



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy

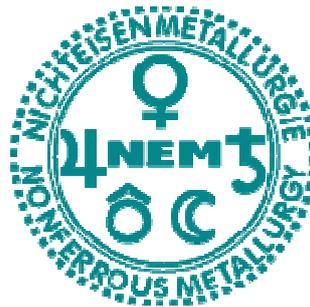


Ao.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

DIPLOMARBEIT

Thema:

Charakterisierung von komplexen Einschlussphasen in Ferroniob



Ersteller:

René Paar

Betreuer:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold

Leoben, Mai 2009

Charakterisierung von komplexen Einschlussphasen in Ferroniob

Mikrolegierungselemente spielen bei höherfesten Stählen eine immer wichtigere Rolle. Diese Legierungselemente werden meist in Form von Ferrolegierungen eingebracht. Sie haben die Aufgabe bei mikrolegierten Baustählen so genannten „HSLA-Stählen“ (high strength low alloyed steels) die Festigkeit zu erhöhen. Ihre Wirkung liegt in einer Teilchenverfestigung durch Ausscheidung von Karbiden und Nitriden. Bei voestalpine Linz konnte man beim Abgießen von mikrolegierten Stählen mit Niob in Form von Ferroniob ein vermehrtes Auftreten von Clogging an der Stranggußanlage beobachten. Aufgabe und Ziel dieser Arbeit war es, unterschiedliche Ferroniob-Qualitäten hinsichtlich ihrer Phasen und komplexen nichtmetallischen Einschlüssen zu untersuchen, um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Ferrolegierung und dem Clogging zu bestätigen. Der Nachweis war mit Hilfe von chemischen Analysemethoden, wie der Röntgenfluoreszenzanalyse, aber auch bildgebenden Verfahren, wie der Rasterelektronenmikroskopie und der Mikrosonde, durchzuführen. Außerdem sollte ein geeignetes Auswertesystem für eine automatisierte REM/EDX-Analyse zur Auffindung von nichtmetallischen Einschlüssen entwickelt werden. Dabei war vor allem vermehrte Aufmerksamkeit auf die Messung des Sauerstoffs zu legen, da dieser mit Hilfe der EDX-Analyse in der Rasterelektronenmikroskopie keine gesicherten Werte ergibt. Weiters sollte die Notwendigkeit der Mitmessung der Matrixelemente Eisen und Niob überprüft werden, da diese Elemente in der Ferrolegierung mengenmäßig überwiegen und unter Umständen aus der Messung ausgeschlossen werden können.

Im theoretischen Teil lag die Aufgabe darin, einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Herstellungsprozess und etwaigen nichtmetallischen Einschlüssen im Ferroniob aufzuzeigen. Dazu war es notwendig, einerseits die einzelnen möglichen Untersuchungsmethoden auf ihre Verwendbarkeit hin zu überprüfen und andererseits den Produktionsprozess von Ferroniob näher zu betrachten, damit jene Produktionsschritte aufgezeigt werden können in denen vermehrt nichtmetallische Einschlüsse in die Schmelze eingebracht werden.

Leoben, im Mai 2009

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Vor- und Nachname

Danksagung

Hiermit möchte ich mich vor allem bei meinen Eltern bedanken, welche mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen und mir das Studium an der Montanuniversität Leoben ermöglicht haben.

Weiters bin ich meinem Industriepartner der voestalpine Linz zu Dank verpflichtet, durch welche diese Diplomarbeit erst entstehen konnte. Hier möchte ich mich vor allem bei Herrn Dipl.-Ing. Martin Egger bedanken, der immer für anregende Diskussionen zur Verfügung stand. Meinen Dank möchte ich aber auch allen Mitarbeitern der voestalpine Linz aussprechen, welche die zahlreichen Analysen und Versuche durchführten.

Seitens des Arbeitsbereiches für Nichteisenmetallurgie möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold für die gute Betreuung als auch bei Herrn Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch für die Bereitschaft zur Diskussion bedanken. Nicht zuletzt möchte ich Herrn Ing. Andreas Sprung für die Unterstützung bei der Durchführung der Rasterelektronenmikroskopie meinen Dank aussprechen.

