2-4: Desoxidationsschaubild für Kohlenstoff bei 1600 ° [9]

2.1.4 Komplexe Desoxidation mit Mangan und Silizium

Neben der oben beschriebenen einfachen Desoxidation wird in der Praxis auch eine komplexe Desoxidation mit Silizium und Mangan angewendet, bei der die Desoxidationsmitteln als Ferrolegierungen zugegeben werden. Durch die kombinierte Desoxidation erniedrigt sich die Sauerstoffaktivität des Oxids und die Desoxidationswirkung der Elemente wird verstärkt. Bei einer komplexen Desoxidation bleiben die Oxide in der Schmelze flüssig, agglomerieren besser und werden so leichter in die Schlacke flotiert. Diese Einschlüsse, sofern sie sich noch im Stahl befinden, können bei Walztemperaturen besser verformt werden [4, 10].

Das System MnO-SiO_2 , dargestellt in **Abbildung 2-5**, ist durch die niedrigschmelzende Verbindung Tephroit ($2 \cdot \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) bei 1325 °C und durch ein Eutektikum bei 1251 °C gekennzeichnet. Neben der **Gleichung (2-7)** kommt hier auch die **Gleichung (2-12)** zur Anwendung. Die Summenreaktion ist in **Gleichung (2-15)** dargestellt.



$$K_{\text{Mn}} = \frac{a_{(\text{MnO})}}{a_{[\text{Mn}]} \cdot a_{[\text{O}]}} \quad (2-13)$$

$$\frac{1}{K_{Mn}} = K_{MnO} = [\%Mn] \cdot [\%O] \quad (2-14)$$

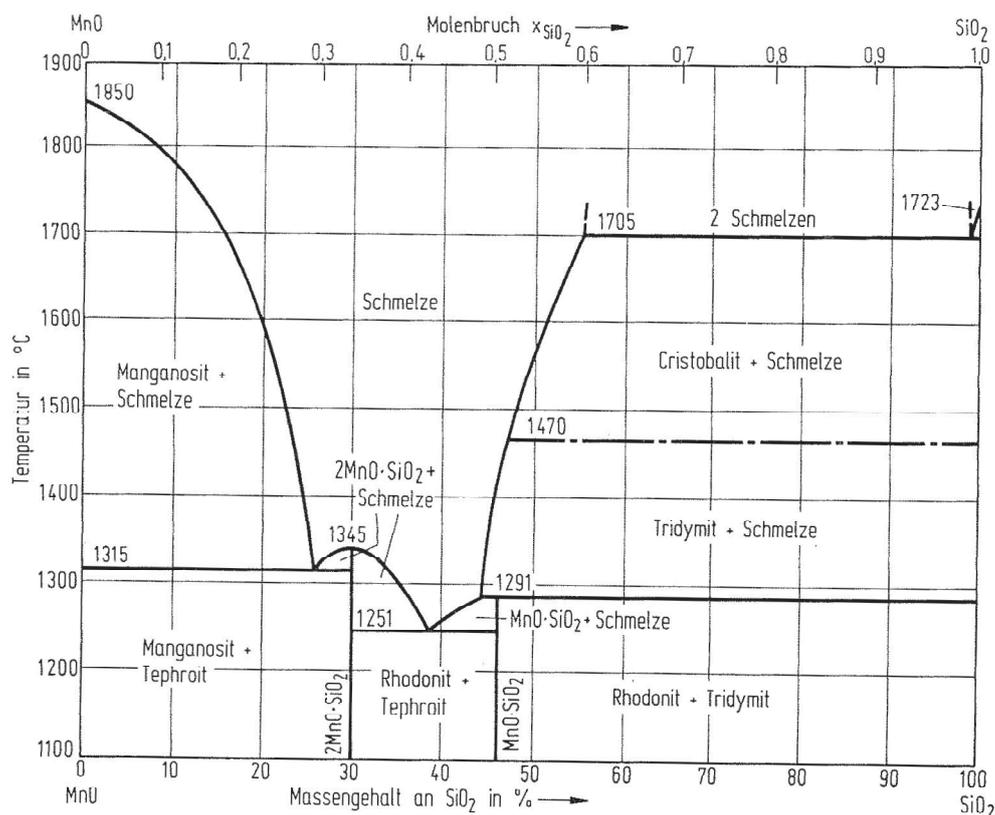
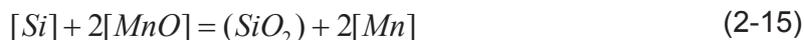


Abbildung 2-5: Zustandsschaubild MnO-SiO₂ [11]

Die Summenreaktion der Desoxidation mit Mangan und Silizium ist in **Abbildung 2-6** dargestellt. Es ergeben sich drei Bereiche: Bei einem hohen Silizium-Mangan-Verhältnis ist nur Silizium an der Desoxidation beteiligt und es bildet sich SiO₂. Mangan spielt hier nur die Rolle eines Legierungselements. In der an SiO₂ gesättigten Schmelze hat die MnO-Aktivität einen sehr niedrigen Wert. Der Sauerstoffgehalt im Gleichgewicht von MnO mit Mangan ist zu Beginn höher als im Gleichgewicht von SiO₂. So lange dies der Fall ist, desoxidiert nur Silizium die Schmelze. Steigt der Mangangehalt in der Schmelze an, so sinkt der Sauerstoffgehalt im Gleichgewicht mit MnO und erreicht nach einer Zeit den gleichen Wert wie jener im Gleichgewicht von SiO₂. Ab diesem Silizium-Mangan-Verhältnis beteiligt sich auch Mangan an der Desoxidation der Schmelze. Es bildet sich flüssiges Mangansilicat in der Schmelze. Die Schmelze steht mit den MnO-SiO₂-Mischkristallen und mit den Mangan-

und Silizium-Gehalten in der Schmelze im Gleichgewicht. Sinkt das Silizium-Mangan-Verhältnis weiter, kommt es zu einem Ungleichgewicht. Der Sauerstoff im MnO-Gleichgewicht ist geringer, als jener in Gleichgewicht von SiO_2 . Es sinkt die Aktivität und somit die Konzentration von SiO_2 im Mangansilikat, während der MnO-Gehalt ansteigt. Dies geht so lange, bis die Schmelze an einem MnO-FeO-Mischkristall gesättigt ist. Ab diesem Zeitpunkt beteiligt sich Silizium nicht mehr an der Desoxidation.

In **Abbildung 2-7** ist das Desoxidationsschaubild für die komplexe Desoxidation mit Mangan und Silizium dargestellt. Daran ist erkennbar, dass mit Mangan und Silizium eine bessere Desoxidation erreicht werden kann, als mit Silizium alleine. Für eine reine Desoxidation mit Mangan sind im Stahl zu geringe Mangangehalte vorhanden.

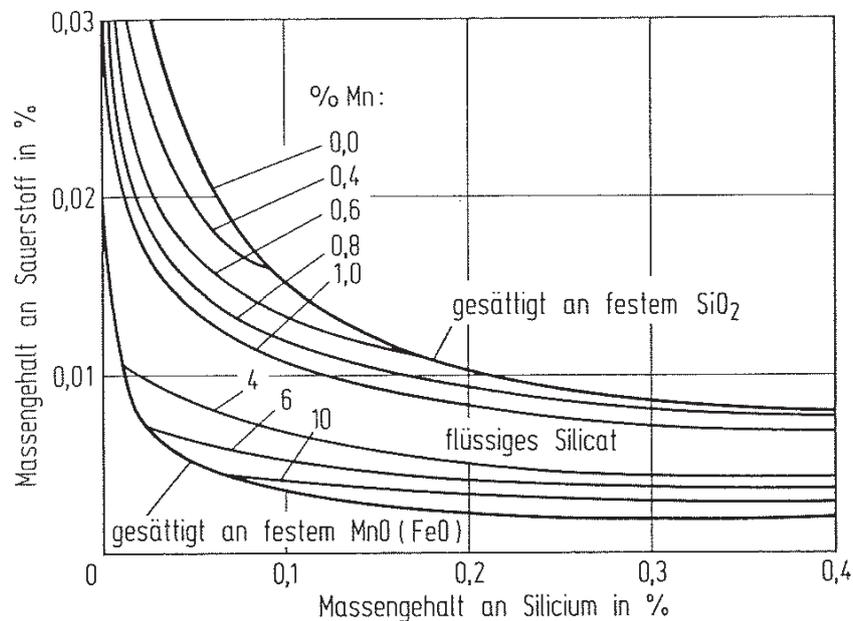


Abbildung 2-6: Gleichgewichtsbeziehung für die Desoxidation mit Mangan und Silizium [5]

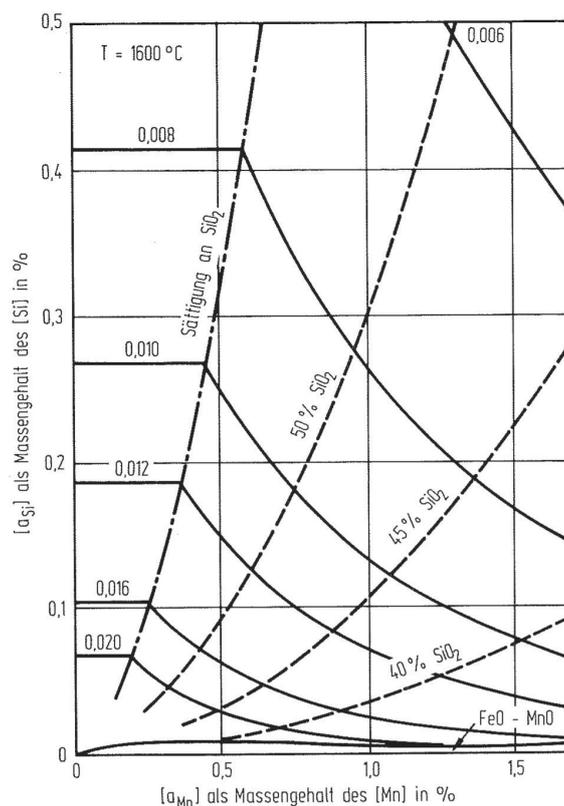


Abbildung 2-7: Desoxidationsschaubild für das System Silizium-Mangan-Sauerstoff für 1600°C, mit Linien gleichen Sauerstoffgehalts in Massen-% (ausgezogene Linien) nach [12]

2.2 Desoxidationskinetik

Mit Hilfe der thermodynamischen Gleichgewichte können die benötigten Stoffwerte berechnet werden, der Reaktionsablauf der Desoxidation wird jedoch nicht erfasst. Dieser wird separat durch die Kinetik der Reaktion betrachtet. **Abbildung 2-8** zeigt eine schematische Darstellung der Desoxidation einer Stahlschmelze, in der der Sauerstoffgehalt über die einzelnen Prozessschritte im Stahlwerk aufgetragen ist. Während des Abstiches kommt es durch die Zugabe von Desoxidationmittel zu einem sehr starken Abfall des Gesamtsauerstoffes. Gleichzeitig steigt der Sauerstoffgehalt, der durch die Einschlüsse abgebunden ist, an. Die komplexe Kinetik der gesamten Desoxidationsreaktion teilt sich in mehrere Schritte, die nachfolgend getrennt behandelt werden [1, 10].

Tatsache wurden Versuche durchgeführt [10], die zeigen, dass durch die Krustenbildung das Auflösen erheblich verlängert wird.

Neben dem Schmelzpunkt des Desoxidationsmittels hat auch dessen Dichte und Wärmeleitfähigkeit Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit und es ist entscheidend, wie das Desoxidationselement zugegeben wird. In **Abbildung 2-9** handelt es sich um Aluminium, das einmal in fester und einmal in flüssig Form zugegeben wird [10].

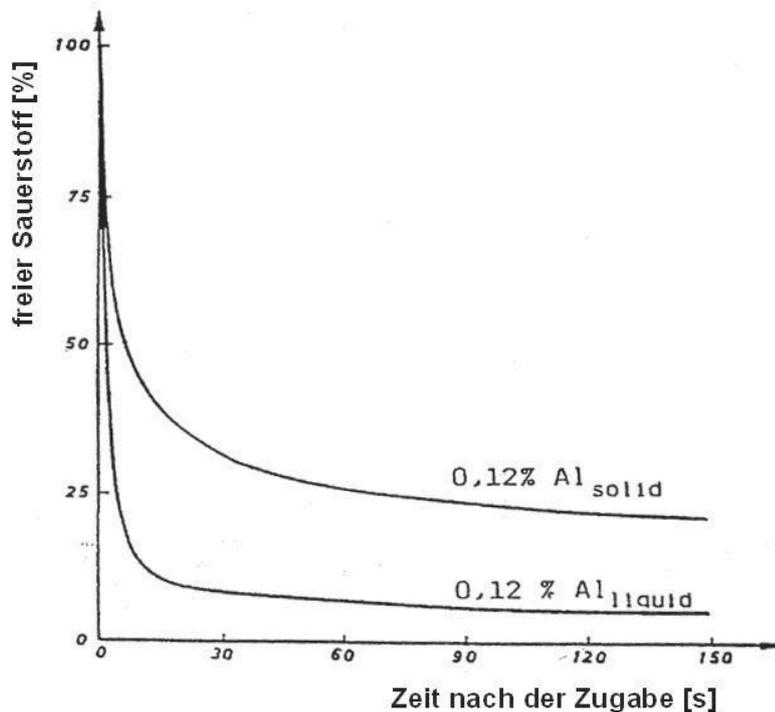


Abbildung 2-9: Desoxidationsgrad über die Zeit nach der Zugabe bei unterschiedlicher Zugabeform nach [14]

Neben der Auflösung von stückig zugegebenen Material ist auch die Verteilung kein gleichmäßiger Vorgang. Es stellen sich Konzentrationsgradienten in der Schmelze ein, die sich mit der Zeit ausgleichen. **Abbildung 2-10** stellt dies schematisch dar. Hierbei ist der Aluminiumgehalt über die Zeit aufgetragen. Die Konzentrationsunterschiede nach der Aluminiumzugabe können bis zum Erreichen des Gleichgewichts sehr groß sein. Zu einer Zeit t_x reicht die mögliche Zusammensetzung unterschiedlicher Desoxidationsmitteln von fester Tonerde (Punkt P1) mit sehr hohen Aluminiumkonzentrationen, über Al_2O_3 - SiO_2 - MnO Mischphasen (P2) bis hin zu FeO-MnO-reichen Desoxidationsmitteln (P3) mit sehr geringen Aluminiumgehalten.

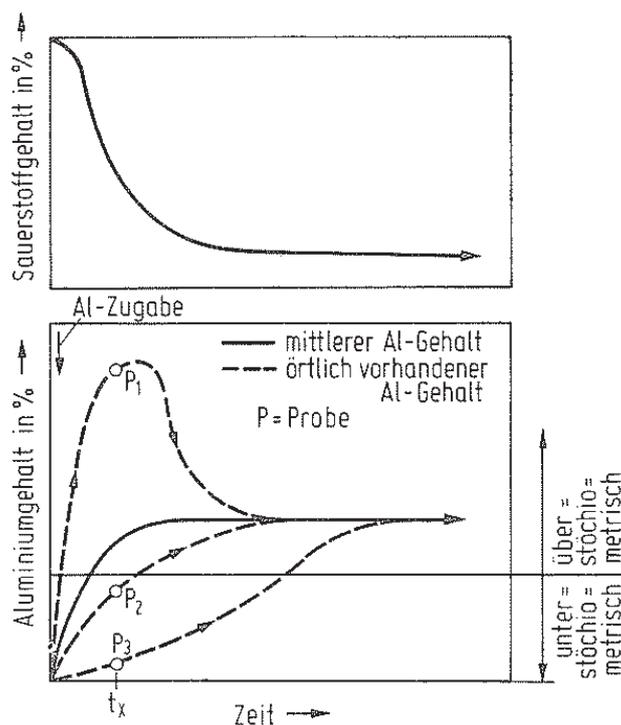


Abbildung 2-10: Örtliche Verteilung von Aluminium nach der Desoxidationsmittelzugabe in die Schmelze [15]

2.2.2 Desoxidationsreaktion und Keimbildung

Nach der Zugabe des Desoxidationsmittels kommt es zur Bildung neuer Phasen, den Desoxidationsprodukten. Die Bildung wird über Keimbildungsvorgänge aus der Schmelze vorangetrieben. Die Keimbildung startet bei einem wachstumsfähigen Keim. Dieser Keim besteht aus einer geringen Anzahl an Molekülen und wird auch kritischer Keim genannt. Diese Keime bewegen sich in Größendimensionen von 10 \AA [10]. Es kommt entweder zu einer homogenen Keimbildung, die in der Schmelze ohne Hilfe von Verunreinigungen, also zusätzlichen Keimbildungsstellen, abläuft, oder zur einer heterogenen, bei der bereits vorhandene fremde Phasen als Keimbildungsort dienen. In der Praxis kommt es aufgrund der Zusammensetzung der Schmelze nur zur heterogenen Keimbildung [10].

Damit sich ein Keim ausscheidet muss es bei der Bildung einer neuen Phase zu einer hohen Übersättigung kommen. Thermodynamisch bildet sich ein Keim nur, wenn die freie Gibbsche Energie größer Null ist, wie in **Gleichung (2-16)** gezeigt wird.

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln \frac{K'_{\text{tats.}}}{K'} = RT \cdot \ln \varphi < 0 \quad (2-16)$$

Laut der Volmerschen Keimbildungstheorie steigt die Keimbildungshäufigkeit mit weniger aufzubringender Keimbildungsarbeit und höherer Temperatur. Die Keimbildungsarbeit selbst setzt sich aus zwei Teilen zusammen: die spezifische Grenzflächenenergie, die zur Bildung der Grenzfläche zwischen Keim und Mutterphase benötigt wird und die freie Enthalpie, die zur Bildung eines kugelförmigen Teilchens mit einem Radius r gewonnen wird. Die Keimbildungsarbeit wird in **Gleichung (2-17)** formuliert [1].

$$\Delta g_k = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2-17)$$

In **Abbildung 2-11** ist die Keimbildungsarbeit für die Bildung eines kugelförmigen Keims dargestellt. Zuerst steigt die freie Enthalpie bei kleinem Radius an, erreicht bei r^* ein Maximum und fällt dann wieder ab. Die Teilchen, mit einem Radius größer r^* , wachsen ohne äußere Energiezufuhr selbständig weiter. r^* wird hier als kritischer Radius bezeichnet, da bis zu diesem Zeitpunkt Energie aufgebracht werden muss, damit der Keim wächst. Bei einem kleinen r ist der Grenzflächenterm in **Gleichung (2-17)** dominierend, da Energie zur Bildung von Oberfläche benötigt wird. In **Abbildung 2-12** ist die Keimbildungsarbeit für die Bildung von Al_2O_3 und SiO_2 Keimen dargestellt. Al_2O_3 wird bei viel kleinerem kritischem Radius gebildet, als SiO_2 .

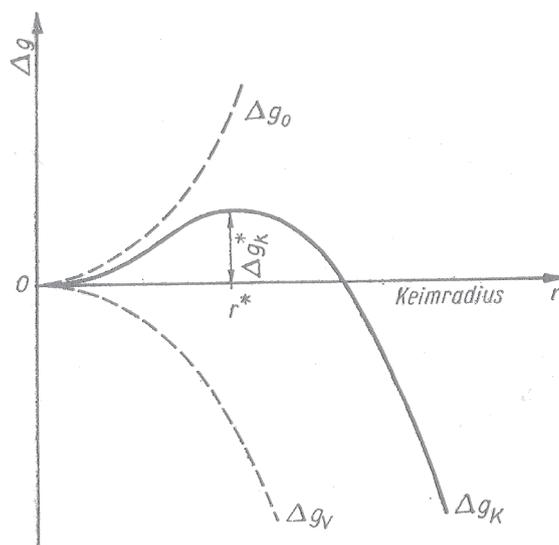


Abbildung 2-11: Keimbildungsarbeit in Abhängigkeit des Keimradius [16]

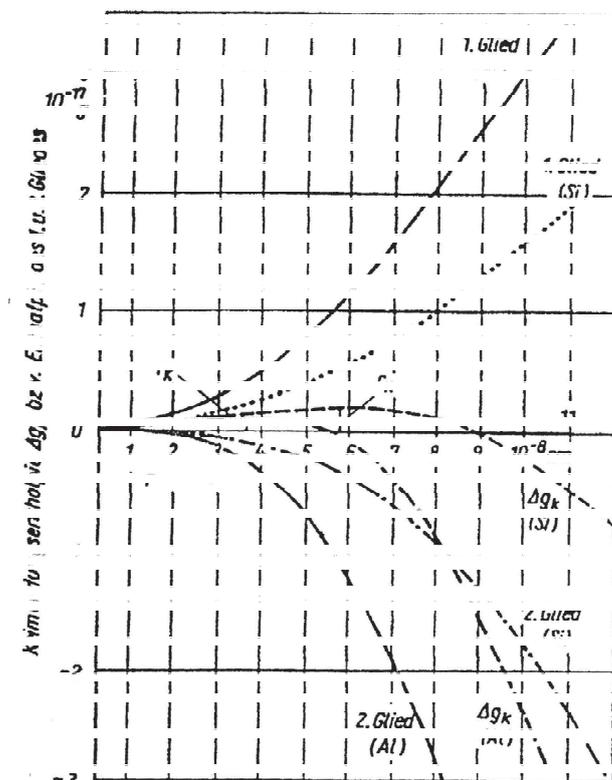


Abbildung 2-12: Keimbildungsarbeit für die Bildung von Al_2O_3 und SiO_2 Keimen in Abhängigkeit des Keimradius [1]

Wenn die **Gleichung (2-17)** nach dem Radius abgeleitet und null gesetzt wird, so ergibt diese den kritischen Radius in **Gleichung (2-18)**. Der kritische Radius r_k ist eine Funktion der Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und Keim. Je größer die Differenz und somit die Unterkühlung der Schmelze ist, umso kleiner können die Keime sein, die wachstumsfähig sind. Beim Schmelzpunkt geht die Temperaturdifferenz gegen null und der kritische Radius wird unendlich groß. Setzt man für r **Gleichung (2-18)** in **Gleichung (2-17)** ein, so erhält man die maximale freie Keimbildungsenthalpie in **Gleichung (2-19)**. Aus den **Gleichungen (2-16)** und **(2-17)** ist ersichtlich, dass die Keimbildungsarbeit umso geringer wird und somit die homogene Keimbildung leichter abläuft, je größer die Übersättigung, je höher die Temperatur und je niedriger die Grenzflächenspannung zwischen neuer Phase (Desoxidationsprodukt) und Mutterphase (Schmelze) ist [1].

$$r^* = r_k = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (2-18)$$

$$g_{k,\max} = \frac{16\pi\gamma}{3\Delta G_V^2} \quad (2-19)$$

Die Übersättigung ist ein entscheidendes Maß für die Keimbildung und somit für die Ausscheidung und das Wachstum des Desoxidationsprodukts. Es wird daher von spontaner Ausscheidung bei Übersättigungswerten von 10^5 bis 10^{10} Keimen pro cm^3 gesprochen. Bogdandy [17] hat gezeigt, dass eine spontane Keimbildung nur bei Übersättigungsraten von 10^8 stattfinden. Durch praktische Versuche hat Turkdogan [18] herausgefunden, dass die Keimbildung auch bei einer Übersättigungsrate von 50 oder weniger stattfinden kann. Würde dies wirklich der Fall sein, so könnte keine homogene Keimbildung stattfinden, da diese, laut Berechnungen, Werte von 10^6 bis 10^{10} benötigt. Eine Theorie besagt, dass durch das Auflösen des Desoxidationsmittels in der Schmelze, in gewissen Regionen die Konzentration ansteigt, und dass es zu einer Übersättigung und so zu einer homogenen Keimbildung kommt. Durch die Badbewegung werden die Keime sofort in der ganzen Schmelze verteilt. Eine weitere mögliche Keimbildungsstätte kann der dünne Oxidfilm an der Partikeloberfläche des zugegebenen festen Desoxidationsmittels sein. Diese Theorie betrachtet jedoch nur die heterogene Keimbildung [18].

Heterogene Keimbildung braucht eine wesentlich geringere Übersättigung als die homogene. Sie ist daher auch für die schwächeren Desoxidationsmittel, wie Silizium oder Mangan, relevant. In Stahlschmelzen sind stets Fremdkeime, wie z.B. Verunreinigungen oder Oxidhäute der Desoxidationsmitteln, vorhanden. Die Gesetzmäßigkeiten der homogenen Keimbildung bleiben hier erhalten, nur wird die benötigte Keimbildungsarbeit und somit die Übersättigung geringer [1].

2.2.3 Wachstum der Desoxidationsprodukte

Das Wachstum der Einschlüsse wird wesentlich durch vier Prozesse bestimmt: durch die Brown'sche Bewegung, durch die Diffusionsbewegung der Desoxidationselemente und des Sauerstoffes, durch die Ostwald-Reifung und durch Kollisionsvorgänge (Stokes und turbulente Kollision). Feine Einschlüsse wachsen auf Grund von Diffusion zu Kugeln mit ein bis zwei Mikrometern heran. Kommt es zu einer Verarmung an Wachstumskeimen, so können einzelne Partikeln zu großen dendritischen Gebilde heranwachsen. Mit vorangegangener Keimbildung kommt die Ostwald-Reifung ins Spiel und größere Teilchen wachsen auf Kosten kleinerer heran. Dabei werden die Oberflächen weicher [18, 19].

Die Brown'sche Bewegung ist für das Wachstum der Teilchen nicht wichtig, da sie zu langsam ist. Auch bei der Abscheidung ist sie vernachlässigbar, denn man würde drei Stunden benötigen, um die Anzahl der Partikeln pro cm^3 in einer Schmelze auf 10^7 zu reduzieren [18]. Die Diffusion des Desoxidationsmittels in der Schmelze zum Oxidkeim beginnt sobald dieses der Schmelze zugegeben wird und aufgelöst ist. Es entsteht an der

Oxidoberfläche ein örtliches Gleichgewicht zwischen dem Oxid und der Schmelze. Je größer die Anzahl der Keime in der Schmelze ist, desto schneller läuft die diffusionsgesteuerte Desoxidationsreaktion ab. **Abbildung 2-13** stellt die möglichen Wachstumsmechanismen bei einer Desoxidation mit Silizium über die Zeit dar.

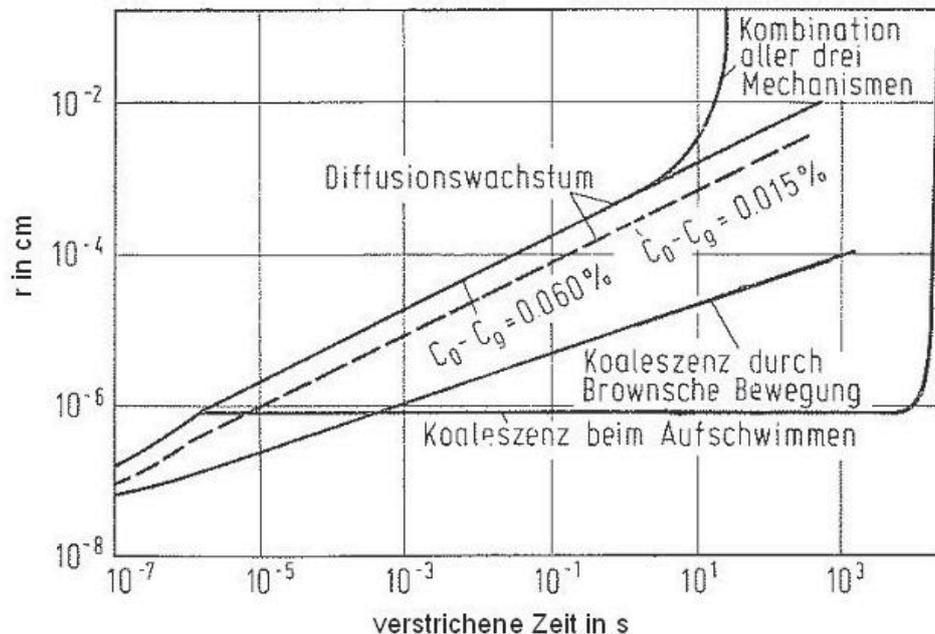


Abbildung 2-13: Zusammenhang zwischen Radius des Desoxidationsprodukts und der nach der Zugabe des Desoxidationsmittel verstrichenen Zeit für verschieden Wachstumsmechanismen [20]

Für die Keimbildung und das Wachstum von Einschlüssen ist die Übersättigung einer Schmelze ausschlaggebend. Partikel beginnen erst zu wachsen, wenn der kritische Radius zur Keimbildung überschritten wird. Die Inkubationszeit ist sehr kurz und beträgt nach Berechnungen von Brian und Zhang [19] etwa $0,53 \mu\text{s}$. Danach folgt die Keimbildung, die bis zum Erreichen der maximalen Übersättigung andauert. Kleine Partikeln werden ausgeschieden und wachsen durch Diffusionsreaktionen mit Al_2O_3 -Molekülen und durch Kollisionen mit anderen Einschlüssen. Die Keimbildung kann nur so lange erfolgen, so lange die kritische Keimgröße kleiner ist, als die größte Gruppe an Al_2O_3 -Pseudomolekülen. Unter Pseudomolekülen versteht man ein Molekül, das aus fünf Atomen besteht und etwa einem Al_2O_3 -Molekül gleicht. Diese Pseudomoleküle sind so lange instabil, bis sie Teil einer großen Gruppe sind [19].

Alle Einschlüsse, deren Radius größer als $36 \mu\text{m}$ ist, werden sofort in die Topschlacke abgeschieden. Mit andauernder Zeit nimmt die Größenverteilung der Einschlüsse zu. Brian und Zhang [19] stellen dies in der **Abbildung 2-14** dar. So liegt die Verteilung nach sechs Sekunden zwischen $0,1$ und $1 \mu\text{m}$ und nach 100 s zwischen $0,1$ und $36 \mu\text{m}$. Die Einschlüsse

brauchen ca. 100 s, um in etwa auf das Dreißigfache anzuwachsen. So beträgt der Radius des Einschlusses bei sechs Sekunden 1 μm und bei 100 s 36 μm .

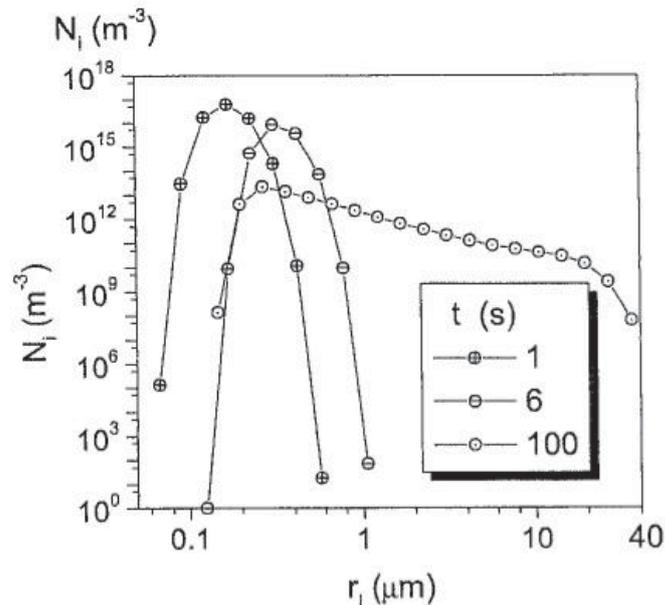


Abbildung 2-14: Einschlussgrößenverteilung als Funktion der Zeit [19]

2.2.4 Abscheidung der Desoxidationsprodukte

Für die Abscheidung der NME kommen einige Einflussgrößen zu tragen. Neben den Eigenschaften der Teilchen, sind die Wachstumsmechanismen, die Strömungsverhältnisse in der Pfanne und die Feuerfestauskleidung der Gefäße bestimmend.

Versuche [20] haben gezeigt, dass sich hochtonerdehaltige Desoxidationsprodukte rascher abscheiden als tonerdearme. Kieselsäureeinschlüsse scheiden sich in der Schmelze am langsamsten ab. Weiters hat sich gezeigt, dass Primäroxide fest sein sollen, da sie sich so während der Pfannenbehandlung besser abscheiden als flüssige.

In einer gasgespülten Pfanne werden die Desoxidationsprodukte auf drei Arten aus der Schmelze entfernt: durch Kontakt mit der Schlacke, mit dem Feuerfestmaterial und durch die Blasenbewegung in der Schmelze [21].

Bei der Entfernung durch die Schlacke ist der Auftrieb des Einschlusses die treibende Kraft. Man spricht hier auch von der „Stoke'schen Flotation“. Diese ist abhängig von der Größe des Desoxidationsprodukts und dessen Wachstums. Das Abscheiden an die Feuerfestausmauerung erfolgt aufgrund der Diffusion zwischen Schmelze und Feuerfestmaterial. Hierbei ist es wichtig zu beachten, wie nahe der Einschluss an die

Ausmauerung herangebracht wird und wie stark die Diffusion ist. Die dritte mögliche Art Einschlüsse zu entfernen geht über die Gasblasenbewegung. Hier gibt es mehrere Modelle, wie eine Blase aussieht und wie sie ihr Aussehen während des Aufsteigens verändert. Söder und andere [21] haben hierzu vier verschiedenen Modelle betrachtet und Berechnungen zu diesen angestellt. Bei drei Modellen handelt es sich um eine runde Blase, beim vierten Modell um eine sphärische, kappenartige Blase. Die Berechnungen der verschiedenen Blasenmodelle sind in **Abbildung 2-15** dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass die verschiedenen Modelle unterschiedliche Ergebnisse liefern. Modell 1 liefert geringere Werte, da hier eine andere Strömungsfunktion verwendet wurde. Sowohl bei Modell 1 als auch beim sphärischen Kapselmodell wurden der Punkt- und der Flächenkontakt zwischen dem Einschluss und der Blase berechnet. Hierbei kommt es zu großen Unterschieden, vor allem bei den größeren Durchmessern. Modell 2 und 3 sind sehr ähnlich, da sie sich auf die gleiche Strömungsfunktion beziehen. Durch das sphärische Kapselmodell mit Flächenkontakt wird die höchste Entfernungsrates erreicht [21].

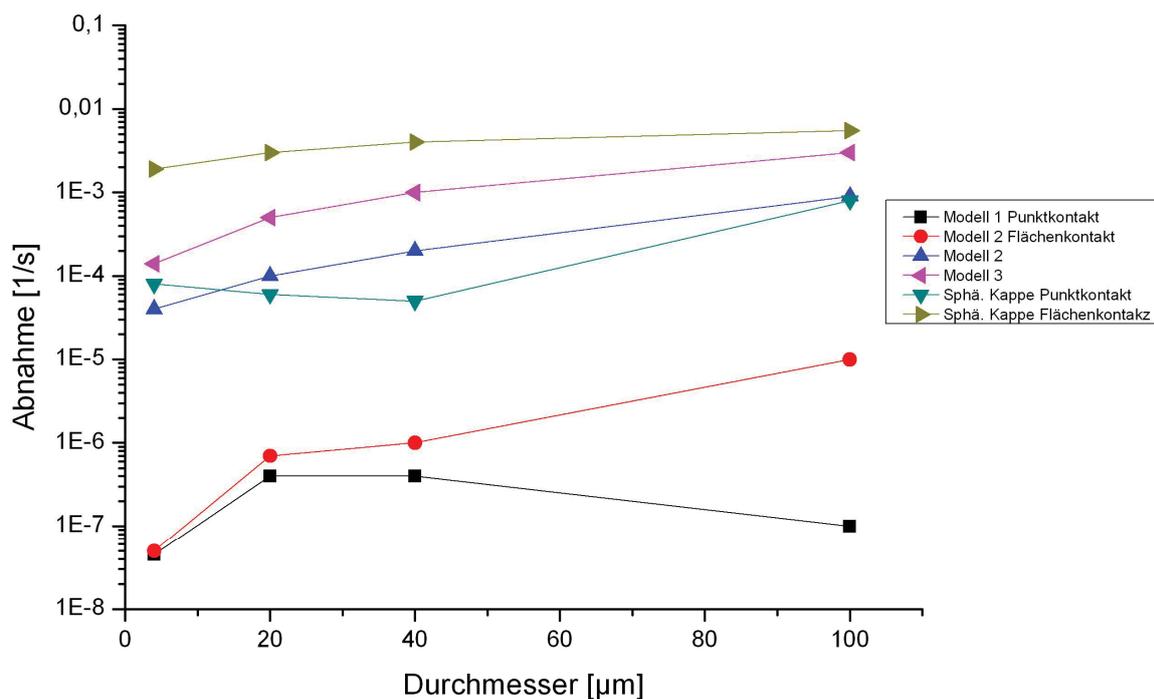


Abbildung 2-15: Erwartete Anzahl der entfernten Einschlüsse durch verschiedene Blasenflussmodelle nach [21]

Es wurden auch die drei verschiedenen Arten, wie Einschlüsse aus der Schmelze entfernt werden können, in einem Diagramm in **Abbildung 2-16** dargestellt. Durch den Effekt des Auftriebes werden die meisten Einschlüsse entfernt. Seine Wirksamkeit ist aber unter einem

Einschlussdurchmesser von 30 μm schwach. Unter 20 μm Durchmesser tendieren die Einschlüsse eher in Richtung FF-Ausmauerung, als in Richtung Schlacken zu wandern [21].