Charakterisierung von komplexen Einschlussphasen in Ferroniob

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung von komplexen Einschlussphasen in Ferroniob. Der Einsatzbereich von Ferrolegierungen liegt vorwiegend im Legieren von Stählen. Im Vorfeld konnte bei der voestalpine in Linz eine vermehrte Neigung zum Clogging an der Stranggußanlage beim Abgießen von nioblegierten Stählen beobachtet werden. Die Arbeit befasst sich mit dem Auffinden und der Analyse von nichtmetallischen Einschlüssen, welche durch den Erzeugungsprozess in das Ferroniob gelangen. Zur deren Identifizierung der Einschlüsse kamen neben der Röntgenfluoreszenzanalyse auch bildgebende Verfahren, wie das Rasterelektronenmikroskop und die Mikrosonde, zum Einsatz. Neben der Identifizierung der Einschlüsse war es auch das Ziel, eine geeignete Auswertemethode für die automatisierte REM/EDX-Analyse zu entwickeln. Die Untersuchungen ergaben ein sehr häufiges Auftreten von Aluminiumoxid und Titanoxid. Das Auftreten von Eisen- oder Nioboxiden, bzw. deren Mischoxide konnte ausgeschlossen werden. Aufgrund des Ergebnisses einer mengenbezogene Auswertung ist der Beitrag der nichtmetallischen Einschlüsse aus dem Ferroniob am Problem des Cloggings als gering einzuschätzen.

Characterization of complex non-metallic inclusions in ferroniobium

This diploma thesis is concerned with the characterization of complex nonmetallic inclusions in ferroniobium, which is used in alloy steels. When niobium containing steels are cast by continuous casting machines, voestalpine Linz could observe the problem of clogging. This thesis deals with the identification and analysis of non-metallic inclusions in ferroniobium which end up in the ferroniobium during the production process. To characterize the inclusions methods like X-ray fluorescence analysis, scanning electron microscopy and the microprobe were used. Another aspect of this work was the development of an evaluation method for the automatic SEM/EDX-analysis. The investigations had shown a frequently appearance of alumina and titanium oxide, but no occurrence of niobium or ferrous oxides. The results of a quantitative analysis indicate that the non-metallic inclusions contribute only to a small extent to the problem of clogging in continuous casting machines.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	ALLGEMEINES ÜBER FERRONIÖB	2
2.1	Marktsituation	2
2.2	Ferroniob-Qualitäten	5
3.	HERSTELLUNG VON FERRONIÖB	8
3.1	Erze und Rohstoffe zur Herstellung von Ferroniob	8
3.1.1	Pyrochlor-Erze	8
3.1.2	Niobit/Tantalit-Erze, Ferroniob und Niobschrott	10
3.2	Grundlagen zur Aluminothermie	12
3.2.1	Metallurgische Grundlagen und Thermochemie	12
3.2.2	Einstellung der Reaktionsbedingungen	12
3.3	Schmelzprozess von Ferroniob	14
4.	VERWENDETE UNTERSUCHUNGSMETHODEN	15
4.1	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	15
4.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	16
4.3	Automatisierte REM/EDX-Messungen	17
4.4	Elektronenstrahlmikroanalyse (Mikrosonde)	17
4.5	Übersicht über die untersuchten Proben	18
4.6	Probenpräparation	20
4.6.1	Trennen	20
4.6.2	Einbetten der Proben	20
4.6.3	Schleifen	21
4.6.4	Polieren	21
4.7	Umschmelzversuche	21
4.7.1	Umschmelzversuche im Vakuuminduktionsofen	22
4.7.2	Schmelzversuche im Hochfrequenzofen	23
5.	AUSWERTUNG UND INTERPRETATION DER ERGEBNISSE	27
5.1	Untersuchungen am Lichtmikroskop	27
5.2	Ergebnisse der RFA-Untersuchungen	30
5.3	Ergebnisse der REM-Untersuchungen	31
5.4	Ergebnisse der REM/EDX-Untersuchungen	44