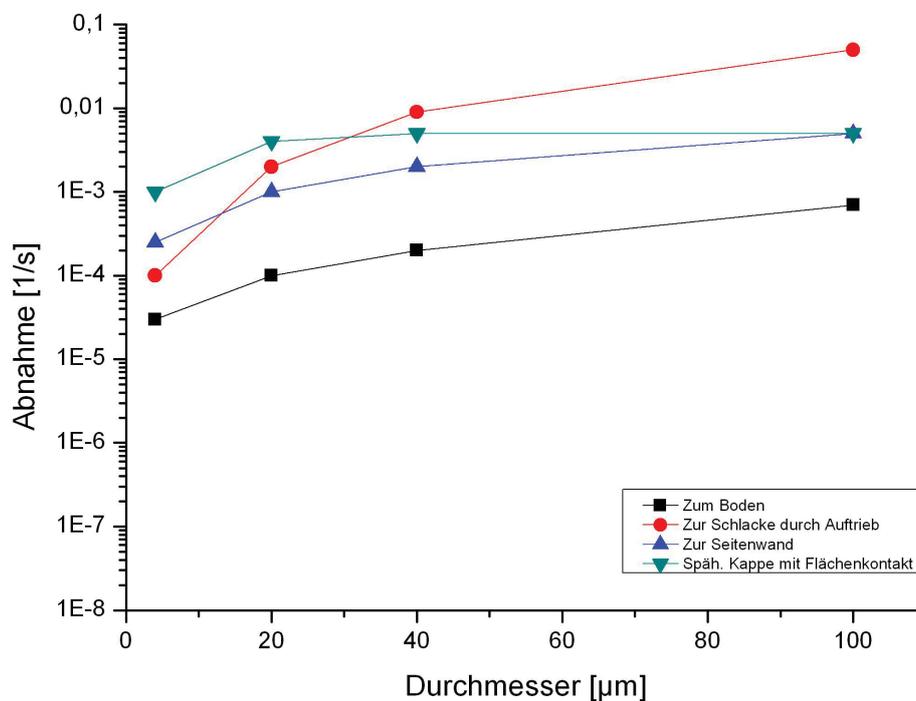


Abbildung 2-16: Anzahl der entfernten Einschlüsse durch verschiedene Mechanismen nach [21]

2.3 Sekundärmetallurgische Behandlung

2.3.1 Pfannenschlacke

Die Pfannenschlacke bildet sich während des Konverterabstichs in die Pfanne und hat einen wesentlichen Einfluss auf den Reinheitsgrad der Schmelze. Die Schlacke setzt sich aus den beim Abstich zugegebenen Schlackenbildnern (Kalk, Dolomit), der mitgelaufenen Konverterschlacke, den abgeschiedenen Desoxidationsprodukten, der aufgeschmolzenen Pfannenrestschlacke der Vorschmelze und den aufgelösten Feuerfeststoffen der Pfannenzustellung zusammen [22].

Bei aluminiumdesoxidierten Schmelzen handelt es sich meistens um FeO_n -arme Kalkaluminatschlacken mit einem bestimmten SiO_2 -Anteil. Bei Schienenstählen wird vorwiegend eine Silikatschlacke aufgebracht. Bei einer größeren Menge an Mitlaufschlacke aus dem Konverter kommt es zu einer Reduktion des Phosphors aus der Schlacke in die Schmelze und somit zum Anstieg des Phosphorgehalts in der Schmelze.

Neben der metallurgischen Aufgabe (Tiefentschwefelung, Aufnahme von Desoxidationsprodukten, Verbesserung des oxidischen Reinheitsgrades) hat die Pfannenschlacke auch eine verfahrenstechnische Aufgabe: die Vermeidung von Reoxidation, Verminderung des Temperaturverlustes der Schmelze und Minimierung des Ferufestverbrauches [23, 24] .

Die Pfannenschlacke ist, wie bereits erwähnt, sehr wichtig für den Reinheitsgrad der Schmelze. So kann die Schlacke, wenn ihre Sauerstoffaktivität höher ist als jene des Stahls, zur Reoxidation des Stahls führen. Dabei reagiert das Element der unstabilsten Schlackenphase mit dem im Stahl gelösten Sauerstoff und bildet mit diesem Oxide, was beispielweise der Fall ist, wenn die Mitlaufschlacke hohe Gehalte an MnO und FeO aufweist [25]. Es ist auch möglich, dass bei einer Sättigung der Schlacke an oxidischen Bestandteilen diese keine weiteren mehr aufnehmen kann, und es besteht die Möglichkeit, dass Oxide an der Stahl-Schlacke-Grenzfläche wieder in den Stahl zurückgelangen. Ist die Grenzflächenspannung zwischen Einschluss und Stahl höher als zwischen Einschluss und Schlacke, scheidet sich der Einschluss vorwiegend in die Schlacke ab.

2.3.2 Einfluss der Spülbehandlung auf NME

Einige metallurgische Reaktionen benötigen eine starke Durchmischung von Schlacke und Stahlbad, wobei andere wiederum eine sehr sanfte Spülweise benötigen, bei der die Schlacke nicht aufricht. Dies ist zum Beispiel bei der Entfernung von NME aus der Schmelze der Fall. Der Einfluss verschiedener Spülbehandlungen ist in **Abbildung 2-17** dargestellt. Der Vorteil der hier dargestellten Kalzium-Behandlung von aluminiumdesoxidierten Stählen liegt in der größeren Spülleistung und neben dem weiteren Desoxidationseffekt in der „Verflüssigung“ der Einschlüsse. Die Vorteile der RH-Behandlung werden in **Kapitel 2.3.3** eingehend besprochen.

Für die Abscheidung von NME ist auch die ausreichend lange Spülbehandlung nach der Zugabe des Legierungsmittels vonnöten. Es wird hier von Zeiten von größer 10 Minuten gesprochen, um den Desoxidationsprodukten die Möglichkeit zu geben, aufzuschwimmen und in die Schlacke abzuscheiden. Ein extrem starkes Spülen bringt keinen Vorteil, da ein „Schlackenaugen“ entstehen kann und dies die Möglichkeit zur Reoxidation bietet oder zu Schlackeneinzug in die Schmelze führt. Auch die FF-Ausmauerung wird durch ein stärkeres Spülen mehr angegriffen. Thomas und andere [19] schlagen zu Beginn der Pfannenbehandlung eine starke Spülbehandlung vor, damit die Schmelze homogenisiert wird und die Einschlüsse koagulieren können. Danach sollte die Spülleistung verringert werden, damit Einschlüsse leichter in die Schlacke abgeschieden werden können.

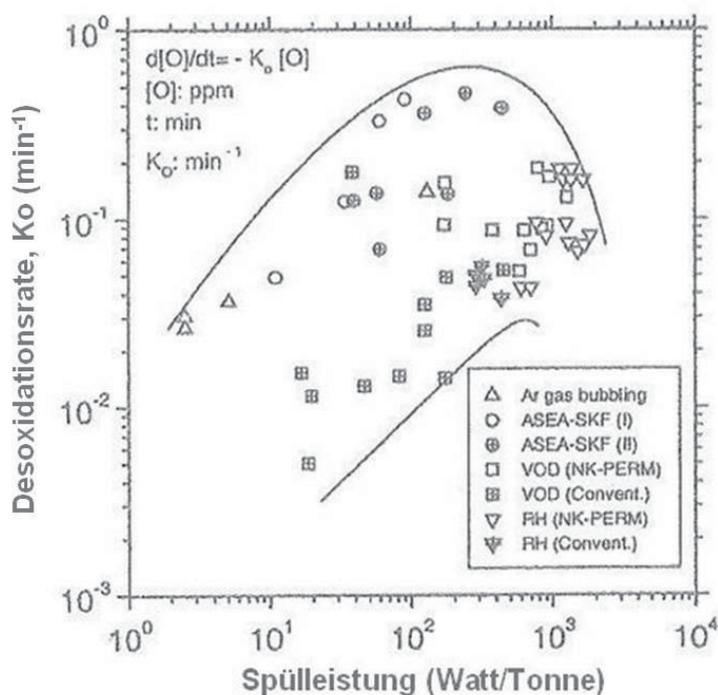


Abbildung 2-17: Einfluss der Spüleistung auf den Desoxidationsgrad bei verschiedenen Behandlungsverfahren nach [25]

2.3.3 Einfluss einer Entgasungsbehandlung auf NME

Das gängigste und meist verwendete Entgasungsverfahren bei der Stahlherstellung ist das RH-Verfahren und gehört zu den Teilmengen- und Umlaufentgasungsverfahren. Dabei handelt es sich um ein Vakuumgefäß mit zwei Rüsseln, die in die Pfanne eingetaucht sind. Argon wird als Fördergas in einem der beiden Rüsseln eingeleitet, sodass die Schmelze in diesem aufsteigen, und im anderen Rüssel in die Pfanne abfließen kann.

Hauptsächlich dient die RH-Anlage zur Tiefentkohlung von Schmelzen, wird aber auch für den Abbau von Wasserstoff und Stickstoff verwendet. Durch die Behandlung kann auch eine Verringerung des Gesamtsauerstoffgehalts der Schmelze erzielt werden. Diese Tatsache ist sehr interessant, da der Gesamtsauerstoffgehalt im direkten Verhältnis zu den oxidischen Einschlüssen im Stahlbad steht [25]. Im Allgemeinen dauert eine RH-Behandlung rund 25 Minuten, wobei eine längere Behandlung und stärkeres Argonspülen zu noch geringeren Sauerstoffgehalten führen kann. Vor allem bei aluminiumberuhigten Stählen bedeutet ein geringerer Sauerstoffgehalt auch weniger Al_2O_3 -Einschlüsse. Dies führt zu einem höheren Reinheitsgrad der Schmelze.

2.4 Nichtmetallische Einschlüsse (NME)

Unter nichtmetallischen Einschlüssen versteht man unter anderem Oxide, Sulfide Carbide und Nitride, die die Eigenschaften des Werkstoffes negativ oder bewusst beeinflussen können. Ihre Größe, Form und Verteilung im Werkstoff sind entscheidende Faktoren für die Qualität und die Eigenschaften des Stahls.

NME sind bei der Bewertung eines Gefüges von großer Bedeutung, da sie durch ihre mangelnde Verbindung mit der Stahlmatrix und durch ihre unterschiedlichen Eigenschaften, oft Ausgangspunkt von Werkstofffehlern sind. Oxide beeinflussen sehr stark den Reinheitsgrad eines Werkstoffes und hier vor allem Desoxidationsprodukte. Neben den oxidischen Einschlüssen entstehen während der Kristallisation und Erstarrung auch Nitride, Sulfide und Carbide. Ihre Größe, Form, Verteilung und Zusammensetzung hängt von der chemischen Analyse des flüssigen Stahls ab [20].

Das Verformungsverhalten der NME wirkt sich auf die mechanischen Eigenschaften des Stahls folgendermaßen aus: Harte Einschlüsse (Nitride, Oxide) behalten während des Walz- oder Schmiedevorgang ihre Form oder zerbrechen, plastisch verformbare Einschlüsse (Sulfide) werden hingegen zeilenförmig gestreckt. Die Veränderung der Form erwirkt eine Anisotropie der Stahleigenschaften. Je nach Wärmeausdehnungsverhalten der NME im Vergleich zur Stahlmatrix können diese Spannungsfelder oder Hohlräume verursachen. Die NME weisen höhere Elastizitätsmodule als die umgebende Stahlmatrix auf und können so die Spannungswerte bis zur Rissbildung in der Matrix erhöhen. Eine örtliche Konzentration von NME im Stahl hat negative Einflüsse auf die Stahleigenschaften. Eine homogene Verteilung der Einschlüsse ist somit für bessere Eigenschaften dienlicher [20].

2.4.1 Aluminiumberuhigte Stähle

Bei Stahlsorten, die mit Aluminium desoxidiert werden, gibt es zwei unterschiedliche Morphologien bei den Einschlüssen: Dendriten und Cluster. Diese Beobachtungen wurden bei Labor- und Industrierversuchen erzielt und es wurden plattenartige, sphärische und facettierte Oxidformen gefunden [26]. Durch Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Oxidformbildung unter anderem vom gelösten Sauerstoff in der Schmelze, vom Konzentrationsgradienten zwischen Sauerstoff und Aluminium, von der Haltezeit und der Spülgasbehandlung abhängt.

Nichtmetallische Einschlüsse können nach ihrer Größe, Form und chemischen Zusammensetzung eingeteilt werden.

Tabelle 2-I: Klassifizierung der Einschlüsse nach Dekkers [26]

sphärische	kleine	0,5 μm	
	große	2,6 μm	Nur bei LCSAK
facettierte	oktaedrisch	2,4 μm	2,1% Mg im NME
	kleine vielflächig	<5 μm	
	große vielflächige	>5 μm	Rein Al_2O_3
plattenähnlich (hexogonal, trigonal)		2,9 μm	Dicke < 0,1 μm
Dendriten aus Al_2O_3		5-20 μm	
Cluster aus offenen Oxidnetzwerken		Bis über 100 μm	
Anhäufungen facettierter Partikeln		Einige Zehntel μm	

Für eine gute Einschlussbewertung wird O_{tot} der Stahlschmelze herangezogen, der anhand der gezogenen TOS Proben bestimmt werden kann. Dekkers [27] hat bei seinen Untersuchungen herausgefunden, dass der Sauerstoffgehalt mit der Behandlungszeit abnimmt. Bei seinen Ergebnissen streuen die Werte bis 15 Minuten nach der Aluminiumzugabe sehr stark. Der größte Teil des Sauerstoffes ist in großen Clustern gebunden, die einige Minuten benötigen, um in die Schlacke abgeschieden zu werden. Danach flacht die Verteilung ab.

Die typischen Aluminiemeinschlüsse bilden meistens große Cluster aus den restlich vorhandenen Desoxidationsprodukten. Während der Abkühlung und der Erstarrung scheidet sich nur eine geringe Menge ab, da das Löslichkeitsprodukt für Al_2O_3 sehr klein ist. Die Gestalt der Ausscheidung hängt von der Bildungsbedingung und dem Verbleib in der Schmelze bei hohen Temperaturen ab. In **Abbildung 2-18** wird schematisch eine mögliche Gestalt der Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Behandlungsbedingungen gezeigt [28].

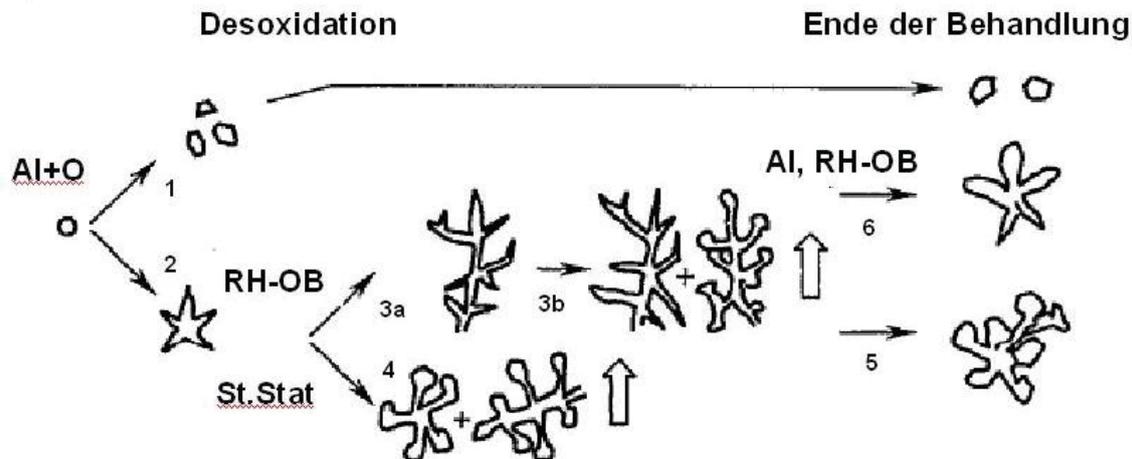


Abbildung 2-18: Mögliches Aussehen von Al_2O_3 -Einschlüssen in Abhängigkeit der Pfannenbehandlung nach [28]

In **Abbildung 2-18** sind zwei verschiedene Wege dargestellt. Bei Nummer 1 formen Keime kleine Partikel, während bei Nummer 2 Dendriten an den Keimen wachsen. In der RH-OB-Anlage wachsen die Dendriten weiter, da die Reaktionsgeschwindigkeit durch die große Übersättigung an Aluminium und Sauerstoff sehr hoch ist. Es kommt zu einer Agglomeration und es bilden sich Cluster (3b). Die großen Cluster schwimmen auf und scheiden sich in die Schlacke ab. Beim Spülstand bilden sich aufgrund einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit Spitzen auf den Keimen, die in weiterer Folge zusammenkleben und aufschwimmen (4). Die noch vorhandenen Cluster werden kompakter und die Partikel werden unregelmäßiger (5). Kleine fingerähnliche Dendrite bilden sich in der RH-OB-Anlage, wenn nochmals Aluminium zugegeben wird (6).

Die Form der Einschlüsse ist, nicht wie oben angenommen, nur von den Aluminium- und Sauerstoffaktivitäten abhängig, sondern auch vom jeweiligen Sauerstoff- und Aluminiumgehalt in der Schmelze. Dies gilt auch für die Sulfidbildung, auf die hier nicht weiter eingegangen wird. Bei der Desoxidation mit Aluminium steigt dessen Aktivität und gleichzeitig fällt jene von Sauerstoff. Es bilden sich flüssige Eisenaluminat, sowie dendritische und vielflächige Aluminiumoxide. Dargestellt ist dieser Vorgang in **Abbildung 2-19**. Die durchgezogene Linie stellt die Aluminiumaktivität dar, die gestrichelte die von Sauerstoff [29]. Die Oxidausbildungen, wie in dieser Abbildung dargestellt, entstehen nur bei hohen Sauerstoffausganggehalten. Im industriellen Maßstab findet man grundsätzlich nur dendritische Aluminiumoxid-Gebilde und Cluster. Im Labor sind bei Experimenten auch schon facettierte, plattenähnliche und kugelförmige Oxide gefunden worden [26].

Abbildung 2-19: Ausbildung der Oxidoberflächen in Abhängigkeit der Aktivitäten [29]

In weiteren Untersuchungen wurde beobachtet, dass flüssige Eisenmanganoxide, die bereits vor der Desoxidation mit Aluminium in der Schmelze vorhanden sind, sich an Aluminium anreichern und feste hercynitische oder galaxitische Partikeln bilden. Während der Desoxidation scheiden sich Aluminiumoxide auf den hercynitischen-galaxitischen Einschlüssen ab und diese reduzieren nach etwa 10 bis 30 Minuten das Eisenmanganoxid. Die Oberfläche der Einschlüsse wird vor allem durch die Übersättigung bestimmt. An einer Probe mit hohem Sauerstoffgehalt konnte beobachtet werden, dass sich zu Beginn der Desoxidation flüssige Eisenaluminiumoxide bilden. Mit steigendem Aluminiumgehalt bildeten sich Hercynite und Aluminiumoxide in der Nähe flüssiger Eisenaluminiumoxide, die sich mit andauernder Behandlungszeit ausscheiden. In sauerstoffreichen Bereichen bilden die Aluminiumoxide Dendriten, in den verarmten Gebieten bilden sie polykristalline Cluster [26].

2.4.2 Mangan-Silizium beruhigte Stähle

Bei Stahlqualitäten, wie zum Beispiel Schienenstähle, die mit Mangan und Silizium desoxidiert werden, wird die Bildung von harten Al_2O_3 -Einschlüssen verhindert. Wenn diese im Kopf der Schiene vorhanden sind, führen sie durch die hohe Belastung des Kopfes zum Aufbrechen der Oberfläche [30].

Bei einer kombinierten Desoxidation mit 0,2 % Silizium und 2 % Mangan bilden sich sphärische Einschlüsse. Diese beinhalten neben Mangan eine große Menge an Schwefel, Mengen an Silizium und kleine Mengen an Aluminium. Es wird davon gesprochen, dass es sich hier um Oxisulfide aus Mangan handelt, die Silizium und Aluminium beinhalten. Der Schwefel in den Einschlüssen wird zur Gänze durch Mangan als MnS abgebunden. Der restliche Anteil an Mangan wird durch den Sauerstoff zu MnO gebunden. Auch Silizium und

Aluminium sind in den Einschlüssen als Oxid vorhanden. Bei einigen Einschlüssen besteht auch die Möglichkeit, dass Eisen als FeO abgebunden wird. Aritomi [31] beschreibt die Einschlusszusammensetzung folgendermaßen: $2 \cdot \text{MnS} \cdot \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,16 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Bei diesen Untersuchungen wurden keine dendritischen, sondern nur runde Einschlüsse gefunden. Der Grund hierfür kann im geringen Schmelzpunkt des Desoxidationsprodukts liegen. MnO hat einen Schmelzpunkt von 2120 K, ist jedoch mit Al_2O_3 , SiO_2 und MnS verunreinigt, und dieser sinkt daher unter 1500 K. Daher wird sich bei der Desoxidation mit Mangan und Silizium zuerst $(\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ bilden und in der Schmelze wachsen. Es reagiert in der Schmelze mit Mangan, Silizium, Schwefel und Sauerstoff und daher bildet sich die Oberfläche sphärisch aus, um die Oberflächenspannung zu verringern [31, 32].

Ähnliche Ergebnisse in der Einschlusszusammensetzung wie Aritomi, hat auch Wintz [33] bei seinen Untersuchungen gefunden. Es werden hier die Einschlüsse in drei Kategorien aufgeteilt: Desoxidationsprodukte, Einschlüsse ausgeschieden während der Erstarrung und Einschlüsse aus späterer Reoxidation. Desoxidationsprodukte in der Größenordnung von 5 ppm Sauerstoff bei einem Gesamtsauerstoffgehalt von 16 ppm, bestanden in diesen Untersuchungen aus SiO_2 , Al_2O_3 und CaO. Sie beinhalten kleine Mengen an MgO und MnO. Dadurch, dass sie bei der Erstarrung flüssig sind, bilden sie sich in einer runden Form aus. Während ihrer Erstarrung bilden sich im Einschluss $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ Spinelle. Sobald diese Einschlüsse ausgeschieden sind, sinkt die gelösten Kalzium- und Magnesiumgehalte der Schmelze auf null. Die restlichen Einschlüsse (11 ppm Sauerstoff) sind Al_2O_3 -Einschlüsse, deren SiO_2 -Anteil mit andauernder Erstarrung steigt, und Reoxidationsprodukte aus SiO_2 und MnO mit Spuren von Al_2O_3 .

Studien [30, 34, 35] haben gezeigt, dass Einschlüsse meist eine Zusammensetzung in der Nähe des ternären Eutektikums des System $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ besitzen, und somit sehr niedrigschmelzend sind. Sie liegen zwischen Pseudowollastonite, Tridymite und Anorthite. Im System $\text{SiO}_2 \cdot \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ befinden sie sich im Spessartgebiet, das bedeutet, dass diese Einschlüsse während der PF-Behandlung flüssig sind. Es ist bekannt, dass diese Art der Einschlüsse eine geringe Härte besitzt, und so im Fertigprodukt sehr leicht verformbar ist [36].

2.5 Detektion von NME mittels REM/EDX-System

Zur Detektion von NME in der Stahlmatrix kommt ein Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Detektor zur Anwendung. Mit Hilfe einer nachgeschalteten Software können Partikeln, die sich von der Stahlmatrix unterscheiden detektiert werden.

2.5.1 Funktionsprinzip eines REM

Elektronen werden von einer Kathode aus emittiert und mit Hilfe einer Beschleunigungsspannung (im Bereich von 5 bis 30 kV) auf der elektronenoptischen Achse zur Anode hin beschleunigt. Zwei Kondensatoren dienen dazu die Elektronen zu bündeln und so zu einem Strahl (< 50 nm) zu fokussieren. Die Säule und die Probenkammer werden auf einen Druck von 10^{-5} mbar evakuiert. Magnetische Linsen fokussieren den Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche und Ablenkspulen dienen zur zeilenförmigen Abrasterung der Probenoberfläche.

Der Primärelektronenstrahl verursacht Wechselwirkungen auf der Probenoberfläche. So werden nicht nur Teilchen direkt an der Oberfläche angeregt, sondern auch im Untergrund durch die Anregungsbirne des Elektronenstrahls. Mit Hilfe eines Detektors können die aufgefangen Elektronen in Bildsignale umgewandelt werden.

Um Einschlüsse besser detektieren zu können, werden hierzu die Rückstreuelektronen herangezogen. Diese haben eine ähnlich hohe Energie, wie die Primärelektronen, sind aber weniger von Oberflächenkontamination und Aufladung beeinflusst. Elemente mit höheren Ordnungszahlen erscheinen im Backscattered Electron (BSE)-Bild heller, als Elemente mit niedrigeren Ordnungszahlen. Der so entstandene Materialkontrast wird im BSE-Abbildungsmodus dargestellt und durch die unterschiedlichen Grauwertstufen können Einschlüsse auch automatisiert detektiert werden.

Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe, werden neben Primär- und Sekundärelektronen, auch Röntgenstrahlen emittiert. Diese werden mit Hilfe eines energiedispersiven Halbleiterdetektors erfasst. Dieser Detektor ist seitlich an der Mikroskopsäule angebracht. Die Röntgenstrahlen sind charakteristisch für die bestrahlten Elemente und so kann die EDX-Analyse zur Elementenbestimmung eingesetzt werden. Aufgrund des Aufbaues ist es nicht möglich Element zu detektieren die leichter sind als Bor [37, 38].

Bei der automatisierten REM/EDX-Analyse wird eine definierte Probenfläche abgerastert. Es wird dazu das BSE-Analysenbild verwendet. Die Schliffoberfläche wird, je nach Vergrößerung, in unterschiedlich viele und große Bildfelder eingeteilt. In diesen Bildfeldern werden, auf Grund des Graustufenunterschiedes zwischen Matrix und Einschluss, die Einschlüsse analysiert. Findet das System in einem Bildfeld keinen Graustufenunterschied, so bewegt es sich auf das nächste Bildfeld. Wird jedoch ein starker Grauwertunterschied gefunden, so wird diese Stelle vermessen und eine EDX-Analyse durchgeführt. Die Analyse zeigt dann, ob es sich um einen wahren Einschluss oder nur um ein Artefakt handelt. Dies

wird für eine bestimmte Anzahl von Bildfeldern auf der Probe durchgeführt und so Daten aller Partikeln gesammelt (Größe, Form, chemische Zusammensetzung).

2.5.2 Analyseeinstellungen für die Untersuchungen

Die Untersuchungen für diese Masterarbeit wurden auch auf einem REM/EDX-Gerät durchgeführt, das bei voestalpine Stahl in Donawitz angewendet wird. Die in **Tabelle 2-II** angeführten Einstellungen für die REM/EDX-Analyse wurde auf Grund von Betriebserfahrungen für jede Probenart eigens gewählt.

Für die Analyse am Raster wurden die Lollipop- und TOS-Proben in Kunstharz eingebettet und präpariert. Die TOS-Proben wurden längs geteilt und dabei wurde versucht eine möglichst große Analysefläche zu erhalten. Die Lollipop-Proben wurden nur an der Oberfläche angeschliffen.

Tabelle 2-II: Einstellungen für die REM/EDX-Analyse

	Lollipop (37CrS4/ R260)	TOS (R260)
Spannung [kV]	15	15
Auflösung	512x400	512x400
Vergrößerung	600x	600x
Analysenzeit [s]	3	3
Arbeitsabstand [29]	11	11
Bildfelder	3050	größtmöglich
Detektion [μm]	≥ 5	≥ 3

3 Praktische Durchführung

3.1 Produktionsprozessbeschreibung und Probennahme

Um das Verhalten der Einschlüsse bewerten zu können, werden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Stahlsorten am Pflannenofen während ihrer Herstellung beprobt und die Auswirkungen unterschiedlicher Behandlungsmethoden betrachtet.

Die voestalpine Donawitz ist ein integriertes Hüttenwerk ohne Kokerei. Im Stahlwerk beginnt die Roheisenreise bei der Umleerstation von der Torpedopfanne in eine Transportpfanne. Danach wird das Roheisen in einer der beiden Entschwefelungsanlagen behandelt und die entstandene Schlacke gründlich entfernt. Nachdem das Roheisen in den Konverter gesetzt wurde, wird der Schrott nachgesetzt und es beginnt das Blaseverfahren. Es stehen zwei Konverter mit je einem Fassungsvermögen von 67 t zur Verfügung. Nach dem Blasende wird abgestochen und eine Vordesoxidation findet statt. Die Hauptlegierungselemente werden in die Pfanne zugegeben. Danach wird auf die Schmelze eine synthetische Schlacke aufgebracht. Diese soll unter anderem die nichtmetallischen Einschlüsse während der Pflannenbehandlung aufnehmen. Weiters schützt sie vor Reoxidation und Abkühlung der Schmelze.

Die Pflannenbehandlung und ihre Abläufe werden in dieser Arbeit genauer betrachtet. Für die Probennahme werden ovale Proben, so genannte Lollipops (Ovalproben), und TOS-Proben (total oxygen sampling) verwendet. Bei den Lollipop-Proben wurden Probennehmer verwendet, die die gezogene Probenschmelze nicht desoxidieren. Die Standardlollipopproben der voestalpine Donawitz desoxidieren die gezogene Schmelze mit Zirkon und würden so das Ergebnis der Einschlussuntersuchungen verfälschen. In **Abbildung 3-1** ist der vordere Teil einer Lollipop-Probe dargestellt.

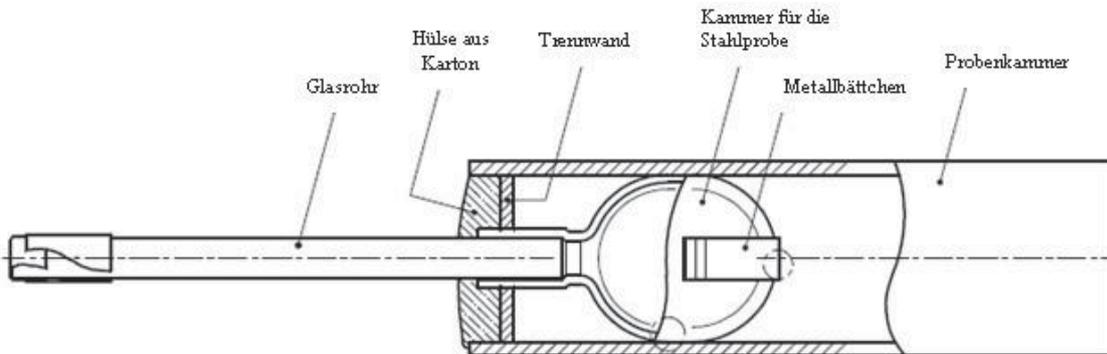


Abbildung 3-1: Technische Zeichnung einer Lollipop-Probe (Probenkammer) [39]

Die TOS-Probe hat einen kleinen Durchmesser (4 mm) und sichert daher eine rasche Erstarrung des Probenmaterials. Dekkers et al. [27] sprechen davon, dass jene Einschlüsse in der gezogenen Probe zum Zeitpunkt der Probennahme repräsentativ für jene in der Schmelze sind. Bei TOS-Probennahme wird das Probeentnahmesystem vor dem Eintauchen in die Schmelze mit Argon gespült, um eine Reoxidation und einen Schlackeneinfluss der Probe zu verhindern. Nach etwa fünf Sekunden in der Schmelze wird die Argonspülung gestoppt und die Probenform füllt sich mit Stahl. In **Abbildung 3-2** ist eine TOS-Probe schematisch dargestellt.

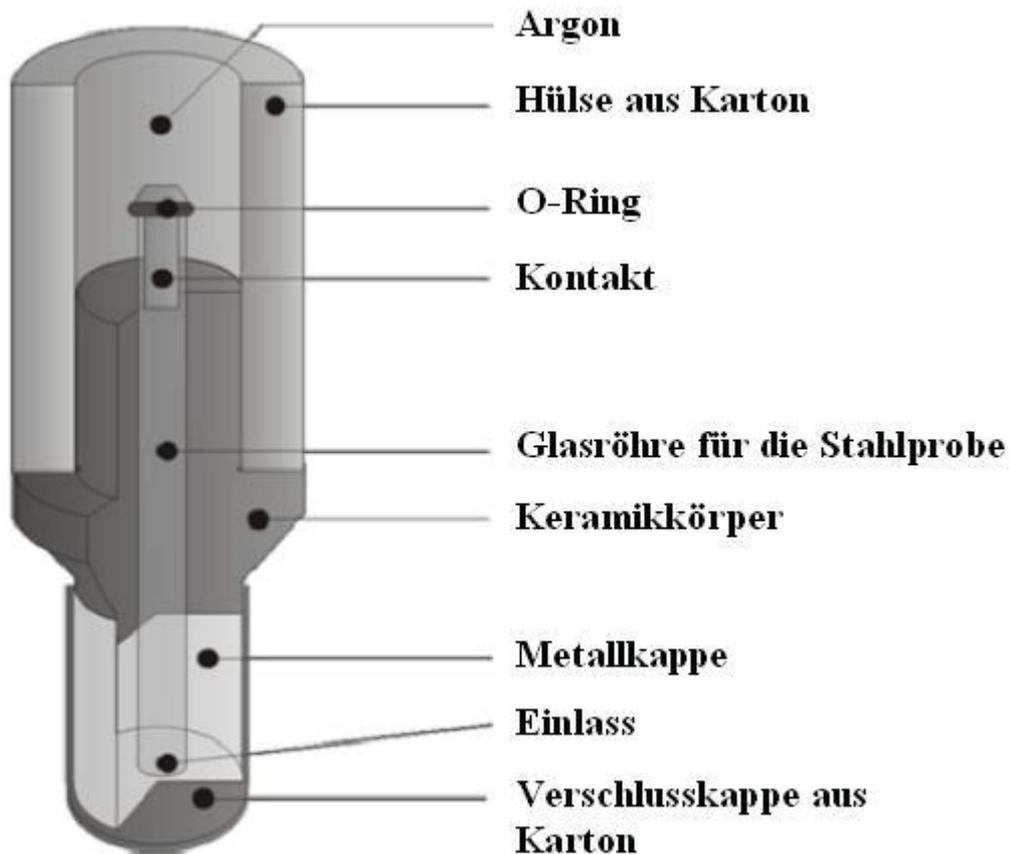


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung einer TOS-Probe nach [27]

3.2 Versuchsplanung

Im den nachfolgenden Kapiteln werden die Versuchsabläufe dieser Masterarbeit beschrieben.

3.2.1 Vorversuche

Für diese Masterarbeit wurden im Vorfeld Versuche durchgeführt, um eine Aussage treffen zu können, ob mit unterschiedlichen Probentypen gleiche Ergebnisse erzielt werden können, und in wie weit Proben repräsentativ für eine ganze Schmelze sind. Bei der Probennahme wurden zwei unterschiedliche Probentypen verwendet, einerseits eine ovale Lollipop-Probe, andererseits eine TOS-Probe. Beide Probentypen wurden bereits in **Kapitel** Fehler!

Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. besprochen. Die Vorversuche wurden an einem Vergütungsstahl durchgeführt. Anhand zweier Chargen wurden zwei Lollipop- und zwei TOS-Proben aus der Pfanne und aus dem Verteiler gezogen, jeweils zwei Proben nacheinander. Diese Proben wurden danach automatisiert mit Hilfe des REM/EDX ausgewertet.

3.2.2 Vergütungsstahl 37CrS4

Für die Masterarbeit wurden zuerst ein Vergütungsstahl 37CrS4 beprobt. Eine chemische Analyse nach DIN EN Norm ist **Tabelle 3-I** zu entnehmen. Aus einer Sequenz, die in diesem Fall aus sechs Chargen bestand, wurden drei beprobt: die 2., 3. und 5. Während des Abstichs am Konverter wurde die Schmelze mit Aluminium desoxidiert und legiert

Tabelle 3-I: Chemische Zusammensetzung 37CrS4 (1.7038)

C	Si	Mn	P	S	Cr
0,34- 0,41 %	max. 0,40 %	0,60- 0,90 %	max. 0,025 %	0,020- 0,040 %	0,90- 1,20 %

Die Pfannen wurden auf den Pfannenwagen des Pfannenofens gehoben und die Spülung startete mit dem Aufsetzen auf den Wagen. Dieser Zeitpunkt gilt auch als Startzeit für die Pfannenbehandlung. Sobald die Pfannen sich am Pfannenstand befand, wurde eine Lollipop-Probe (L1) und eine TOS-Probe (T1) gezogen. Die Lollipop-Proben wurden im Wasser abgekühlt, die TOS-Proben verblieben ca. zehn Minuten in der Papphülle und wurden danach aus dieser entfernt. Die Prozedur wurde bei allen nachfolgend gezogenen Proben beibehalten. Die Schmelze wurde danach intensiv gespült und geheizt. Nachdem die Schmelze homogenisiert war, wurde eine Probe für das chemische Labor gezogen. Nach Erhalt der chemischen Analyse wurde die Schmelze legiert. Zuvor wurde eine Lollipop- (L2), eine TOS- (T2) und eine Schlackenprobe (S2) genommen. Daraufhin folgte ein Heizschritt. Vor dem Prozessschritt „Feinlegieren“ wurde abermals eine Probe für das chemische Labor und eine Lollipop- (L3) sowie eine TOS-Probe (T3) für die Auswertungen gezogen. Vor dem Beginn der CaSi-Behandlung wurden die letzten Proben, Lollipop- (L4), TOS- (T4) und Schlackenprobe (S4), aus der Pfanne gezogen. Vor dem Ende der Pfannenbehandlung wurde noch eine Probe für das chemische Labor entnommen. Die Pfannen wurde danach auf die Stranggiessanlage CC3 gebracht. Dort wurde aus dem Verteiler, bei einer Entleerung

der Pfanne von ca. 30 t, zwei Proben (L5, T5) gezogen. Diese beiden Proben beschreiben das Ende der Beprobung für diese Masterarbeit. **Abbildung 3-3** stellt die Probennahme grafisch dar.

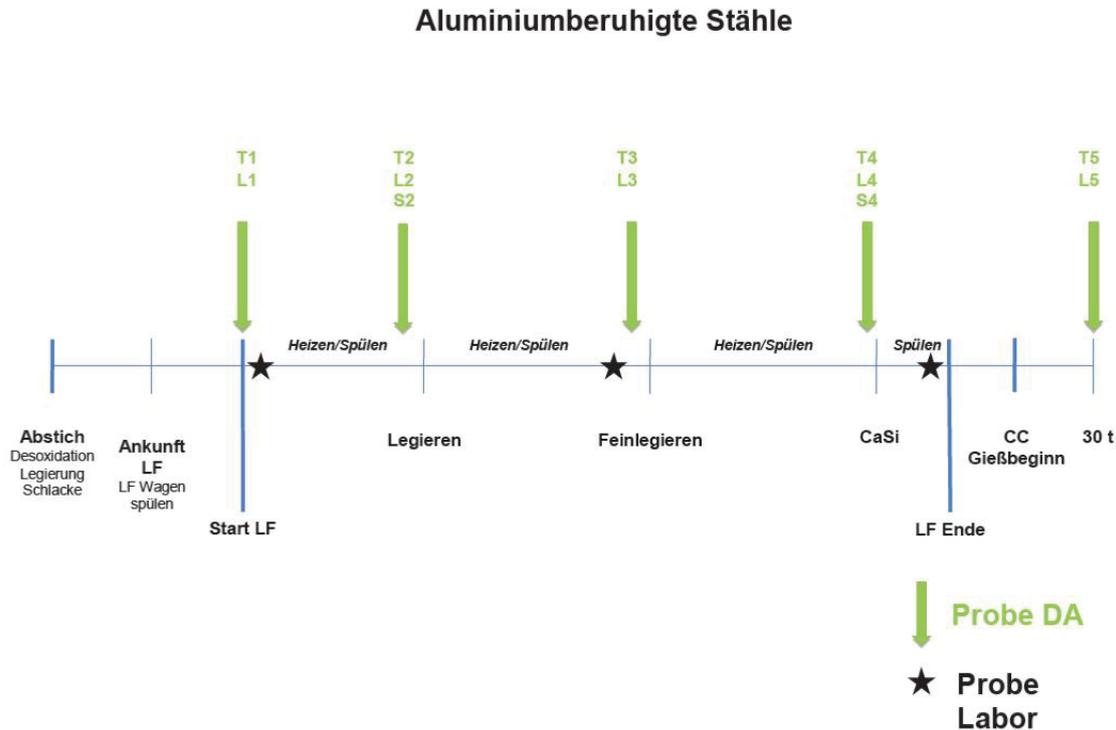


Abbildung 3-3: Probennahme bei Al-beruhigten Stählen

3.2.3 Schienenstahl R260

Als zweites wurde ein kohlenstoffdesoxidierter Schienenstahl R260 beprobt. Eine chemische Analyse nach DIN EN ist in **Tabelle 3-II** angeführt. Der Beprobungsablauf erfolgte gleich, wie der des Vergütungsstahls. Nach dem Ende der Pfannenbehandlung wurde der Schienenstahl auf der RH-Anlage behandelt. Danach wurden die Pfannen auf die Stranggiessanlage CC2 gebracht, wo die letzten beiden Proben (L5, T5) bei ca. 30 t Pfannenentleerung gezogen wurden. Wenn während eines Prozessschritts eine weitere Probe gezogen wurde, so bekam diese eine fortlaufende Nummer z.B. T11. In der folgenden **Abbildung 3-4** ist der Probentnahmeablauf grafisch dargestellt.

Tabelle 3-II: Chemische Zusammensetzung R260 (1.0623)

C	Si	Mn	P	S	Al
0,62- 0,80 %	0,15- 0,58 %	0,70- 1,20 %	max. 0,025 %	0,008- 0,025 %	max. 0,004 %

**Kohlenstoffberuhigte Stähle
Schiene**

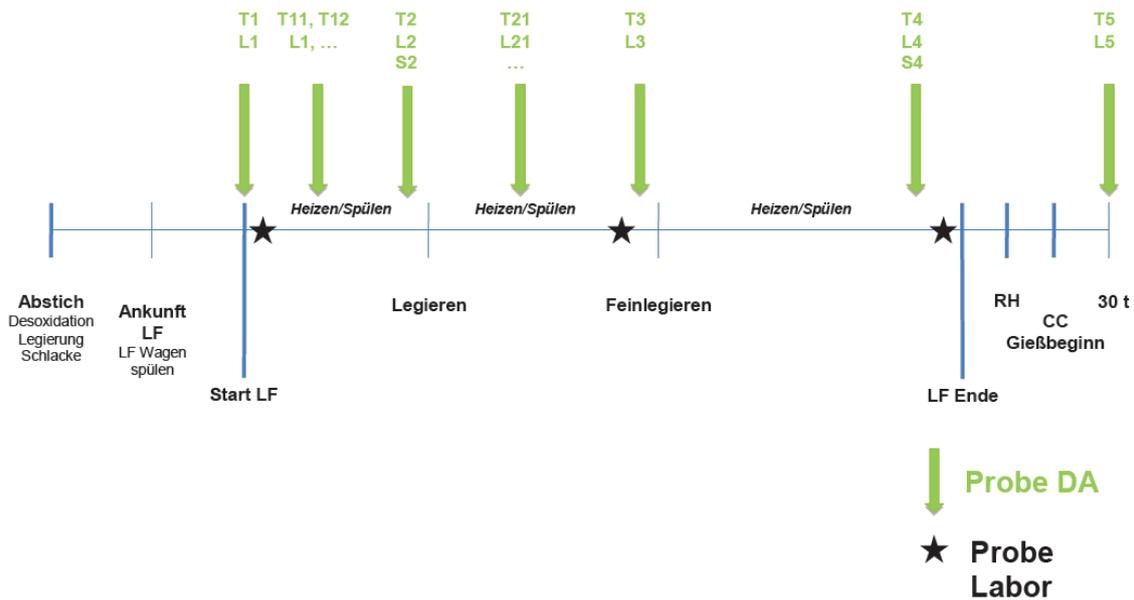


Abbildung 3-4: Probennahme bei C-beruhigten Stählen

4 Auswertung

4.1 Auswertemethodik

Als Basis für die Auswertung der Proben dienten neben den REM/EDX-Analysen, die chemischen Analysen der Schlacken, die Gesamtsauerstoffgehalte der gezogenen TOS-Proben und die aufgezeichneten Prozessdaten. Das Vorgehen zur Auswertung der REM/EDX-Analysen wurde bereits im **Kapitel 2.5** beschrieben. Diese Daten wurden mit Hilfe eines Programms ausgewertet, welches die Analysen einliest und jene Einschlüsse ausschließt, deren Eisenanteil größer als 85 % ist. Jene Elemente, deren Analysewert unter 0,6 % liegt, wurden auf Null gesetzt. Danach kam es zur Normierung der Elemente auf 100 %, nachdem der Eisen- und Sauerstoffanteil aufgerechnet wurde. Die Einschlüsse wurden mit Hilfe dieser Analysedaten in verschiedene Einschlussklassen eingeteilt und der in den Einschlüssen vorhandene Schwefel wurde auf die Elemente Mangan und Kalzium aufgerechnet. Für die anderen Elemente, wie Aluminium, Kalzium, Silizium, Magnesium und Mangan ist anzunehmen, dass diese als Oxid in den Einschlüssen vorhanden sind. Für die weitere Auswertung und Interpretation werden nur die Daten der Klassen der Oxide und Oxisulfide herangezogen.

4.2 Vorversuche

Zuerst wurde die Einschlussgrößenverteilung in den Proben betrachtet. In **Abbildung 4-1** ist die kumulierte Häufigkeit über den Einschlussdurchmesser aller Proben der ersten Charge 494589 aufgetragen, in **Abbildung 4-2** alle der zweiten Charge 494590.

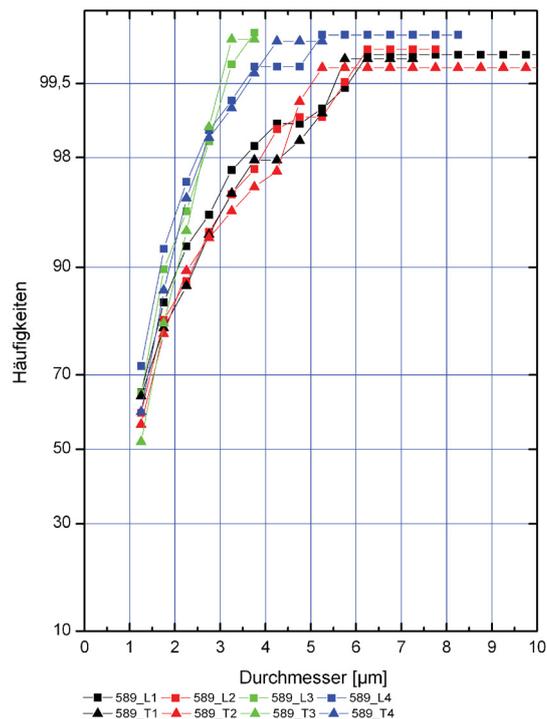


Abbildung 4-1: Kumulierte Häufigkeit der Proben über den Einschlussdurchmesser der Charge 494589

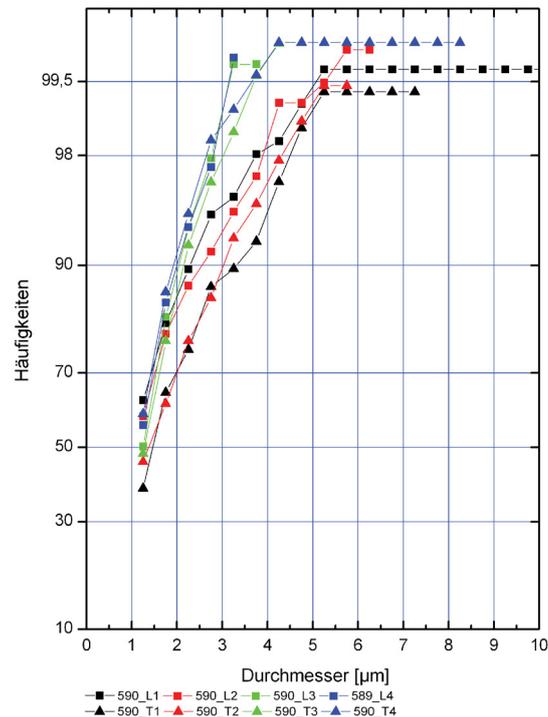


Abbildung 4-2: Kumulierte Häufigkeit der Proben über den Einschlussdurchmesser der Charge 494590

Die Probennummern 1 und 2 bezeichnen Proben aus der Pfanne, die Nummern 3 und 4 Proben, die im Verteiler gezogen wurden. Es ist gut zu erkennen, dass die Kurven der Lollipop- (L) und der TOS-Proben (T) beider Chargen sehr nahe beisammenliegen. Die Pfannenproben (L und T) der Charge 494589 decken sich bis zu einem Durchmesser von 4,5 µm. Bei der Charge 494590 liegen L1 und L2 sowie T1 und T2 nahe beieinander. Zwischen L und T gibt es einen Unterschied von ca. 1 µm. Bei den Proben aus dem Verteiler decken sich sowohl L3 mit L4, T3 mit T4, als auch die Lollipop-Proben mit den TOS-Proben.

Mit einer Häufigkeit von 98 % liegt die Größe der gemessenen Einschlüsse unter 4,5 µm. Nur 2 % der Einschlüsse sind größer. Hierbei wurden auch Einschlüsse mit einer Größe von 38 µm gefunden, was jedoch einen Einzelfall darstellte.

In der **Abbildung 4-3** bis **Abbildung 4-6** sind die Mittelwerte der chemischen Zusammensetzungen der Einschlüsse über die Einschlussgröße aufgetragen. Die dargestellten Elemente sind auf 100 % normiert. Eine große Anzahl der Einschlüsse liegt unter 2 µm. Deren Zusammensetzung ist bei L1 und L2 ähnlich, während sie sich bei den anderen (L3-4, T1-2-3-4) unterscheidet. Bei T3 und T4 zieht sich jedoch der Unterschied bei der Zusammensetzung systematisch bis zu den „großen“ (> 4 µm) Einschlüssen durch.

Der Schwefelanteil in den Lollipop-Proben ist höher als in den TOS-Proben. In den Einschlüssen der TOS-Proben sind hingegen höhere Magnesiumwerte zu finden. Diese müssen jedoch auch mit Vorsicht bewertet werden, da nur wenige Spinell-Verbindungen mit hohen Magnesiumgehalten vorhanden sind.

Die Einschlussanzahl unterscheidet sich sowohl in der Pflanze und im Verteiler, als auch bei den Lollipop und TOS-Proben. In den Lollipop-Proben finden sich mehr Einschlüsse, als in den TOS-Proben und in der Pflanze mehr als im Verteiler. Der Unterschied zwischen den TOS- und Lollipop-Proben beträgt ca. 10 % im Verteiler und ca. 20 % in der Pflanze.

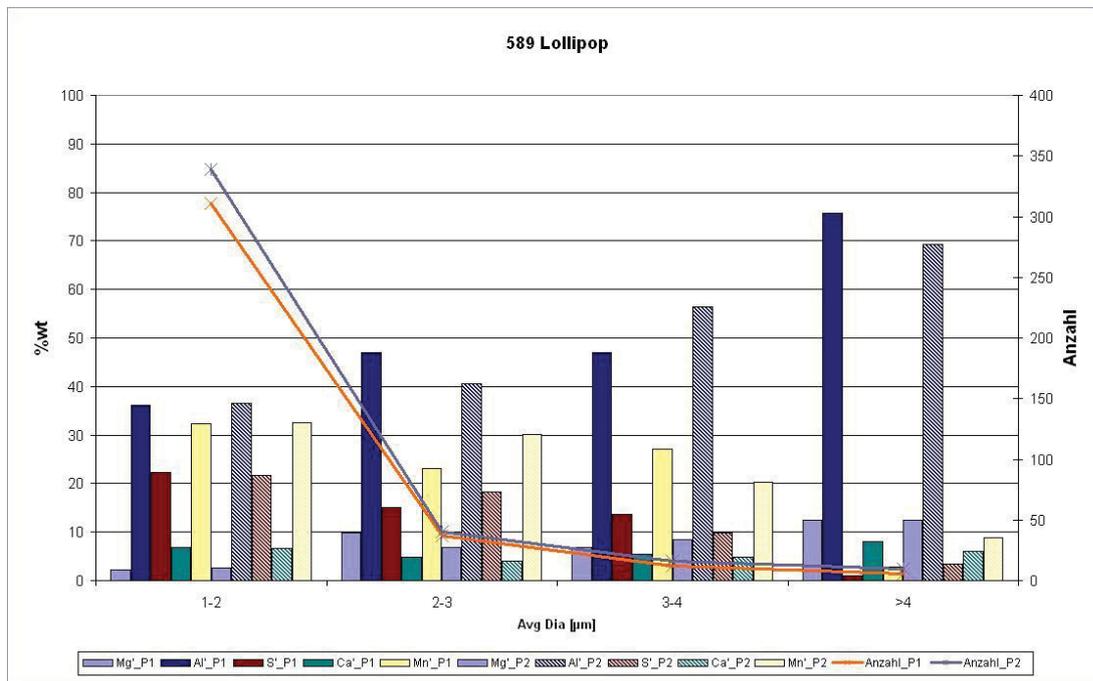


Abbildung 4-3: Elementenanalyse der Einschlüsse der Lollipop-Proben 1 & 2 aus dem PF über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494589)

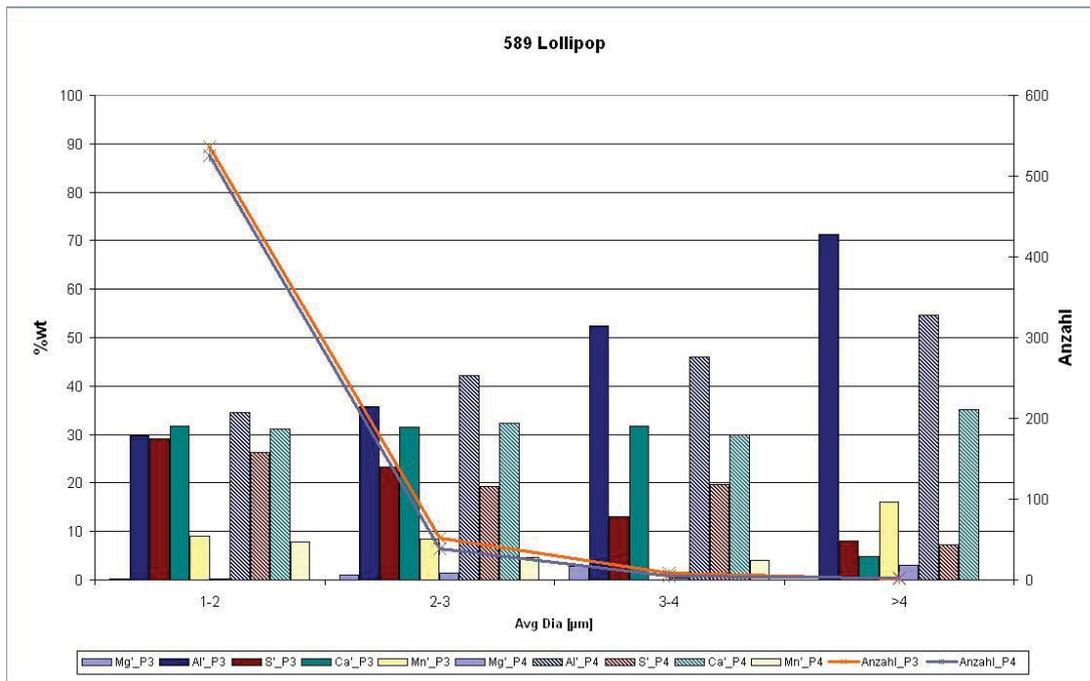


Abbildung 4-4: Elementanalyse der Einschlüsse der Lollipop-Proben 3 & 4 aus dem Verteiler über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494589)

Tabelle 4-I: Ergebnistabelle für die Lollipop-Proben P1 bis P4, Mittelwerte; Charge (494589)

	P1	P2	P3	P4
MgO [wt%]	3,36	3,4	0,41	0,24
Al ₂ O ₃ [wt%]	47,38	47,26	41,84	46,42
SiO ₂ [wt%]	0	0	0	0
CaO [wt%]	3,15	3,51	5,21	6,28
CaS [wt%]	3,82	3,2	40,1	36,7
Durchmesser [µm]	1,58	1,62	1,44	1,38

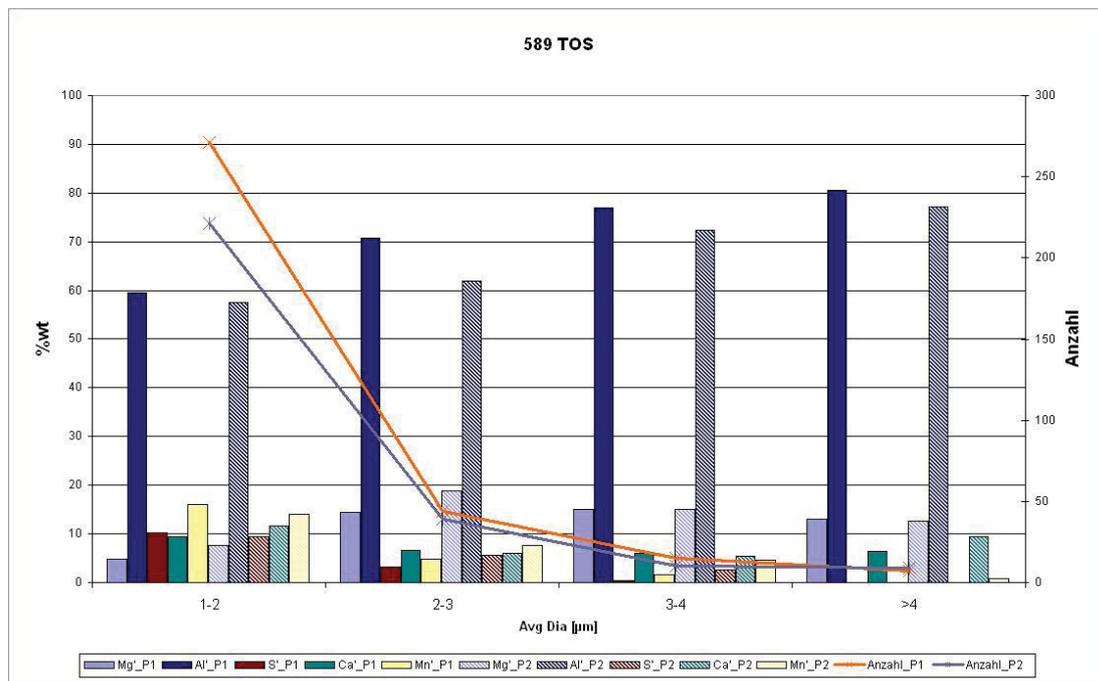


Abbildung 4-5: Elementenanalyse der Einschlüsse der TOS-Proben 1 & 2 aus dem PF über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494589)

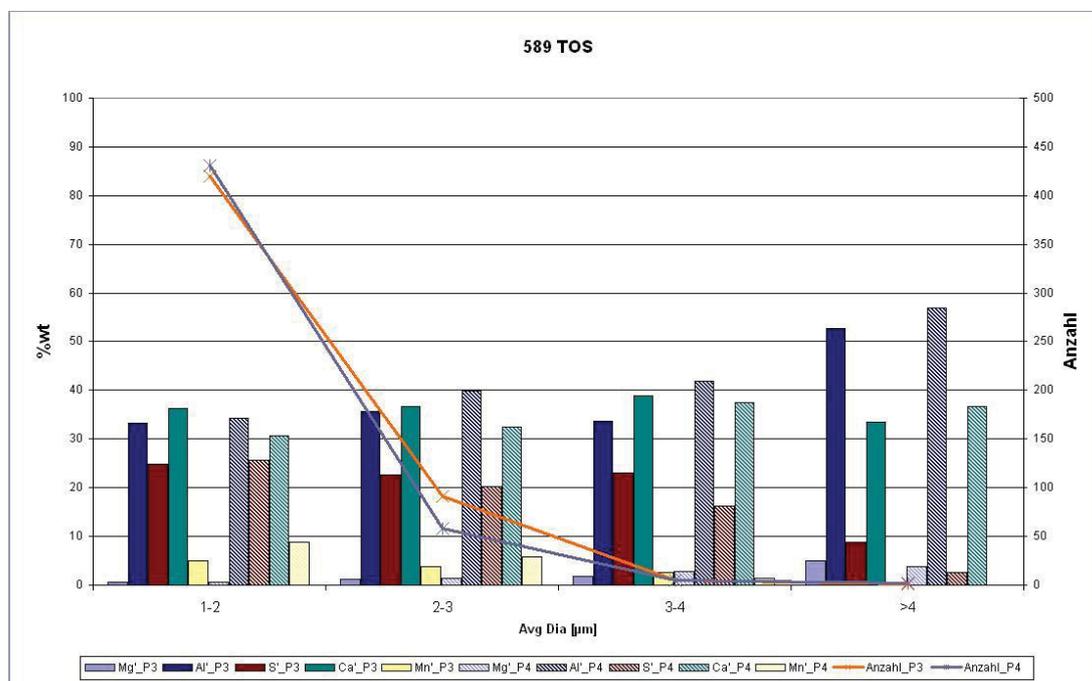


Abbildung 4-6: Elementenanalyse der Einschlüsse der TOS-Proben 3 & 4 aus dem Verteiler über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494589)

Tabelle 4-II: Ergebnistabelle für die TOS-Proben P1 bis P4, Mittelwerte;
Charge (494589)

	P1	P2	P3	P4
MgO [wt%]	6,27	9,22	0,79	0,83
Al₂O₃ [wt%]	67,88	65,46	44,30	45,38
SiO₂ [wt%]	0	0	0	0,03
CaO [wt%]	6,55	7,69	9,63	7,15
CaS [wt%]	0,8	1,14	38,75	35,18
Durchmesser [µm]	1,62	1,84	1,6	1,52

In **Abbildung 7-1** bis **Abbildung 7-4** im Abbildungsanhang ist die chemische Einschlusszusammensetzung der Charge 494590 dargestellt. Die Ergebnisse sind ähnlich der vorhergegangenen Auswertung. Die Einschlussanzahl ist in den Lollipop-Proben und im Verteiler größer als bei den TOS-Proben und in der Pfanne. Die TOS-Proben haben in der Pfanne ca. 50 % weniger Einschlüsse als die Lollipops und im Verteiler ca. 30 % weniger.

Die Zusammensetzung der kleinen Einschlüsse (1 - 2 µm) von L1 und L2, von L3 und L4 und von T3 und T4 sind miteinander vergleichbar. Bei den Proben T3 und T4 ähneln sich die Zusammensetzungen auch bei den größeren Einschlüssen.

Der Sulfidanteil in den Einschlüssen ist in den TOS-Proben geringer als in den Lollipops. Hierbei zeigen die zwei Chargen ein ähnliches Verhalten.

Tabelle 4-III: Ergebnistabelle für die Lollipop-Proben P1 bis P4, Mittelwerte;
Charge (494590)

	P1	P2	P3	P4
MgO [wt%]	2,24	2,53	0,09	0,14
Al₂O₃ [wt%]	46,15	48,17	39,29	41,05
SiO₂ [wt%]	0,02	0	0	0
CaO [wt%]	1,41	2,01	4,06	5,68
CaS [wt%]	2,89	2,56	43,68	43,1
Durchmesser [µm]	1,72	1,65	1,58	1,45

Tabelle 4-IV: Ergebnistabelle für die TOS-Proben P1 bis P4, Mittelwerte;
Charge (494590)

	P1	P2	P3	P4
MgO [wt%]	6,61	5,55	0,36	0,18
Al₂O₃ [wt%]	73,67	63,79	41,35	42,28
SiO₂ [wt%]	0	0	0,02	0
CaO [wt%]	2,18	1,73	7,33	8,4
CaS [wt%]	0,66	0,99	43,93	43,28
Durchmesser [µm]	2	1,93	1,67	1,54

4.3 Vergütungsstahl 37CrS4

Die Betrachtung der Ergebnisse erfolgt separat für jede Charge. Der Gesamtsauerstoffgehalt (O_{tot}) der jeweiligen Schmelze wurde anhand der TOS-Probe analysiert. Da die TOS-Proben verloren gingen, stehen für die Einschlussauswertung nur die Lollipop-Proben zu Verfügung. Im Unterschied zu den Vorversuchen wurden die Lollipop-Proben am REM/EDX mit 600-facher Vergrößerung und einer Einschlussdetektion größer 5 µm analysiert. Eine 1000-fache Vergrößerung hätte die Analysenzeit bei dieser Vielzahl an zu untersuchenden Proben erheblich verlängert.

4.3.1 Charge 393764

Bei dieser Charge wurden sechs Lollipop-, sechs TOS- und zwei Schlackenproben genommen. Die Schmelze hatte eine Behandlungsdauer von 1 h 58 Minuten. In **Abbildung 4-7** ist der Probenentnahmeablauf mit Zusatzinformationen dargestellt.

37CrS4 - 393764

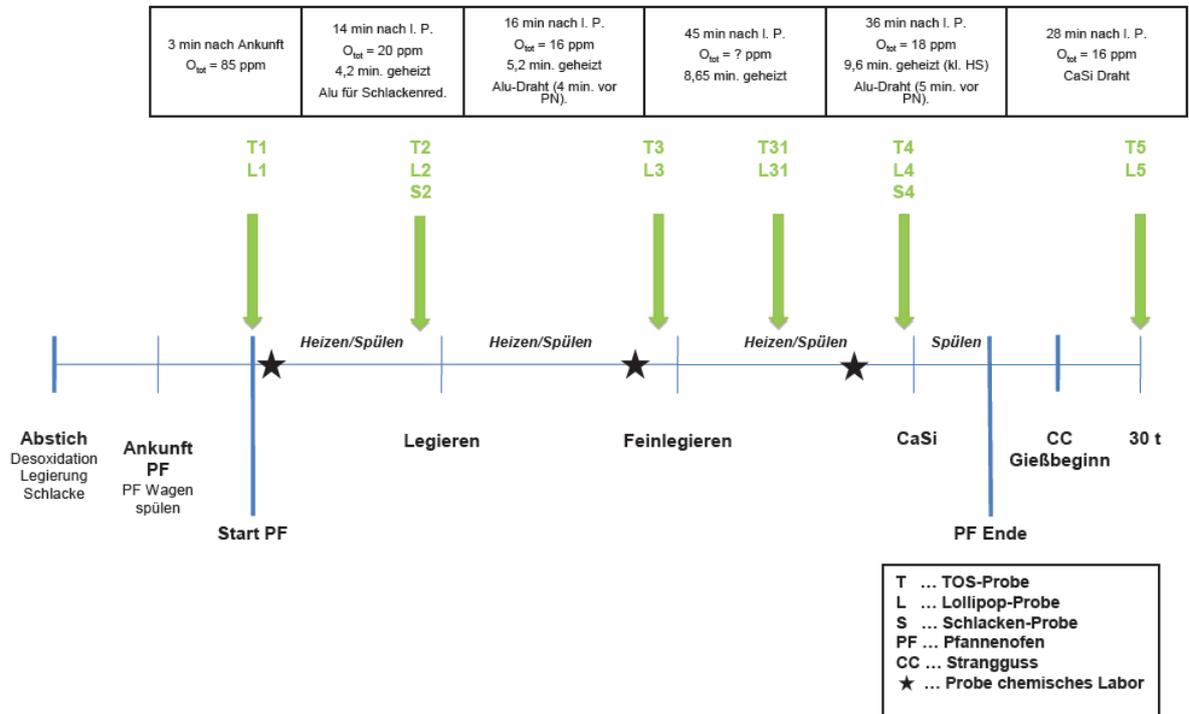


Abbildung 4-7: Probenentnahmeverlauf für die Charge 393764

Drei Minuten nach der Ankunft des Pfannenwagens am PF kam es zur ersten Probennahme. Die TOS-Probe weist einen O_{tot} -Wert von 85 ppm auf. In **Abbildung 4-8** ist die chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe der Lollipop-Probe L1 aufgetragen. Für die weiteren Betrachtungen ist es wichtig zu beachten, dass die Vorgabe für die Größe der Einschlussdetektion bei größer 5 μm liegt und daher die Anzahl der Einschlüsse kleiner 5 μm nicht vertrauenswürdig ist. Die Analysesoftware rechnet über die detektierte Fläche den Durchmesser rück, wodurch es auch zu Durchmesserwerten von < 5 μm kommt. Es ist gut zu erkennen, dass die Anzahl mit größer werdendem Durchmesser geringer wird. Die Aluminiumgehalte der Einschlüsse sind sehr hoch. Auch Mangan und Silizium sind deutlich in den Einschlüssen vorhanden, wie in **Abbildung 4-8** zu sehen ist.

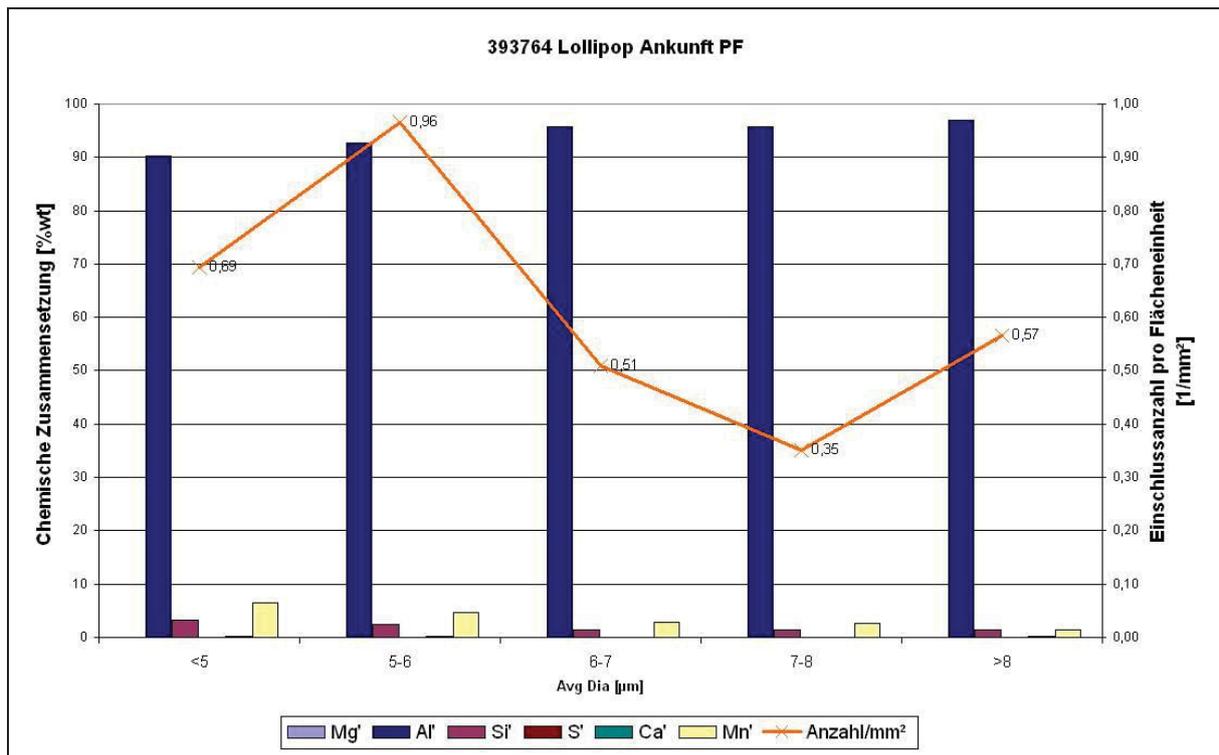


Abbildung 4-8: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L1 (Charge 393764)

Zuerst wurde Aluminiumgranulat zugegeben und es wurde 4,2 Minuten geheizt, um die Schlacke auf der Schmelze aufzuschmelzen. Nach ca. 14 Minuten nach den letzten Probenahmen wurde die zweite Probenserie gezogen. In der Schmelze ist ein O_{tot} -Wert von 20 ppm vorhanden. In **Abbildung 4-9** ist zu erkennen, dass die Anzahl der Einschlüsse in Bezug auf die Fläche gegenüber L1 deutlich abfällt.

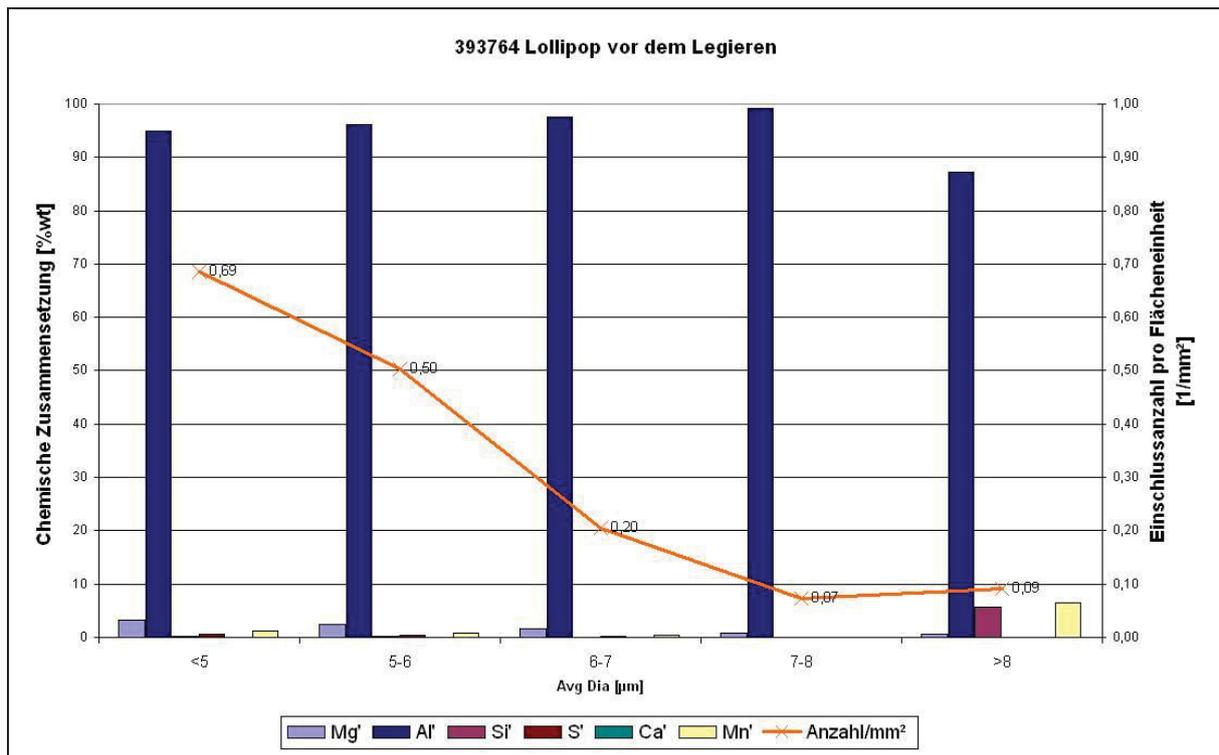


Abbildung 4-9: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L2 (Charge 393764)

Die nächsten Proben wurden nach 16 Minuten gezogen. Zuvor wurde Aluminiumdraht eingespult und 5,2 Minuten geheizt. Der O_{tot} -Gehalt beträgt 16 ppm. Es ist eine Tendenz zu erkennen, dass die Anzahl der Einschlüsse weiter sinkt. Zum ersten Mal tritt Kalzium in den Einschlüssen mit geringen Gehalten auf. Der Magnesiumgehalt ist höher als zuvor (siehe **Abbildung 4-10**).

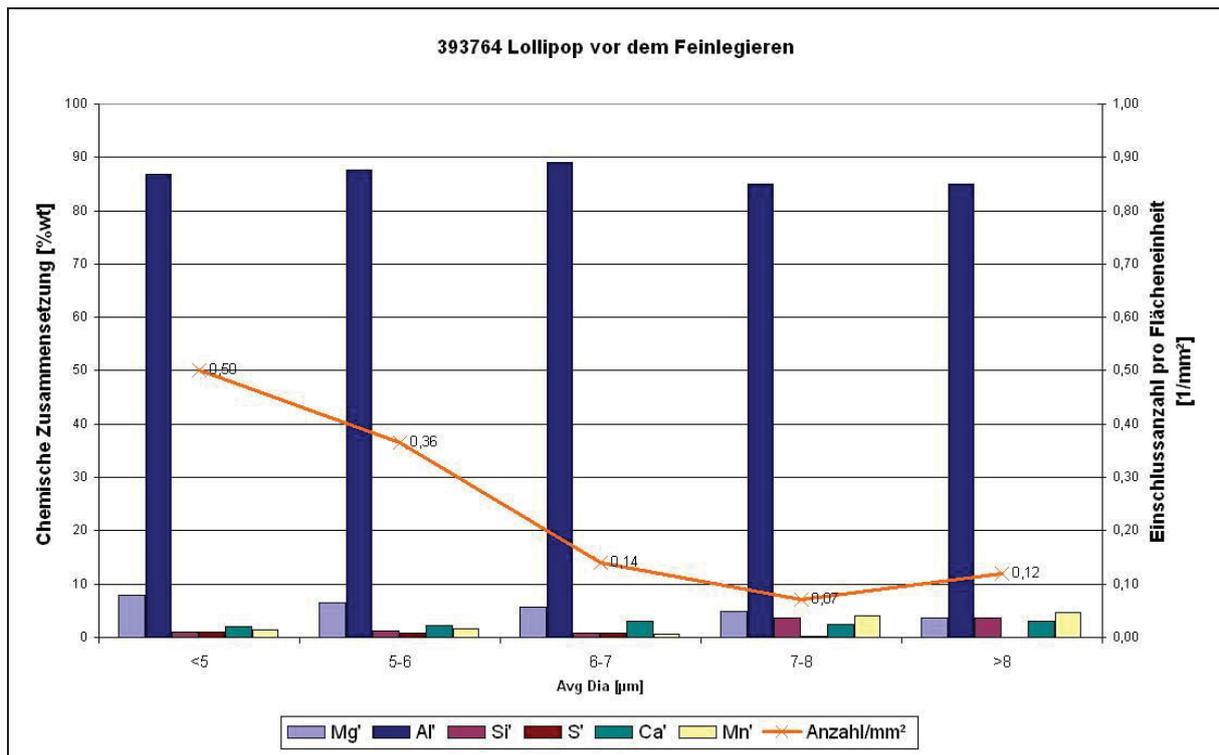


Abbildung 4-10: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L3 (Charge 393764)

Aufgrund der längeren Standzeit der Pfanne am PF wurde zwischen dem Feinlegieren und der CaSi-Einspulung eine weitere Probe (T31, L31) nach 45 Minuten gezogen. In der Zwischenzeit wurde, um die Temperatur stabil zu halten, 8,65 Minuten geheizt. Die Anzahl der großen Einschlüsse wurde reduziert (siehe **Abbildung 4-11**).