5.4.1	Allgemeines	44
5.4.2	Auswertung der REM/EDX-Vorversuche.....	45
5.4.3	Auswertung der automatisierten REM/EDX-Untersuchungen.....	57
5.4.3.1	Allgemeines	57
5.4.3.2	Auswertung der Probe G1-1 mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur	58
5.4.3.3	Auswertung der Probe G1-1 mit Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur	65
5.4.3.4	Auswertung der Probe G1-1 ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur	70
5.4.3.5	Auswertung der Probe G1-1 ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur	78
5.4.3.6	Mengenmäßige Auswertung der Einschlüsse von Probe G1-1	81
5.4.3.7	Auswertung der Probe G4-1 mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur	84
5.4.3.8	Auswertung der Probe G4-1 mit Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur	89
5.4.3.9	Auswertung der Probe G4-1 ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur.....	95
5.4.3.10	Auswertung der Probe G4-1 ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur	99
5.4.3.11	Mengenmäßige Auswertung der Einschlüsse von Probe G4-1	102
5.4.3.12	Zusammenfassung der automatisierten REM/EDX-Untersuchungen	104
5.5	Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen.....	105
5.5.1	Probenpräparation.....	105
5.5.2	Allgemeines zur Untersuchung	105
5.5.3	Auswertung Probe G1-1	107
5.5.4	Auswertung der Probe G4-1.....	114
6.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	118
7.	LITERATURVERZEICHNIS	119
8.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	121
9.	TABELLENVERZEICHNIS	126
10.	ANHANG.....	I

1. Einleitung

Ferrolegierungen dienen in der Stahlindustrie als Legierungsmittel, um die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Stähle zu beeinflussen. Ferroniob (FeNb) dient im Speziellen bei Baustählen als Mikrolegierungselement, so genannte „High Strength Low Alloyed“ Stähle (HSLA-Stähle). Untersuchungen bei der voestalpine Linz ergaben, dass diese Stahlqualität beim Abgießen auf Stranggussanlagen vermehrt zum Clogging, d.h. zu Ansatzbildung durch nichtmetallische Einschlüsse am Gießsystem, neigen.

Ziel und Aufgabe dieser Diplomarbeit war es, eine Methodik zur Untersuchung von Ferrolegierungen anhand des Beispiels von Ferroniob zu entwickeln, um etwaige vorhandene nichtmetallische Einschlüsse und verschiedene Einschlussphasen zu charakterisieren und zu bewerten.

Für die Untersuchung des Ferroniobs musste im Vorfeld die Erzeugung der Legierung untersucht werden, um mögliche Quellen für nichtmetallische Einschlüsse, welche im Produktionsprozess liegen, zu identifizieren.

Im praktischen Teil der Arbeit werden mehrere Methoden der Analyse bezüglich nichtmetallischer Einschlüsse gegenübergestellt und bewertet. Dabei kamen mikroskopische Untersuchungsmethoden von metallographisch präparierten Proben, wie die Untersuchung mittels Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskopie, zum Einsatz. Um größere Probenflächen zu untersuchen, bediente man sich der automatisierten REM/EDX-Analyse, welche die Möglichkeit einer umfassenden chemischen Analyse der vermessenen Partikel bietet. Für die chemische Zusammensetzung wurden sechs Proben mit jeweils 10.000 Messpunkten herangezogen. Durch die Festlegung eines Koordinatensystems und die Aufnahme der Koordinaten eines jeden Messpunktes war es in weiterer Folge möglich, ausgewählte Punkte mittels Mikrosonde näher auf ihre chemische Zusammensetzung und Elementverteilung mittels so genannter Phasenmappings zu untersuchen. Aufgrund des sehr spröden Verhaltens bei der metallographischen Präparation erfolgten Umschmelzversuche in einem Hochfrequenzofen, um das Probenverhalten hinsichtlich Sprödigkeit zu verbessern. Die gewonnenen Daten wurden anhand vier verschiedener Auswertesysteme dargestellt und auf ihre Eignung hinsichtlich der Untersuchungen für Ferrolegierungen bewertet.