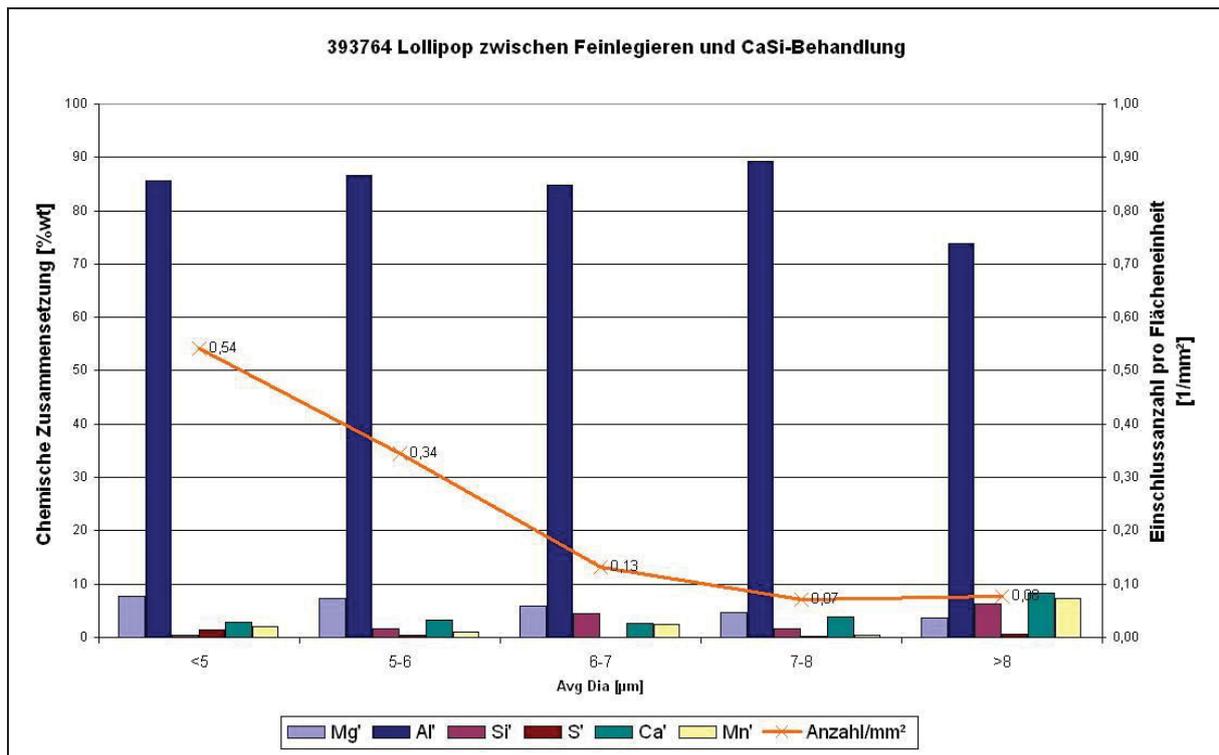


Abbildung 4-11: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L31 (Charge 393764)

Die letzte Probe am PF wurde 18 Minuten nach Probe L31 gezogen. Es wurde in mehreren kleinen Heizschritten 9,6 Minuten geheizt und Aluminiumdraht 5 Minuten vor der Probenahme eingespult. Die Einschlussanzahl ist im Vergleich zu den beiden vorherigen Proben bei den großen Einschlüssen (> 8 µm) gestiegen, ebenso wie der Magnesiumanteil bei den kleinen Einschlüssen (< 5 µm). Die großen Einschlüsse (> 8 µm) wiesen einen sehr hohen Kalziumgehalt auf (siehe **Abbildung 4-12**).

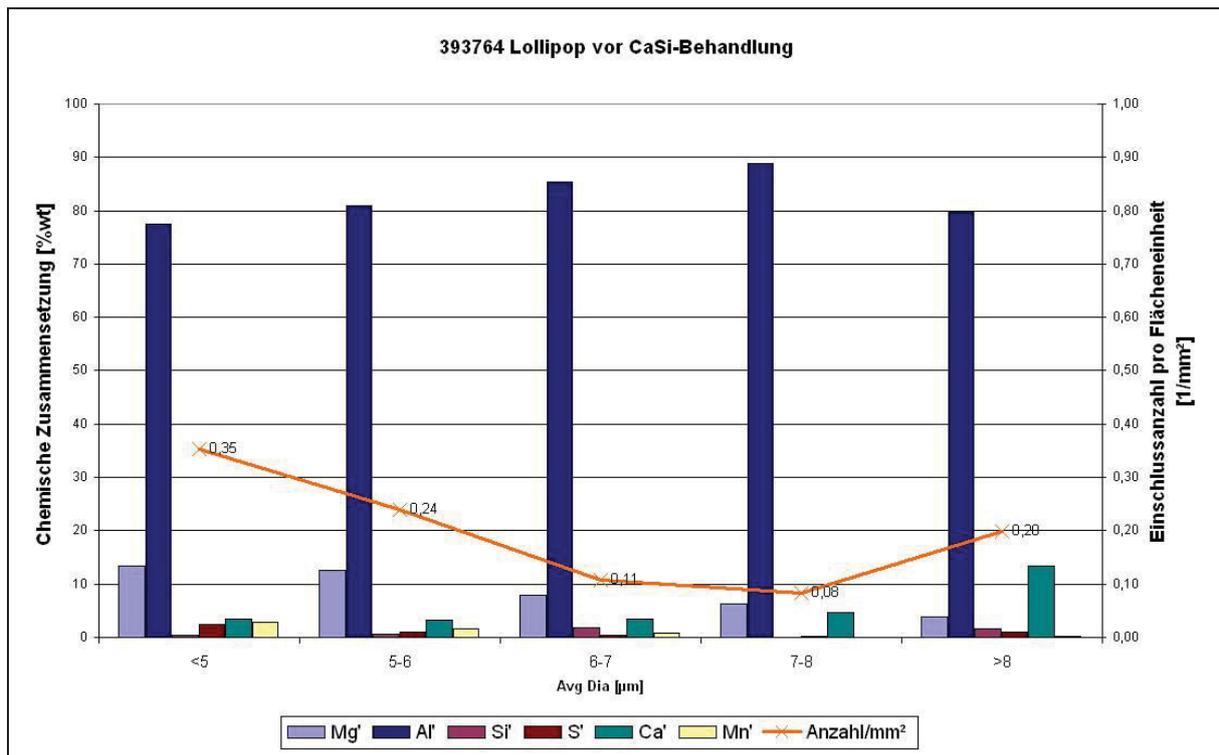


Abbildung 4-12: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L4 (Charge 393764)

Nach etwa 28 Minuten wurde die letzte Probe für die Untersuchung aus dem Verteiler gezogen. Die Schmelze wurde zuvor noch mit CaSi-Draht behandelt und hat einen O_{tot} -Wert von 16 ppm. Die Einschlüsse weisen höhere Kalzium- und Schwefelgehalte auf als zuvor und auch der Magnesiumanteil ist deutlich gestiegen, während der Aluminiumwert abgenommen hat. Die Anzahl der großen Einschlüsse ist im Vergleich zu der vorherigen Probe gesunken (siehe **Abbildung 4-13**).

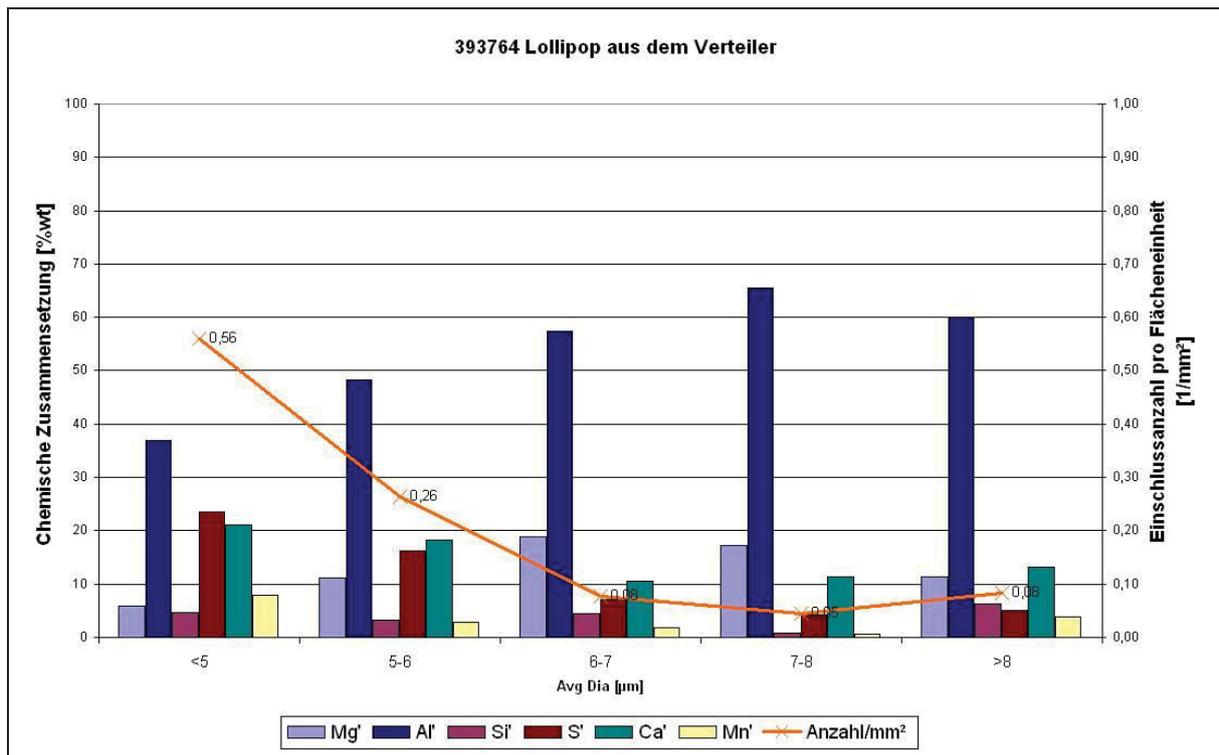


Abbildung 4-13: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L5 (Charge 393764)

In **Tabelle 4-V** sind die Ergebnisse der gezogenen Proben zusammengefasst.

Tabelle 4-V: Ergebnistabelle für die Proben L1 bis L5, Mittelwerte; Charge (393764)

	L1	L2	L3	L31	L4	L5
MgO [wt%]	0	2,25	5,98	6,29	9,16	9,30
Al₂O₃ [wt%]	94,50	96,20	89	87,5	83,5	54,70
SiO₂ [wt%]	2,58	0,59	1,61	1,94	1,01	5,47
CaO [wt%]	0,09	0,04	1,79	2,41	3,97	2,35
CaS [wt%]	0	0	0,08	0,21	0,60	22,20
Durchmesser [µm]	6,51	5,51	5,80	7,45	8,51	5,72

4.3.2 Charge 393765

Bei der Charge 393765 wurden fünf Lollipop-, fünf TOS- und zwei Schlackenproben gezogen. Die Schmelze wurde 1 h 42 min am PF behandelt. Eine Übersicht über den Probenahmeablauf ist in **Abbildung 4-14** dargestellt.

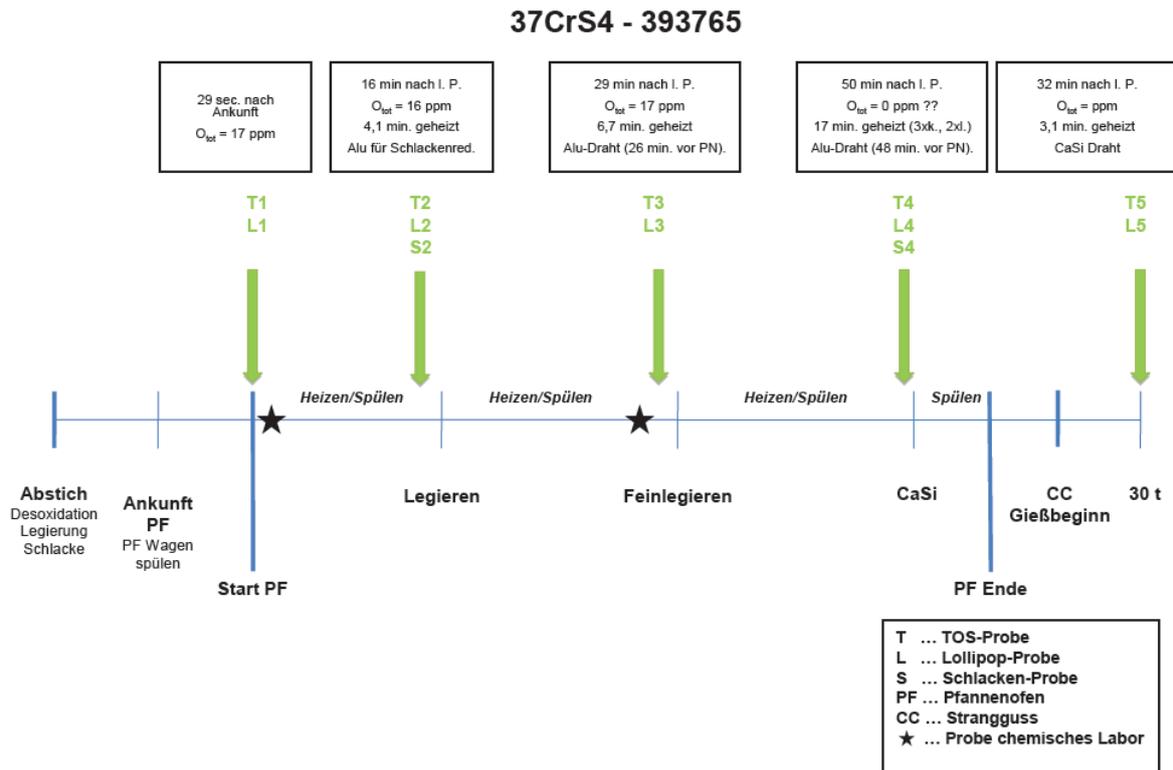


Abbildung 4-14: Probenentnahmeverlauf für die Charge 393765

Die erste Probe L1 wurde bereits 29 Sekunden nach der Ankunft gezogen. Zu diesem Zeitpunkt hatte die Schmelze einen O_{tot} -Gehalt von 17 ppm. Dieser Wert ist im Vergleich zu der vorherigen Charge sehr gering, da dort ein O_{tot} -Gehalt von 85 ppm gemessen wurde und ist aufgrund der Einschlussanzahl dieser Probe anzuzweifeln. In **Abbildung 4-15** wird die chemische Zusammensetzung der Probe L1 der Charge 393765 dargestellt.

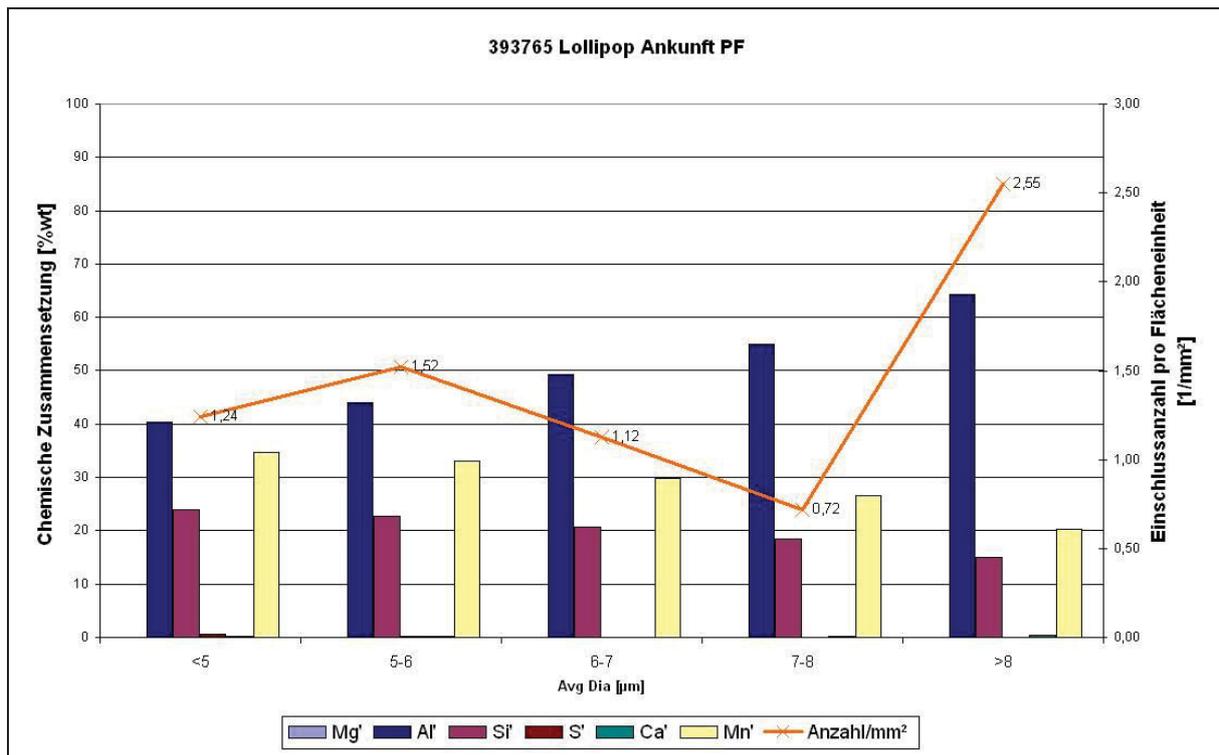


Abbildung 4-15: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L1 (Charge 393765)

Nachdem 4,1 Minuten geheizt und gespült wurde, kam es 16 Minuten nach der ersten Probennahme zu Probennahme der Probe L2. Zuvor wurde die Schlacke, wie bei den anderen Schmelzen, mit Aluminiumgranulat ausreduziert. Wie in **Abbildung 4-16** gut zu sehen, kommt es zum Anstieg des Aluminiumgehalts in den Einschlüssen. Die Einschlussanzahl ist im Vergleich zu der vorherigen Probe deutlich kleiner, vor allem bei der Anzahl der Einschlüsse > 8 µm.

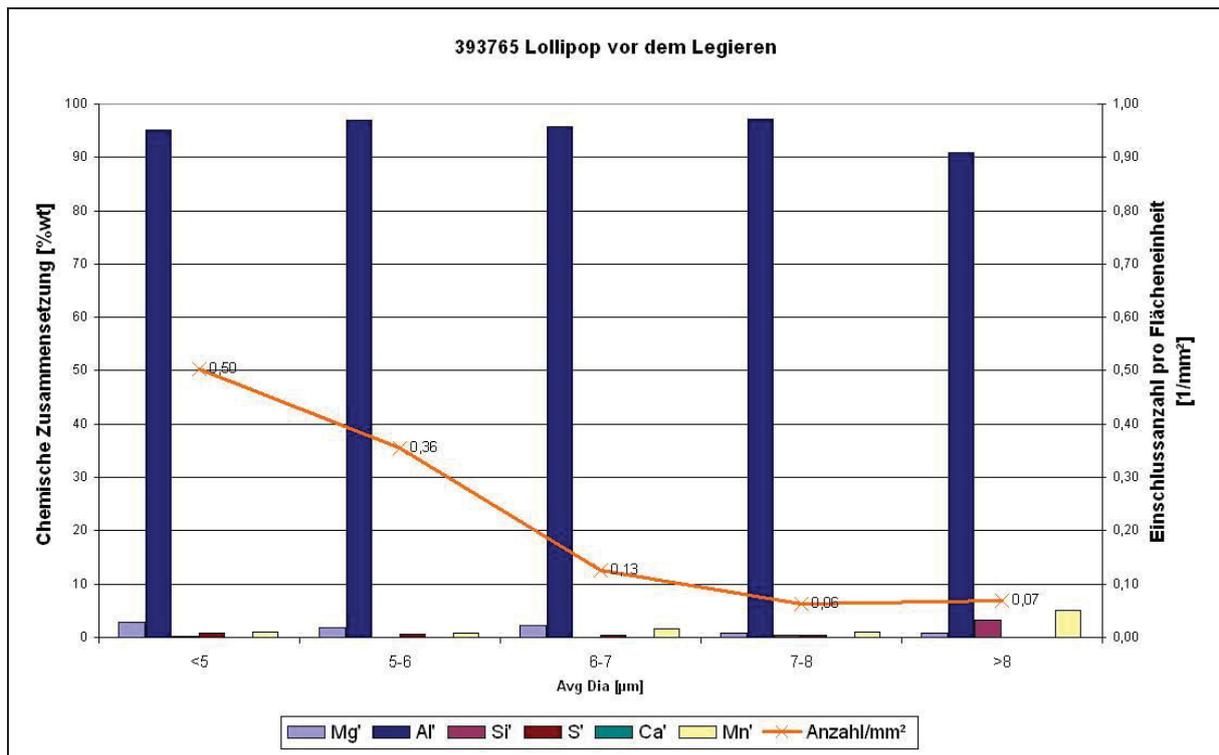


Abbildung 4-16: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L2 (Charge 393765)

Probe L3 wurde 29 Minuten nach L2 gezogen. Davor wurde Aluminiumdraht eingespult und 6,7 Minuten geheizt und legiert. Die Anzahl der Einschlüsse ist weiter gesunken. Ein starker Anstieg von Magnesium in den Einschlüssen ist bei dieser Probe zu bemerken. Die größeren Einschlüsse beinhalten auch eine größere Menge an Kalzium (siehe **Abbildung 4-17**).

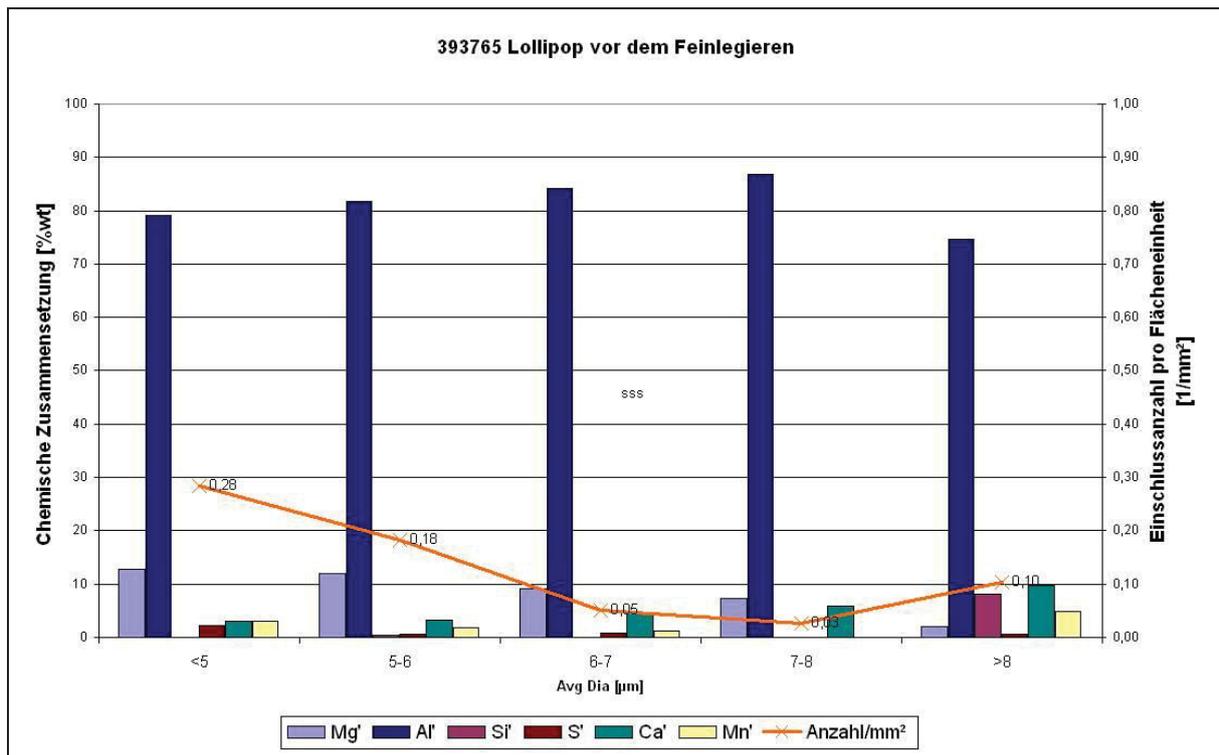


Abbildung 4-17: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L3 (Charge 393765)

Nach 50 Minuten wurde Probe L4 gezogen. Der O_{tot} -Wert der TOS-Probe T4 ist nicht bekannt, da die Probe verloren ging. Vor der Probennahme wurde 17 Minuten mit drei kurzen und zwei langen Heizschritten die Schmelze auf Temperatur gehalten. Weiters wurde Aluminiumdraht eingespult und legiert (siehe **Abbildung 4-17**).

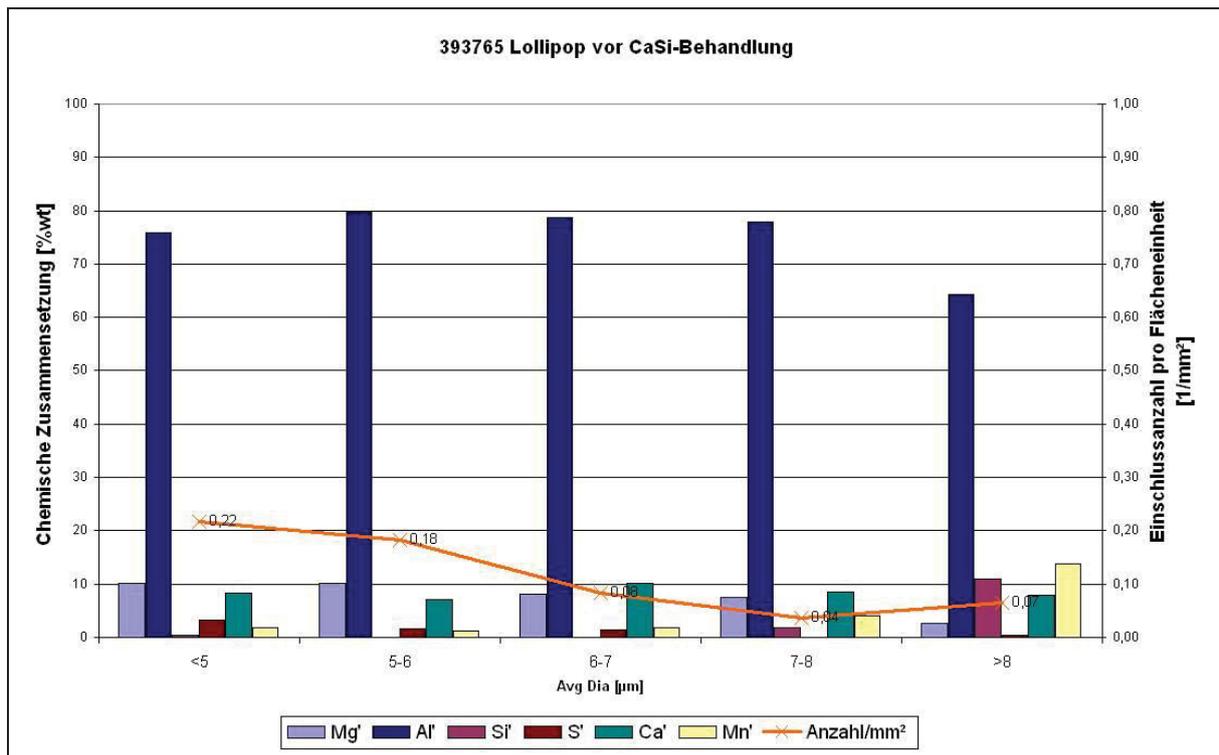


Abbildung 4-18: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L4 (Charge 393765)

Die letzte Probe L5 wurde 32 Minuten nach L4 gezogen. Die Schmelze wurde noch 3,1 Minuten geheizt und danach mit CaSi-Draht behandelt (siehe **Abbildung 4-19**). In **Tabelle 4-VI** sind die Einzelergebnisse der Proben aufgelistet.

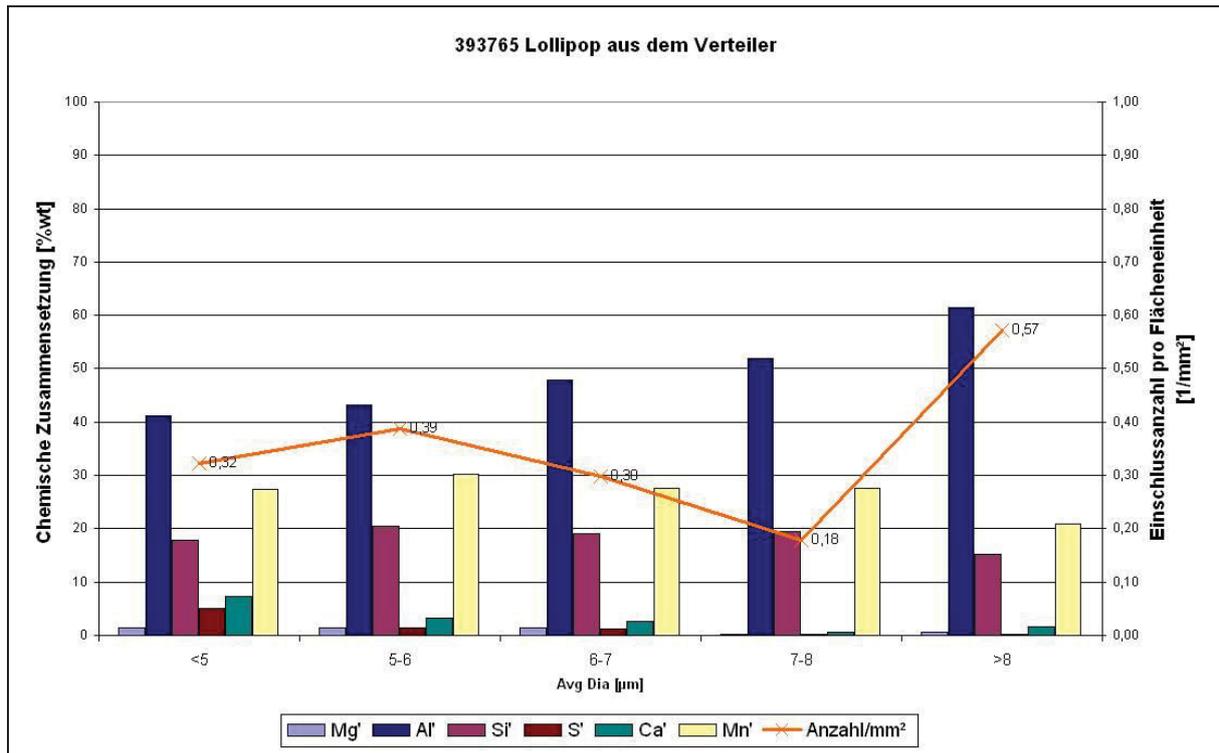


Abbildung 4-19: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L5 (Charge 393765)

Tabelle 4-VI: Ergebnistabelle für die Proben L1 bis L5, Mittelwerte; Charge (393764)

	L1	L2	L3	L4	L5
MgO [wt%]	0,01	1,97	9,41	8,17	1,00
Al₂O₃ [wt%]	55,49	96,56	82,93	79,99	54,11
SiO₂ [wt%]	23,80	0,40	1,70	1,86	22,04
CaO [wt%]	0,156	0,05	3,16	5,15	1,37
CaS [wt%]	0	0	0,29	2,32	2,03
Durchmesser [µm]	8,37	6,3	7,74	6,08	7,9

4.3.3 Charge 393767

Bei dieser Schmelze wurden wiederum fünf Lollipop-, fünf TOS- und zwei Schlackenproben genommen. Diese Charge hat mit 32 Minuten die kürzeste Behandlungsdauer. Die erste Probe L1 wurde 1,47 Minuten nach Ankunft am PF gezogen (siehe **Abbildung 4-20**). Die Schmelze hat im Vergleich zu den anderen Chargen einen sehr hohen O_{tot} -Wert von 452 ppm. In **Abbildung 4-21** ist ersichtlich, dass die Schmelze eine hohe Zahl an Einschlüssen aufweist, die ungewöhnlich hohe Mangan- und Siliziumgehalte haben und in der Zusammensetzung in allen Größenklassen sehr ähnlich sind.

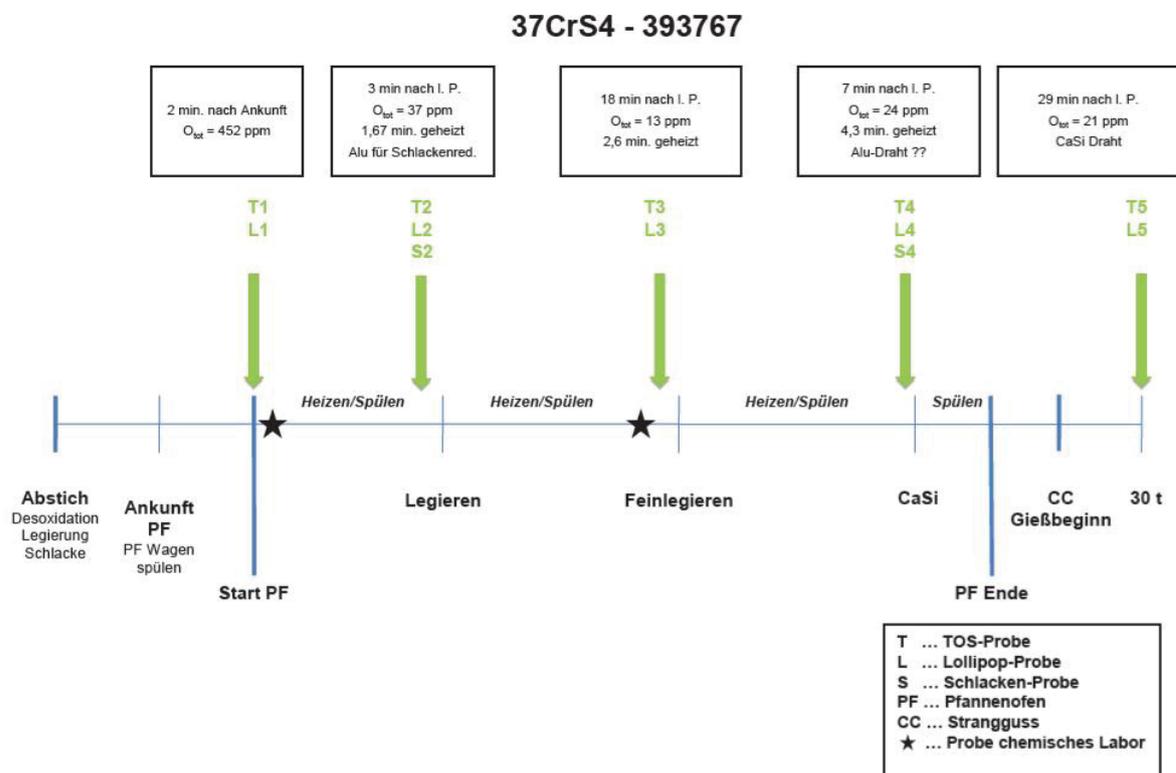


Abbildung 4-20: Probenentnahmeverlauf für die Charge 393767

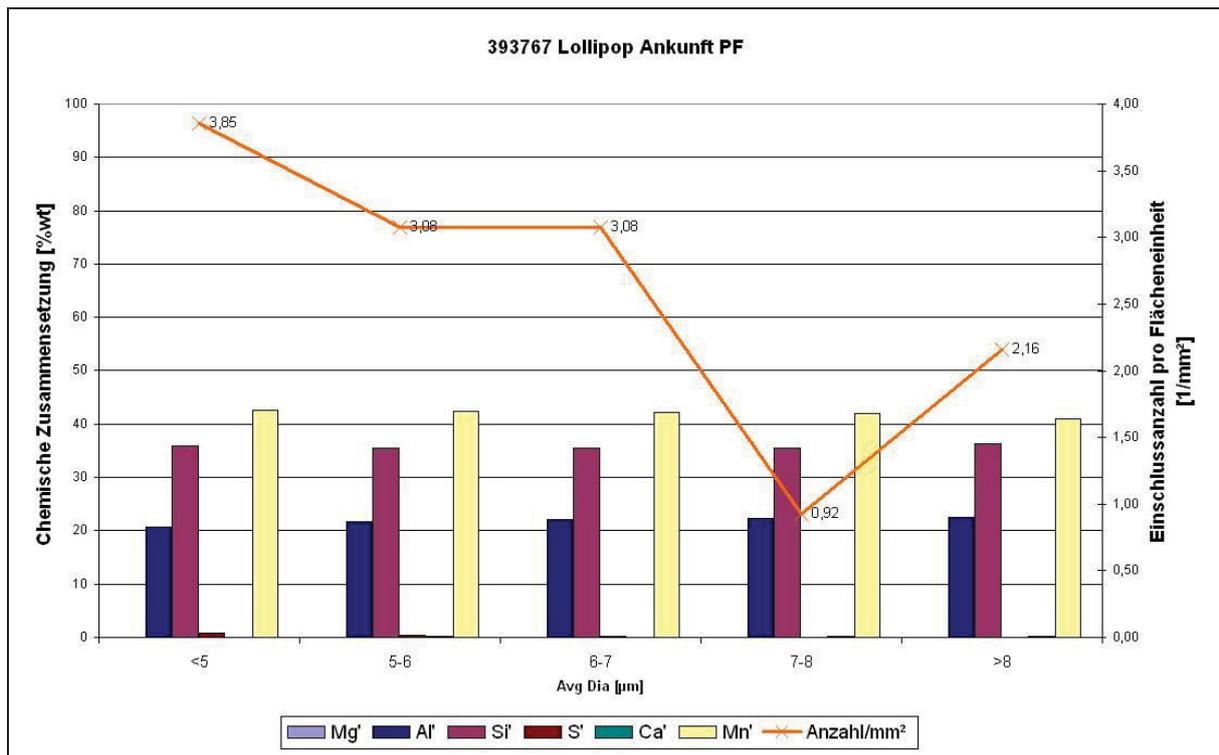


Abbildung 4-21: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L1 (Charge 393767)

Die nächste Probe wurde nur 3 Minuten später gezogen. Die Schmelze hat nur mehr einen O_{tot} -Wert von 37 ppm und die Mangan- und Siliziumgehalte in den Einschlüssen sind verschwunden. Dafür ergibt sich ein ähnliches Bild, wie bei den anderen Chargen zum gleichen Probennahmezeitpunkt. Die Anzahl der Einschlüsse ist über alle Größenklassen stark gesunken. Es wurde die Schlacke mit Aluminiumgranulat ausreduziert und 1,67 Minuten geheizt (siehe **Abbildung 4-22**).