2. Allgemeines über Ferroniob

In den folgenden Kapiteln wird auf die Marktsituation und die unterschiedlichen FeNb-Qualitäten eingegangen.

2.1 Marktsituation

Über 90 % des Niobs werden in der Stahlindustrie in Form von Ferroniob als Legierungsmittel verwendet. Der wichtigste Niobhersteller, die Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineracao (CBMM) hat seinen Sitz in Araxá (Brasilien) [1].

Die drei wichtigsten Niobhersteller sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Wichtigste Ferroniob-Hersteller [2]

	Araxá MG-Brazil		Catalao GO_Brazil	St. Honoré Canada
Pyrochlor Erz	Sekundär- lagerstätte	Primär- lagerstätte	Sekundär- lagerstätte	Primär- lagerstätte
% Nb ₂ O ₅	3,0	1,57	1,34	0,67
Reserven (Millionen Tonnen)	456	936	18	22
Minenart	über Tage		über Tage	unter Tage
Produkte	FeNb, Nb Oxide Nb metallisch		FeNb Std	FeNb Std

Auch der zweitgrößte Produzent von Ferroniob, Catalao de Goias, sitzt in Brasilien. Der wichtigste Hersteller außerhalb Brasiliens ist die Niobec-Mine in der Nähe von St. Honore in Quebec, Kanada. Der große Nachteil dieses Herstellers liegt im Untertagebau, da die Abbaukosten um einiges höher ausfallen als bei der Konkurrenz die übertage abbauen [2].

Die nachfolgende Abbildung 1 verdeutlicht die Marktführung von CBMM am Ferroniob-Markt.

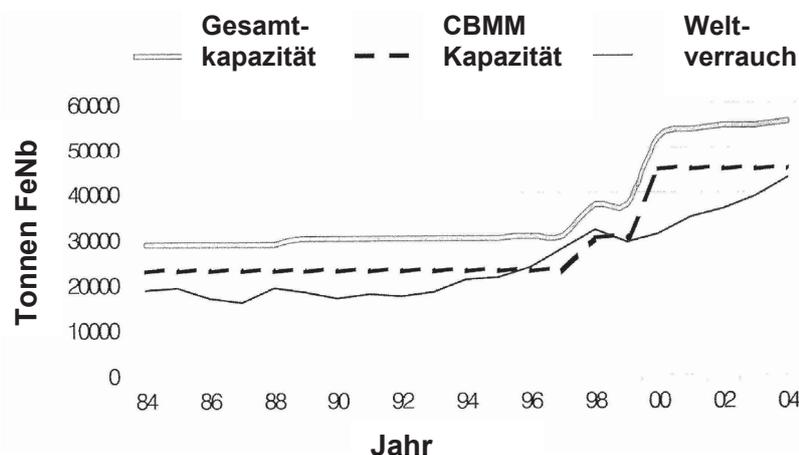


Abbildung 1: Produktionskapazität und Weltbedarf an Ferroniob [1]

Abbildung 1 zeigt, dass CBMM in der Lage wäre, den gesamten Weltbedarf an Ferroniob abzudecken. Weiters ist ein enormer Anstieg des Ferroniob-Bedarfs von 1994 bis 2004, also innerhalb von 10 Jahren zu beobachten, da die Anwendungsgebiete für nioblegierte Stähle, beginnend bei den rostfreien Stählen, stark zunahm. Vor allem der Vorstoß der mikrolegierten Stähle im Bereich Baustähle aber auch im Automobilbereich brachte einen enormen Anstieg des Ferroniob-Bedarfs.