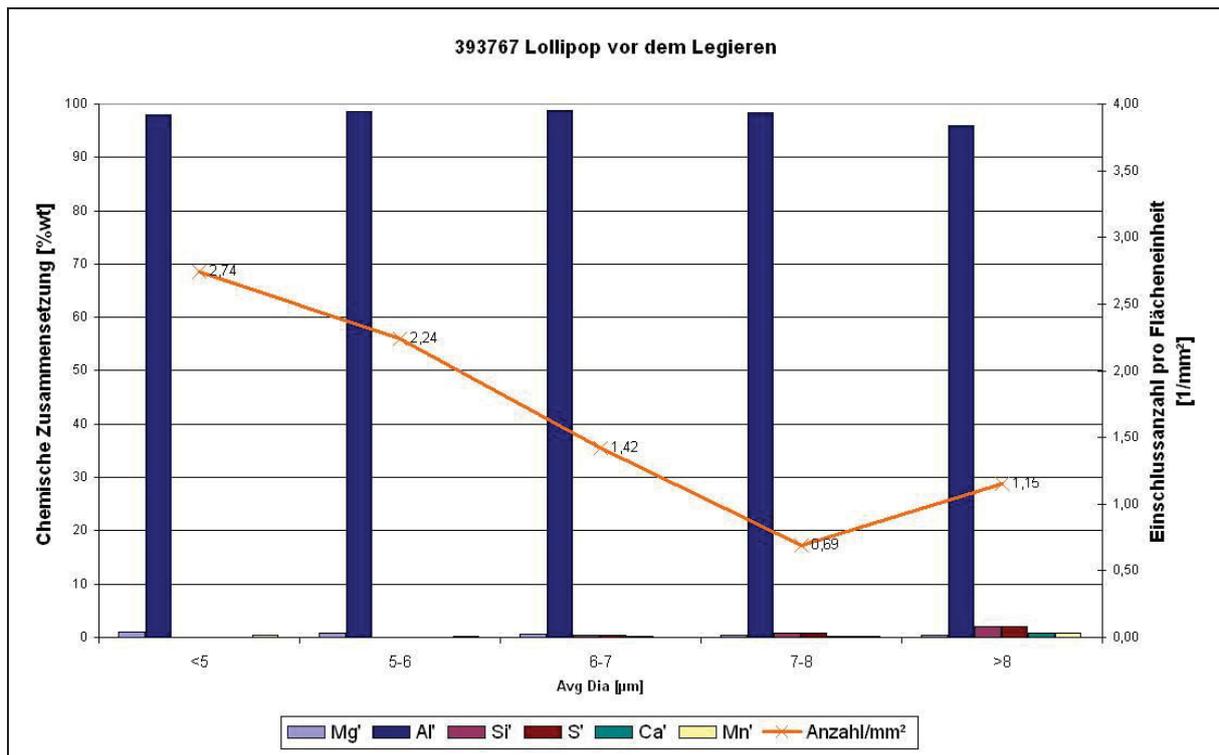


Abbildung 4-22: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L2 Charge (393767)

Die Probe L3 wurde 18 Minuten später gezogen. Die Anzahl der Einschlüsse ist weiter gesunken, so wie der O_{tot} -Wert. Die Schmelze wurde legiert und 2,6 Minuten geheizt. Es ist ein Anstieg von Mangan, Schwefel und Kalzium zu verzeichnen (siehe **Abbildung 4-23**).

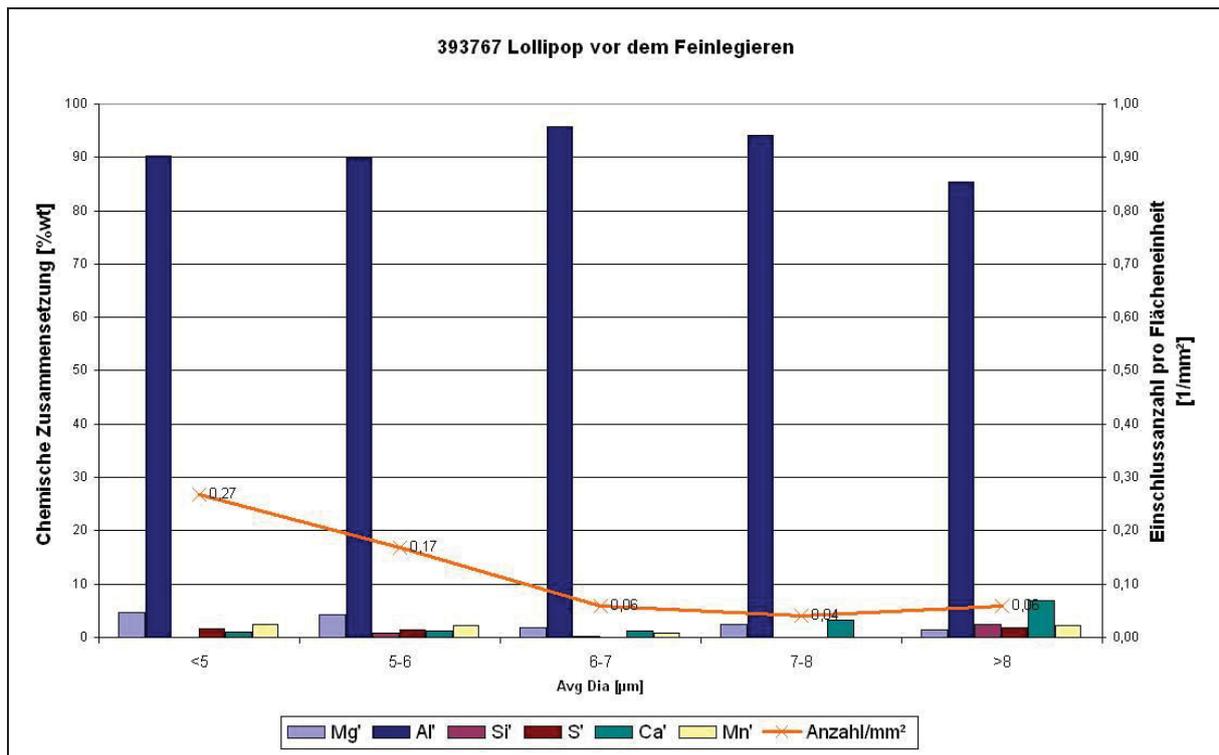


Abbildung 4-23: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L3 Charge (393767)

7 Minuten später wurde die Probe 4 genommen. Der Gesamtsauerstoffgehalt ist auf 24 ppm angestiegen. Nach der Probennahme kam es zu einer Aluminiumzugabe. Die Einschlussanzahl ist im Vergleich zur vorherigen angestiegen (siehe **Abbildung 4-24**).

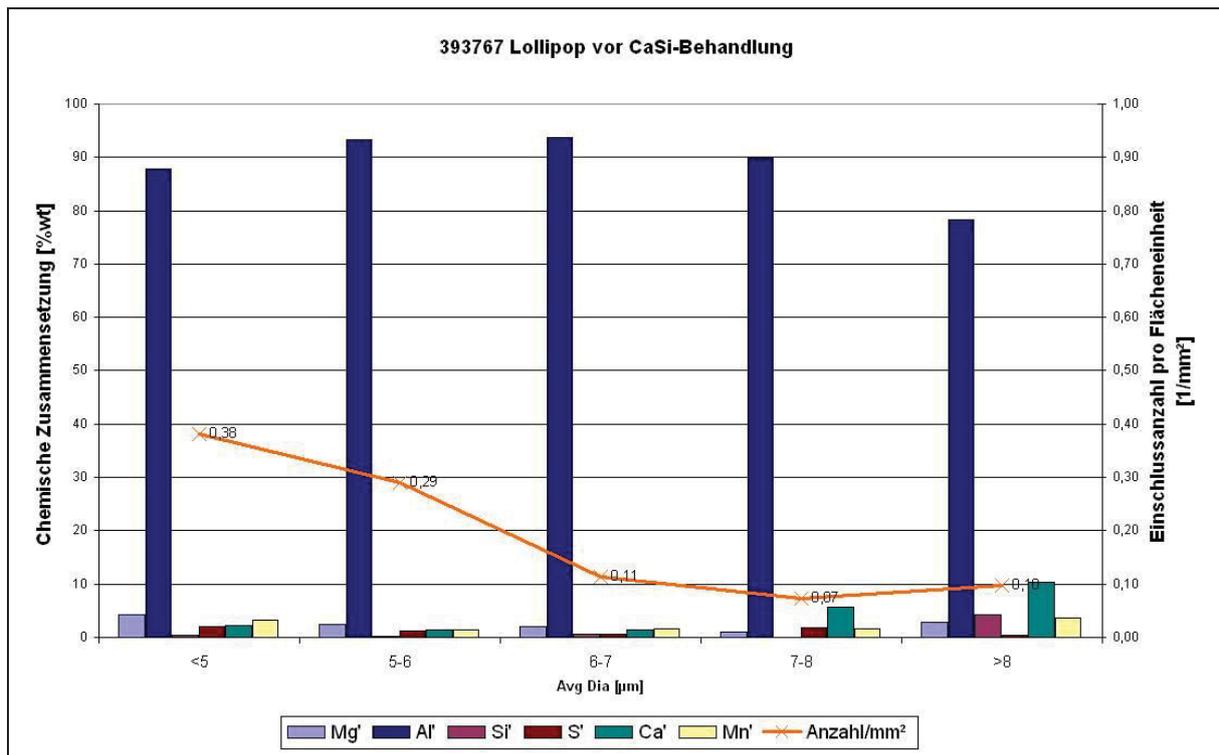


Abbildung 4-24: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L4 Charge (393767)

Die letzte Probe dieser Schmelze wurde aus dem Verteiler 29 Minuten nach Probe 4 gezogen. Davor kam es noch zu einer CaSi-Behandlung. Der Kalzium- und Schwefelgehalt der Einschlüsse ist deutlich angestiegen, während die Einschlussanzahl bei den großen Einschlüssen deutlich gesunken ist (siehe **Abbildung 4-25**). In **Tabelle 4-VII** sind die Einzelergebnisse der Charge 393767 aufgelistet.

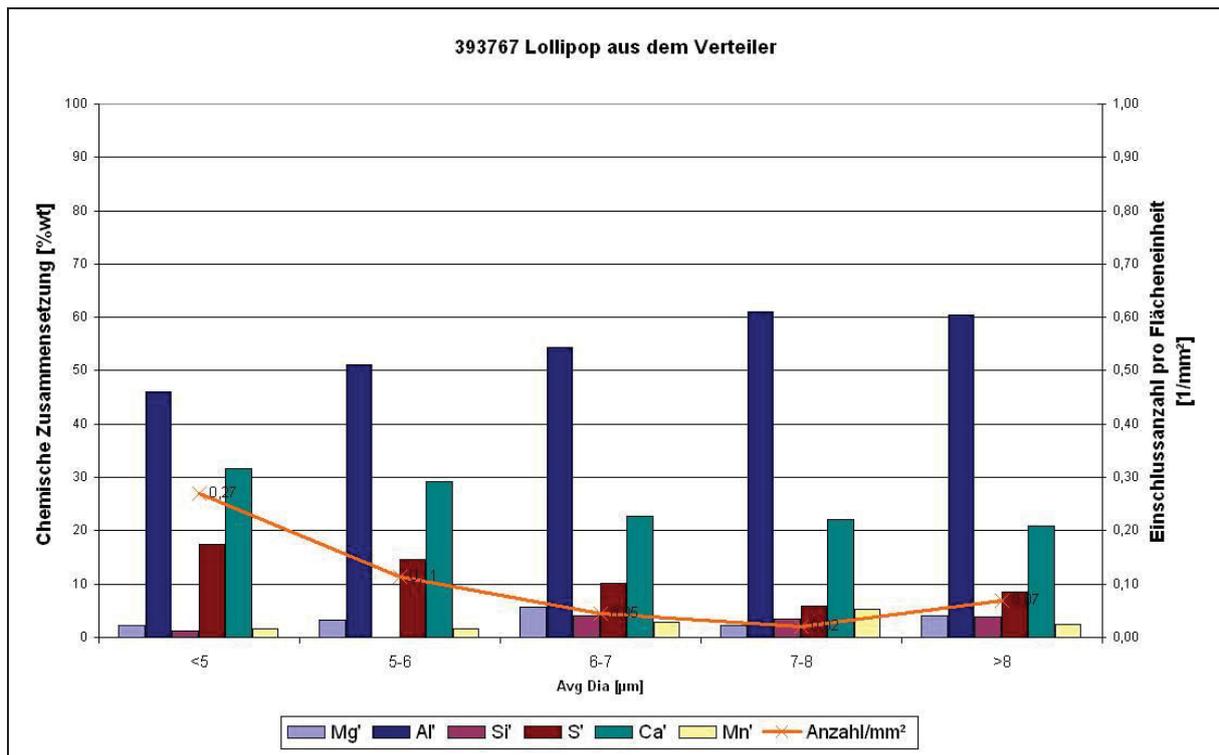


Abbildung 4-25: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für L5 Charge (393767)

Tabelle 4-VII: Ergebnistabelle für die Proben L1 bis L5, Mittelwerte; Charge (393767)

	L1	L2	L3	L4	L5
MgO [wt%]	0	0,70	3,46	2,76	3,07
Al ₂ O ₃ [wt%]	23,71	98,40	92,52	91,50	60,07
SiO ₂ [wt%]	44,42	0,47	0,66	0,88	1,94
CaO [wt%]	0,08	0,15	1,32	2,26	10,49
CaS [wt%]	0,02	0	0,18	0,14	22,44
Durchmesser [µm]	6,93	6,85	5,78	6,18	5,87

4.4 Schienenstahl R260

Bei dieser Auswertung erfolgt eine separate Betrachtung jeder Charge. Es wurden nur die TOS-Proben mit dem REM/EDX automatisiert ausgewertet, da die Lollipop-Probenoberflächen zu viele Risse hatten, die eine automatisierte Auswertung erheblich verfälschen. Die Lollipop-Proben wurden manuell am REM analysiert.

4.4.1 Charge 498388

Für die Auswertung der Charge 498388 können nur die manuellen Lollipopanalysen am REM herangezogen werden, da über die automatisierte Analyse fast keine Einschlüsse gefunden wurden. Der Probenentnahmeverlauf ist in **Abbildung 4-26** dargestellt.

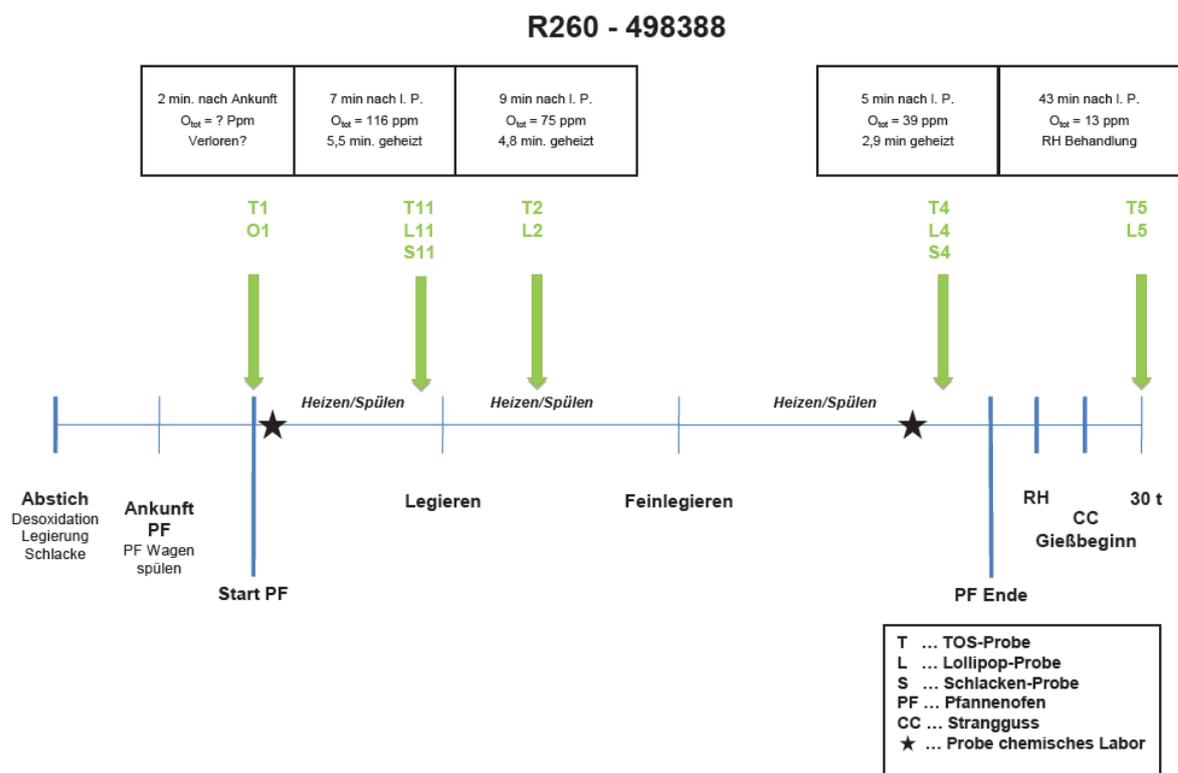


Abbildung 4-26: Probenentnahmeverlauf für die Charge 498388

Probe L1 wurde 2 Minuten nach Ankunft am PF gezogen. In der Probe L1 sind sehr viele Mangansilikate zu finden, deren Größen sehr unterschiedlich sind (3,71-57,9 µm). In

Abbildung 4-27 ist ein typischer Einschluss für diese Probe dargestellt, seine chemische Analyse in **Tabelle 4-VIII**.

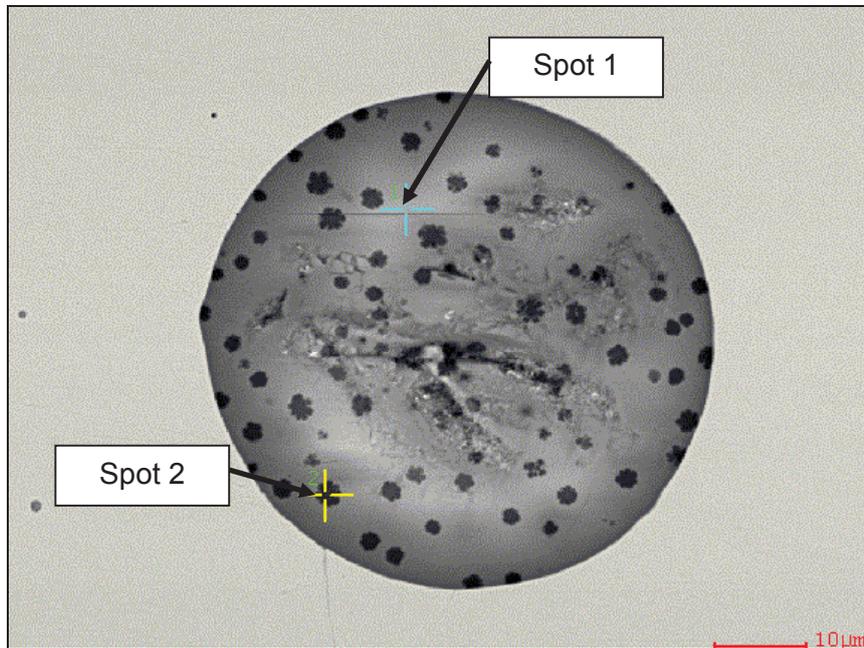


Abbildung 4-27: detektierter Einschluss in Probe L1, Position 12 ; Charge (498388)

Tabelle 4-VIII: chemische Analyse des Einschlusses
Position 12 in Probe L1; Charge (498388)

	O [%wt]	Si [%wt]	Mn [%wt]
Spot 1	56,97	20,56	22,47
Spot 2	60,41	39,59	

Probe L11 wurde 7 Minuten nach L1 gezogen. Auch hier sind überwiegend Mangansilikate vorhanden, wie sie in **Abbildung 4-28** dargestellt sind. Die TOS-Probe T11 hat einen O_{tot} -Wert von 116 ppm.

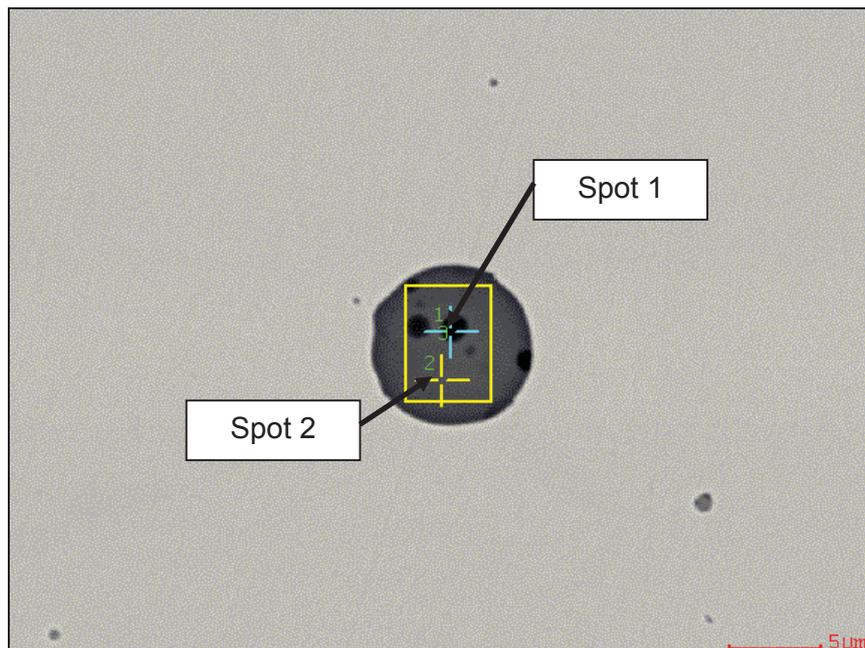


Abbildung 4-28: detektierter Einschluss in Probe L11, Position 4a ; Charge (498388)

Tabelle 4-IX: chemische Analyse des Einschlusses Position 4a in Probe L11; Charge (498388)

	O [%wt]	Al [%wt]	Si [%wt]	Ti [%wt]	S [%wt]	Mn [%wt]
Spot 1	48,98	1,22	31,51		1,33	19,96
Spot 2	42,34	1,94	18,26	1,38	1,70	34,38
Raster	43,17	1,82	19,96	1,38	1,73	31,95

Nach 9 Minuten Behandlungszeit, in der gespült und 4,8 Minuten geheizt wurde, ist Probe L2 gezogen worden. Sie beinhaltet vor allem Mangansilikate, so wie sie in **Abbildung 4-29** dargestellt sind. Die Größen der gefundenen Einschlüsse liegen zwischen 1,4 und 21 μm .

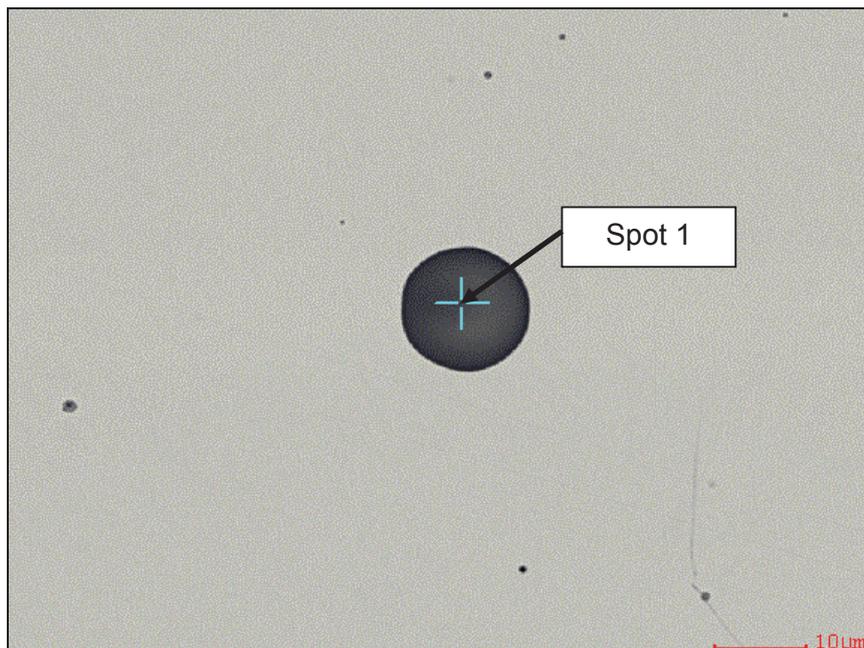


Abbildung 4-29: detektierter Einschluss in Probe L2, Position 3a ; Charge (498388)

Tabelle 4-X: chemische Analyse des Einschlusses Position 3a in Probe L2; Charge (498388)

	O [%wt]	Al [%wt]	Si [%wt]	Ti [%wt]	S [%wt]	Mn [%wt]
Spot 1	46,54	7,15	19,55	1,37	0,99	24,70

Probe L4 wurde als letzte Probe bei der Pfannenbehandlung, 5 Minuten nach der letzten Probe, gezogen. Es sind sehr viele Mangansilikate mit einem Kalzium- und Aluminiumanteil vorhanden. Die Größen liegen hier zwischen 2 und 46,7 µm.

Aus dem Verteiler wurde die Probe L5 43 Minuten nach der letzten Probe gezogen. Die Schmelze wurde zuvor auf der RH-Anlage behandelt. Bei der Untersuchung wurden nur sehr wenige kleine (maximal 8,5 µm) Mangansilicateinschlüsse detektiert.

4.4.2 Charge 498389

Bei der Charge 498389 wurden sechs Lollipop-, sechs TOS- und zwei Schlackenproben genommen. Der Probenentnahmeverlauf ist in der nächsten **Abbildung 4-30** dargestellt.

R260 - 498389

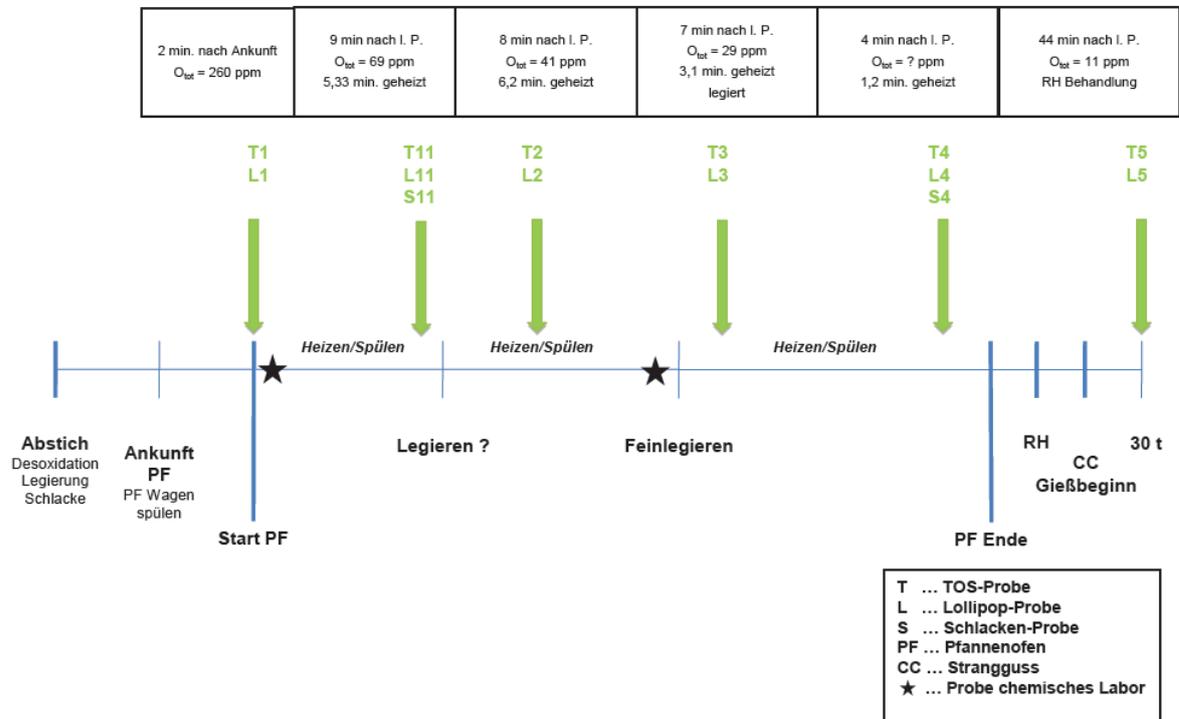


Abbildung 4-30: Probenentnahmeverlauf für die Charge 498389

Die Probe T1 wurde 2 Minuten nach Ankunft am PF gezogen. Sie hat einen O_{tot} -Wert von 260 ppm. Die Einschlüsse haben sehr hohe Mangan- und Silizium-Werte und die meisten sind größer als $6 \mu\text{m}$ (siehe **Abbildung 4-31**). Ein ähnliches Bild konnte bei der Analyse von L1 gefunden werden. Die chemische Zusammensetzung und Morphologie ist denen der anderen Charge sehr ähnlich, was in **Abbildung 4-32** verdeutlicht ist.

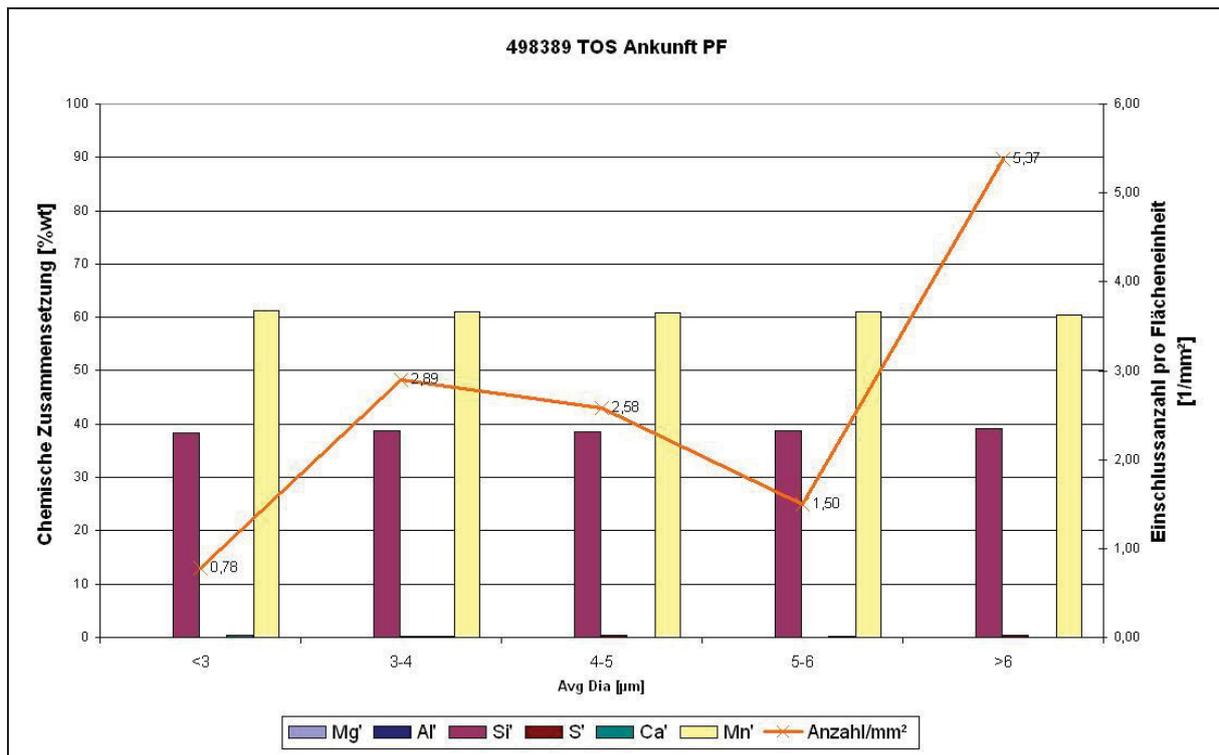


Abbildung 4-31: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für T1 Charge (498389)

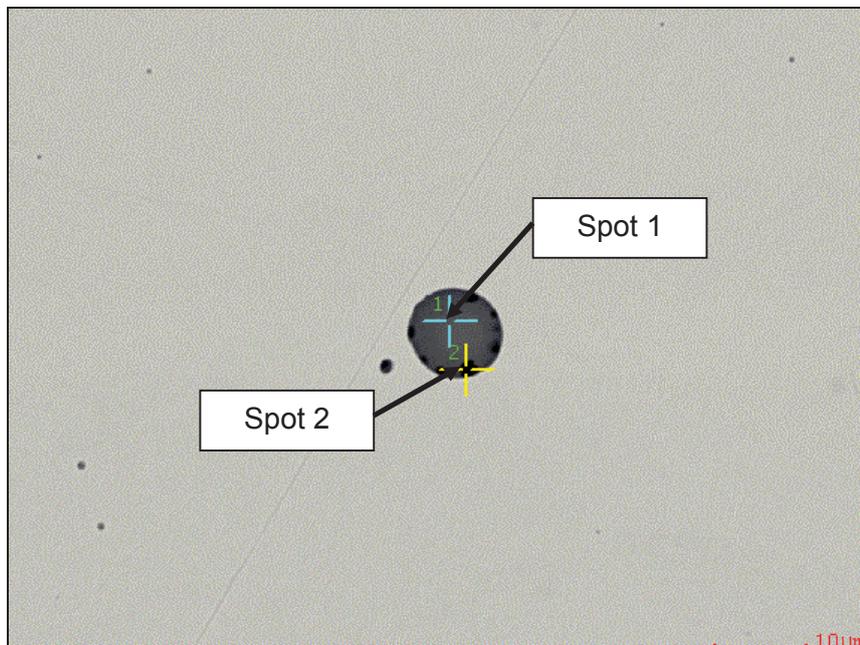


Abbildung 4-32: detektierter Einschluss in Probe L1, Position 3 ; Charge (498389)

Tabelle 4-XI: chemische Analyse des Einschlusses Position 3 in Probe L1; Charge (498389)

	O [%wt]	Si [%wt]	S [%wt]	Mn [%wt]
Spot 1	42,95	19,44	1,04	36,57
Spot 2	49,33	34,54	0,72	15,42

Probe L11-1 wurde 9 Minuten nach der letzten Probe, gleichzeitig mit T11, gezogen. Es wurde 5,33 Minuten geheizt und der O_{tot} -Wert der TOS-Probe beträgt 69 ppm. Es ist ein deutlicher Sauerstoffabbau von der Vorprobe bis zu dieser Probe erkennbar. In den Einschlüssen sind noch überwiegend Mangan und Silizium vorhanden, es steigt aber auch der Aluminiumgehalt deutlich an (siehe **Abbildung 4-33**). Die Lollipop-Probe hat eine hohe Einschlussdichte und sehr große Einschlüsse wurden detektiert. Der größte gefundene Einschluss hat einen Durchmesser von 292 μm und ist in **Abbildung 4-34** dargestellt. Die chemische Zusammensetzung ist in **Tabelle 4-XI** aufgelistet.

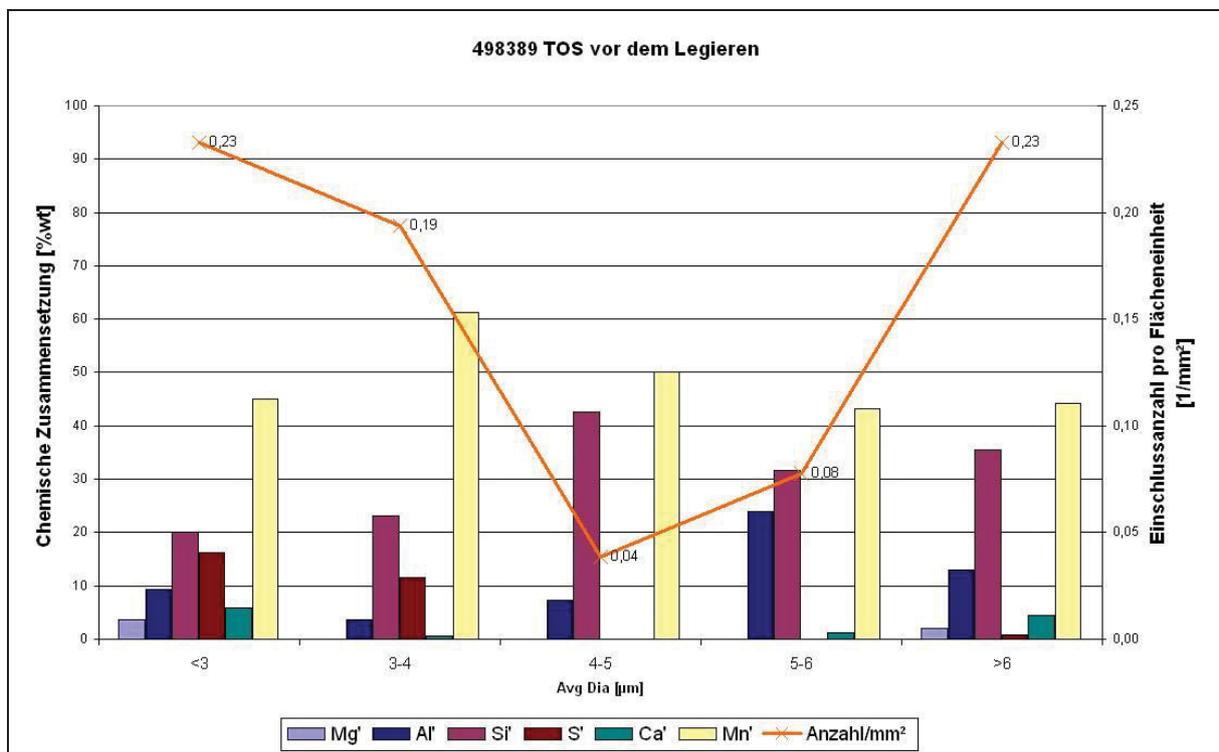


Abbildung 4-33: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für T11 Charge (498389)

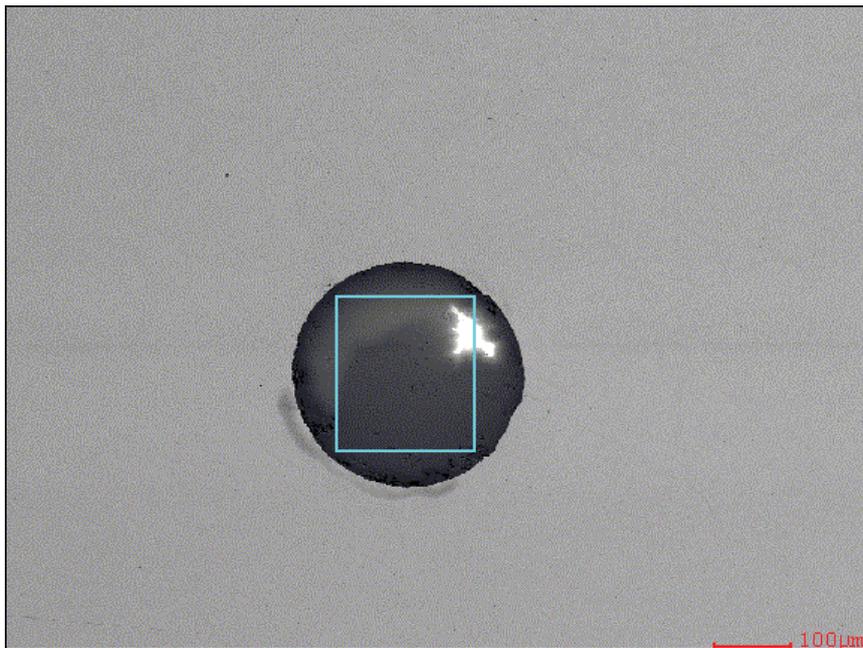


Abbildung 4-34: detektierter Einschluss in Probe L11-1, Position 11 ; Charge (498389)

Tabelle 4-XII: chemische Analyse des Einschlusses Position 11 in Probe L11-1; Charge (498388)

	O [%wt]	Mg [%wt]	Al [%wt]	Si [%wt]	Ca [%wt]	Mn [%wt]
Raster	67,27	2,01	1,03	17,80	3,35	8,55

8 Minuten nach der letzten Probe wurde die Proben T2 und L2 gezogen. Es wurde 6,2 Minuten geheizt. In den Einschlüssen ist überwiegend Mangan und Schwefel vorhanden (siehe **Abbildung 4-35**). Auf der Lollipop-Probe L2 wurden sehr viel große Einschlüsse (6-70 µm) gefunden. Die Einschlussverteilung ist der der Probe L11-1 sehr ähnlich.