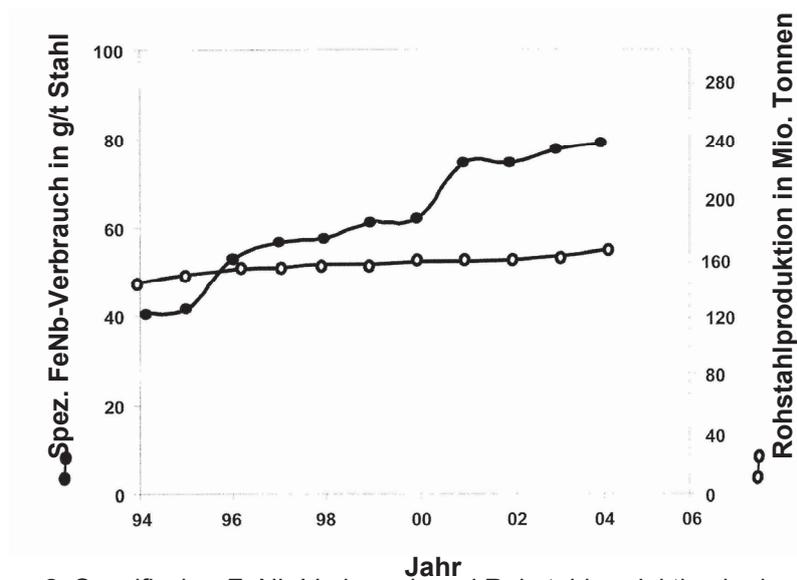


Abbildung 2: Spezifischer FeNb-Verbrauch und Rohstahlproduktion in der EU-15 [1]

Abbildung 2 verdeutlicht, dass der spezifische Ferroniob-Verbrauch im Verhältnis zur Rohstahlerzeugung in der EU-15 viel stärker gestiegen ist. Dies ist vor allem auf die oben angeführten Gründe zurückzuführen [1].

In Abbildung 3 ist ersichtlich, dass vor allem Deutschland, Österreich und die skandinavischen Länder deutlich über dem durchschnittlichen Ferroniob-Verbrauch von knapp 80 g/t Stahl liegen. Dies liegt vor allem daran, dass sich diese Staaten vorwiegend auf qualitativ hochwertige Stähle spezialisiert haben.

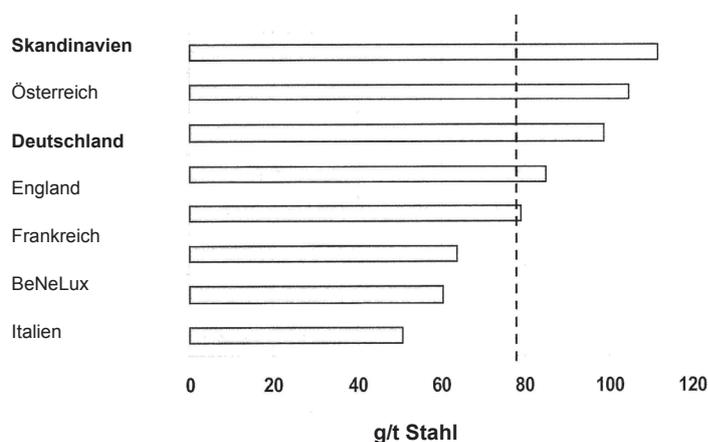


Abbildung 3: Spezifischer Ferroniob-Verbrauch nach Ländern in der EU-15 [1]

In der folgenden Abbildung 4 sind die Einsatzgebiete von Ferroniob in der Stahlindustrie zu sehen, welche sich vor allem zwischen der EU-15 und der restlichen Welt stark unterscheiden. Dies liegt vor allem in den höherwertigeren Produkten, welche Europa produziert [1].