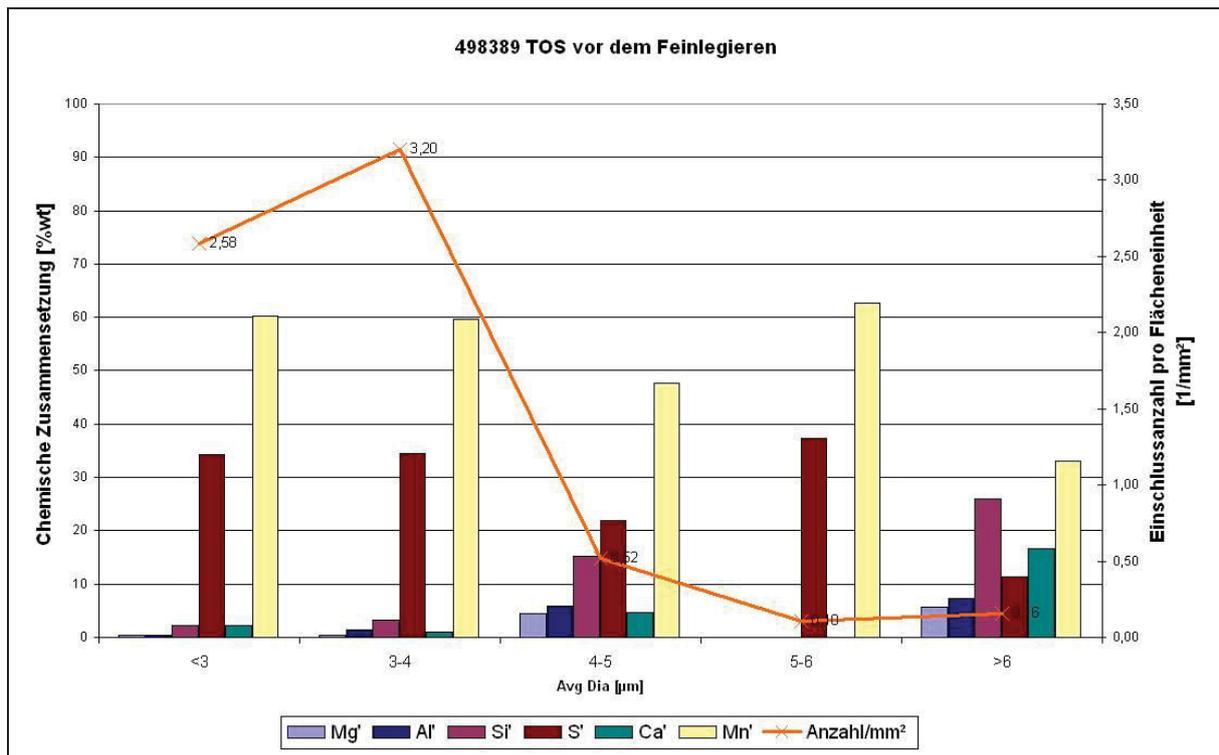


Abbildung 4-35: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für T2 Charge (498389)

Nachdem legiert und 3,1 Minuten geheizt wurde, ist Probe 3 gezogen worden. Eine TOS-Probenanalyse ist nicht vorhanden. Auf der Lollipop-Probe L3 sind vor allem Mangansilicateinschlüsse gefunden worden.

Probe 4 wurde als letzte Probe am PF gezogen. Zuvor wurde noch gespült und 1,2 Minuten geheizt. Auch hier konnte die automatisierte Analyse der TOS-Probe keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern. Die manuelle Analyse der Lollipop-Probe L4 zeigte, dass kleine runde Mangansilikate vorhanden sind.

Probe 5 wurde aus dem Verteiler nach der RH-Behandlung genommen. Die Analyse der TOS-Probe T5 zeigt, dass überwiegend Mangan und Schwefel in den Einschlüssen vorhanden sind (siehe **Abbildung 4-36**). Die kleinen Einschlüssen (< 3 µm) haben auch geringe Magnesium-, Aluminium- und Siliziumgehalte. Wie bei den beiden anderen Chargen konnten auch hier fast keine Einschlüsse auf der Lollipop-Probe L5 detektiert werden.

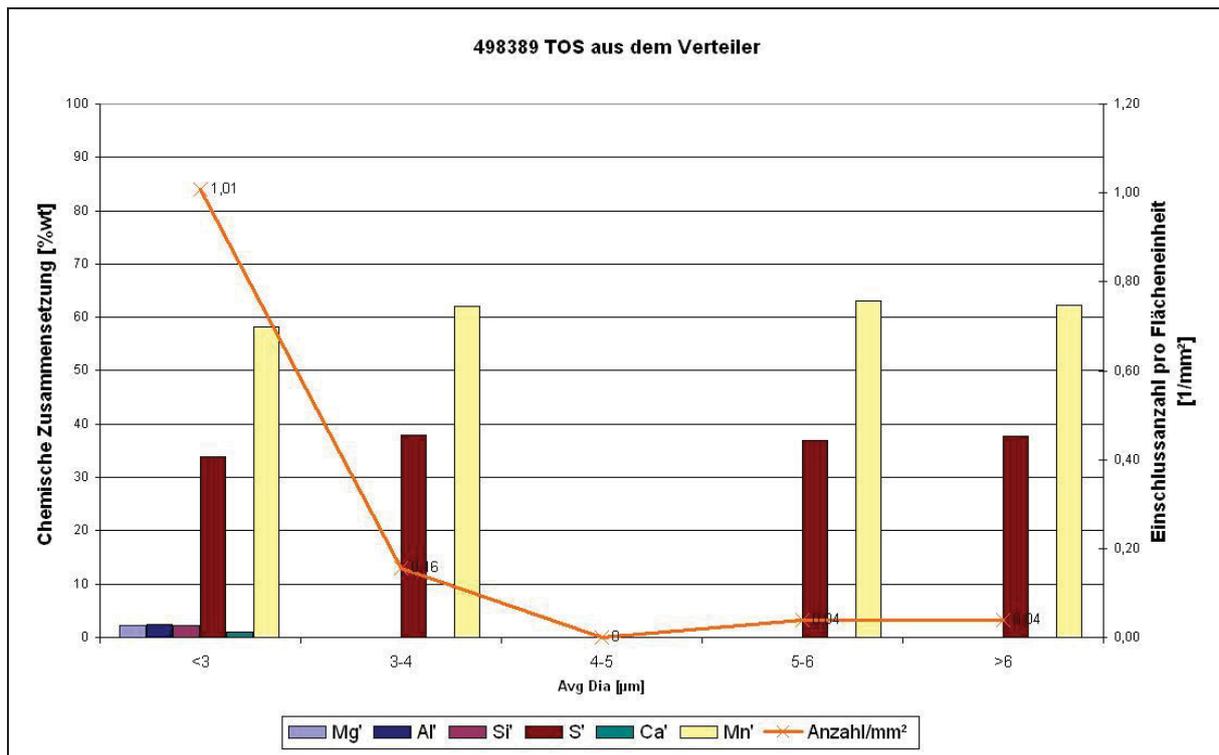


Abbildung 4-36: chemische Zusammensetzung der Einschlüsse über deren Größe für T5 Charge (498389)

5 Diskussion

5.1 Vorversuche

Anhand der durchgeführten Versuche lassen sich Unterschiede zwischen den Lollipop- und den TOS-Proben erkennen. Die Einschlüsse der Lollipop- und TOS-Proben unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung. So ist der Sulfidgehalt in den Einschlüssen der Lollipop-Proben größer, als bei den TOS-Proben. Ein naheliegender Grund ist die längere Erstarrungszeit der relativ großen Lollipop-Proben und die damit verbundene Möglichkeit der Mangansulfide für das REM zu detektierbaren Größen heranzuwachsen.

Der Schwerpunkt der Analyse liegt, wie auch bei den weiteren Versuchen dieser Arbeit, auf den Oxiden und Oxisulfiden. Hierbei konnten Ähnlichkeiten im Oxidanteil der beiden Probentypen gefunden werden. Die Oxide in den TOS-Proben wiesen höhere Kalziumgehalte auf, als jene in den Lollipops.

Bei der Einschlussanzahl kommt es zu einem Unterschied von bis zu 50 % zwischen den Lollipop- und den TOS-Proben. In den TOS-Proben sind durchgehend weniger Einschlüsse zu finden, als in den Lollipops. Ein möglicher Grund hierfür ist die Ausbildung kleinerer NME in den TOS-Proben, da die Oxide in den Lollipop-Proben durch Sulfidanwachstungen größer werden.

Bei der Betrachtung der Probennahmezeitpunkte ist zu erkennen, dass es zu Größenunterschieden bei den NME zwischen den Pfannen- und den Verteilerproben kommt. Dieser Unterschied kann sowohl bei den TOS- als auch bei den Lollipop-Proben erkannt werden. Die Einschlüsse im Verteiler sind kleiner als jene in der Pfanne. Eine Vielzahl der

großen Einschlüsse wird während der Pfannenbehandlung durch die angelegte Spülung in die Schlacke abgeschieden.

Durch diese Vorversuche wurde gezeigt, dass Lollipop- und TOS-Proben nur bedingt miteinander vergleichbar sind. Es gibt Unterschiede bei den Einschlussgrößen und den Einschlusszusammensetzungen, trotzdem können unter der gegebenen Annahme Lollipop- oder TOS-Proben einer Charge durchaus untereinander verglichen werden. Diese Erkenntnisse sind bei der weiteren Betrachtung der Ergebnisse zu beachten.

5.2 Vergütungsstahl 37CrS4

Die Zusammensetzung der Einschlüsse zu Beginn der Pfannenbehandlung, bei den drei untersuchten Chargen, ist unterschiedlich. Bei der Charge 393764 handelt es sich sowohl um Aluminiumoxide, als auch um Mangansilikat. Die Einschlüsse haben bei den Chargen 393765 und 393767 einen sehr großen Anteil an Mangansilikaten und nehmen viermal mehr Fläche in den gezogenen Proben ein, als die Aluminiumoxide der ersten Charge (vgl. hierzu **Abbildung 4-8**, **Abbildung 4-15**, **Abbildung 4-21**). Im Dreistoffsystem $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ist der Unterschied zwischen den Chargen sehr gut erkennbar: in der Charge 393764 befindet sich überwiegend Korund, bei den anderen große Korund- und Spessartit-Einschlüsse (393765) oder nur Spessartite (393767). Dies ist in **Abbildung 5-2**, **Abbildung 5-3** und **Abbildung 5-4** gut erkennbar. In **Abbildung 5-1** ist das Dreistoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ mit den einzelnen vorhandenen Phasen dargestellt.

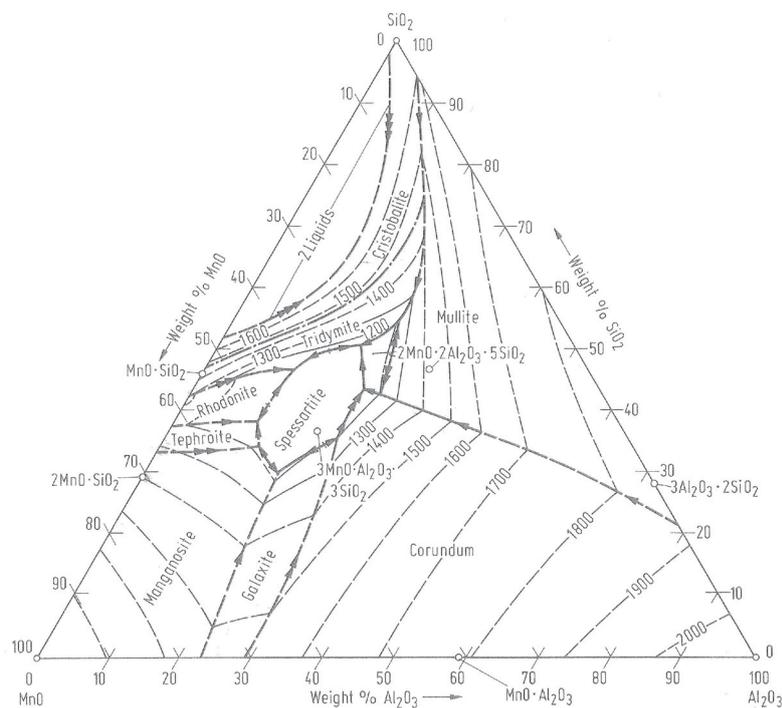


Abbildung 5-1: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ -Dreistoffsystem [11]

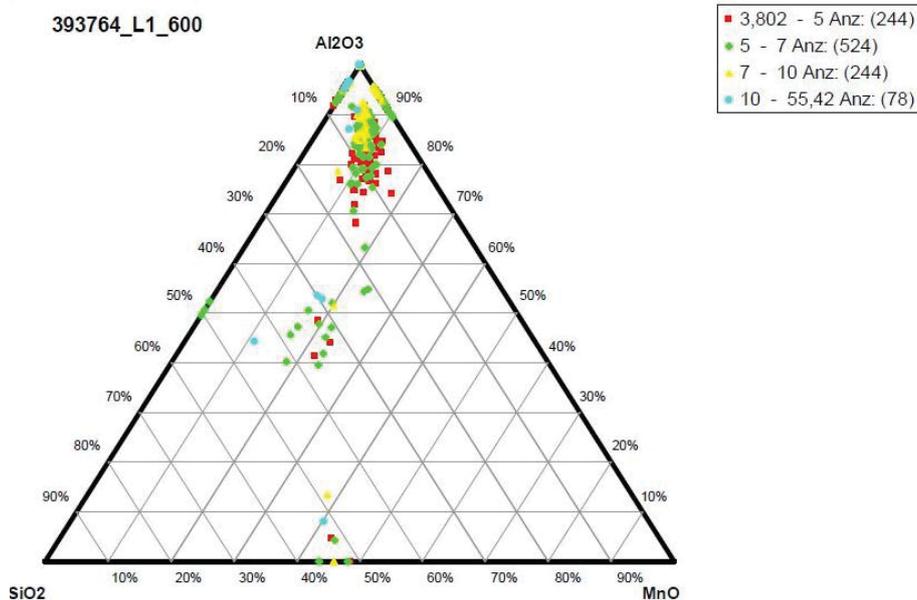


Abbildung 5-2: System $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Charge 393764; Lollipop 1)

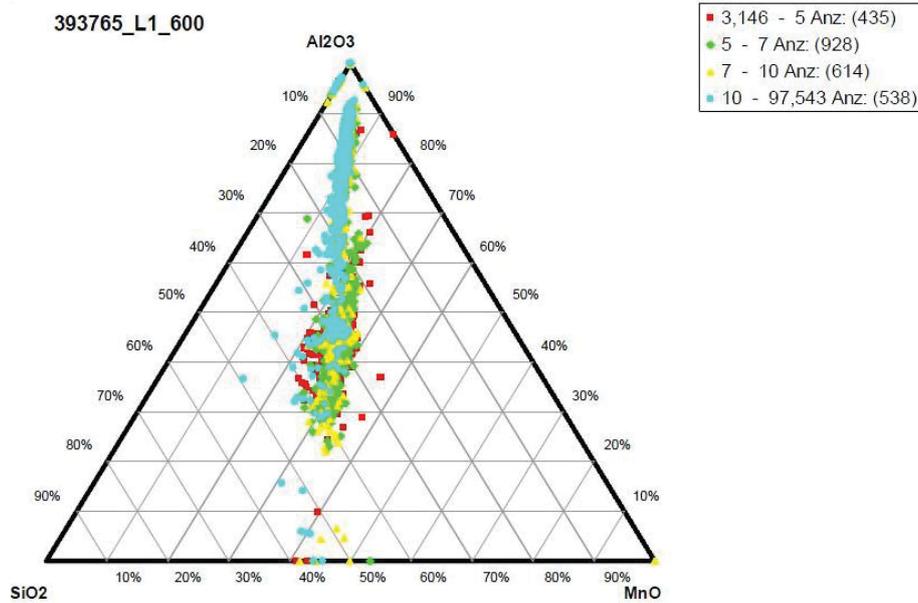


Abbildung 5-3: System MnO-Al₂O₃-SiO₂ (Charge 393765; Lollipop 1)

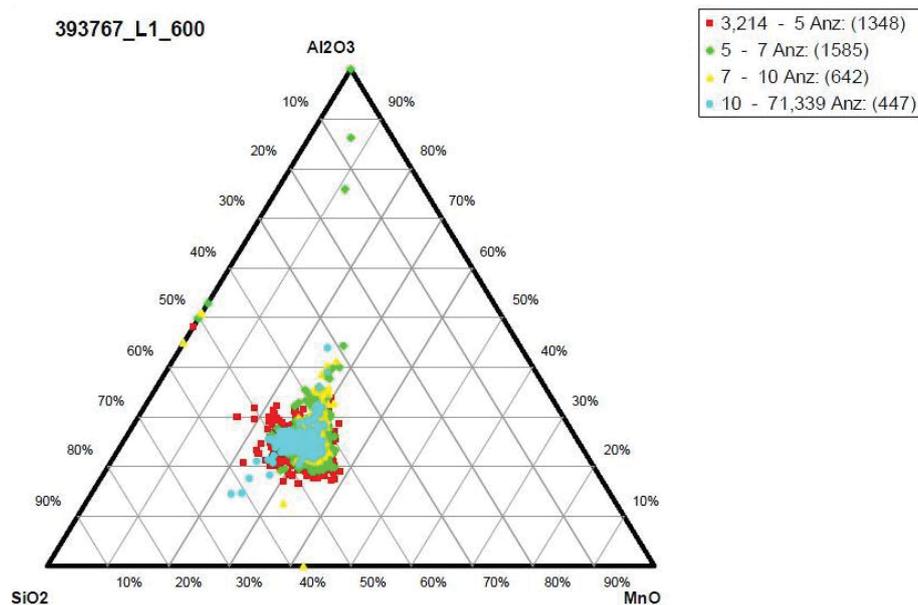


Abbildung 5-4: System MnO-Al₂O₃-SiO₂ (Charge 393767; Lollipop 1)

Warum diese Einschlüsse in dieser Form und ausschließlich bei der ersten Probe der Chargen 393765 und 393767 vorhanden sind, ist nicht ganz eindeutig. Ein möglicher Grund kann im hohen Aktivsauerstoff der Charge 393767 liegen. Dieser war zum Zeitpunkt des Tiegelabstiches höher, als jener der beiden anderen Chargen (siehe **Tabelle 5-I**). Es wurde bei der Charge 393764 bei geringerem Aktivsauerstoff mehr Aluminium zur Desoxidation

zugegeben, als bei den beiden anderen. Daher wurde in der Charge 393767 ein großer Teil des Sauerstoffes noch nicht durch Aluminium, sondern durch ein anderes in der Schmelze vorhandenes Desoxidationsmittel, wie Silizium oder Mangan, abgebunden. Diese Produkte der Primärdesoxidation wurden durch die intensive Spülbehandlung der ersten Minuten in die Schlacke abgeschieden, denn bei der zweiten Probe können diese hohen Mangan- und Siliziumwerte bei allen Proben nicht mehr gefunden werden. Die Anzahl der Einschlüsse ist auch durchgehend geringer geworden, wie auch anhand des O_{tot} -Wertes in **Abbildung 5-5** abgelesen werden kann. Durch die Stoke'sche Kollision kommt es zum Wachstum der Einschlüsse. Diese steigen in der Schmelze auf und scheiden sich in die Schlacke ab. Durch die Spülbehandlung wird dieser Effekt noch unterstützt.

Tabelle 5-I: errechneter Aktivsauerstoff der Chargen vor dem Tiegelabstich

	O₂-aktiv [ppm]
393764	927
393765	728
393767	1500

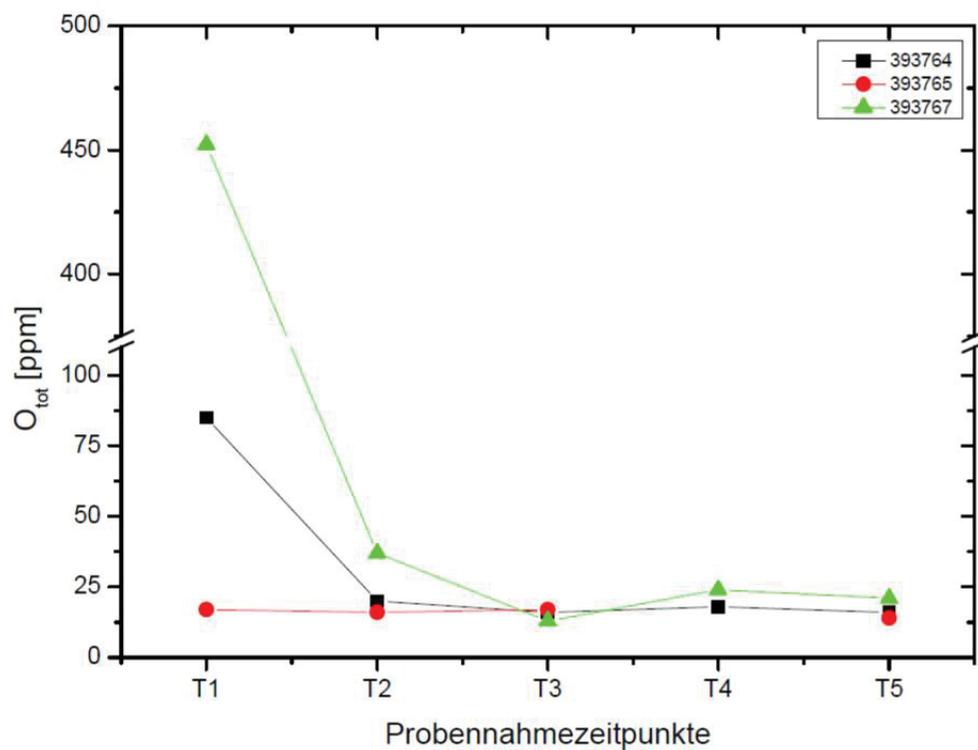


Abbildung 5-5: O_{tot} über den Prozessverlauf (37CrS4); kein O_{tot} -Wert bei 393764 T4

Nicht nur die chemische Zusammensetzung der Einschlüsse, sondern auch deren Anzahl hat sich zur zweiten Probe hin verändert. Die Einschlüsse bewegen sich weg von den Spessartiten und hin zu Korund- bzw. Mullit-Einschlüssen. Dies ist auch gut zu erkennen in den nachfolgenden **Abbildung 5-6** bis **Abbildung 5-8**.

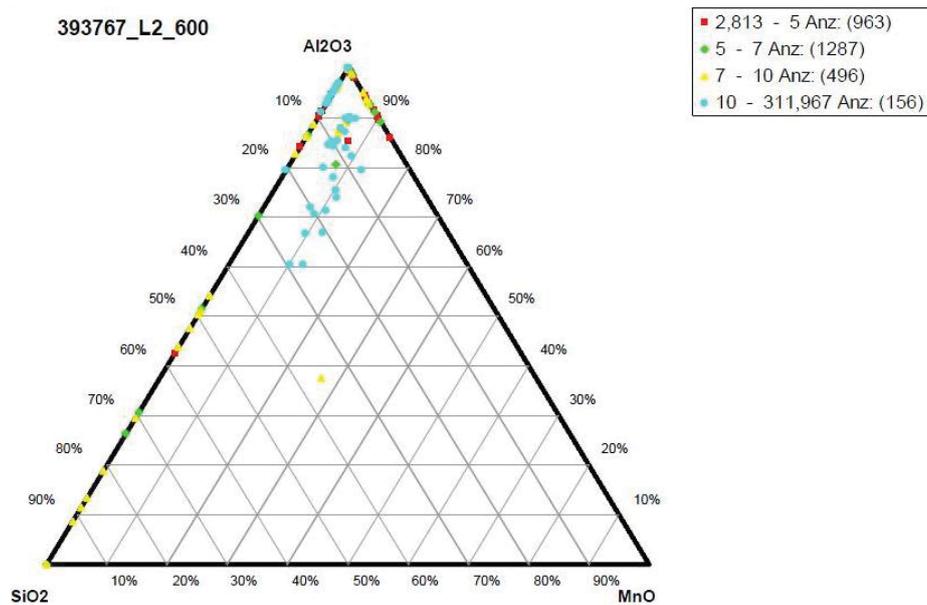


Abbildung 5-6: System MnO-Al₂O₃-SiO₂ (Charge 393764; Lollipop 2)

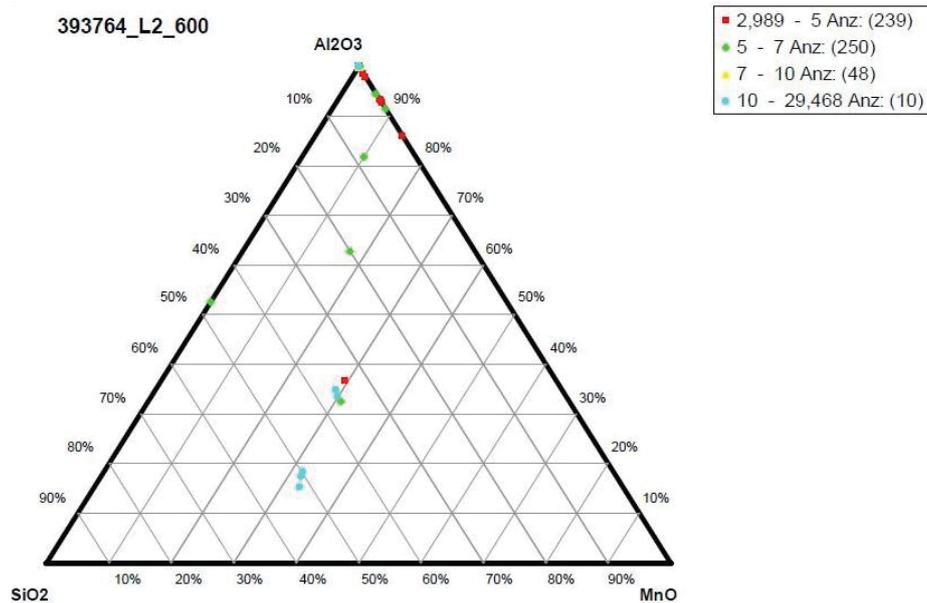


Abbildung 5-7: System MnO-Al₂O₃-SiO₂ (Charge 393765; Lollipop 2)

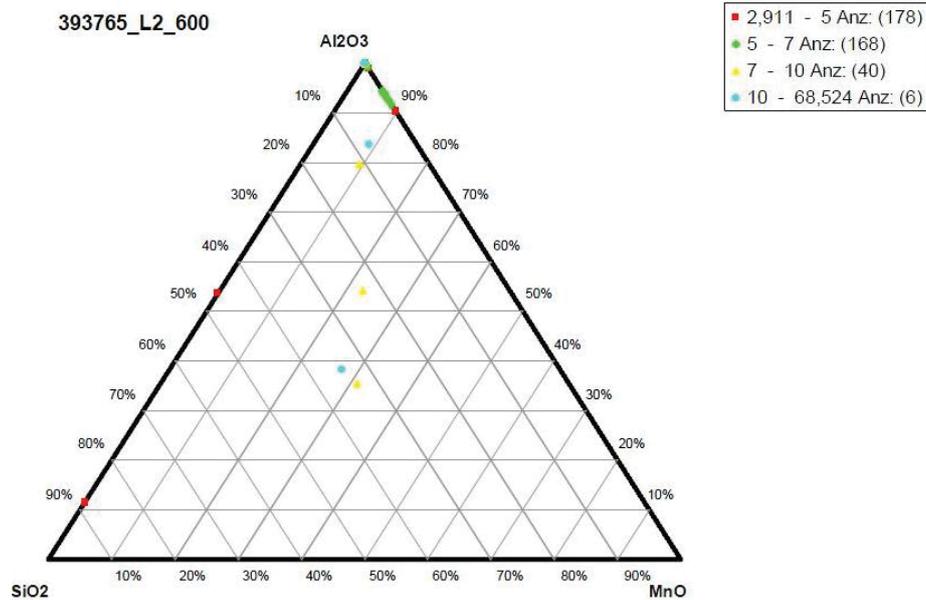


Abbildung 5-8: System $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Charge 393767; Lollipop 2)

Mit andauernder Pfannenbehandlung nimmt der Silizium- und Mangangehalt auf sehr niedrigem Niveau zu. Eine Ausnahme bildet Probe 5 der Charge 393765. Hier findet man wieder die gleichen Einschlusstypen wie bei der Probe 1, nämlich sehr große Korundeinschlüsse und Spessartite, wie in **Abbildung 5-9** zu sehen ist. Diese Probe ist in der gesamten Einschlusszusammensetzung sehr unschlussig, da sie sich von den Letztproben der beiden anderen Chargen extrem unterscheidet. Es besteht hier die Möglichkeit, dass durch Oberflächenrisse Sauerstoff in die Probe eindiffundiert ist, und dort mit Mangan und Silizium reagiert hat. Bei der Schmelze 393764 nehmen die Silizium- und Manganwerte zur Probe 4 hin ab, steigen jedoch in der Schlussprobe wieder an. In **Abbildung 5-10** und **Abbildung 5-11** ist zu erkennen, dass in diesen Proben Mullite und Korundeinschlüsse vorhanden sind. Auch bei der Charge 393767 steigen die Werte in Probe 4 an, werden aber in der Schlussprobe wieder geringer. In der Abschlussprobe sind auch hier einzelne Korund-, Mullit- und Cristobaliteinschlüsse vorhanden (**Abbildung 5-12**).

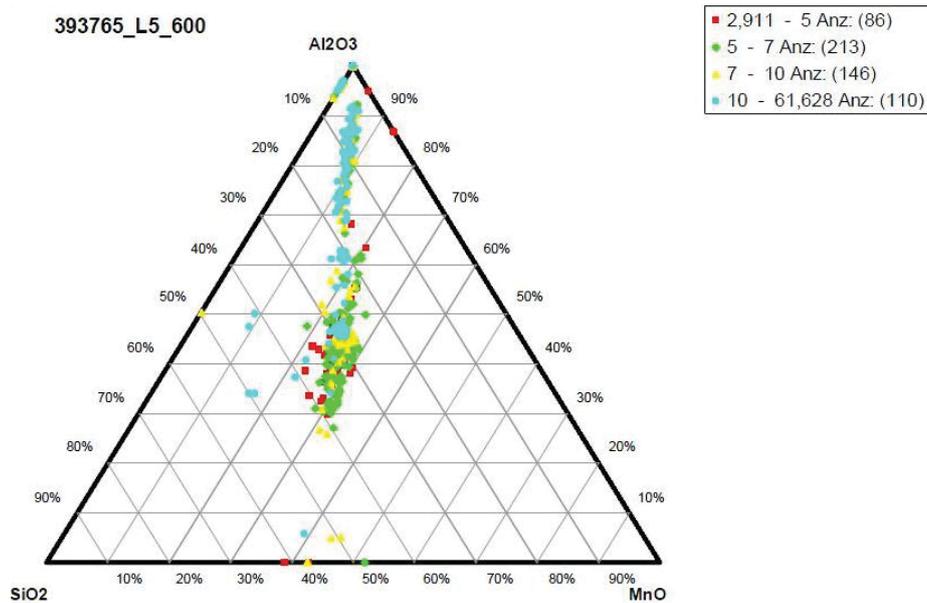


Abbildung 5-9: System MnO-Al₂O₃-SiO₂ (Charge 393765; Lollipop 5)

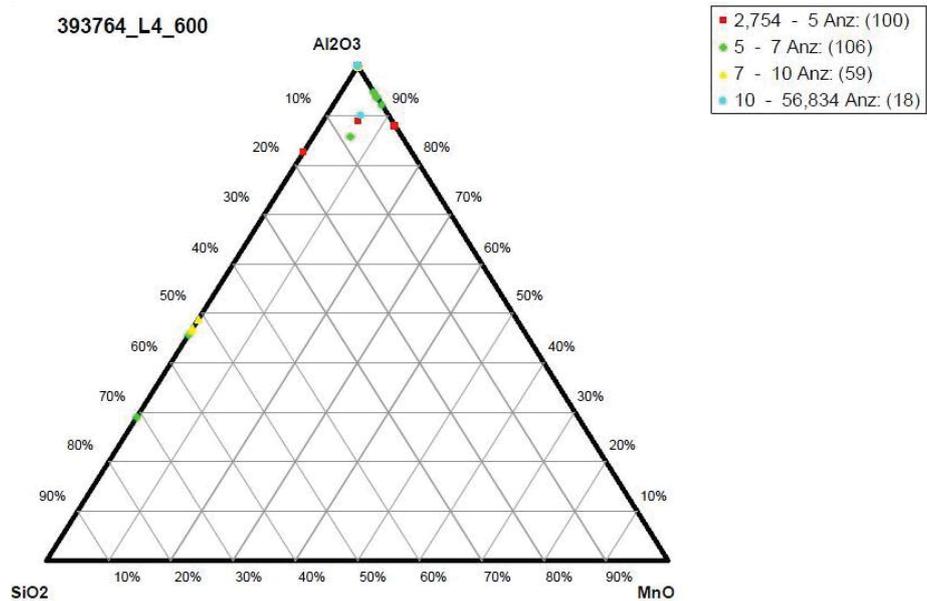


Abbildung 5-10: System MnO-Al₂O₃-SiO₂ (Charge 393764; Lollipop 4)

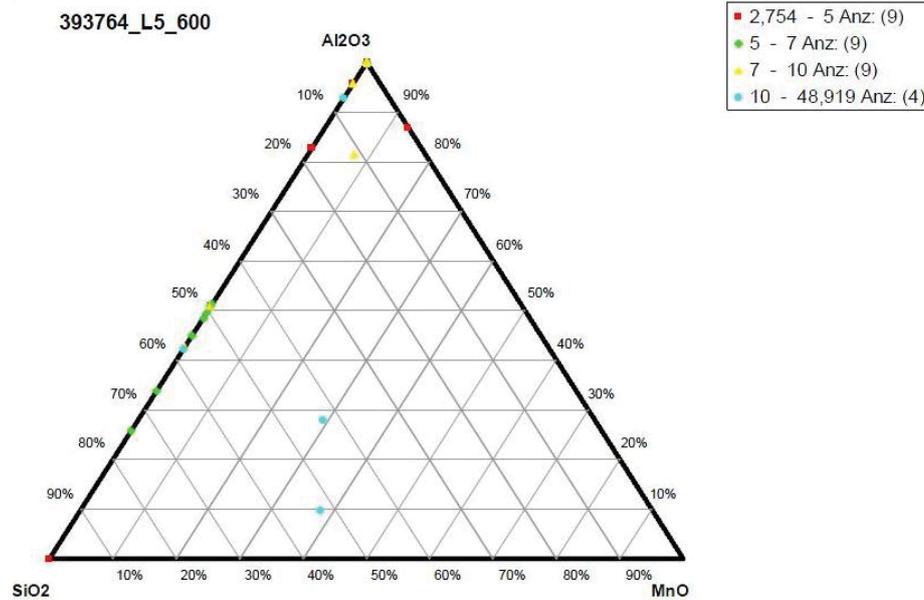


Abbildung 5-11: System $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Charge 393764; Lollipop 5)

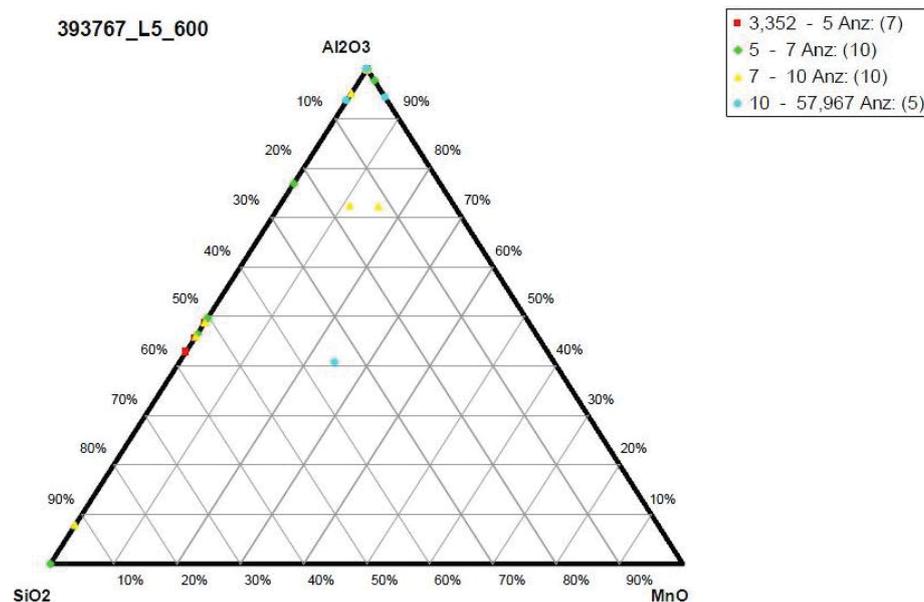


Abbildung 5-12: System $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Charge 393767; Lollipop 5)

Bei den Chargen 393764 und 393765 ist in Probe 2 ein geringer Anstieg an Magnesium und somit an Magnesiumoxid in den Einschlüssen zu verzeichnen. Diese beiden Schmelzen sind im Vergleich zu der letzten Schmelze zum Zeitpunkt der Probennahme bereits viermal länger in der Pfanne. Somit besteht die Möglichkeit, dass die Schlacke länger MgO aus der FF-Ausmauerung herauszulösen kann. Diese Beobachtung zieht sich bei den beiden ersten

Chargen bis zum Ende der PF-Behandlung durch. Bei der Charge 393767 können bei der Probe 3, die 21 Minuten nach der Ankunft am PF gezogen wurde, die ersten MgO-Anteile nachgewiesen werden. Sie sind jedoch wesentlich geringer, als bei den anderen, wie in **Abbildung 5-13** ersichtlich ist. Die letzte Probe der Charge 393765 kann als Ausreißer bezeichnet werden, da, wie zuvor schon besprochen, die chemische Zusammensetzung der Einschlüsse sehr ungeschlüssig ist. Bei der Betrachtung der Dreistoffsysteme ist eine deutliche Spinellbildung zu erkennen, die bei 393764 und 393765 stärker ausgebildet ist, als bei 393767 (siehe **Abbildung 5-14** bis **Abbildung 5-16**).

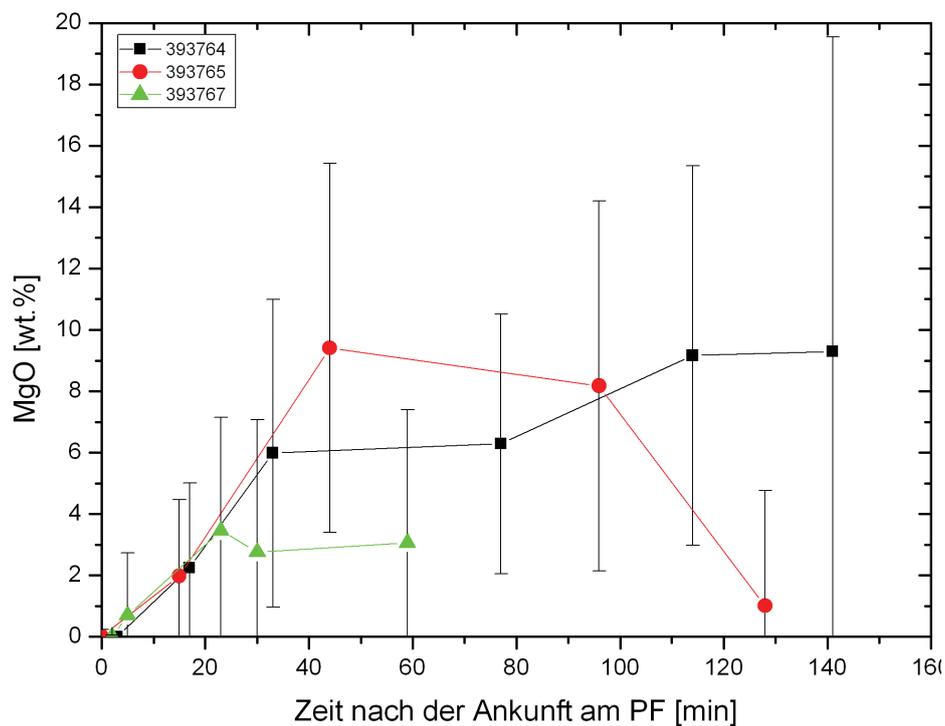


Abbildung 5-13: MgO-Gehaltverlauf in den Einschlüssen mit Standardabweichung der Chargen 37CrS4 über die Pfannenbehandlung

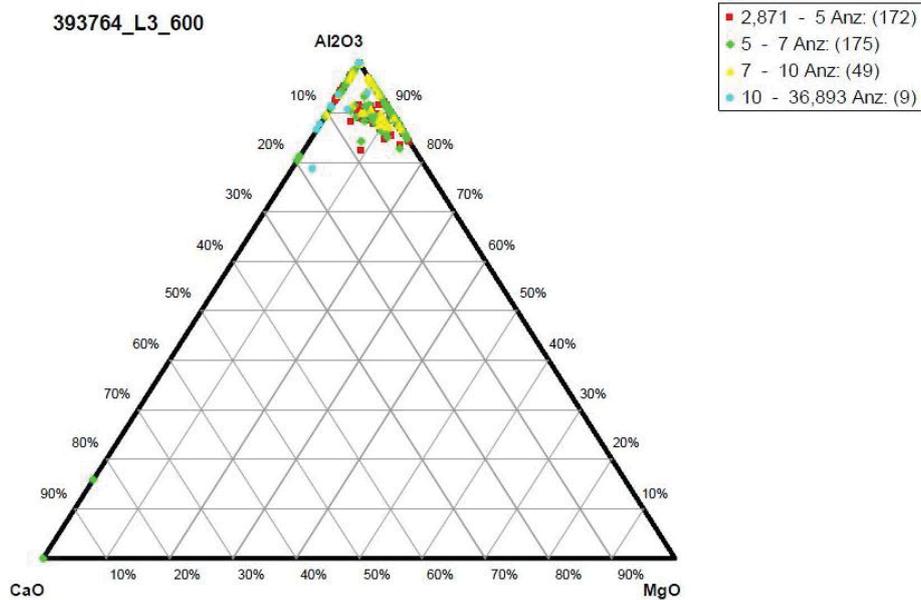


Abbildung 5-14: System MgO-Al₂O₃-CaO (Charge 393764; Lollipop 3)

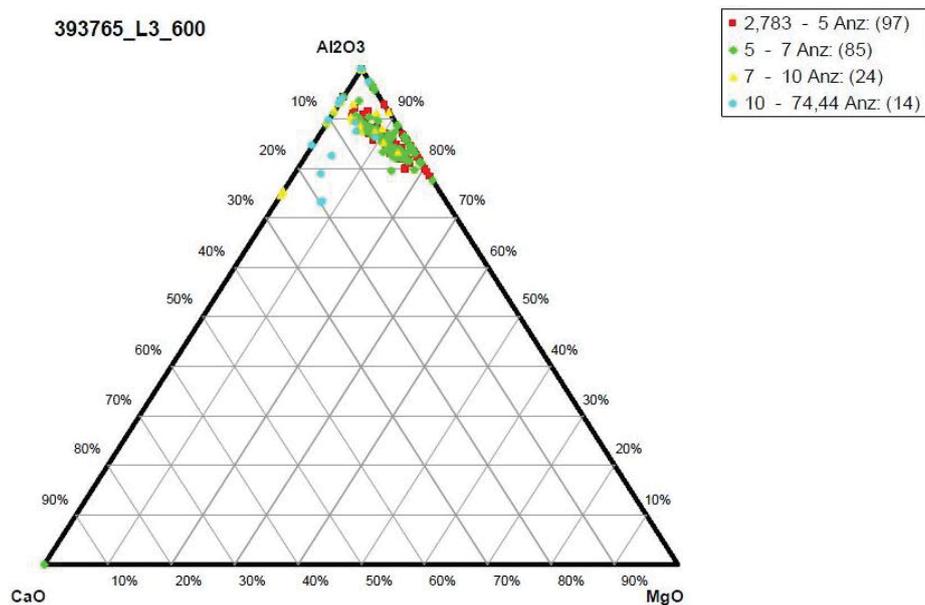


Abbildung 5-15: System MgO-Al₂O₃-CaO (Charge 393765; Lollipop 3)

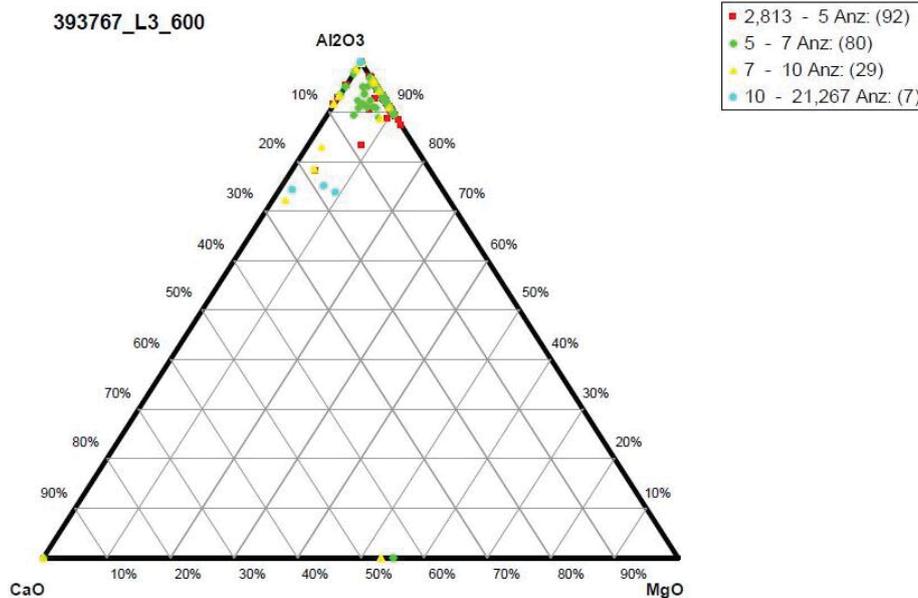


Abbildung 5-16: System MgO-Al₂O₃-CaO (Charge 393767; Lollipop 3)

Bei den Schlussproben der Chargen ist der Unterschied zwischen den Schmelzen sehr gut erkennbar. Die Charge 393764 hatte mit 1 h 58 min die längste Behandlungsdauer. **Abbildung 5-18** zeigt sehr deutlich eine starke Spinellbildung. Die Behandlungszeit der Schmelze 393765 ist um 16 Minuten kürzer als bei 393765 und die Einschlüsse in Probe 5 (**Abbildung 5-19**) unterscheiden sich von jenen der anderen beiden Schmelzen. Die Einschlüsse der Probe 5 der Charge 393765 haben einen geringeren MgO-Gehalt, jedoch einen größeren CaO-Gehalt und bewegen sich im Dreistoffsystem CaO-MgO-Al₂O₃ in Richtung der Al₂O₃-CaO-Achse. Die Charge 393767 hat mit 32 Minuten die kürzeste Behandlungsdauer und es ergibt sich bei den Einschlüssen wieder ein ganz anderes Bild (**Abbildung 5-20**). Die Einschlüsse weisen weniger MgO-Anteil und mehr CaO auf. Anhand dieser Proben kann erkannt werden, dass Schmelzen, die sich länger in der Pfanne befinden und daher auch mehr geheizt werden müssen, einen deutlich höheren Anteil an Spinellen zeigen.

In der **Abbildung 5-17** ist zu sehen, dass die Anzahl der Einschlüsse der Chargen 393764 und 393767 geringer ist, als die der Charge 393765. Hierbei ist aber die Anzahl der Chagre 393765 zu hinterfragen, da diese Probe in ihrer Einschlusszusammensetzung sehr ungeschlüssig ist.

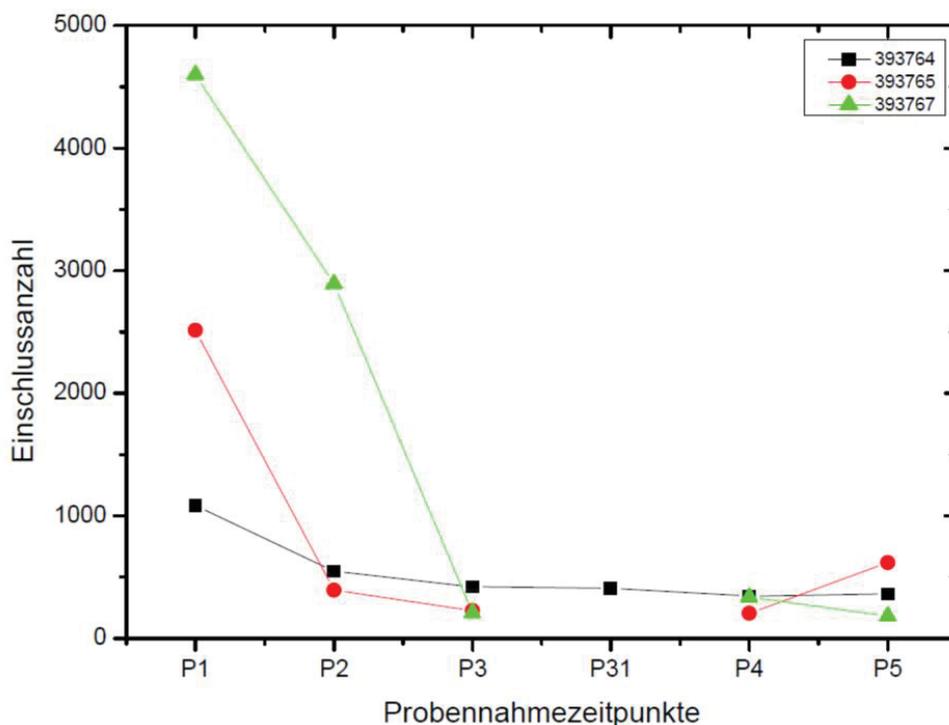


Abbildung 5-17: Einschlussanzahl über den Prozessverlauf (37CrS4); bei 393765 und 393767 wurde keine Probe P31 gezogen

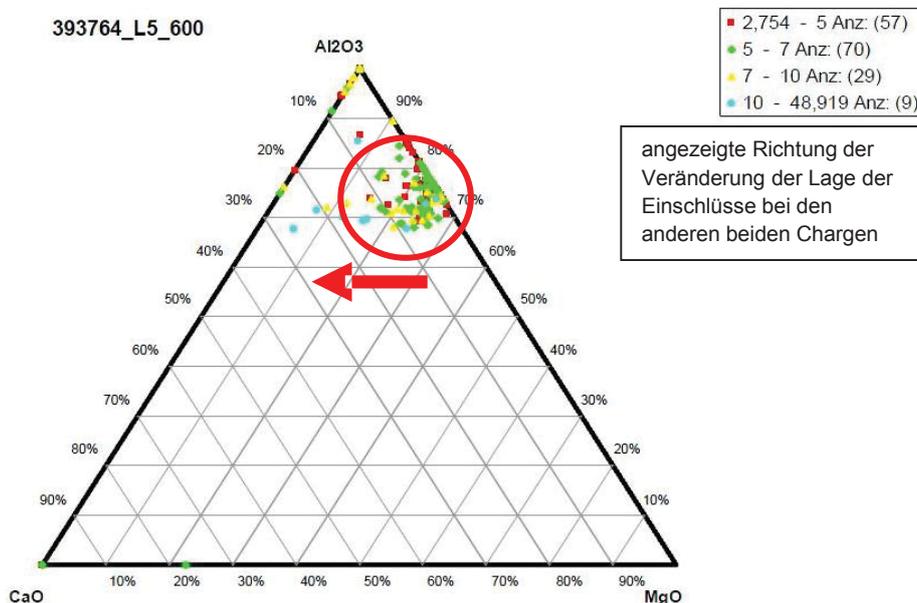


Abbildung 5-18: System MgO-Al₂O₃-CaO (Charge 393764; Lollipop 5)

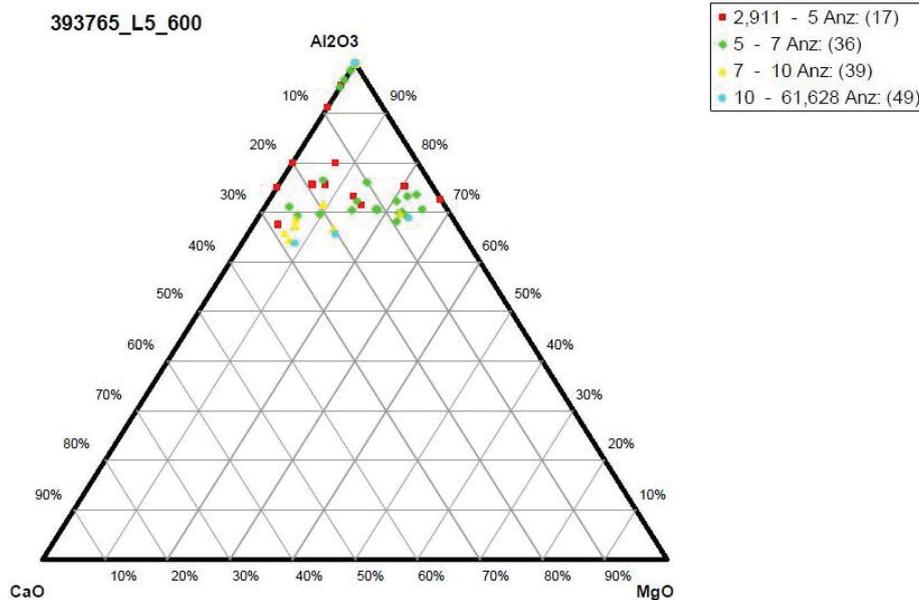


Abbildung 5-19: System MgO-Al₂O₃-CaO (Charge 393765; Lollipop 5)

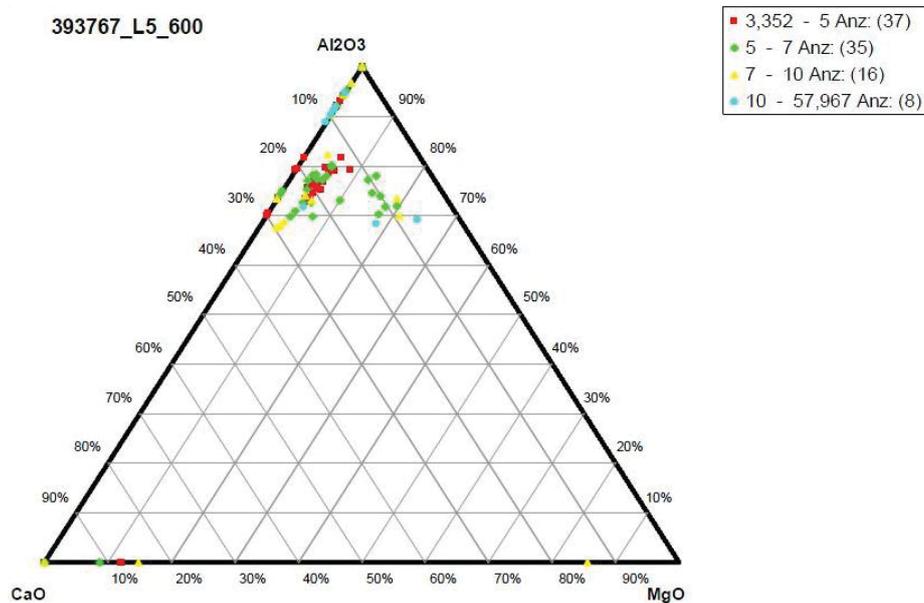


Abbildung 5-20: System MgO-Al₂O₃-CaO (Charge 393767; Lollipop 5)

Bei den Proben, die vor dem Feinlegieren gezogen wurden (Probe 3), ist bei den größeren Einschlüssen (>8 µm) ein Anstieg des Kalziumoxidgehalts zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass eine Wechselwirkung zwischen Stahl und Schlacke stattfindet, da die Schmelzen zu diesem Zeitpunkt noch nicht mit Kalzium behandelt wurden. Der Kalziumanteil verändert die Lage der Einschlüsse im Dreistoffsystem in Richtung höherer CaO-Gehalte.

Bei den Proben 4 ist bei allen Einschlussgrößen ein Kalziumanteil vorhanden. Die Lollipop 5 werden nach der CaSi-Behandlung aus dem Verteiler gezogen. Der CaO-Gehalt ist angestiegen, jedoch stärker stieg der CaS-Gehalt in den Einschlüssen an. Die Einschlüsse der Schmelze 393767 liegen, wie in **Abbildung 5-23** zu sehen, in einem höher modifizierten Bereich, als jene der anderen Chargen.

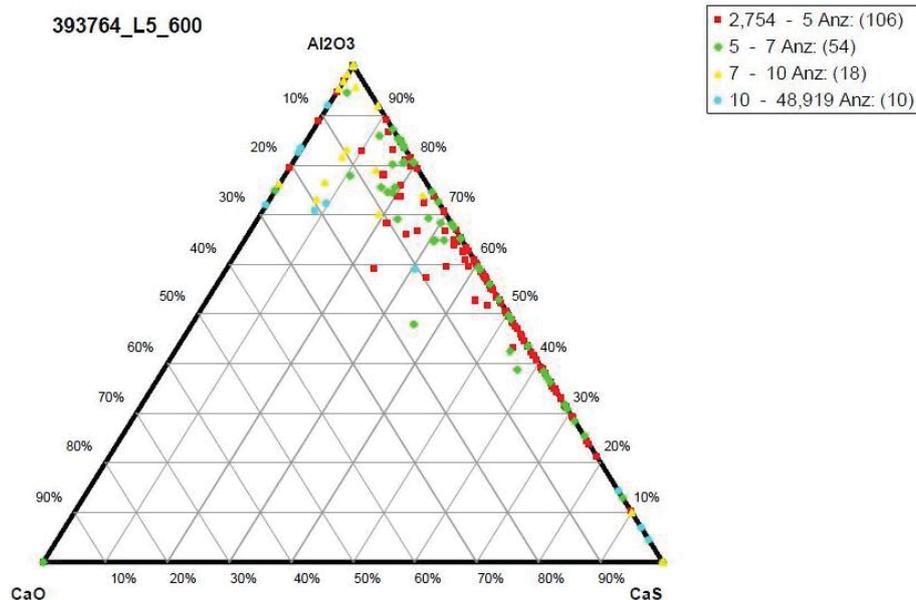


Abbildung 5-21: System CaS-Al₂O₃-CaO (Charge 393764; Lollipop 5)

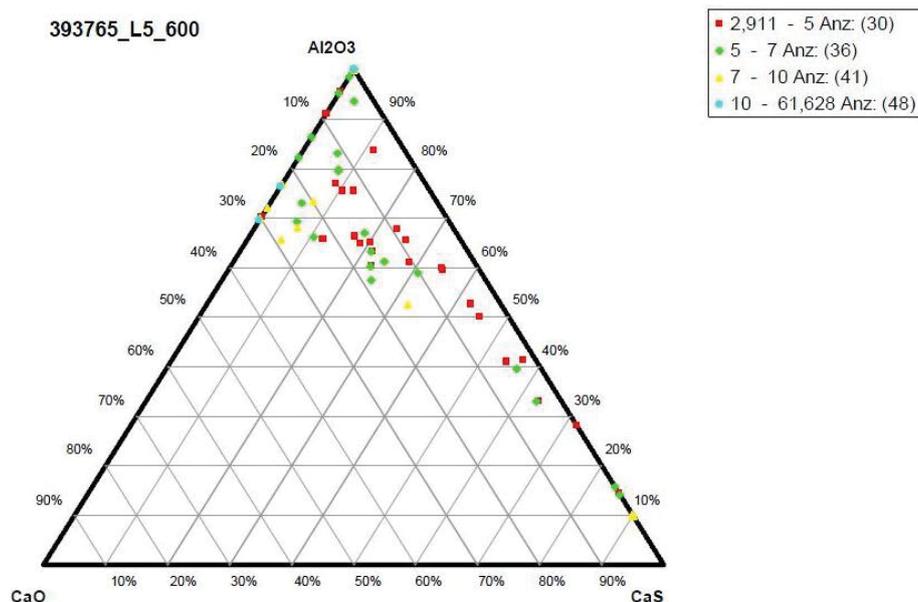


Abbildung 5-22: System CaS-Al₂O₃-CaO (Charge 393765; Lollipop 5)

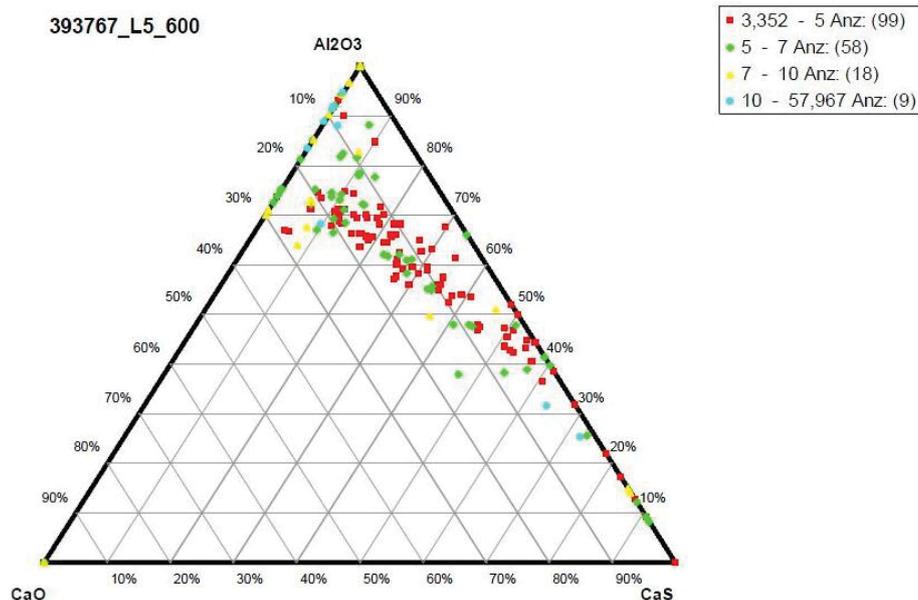


Abbildung 5-23: System CaS-Al₂O₃-CaO (Charge 393767; Lollipop 5)

Mit längerer Behandlungsdauer und somit auch längerer Spüldauer werden immer mehr Einschlüsse abgeschieden und der Flächenanteil der Einschlüsse auf der analysierten Probe nimmt ab (vgl. hierzu **Abbildung 4-13**, **Abbildung 4-19** und **Abbildung 4-25**). In der Schmelze 393767 sind deutlich weniger Einschlüsse, als in den beiden anderen vorhanden, allerdings weisen sie ähnliche O_{tot} -Gehalte auf. Es wird gezeigt, dass es durch die unterschiedlichen Behandlungsdauern zu einer Änderung in der Einschlusszusammensetzung, kommt. Die Schlussprobe der Charge 393765 fällt aus dem Bild, da hier ein Anstieg an Einschlüssen verzeichnet wird. Ebenfalls steigen in den NME die SiO₂- und MnO-Gehalte an. Es wird vermutet, dass der Grund hierfür in einer Reoxidation von Mangan und Silizium innerhalb der Lollipop-Probe zu suchen ist.

In **Abbildung 5-24** ist die Lage der Schlacken der beprobten Chargen im Dreistoffsystem CaO-Al₂O₃-SiO₂ dargestellt. Die Proben S2 der Chargen 393764 und 393765 besitzen eine ähnliche chemische Zusammensetzung, gleich wie die Proben S4 der beiden genannten Chargen. Die Werte der chemischen Analyse der Schlackenproben der Charge 393767 unterscheiden sich von den anderen beiden Chargen. Alle sechs Schlackenproben liegen im niedrigschmelzenden Bereich. In **Tabelle 5-II** sind die chemischen Analysen angeführt.

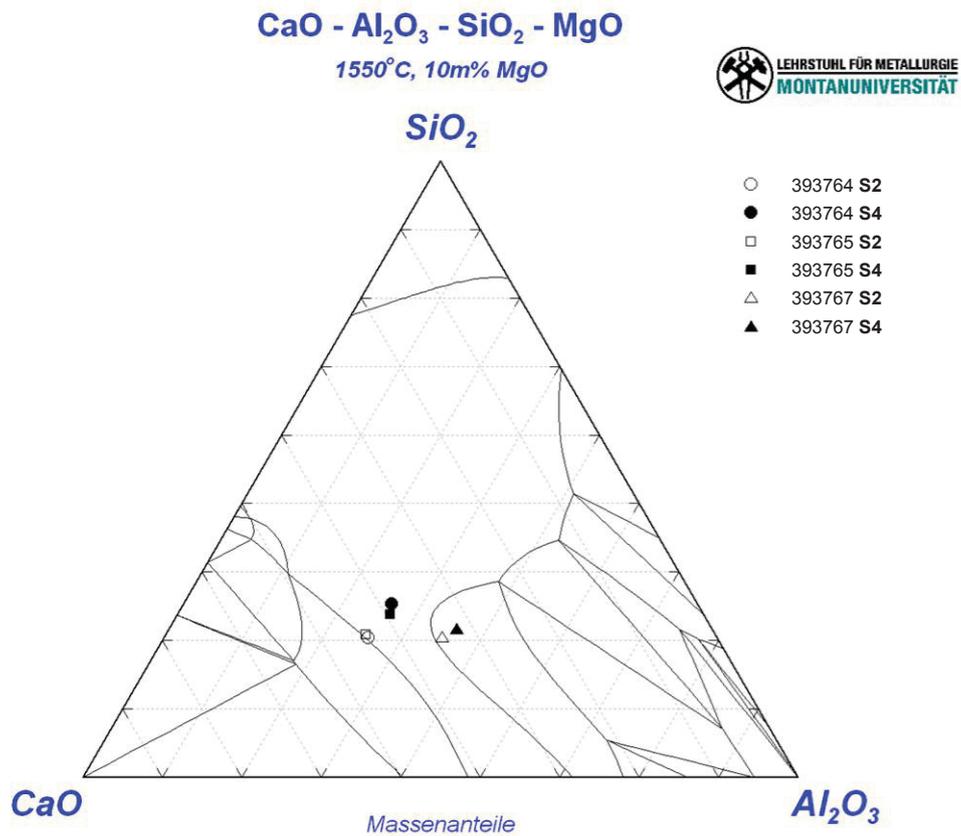


Abbildung 5-24: Darstellung der Lage der Schlacken im Dreistoffsystem; 37CrS4

Tabelle 5-II: Ergebnistabelle für die Proben S2 und S4 der einzelnen Chargen; 37CrS4

Proben	393764		393765		393767	
	S2	S4	S2	S4	S2	S4
MgO [wt%]	11,37	11,26	11,28	11,08	15,23	11,84
Al ₂ O ₃ [wt%]	23,28	24,35	23,64	24,69	30,5	32,89
SiO ₂ [wt%]	18,42	23,59	19,59	22,01	17,71	19,52
CaO [wt%]	39,68	35,76	41,34	36,45	30,2	29,15

5.3 Schienenstahl R260

Auf Grund der getroffenen Einstellung für die automatisierte REM/EDX-Analyse wurden auf den TOS-Proben nur sehr wenige Einschlüsse gefunden, allerdings konnte durch die zusätzliche manuelle Analyse der Lollipop-Proben gezeigt werden, dass es sich bei den Einschlüssen um Mangansilikate handelt, die geringe Gehalte an Aluminium, Schwefel, Magnesium, Kalzium und Titan aufweisen. In **Abbildung 5-27** und in **Abbildung 5-28** ist die Lage der Einschlüsse, die auf der Lollipop-Proben gefundenen wurden, dargestellt. Zu Beginn der Pfannenbehandlung (L1 und L11 bzw. L1 und L11-1) liegen die Einschlüsse im Zweiphasengebiet und sind flüssig. Ein ähnliches Bild liefern uns die Ergebnisse der TOS-Probe T1 der Charge 498389 in **Abbildung 5-25**. Während der Behandlung löst sich Al_2O_3 aus dem FF-Material heraus und die Einschlüsse verändern sich in Richtung der Al_2O_3 -Ecke (siehe Einschluss auf der Probe L2 der Charge 498388). Bei diesem Einschluss handelt es sich um einen Spessartit. Auch hier liefert uns die Analyse der TOS-Probe T2 der Charge 498389 ein ähnliches Ergebnis. Aritomi [31] hat bei Untersuchungen von Mangan-Silizium-desoxidierten Stählen ähnliche Zusammensetzungen gefunden. Die Aluminiumgehalte in den Einschlüssen kann auf die Wechselwirkung der Schmelze mit dem FF-Material, aber auch auf den Eintrag durch das zur Desoxidation verwendetet aluminiumarme Ferrosilizium (max. 0,1 % Aluminium) zurückgeführt werden. Das Magnesium in den Einschlüssen ist auch auf die Wechselwirkung der Schmelze mit der Schlacke und dem FF-Material zurückzuführen. Ein ähnliches Phänomen haben wir bereits bei der Auswertung des Vergütestahls gesehen. Das Kalzium in den Einschlüssen wird durch die Wechselwirkung der Schmelze mit der Schlacke eingebracht. Das Titan in den Einschlüssen wurde über die Legierungselemente eingebracht, da es sonst keine mögliche Titanquelle während der Sekundärmetallurgie gibt. Die Einschlusszusammensetzung der beiden beprobten Chargen ist ähnlich. Da die Mangansilikate in der Schmelze flüssig vorliegen, bilden sie sich in der erstarrten Probe rund aus.

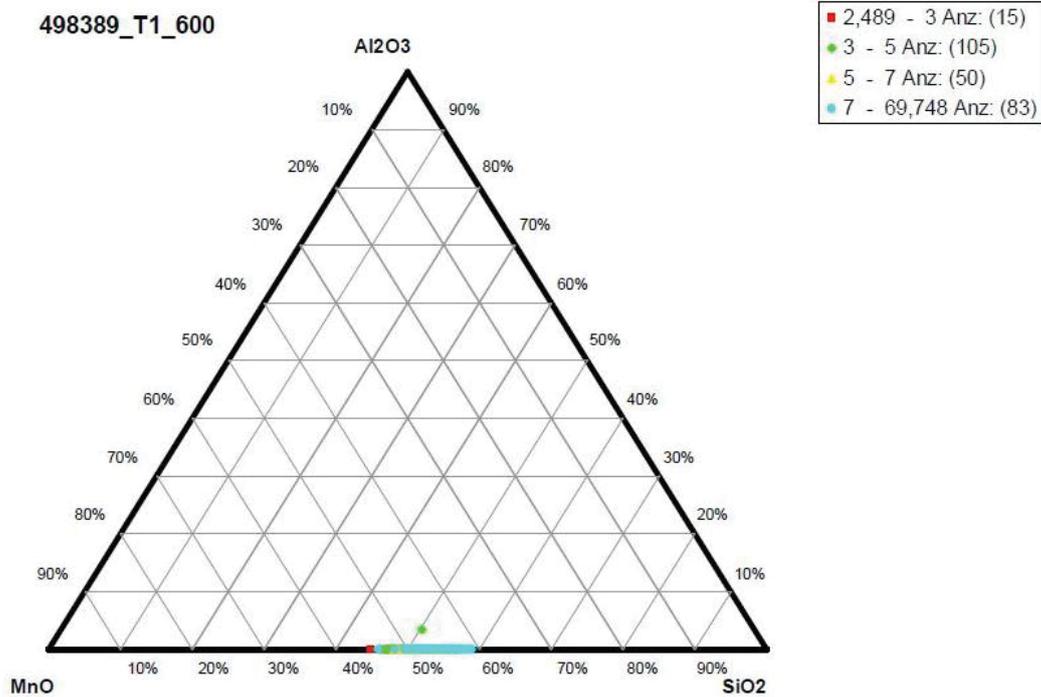


Abbildung 5-25: System SiO₂-Al₂O₃-MnO (Charge 498389; TOS 1)

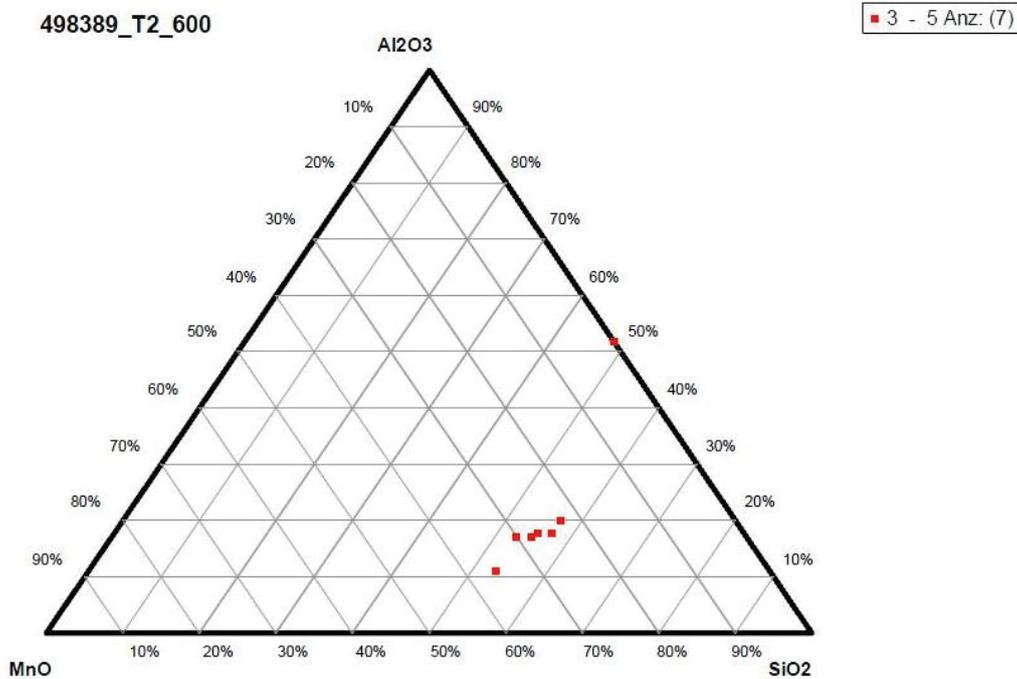


Abbildung 5-26: System SiO₂-Al₂O₃-MnO (Charge 498389; TOS)

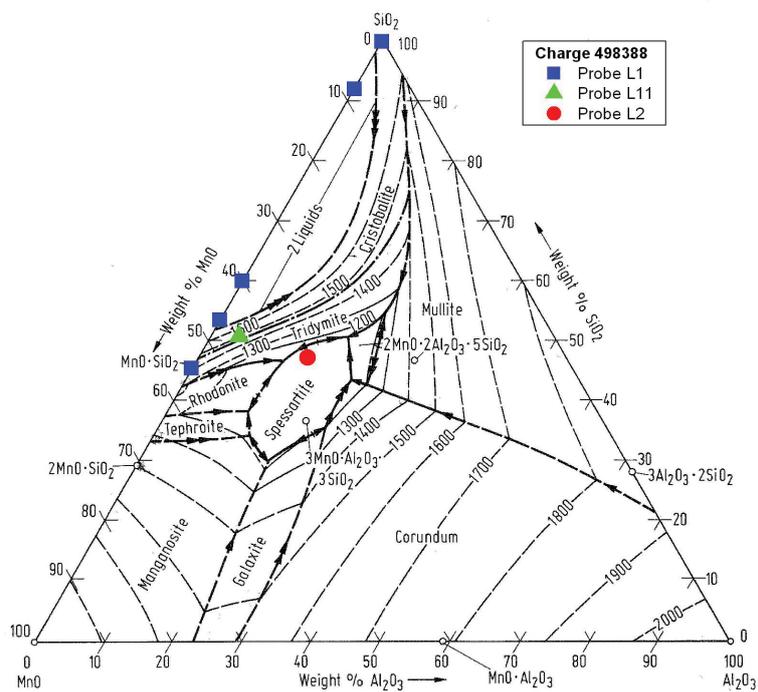


Abbildung 5-27: Darstellung der Lage der Einschlüsse der Charge 498388

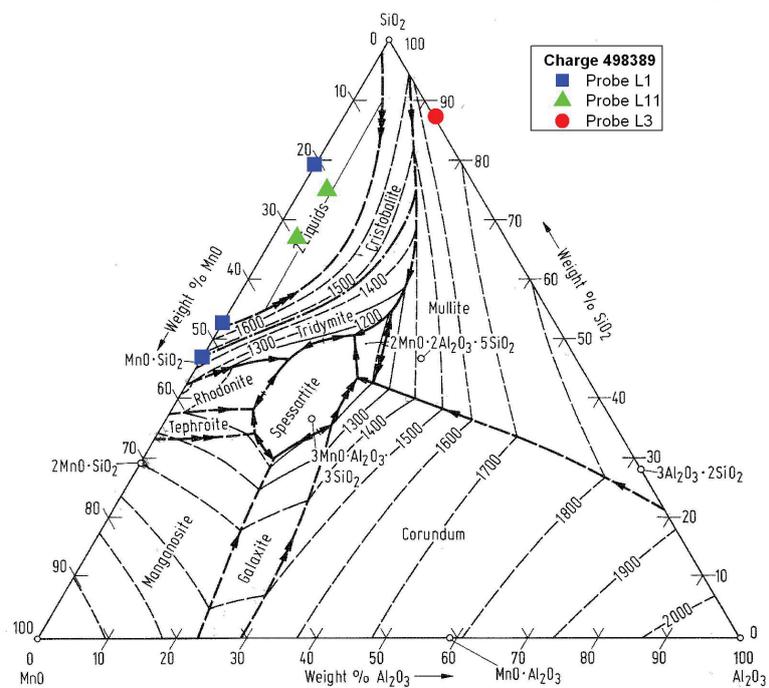


Abbildung 5-28: Darstellung der Lage der Einschlüsse der Charge 498389

In **Abbildung 5-29** ist eine Tendenz zu erkennen, dass die Anzahl der Einschlüsse andauernder Pfannenbehandlung geringer wird. Dies kann auf das Spülen und auf den Kontakt zwischen Schlacke und Schmelze zurückgeführt werden. Auch der O_{tot} -Wert nimmt während der Behandlung ab und erreicht, wie in **Abbildung 5-30** zu sehen, durch die RH-Behandlung bei beiden Chargen ähnlich niedrige Endwerte.