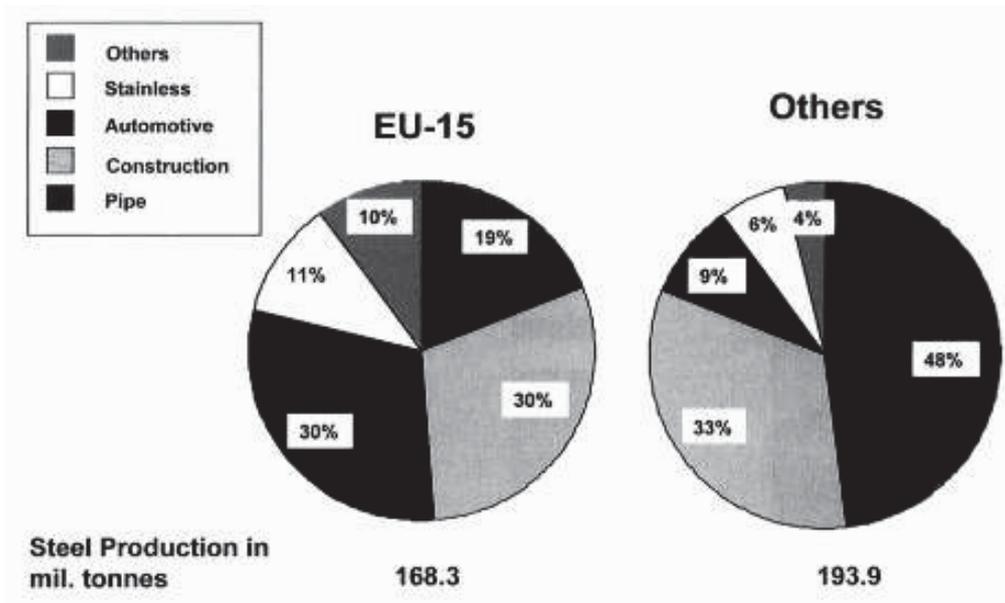


Abbildung 4: Einsatzgebiete von Ferroniob in der Stahlindustrie [1]

Abbildung 5 zeigt die Preisstabilität von ca. 15 US\$/kg Ferroniob gegenüber anderen Ferrolegierungen. Dieser Umstand spricht von der wirtschaftlichen Seite gesehen für den Einsatz von Ferroniob und macht seine Anwendung als Legierungselement sehr rentabel [1].

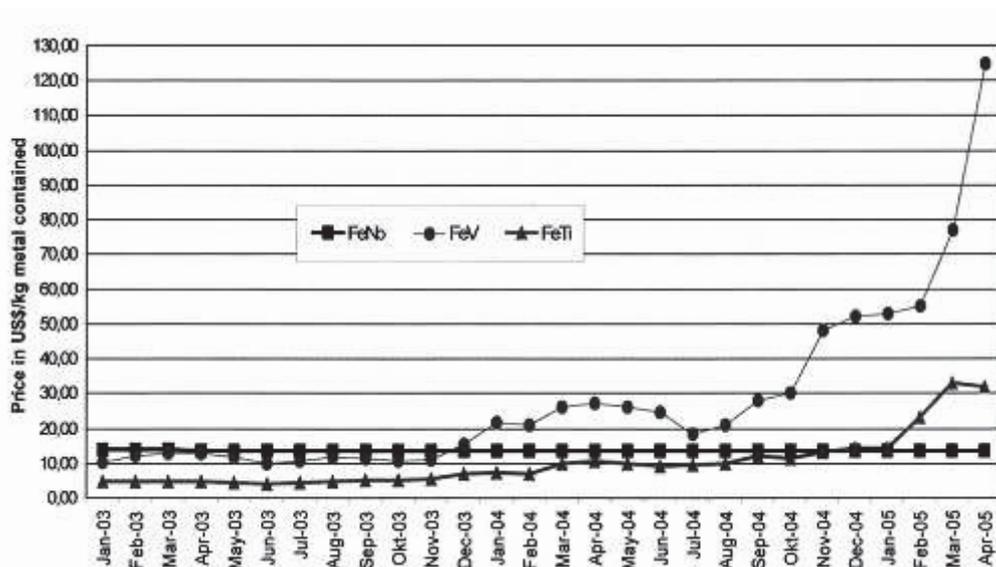


Abbildung 5: Preisentwicklung der Ferrolegierungen [1]

2.2 Ferroniob-Qualitäten

Die Verarbeitung der Rohstoffe für Ferrolegierungen, welche fast ausschließlich aus Oxiderzen bestehen, erfolgt durch Reduktion. Als Reduktionsmittel dienen neben Kohlenstoff, in Form von Koks, Kohle, Anthrazit, Petrolkoks und Holzkohle, auch Silizium und vor allem bei Ferroniob ebenso Aluminium. Durch die Reduktion werden neben den gewünschten Hauptbestandteilen auch Nebenbestandteile reduziert und gegebenenfalls in der Matrix gelöst. Diese unerwünschten Begleitelemente stammen zum Teil aus den eingesetzten Rohstoffen, hier vor allem aus den Erzen, zum anderen aber auch aus dem verwendeten Reduktionsmittel. Im Zuge der Normung (Tabelle 2 und Tabelle 3) sei hier vor allem auf den Schwefel und den Phosphor hingewiesen, welche bei der Verwendung in der Stahlindustrie enorm stören [3].