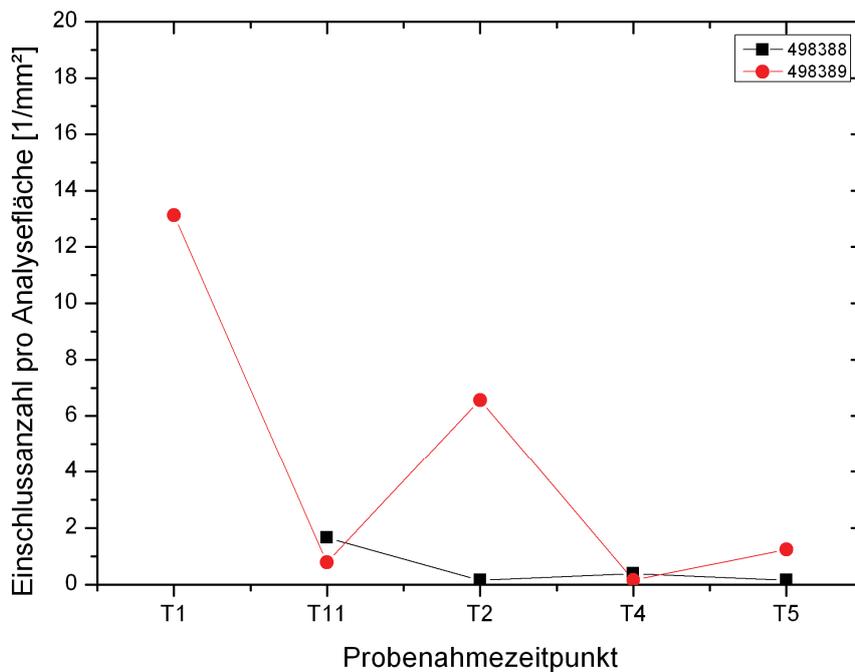


Abbildung 5-29: Einschlussanzahl pro Analysefläche über den Prozessverlauf (R260)

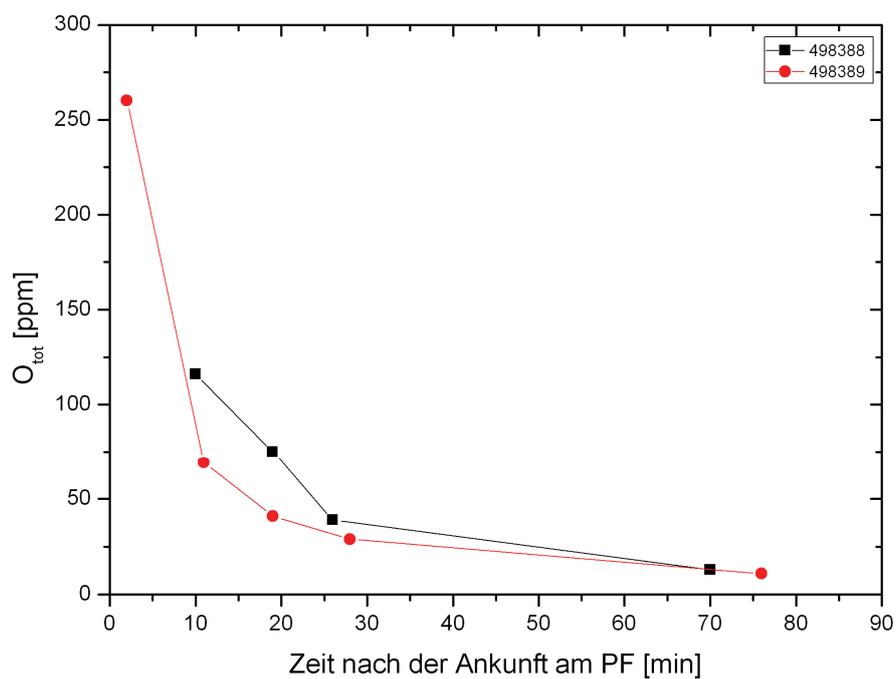


Abbildung 5-30: O_{tot} über die Prozesszeit (R260); kein O_{tot}-Wert bei 498388 zu Beginn der Pfannenbehandlung

Um die Temperatur in der Pfannen zu halten und um ein ausreichendes Temperaturniveau für die RH-Behandlung dieser Stahlgüte zu erreichen, wird die Schmelze geheizt. In **Abbildung 5-31** ist der Temperaturverlauf der beiden Chargen zu sehen. Wir können über die Heizschritte und den Temperaturanstieg keinen Einfluss auf die NME erkennen.

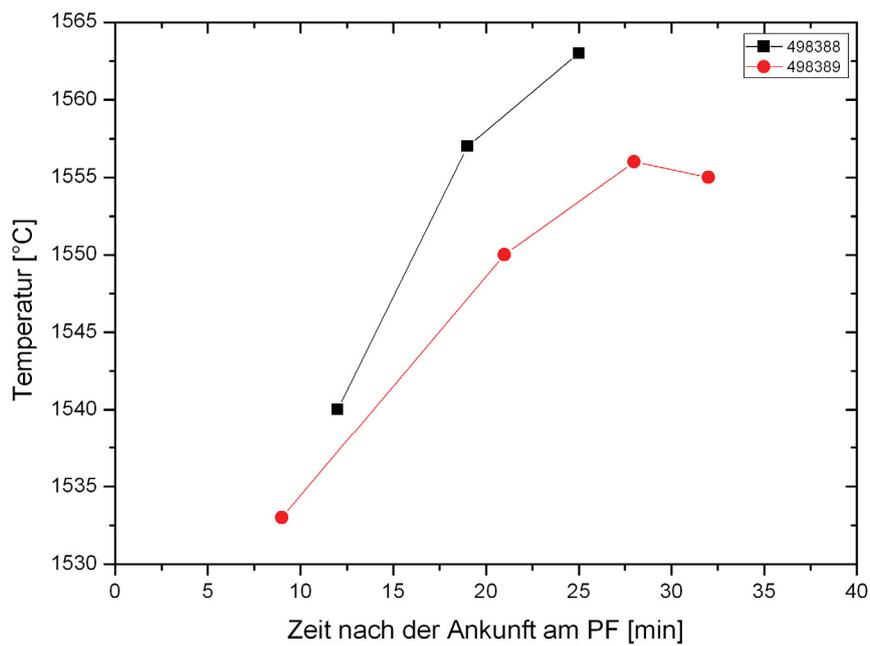


Abbildung 5-31: Temperaturverlauf über die Prozesszeit (R260)

In **Abbildung 5-32** ist die Lage der Schlacken der beprobten Chargen im Dreistoffsyst $\text{em CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dargestellt. Alle vier Schlackenproben haben eine ähnliche chemische Zusammensetzung, wobei die Proben S4 der beiden Chargen höhere Al_2O_3 -Gehalte besitzen. In der **Tabelle 5-III** sind die chemischen Analysen aufgelistet.

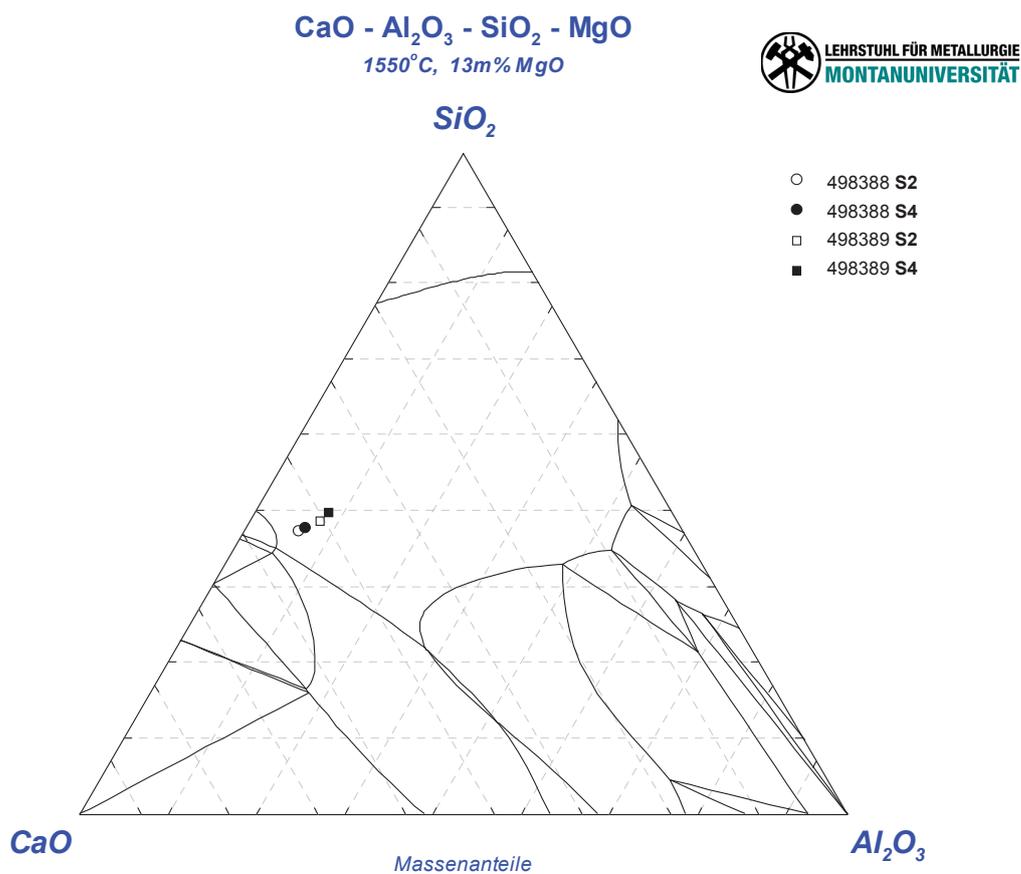


Abbildung 5-32: Darstellung der Lage der Schlacken im Dreistoffsystem; R260

Tabelle 5-III: Ergebnistabelle für die Proben S2 und S4 der einzelnen Chargen; R260

Proben	498388		498389	
	S2	S4	S2	S4
MgO [wt%]	13,08	13,03	14,49	13,97
Al ₂ O ₃ [wt%]	5,72	6,23	7,33	7,66
SiO ₂ [wt%]	35,25	35,49	35,88	36,4
CaO [wt%]	41,06	39,97	37,49	35,53

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde das Verhalten von nichtmetallischen Einschlüssen in Stahlschmelzen während der sekundärmetallurgischen Behandlung untersucht. Hierzu wurden drei Schmelzen eines Vergütungsstahls (37CrS4) und zwei Schmelzen eines Schienenstahls (R260) über den Verlauf der Pfannenbehandlung beprobt. Der Vergütungsstahl wurde mit Aluminium desoxidiert, der Schienestahl mit Kohlenstoff, Silizium und Mangan. Es wurden pro Schmelze fünf Lollipop-, fünf TOS- und zwei Schlackenproben gezogen. Die Einschlussanalyse auf den Lollipop- und TOS-Proben erfolgte automatisiert auf einem Rasterelektronenmikroskop. Der Augenmerk bei der Auswertung der Proben lag auf den Oxiden und Oxisulfiden. Bei den Schlackenproben wurde deren chemische Zusammensetzung bestimmt. Weiters wurde der Totalsauerstoff der Schmelzen anhand der TOS-Proben analysiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Vorversuche zur Vergleichbarkeit von Lollipop- und TOS-Proben ergaben, dass die beiden Probentypen unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich der Einschlusszusammensetzung liefern, jedoch Ähnlichkeiten in der Einschlussgrößenverteilung aufweisen. Generell ist über die beiden Probentypen zu sagen, dass sie sich nicht nur in ihrer Probenform unterscheiden, sondern auch in ihrer Größe. Die TOS-Probe hat ein um Vielfach kleineres Probenvolumen als die Lollipop-Probe und erstarrt daher auch schneller. So besteht bei der Lollipop-Probe die Möglichkeit, dass die Einschlüsse länger wachsen können. Um die Vergleichbarkeit dieser beiden Probentypen zu erörtern wurden zum gleichen Zeitpunkt Lollipop- und TOS-Proben aus der Pfanne und aus dem Verteiler gezogen. Die Einschlüsse in den Lollipop-Proben wiesen einen höheren Sulfidanteil auf, hingegen hatten die Einschlüsse in den TOS-Proben höhere Magnesium- und Kalziumgehalte. Die beiden Probenarten unterschieden sich auch in der

Einschlussanzahl: So waren in den TOS-Proben im Durchschnitt um ca. 10 % weniger Einschlüsse zu finden, als in den Lollipop-Proben. Die Einschlussgrößenverteilung war bei beiden Probenarten jedoch sehr ähnlich. Bei der Betrachtung der beiden Probenahmezeitpunkte ist zu erkennen, dass es zu Größenunterschieden bei den Einschlüssen zwischen den Pfannen- und den Verteilerproben gekommen ist. Diesen Unterschied ist sowohl bei den TOS- als auch bei den Lollipop-Proben zu finden. Die Einschlüsse im Verteiler sind kleiner als jene in der Pfanne. Eine Vielzahl der großen Einschlüsse wird während der Pfannenbehandlung durch die angelegte Spülung in die Schlacke abgeschieden. Weiters wurde auch gezeigt, dass bei den Proben aus dem Pfannenofen 98 % aller detektierten Einschlüsse einen Durchmesser kleiner $4,5\ \mu\text{m}$ besitzen. Bei den Verteilerproben haben sogar über 98 % der Einschlüsse einen noch kleineren Durchmesser. Trotz der gefundenen Ähnlichkeiten zwischen TOS- und Lollipop-Proben überwiegen die Unterschiede und daher können die beiden Probenarten nicht eins zu eins miteinander verglichen werden.

Die Untersuchungen zum Verhalten der NME zeigten, dass sich die entstandenen Primärdesoxidationsprodukte bereits während der ersten Minuten am Pfannenofen zum überwiegenden Teil in die Schlacke abscheiden und es daher nicht entscheidend ist, welches Element sich an der Desoxidation beteiligt. Bei der Untersuchung des Vergütungsstahls wurde auch augenscheinlich, dass beim unzureichenden Vorhandensein des Primärdesoxidationsmittels Aluminium auch Mangan und Silizium als zusätzliche Desoxidationsmitteln fungieren. Dies zeigte sich anhand von Mangansilikaten in den Einschlüssen in einer der ersten Proben zu Beginn der Pfannenbehandlung.

Die Einschlussarten sowie die chemische Zusammensetzung der Einschlüsse verändern sich über die Pfannenbehandlung. So waren beim Vergütungsstahl 37CrS4 zu Beginn der Behandlung überwiegend Korund und Spessartit zu finden, am Ende eher Korund und Mullite. Beim Schienenstahl R260 liegen die Einschlüsse am Anfang der Pfannenofenbehandlung im Zweiphasengebiet der flüssigen Schlacke und dem flüssigen SiO_2 des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$. Mit andauernder Behandlung bewegen sie sich in Richtung des Spessartitgebietes. Es konnte durch die Einzelanalysen der Stahlproben auch gezeigt werden, dass es sich bei den detektierten Einschlüssen durchgehend um mehrphasige Einschlüsse handelt.

Weiters stellte sich heraus, dass es zu Wechselwirkungen zwischen Schmelze, Schlacke und Feuerfestmaterial kommt und so bei den Schienenstählen Kalzium, Aluminium und Magnesium in die Einschlüsse eingetragen werden. Bei den Vergütungsstählen kommt es in den Einschlüssen zum Anstieg von Kalzium und Magnesium. Die Gehalte dieser Elemente in

den Partikeln werden mit längerer Behandlungsdauer zusehends größer, was vor allem bei den Magnesiumgehalten der Einschlüsse beim Vergütungsstahl ersichtlich ist. Diese hohen Magnesiumwerte haben in Verbindung mit Aluminiumoxid eine stärkere Spinellbildung zu Folge. Der Eintrag von Kalzium in die Einschlüsse bei den Vergütungsstählen ist neben der Wechselwirkung der Schmelze mit der Schlacke auch auf die CaSi-Behandlung am Ende der Pfannenofenbehandlung zurückzuführen.

Es wurde auch gezeigt, dass mit andauernder Behandlungszeit die Einschlüsse zusehends abgeschieden werden. Bei den Schienengüten konnte auch eine deutliche Verringerung der Einschlussanzahl nach der RH-Behandlung verzeichnet werden. Weiters wurde bei diesen Untersuchungen festgestellt, dass die unterschiedlichen Heizschritte während der Pfannenbehandlung keinen Einfluss auf die Einschlüsse haben.

Die Analyse des Totalsauerstoffgehalts der Schmelzen ergab, dass dieser bei beiden Stahlgüten niedrige Endwerte erreicht. Es wurde festgestellt, dass durch eine längere Behandlungsdauer bezogen auf den Gesamtsauerstoff kein weiterer positiver Effekt erzielt wird. Es ergeben sich ebenso niedrige Endwerte wie bei kurzen Behandlungszeiten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch die Schlacken der jeweiligen Schmelzen auf deren chemischen Zusammensetzung analysiert. Die Analysen waren innerhalb der einzelnen Stahlgüten sehr ähnlich. Beim Vergütungsstahl 37CrS4 unterschieden sich die beiden Schlackenanalysen von denen der anderen, jedoch konnte kein eindeutiger Einfluss der Schlackenzusammensetzung auf die Einschlüsse gefunden werden.

Durch diese Masterarbeit konnten die Verläufe von nichtmetallischen Einschlüssen in Vergütungs- und Schienenstählen über deren sekundärmetallurgische Behandlung gut dargestellt werden. Es wurde deutlich gezeigt, dass sich nichtmetallische Einschlüsse während der Pfannenofenbehandlung abscheiden. Mit Hilfe der REM/EDX-Untersuchungen konnte auch ein Eindruck über die verschiedenen Einschlussarten bei unterschiedlicher Desoxidation der beiden Stahlgüten gewonnen werden. Es ergaben sich auch neue Erkenntnisse hinsichtlich der Entstehung und Entwicklung von Einschlüssen direkt nach dem Tiegelabstich. Um diese Beobachtungen zu vertiefen, müssten weitere Untersuchungen mit einer intensiveren Beprobung nach dem Tiegelabstich angestellt werden. Durch diese Arbeit konnte für zwei verschiedenen Stahlgüten ein Überblick über die Einschlussentwicklung während der Sekundärbehandlung gewonnen werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Gudenau, H.W.: *Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie*. Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen, Aachen, 2002.
- [2] Deo, B. and R. Boom: *Fundamentals of Steelmaking*. Prentice Hall International (GB), Hemel Hempstead, 1993.
- [3] Narzt, H.-P., K. Jandl, T. Fastner, K. Antlinger and H. Preßlinger: *Measures taken in secondary steelmaking and continous casting to influence type, shape, size and number of non-metallic inclusions in flat products*. Proceedings of the METEC Congress, Düsseldorf (1994), 63-69.
- [4] Oeters, F.: *Metallurgie der Stahlherstellung*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989.
- [5] Turkdogan, E. T.: *Ladle deoxidation, desulphurisation and inclusions in steel - Part 1: Fundamentals*. Archiv für Eisenhüttenwesen 54 (1983), 1, 1-10.
- [6] Turkdogan, E. T.: *Fundamentals of steelmaking*. The Institute of Materials, London, 1996.
- [7] Rohde, L.E., A. Choudhury and M. Wahlster: *Neuere Untersuchungen über das Aluminium-Sauerstoff-Gleichgewicht in Eisenschmelzen*. Archiv für Eisenhüttenwesen 42 (1971), 165-171.
- [8] Schürmann, E. and N. Bannenber: *Metall-Schlacke-Gleichgewichte im Sytsem Eisen-Mangan-Schwefel-Sauerstoff als Grundlage der Mangandesoxidation von Stahlschmelzen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel*. Archiv für Eisenhüttenwesen 55 (1984), 349-358.
- [9] Kreutzer, H.W.: *Vakuumbehandlung von flüssigen Stahl*. Stahl und Eisen 92 (1972), 724-766.
- [10] Ghosh, A.: *Secondary Steelmaking: Principles and Applications*. CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [11] *Schlackenatlas*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1981.
- [12] Gatellier, C. and M. Olette: *Aspects fondamentaux des réactions entre éléments métalliques et éléments non-métalliques dans les acieres liquides*. Rev. Met. 76 (1979), 377-386.
- [13] Plöckinger, E. and H. Straube: *Die physikalische Chemie der Eisen- und Stahlerzeugung*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1964, 303-349.

- [14]Turkdogan, E. T.: *Nucleation, growth, and flotation of oxide inclusions in liquid steel*. Journal of the Iron and Steel Institute (1966), 9, 914-919.
- [15]Trenkler, H. and W. Krieger: *Gmelin-Durrer Metallurgie des Eisens Band 6b*. Springer Verlag, Berlin, 1978.
- [16]Frohnberg, M.G.: *Thermodynamik für Metallurgen und Werkstofftechniker*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1980.
- [17]Bogdandy, L. von, W. Meyer and I. N. Stranski: *Beiträge zu Kinetik der Desoxydation flüssigen Eisens*. Archiv für Eisenhüttenwesen 32 (1961), 7, 451-460.
- [18]Turkdogan, E. T.: *Deoxidation of steel*. Journal of the Iron and Steel Institute (1972), 1, 21-36.
- [19]Thomas, B.G. and Zhang L.: *Alumina inclusion behavior during steel deoxidation*. 7th European Electric Steelmaking Conference, Venice, Italy (2002).
- [20]Trenkler, H. and W. Krieger: *Gmelin-Durrer Metallurgie des Eisens Band 6a*. Springer Verlag, Berlin, 1978.
- [21]Söder, M., P. Jönsson and L. Jonsson: *Inclusion growth and removal in gas stirred ladles*. Steel Research 75 (2004), 2, 128-138.
- [22]Bannenber, N.: *Sekundärmetallurgie*. AG der Dillinger Hütte, Interner Bericht.
- [23]Preßlinger, H.: *Stahlwerksschlacken*. BHM 145 (2000), 1, 6-13.
- [24]Cappel, J., H.-J. Ehrenberg and H.-P. Kaiser: *Verbesserung der Vergießbarkeit durch gezielte Schlackenführung in der Sekundärmetallurgie*. Stahl und Eisen 118 (1998), 7, 41-47.
- [25]Zhang, L. and B.G. Thomas: *State of the art in evaluation and control of steel cleanliness*. ISIJ International 43 (2003), 3, 271-291.
- [26]Dekkers, R.: *Non-metallic inclusions in liquid steel*. Katholieke Universiteit Leuven, 2002.
- [27]Dekkers, R., B. Blanpain, P. Wollants and F. Haers: *Non-metallic inclusions in aluminium killed steels*. Ironmaking and Steelmaking 29 (2002), 6, 437-444.
- [28]Gaye, H.R.: *Inclusion formation in steels*. The AISE Steel Foundation, Pittsburgh (2003).
- [29]Steinmetz, E., H.U. Lindenberg, W. Moersdorf and P. Hammerschmid: *Shapes and Formation of Aluminum Oxides in Raw Steel Ingots and Continuously Cast Slabs*. Stahl und Eisen 97 (1977), 23, 1154-1159.
- [30]Simpson, I., L. Moore, M. Lee and S. Jahanshani: *Implementation of a thermodynamic model for inclusion engineering*. Iron and Steelmaking (2002), 3, 53-59.
- [31]Aritomi, N. and K. Gunji: *Inclusions in iron ingots deoxidized with manganese or silicon-manganese in an alumina crucible and solidified unidirectionally*. Transactions ISIJ 23 (1983), 530-538.

- [32] Li, H.G., S.B. Zheng, Q. Zheng, L.W. Wang and Q.J. Zhai: *Effect of Mn, Si and Mn-Si alloying on the precipitation of ultra-fine oxides in Fe during Solidification*. Steel Research Int. 78 (2007), 12, 898-902.
- [33] Wintz, M., M. Bobadilla, J. Lehmann and H. Gay: *Experimental study and modeling of the precipitation of non-metallic inclusions during solidification of steel*. ISIJ International 35 (1995), 6, 715-722.
- [34] Gatellier, C.: *Experimental study and modeling of the precipitation of non-metallic inclusions during solidification of steel*. IRSID Frankreich, Interner Bericht.
- [35] Kang, Y.-B. and H.G. Lee: *Inclusions chemistry for Mn/Si deoxidized steels: thermodynamic predictions and experimental confirmations*. ISIJ International 44 (2004), 6, 1006-1015.
- [36] Kiessling, R.: *Non-metallic inclusions in steel*. The Metals Society, London, 1978.
- [37] Flegler, S., J. Heckman and K. Klomparens: *Elektromikroskopie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1995.
- [38] Schmidt, P.F.: *Rasterelektronenmikroskop*. Kurse über Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, Kursus Buch, Münster, 1991.
- [39] Haereus-Electro-Nite: Interner Bericht.

A Anhang

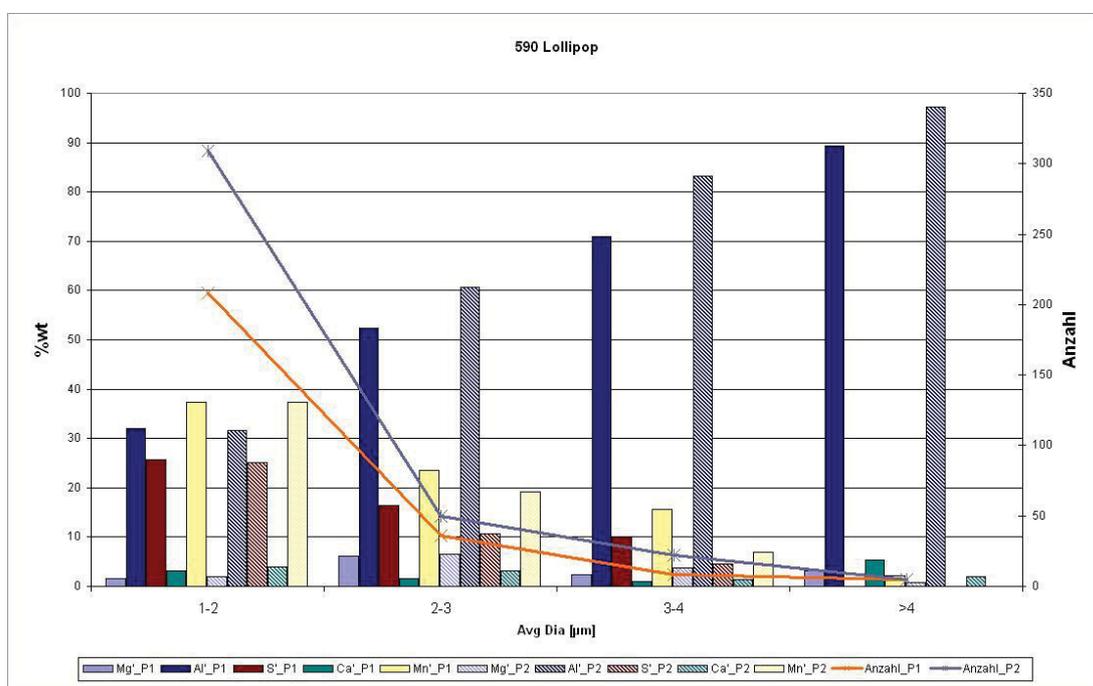


Abbildung 7-1: Elementenanalyse der Einschlüsse der Lollipop-Proben 1 & 2 aus dem PF über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494590)

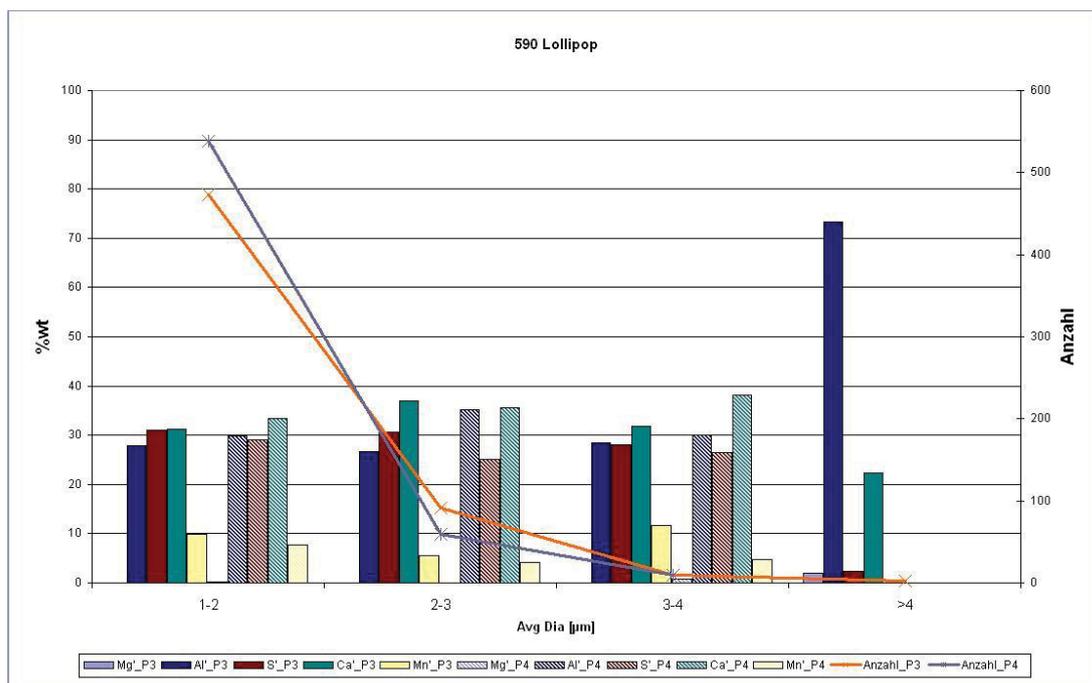


Abbildung 7-2: Elementenanalyse der Einschlüsse der Lollipop-Proben 3 & 4 aus dem Verteiler über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494590)

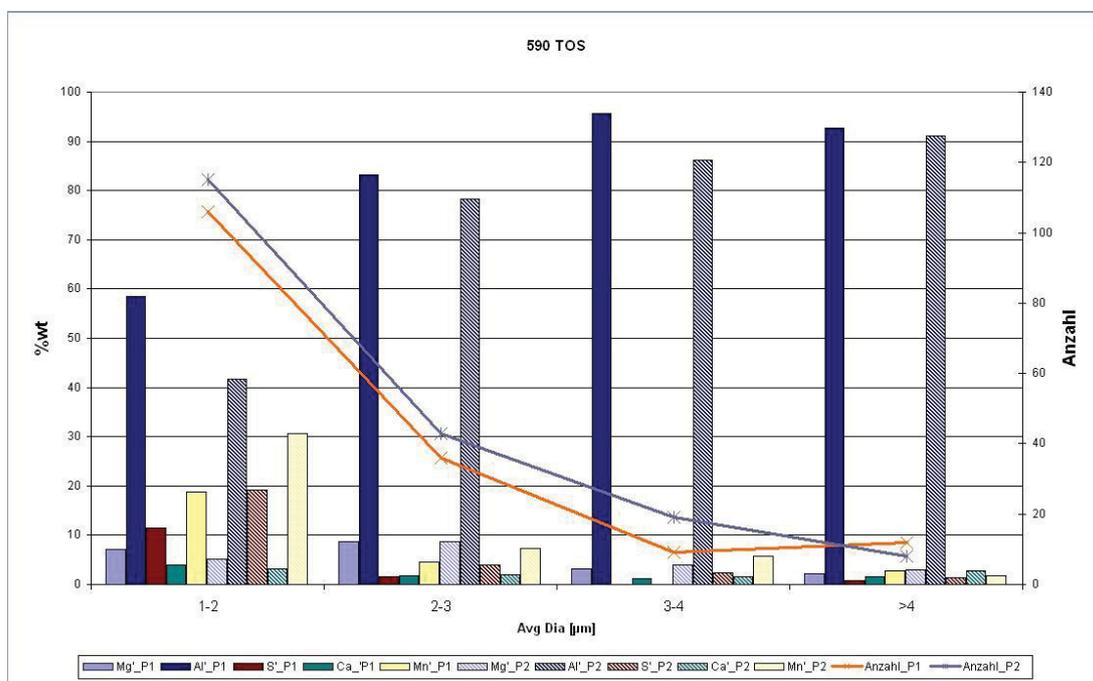


Abbildung 1-3: Elementenanalyse der Einschlüsse der TOS-Proben 1 & 2 aus dem PF über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494590)

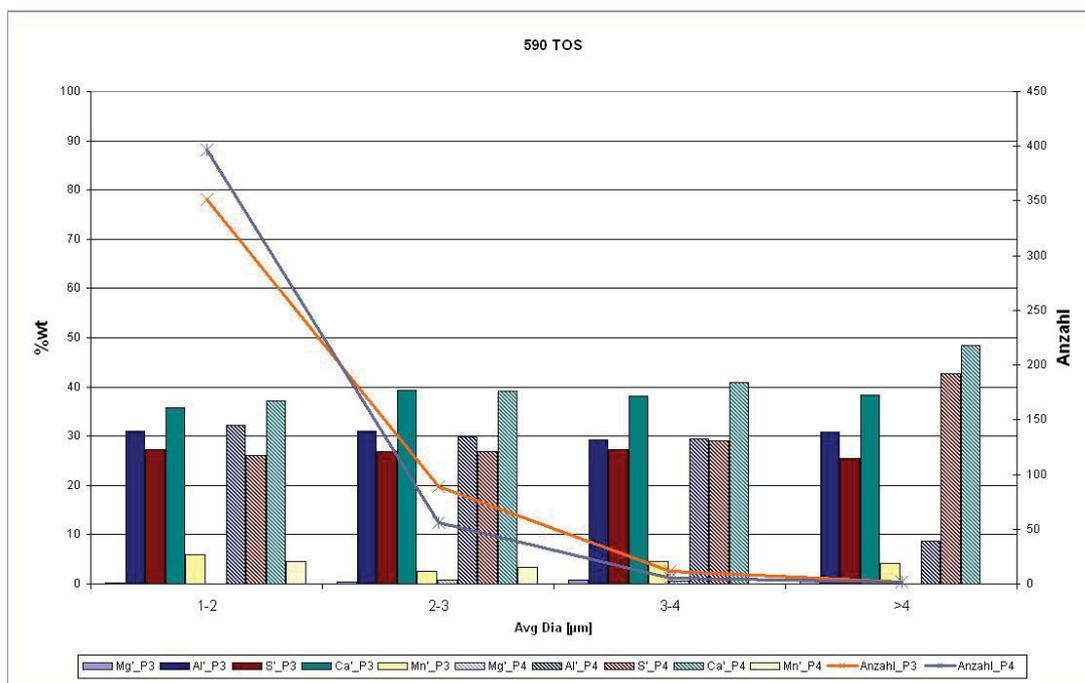


Abbildung 7-4: Elementenanalyse der Einschlüsse der TOS-Proben 3 & 4 aus dem Verteiler über den Einschlussdurchmesser und der Einschlussanzahl (Charge 494590)

RALPH WERL, BSC.

Krottendorfergasse 1 · 8700 Leoben



PERSÖNLICHE ANGABEN

Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	Österreich
Geburtsdatum	16.01.1985
Geburtsort	Leoben

AUSBILDUNG

1991-1995	Volksschule Rottenmann
1995-2003	Stiftsgymnasium der Benediktiner, Admont
2003-2007	Bachelorstudium Metallurgie an der Montanuniversität Leoben
2007-2008	Auslandsaufenthalt an der RWTH Aachen, Deutschland
2007-2009	Masterstudium Metallurgie an der Montanuniversität Leoben