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von Ferroniob nach ISO 5453 – DIN 17 569 [3]

Bezeichnung	% Nb		% Ta		% Al max.		% Si max.	% Ti max.	% Sn max.	% Co max.
	DIN	ISO	DIN	ISO	DIN	ISO	DIN / ISO	DIN / ISO	DIN / ISO	DIN / ISO
Fe Nb 65 Ta 0,2	63 - 68	---	< 0,2	---	1,0	---	0,5	0,2	0,10	0,01
Fe Nb 65	63 - 68	60 - 70	< 0,5	< 0,5	1,0	1,0	2,5	0,4	0,10	0,05
Fe Nb 63	58 - 68	---	< 2,0	---	2,5	---	4,0	2,5	0,15	0,05
Fe Nb 60 Ta 1 Al 3 Sn	---	55 - 70	---	< 2,0	---	3,0	4,0	2,5	0,30	---
Fe Nb 60 Ta 1 Al 3,5	---	55 - 70	---	< 2,0	---	3,5	4,0	2,5	0,10	---
Fe Nb 60 Ta 1 Al 6	---	55 - 70	---	< 2,0	---	6,0	4,0	2,5	0,15	---
Fe Nb 60 Ta 5 Al 2	---	55 - 70	---	2,0 - 8,0	---	2,0	2,5	2,5	0,20	---
Fe Nb 60 Ta 5 Al 6 Sn	---	55 - 70	---	2,0 - 8,0	---	6,0	4,0	2,5	3,00	---

Anm.: Gehalte von 0,10 - 0,25 % C, von 0,05 - 0,10 % S, von 0,05 - 0,20 % P

Weiters sind in der DIN 17 569 die vorgeschriebenen Korngrößenbereiche genormt.

Tabelle 3: Genormte Korngrößenbereiche von FeNb nach DIN 17 569 [4]

Korngrößenbereich mm	Zulässiges Unterkorn	Zulässiges Oberkorn
von 3,15 - 100	5 % des Liefergewichtes	10 % des Liefergewichtes
von 3,15 - 50	10 % des Liefergewichtes	Kein Stück darf das 1,15 fache der Obergrenze des angegebenen Korngrößenbereiches in zwei oder drei Richtungen überschreiten
von 3,15 - 25	10 % des Liefergewichtes	
unter 3,15	---	

Nachfolgend werden die Normen mit den Ferroniob-Qualitäten des wichtigsten Hersteller (CBMM) verglichen.

Bei CBMM in Brasilien werden zwei verschiedene Ferroniob-Qualitäten unterschieden. Zum einen Standard Ferroniob FeNb – STD 111 und hochreines Ferroniob FeNb –VG 211. Die hochreine Spezifikation zeichnet sich dadurch aus, dass die Grenzwerte der Begleitelemente tiefer liegen als bei der Standard-Qualität.

Tabelle 4: Standard FeNb bei CBMM [5]

Chemische Zusammensetzung [%]			
Nb	min. 63,0	P	max. 0,200
Ta	max. 0,20	S	max. 0,100
Si	max. 3,00	C	max. 0,200
Al	max. 2,00	Fe	Rest
Korngrößenbereich			
0 - 50 mm			

Tabelle 5: Vacuum Grade FeNb bei CBMM [5]

Chemische Zusammensetzung			
Nb	min. 63,0 %	P	max. 100 ppm
Al	max. 1,5 %	C	max. 500 ppm
Ta	max. 2,000 ppm	S	max. 100 ppm
Si	max. 2,5 ppm	Pb	max. 50 ppm
Ti	max. 1,000 ppm	Sn	max. 50 ppm
O	max. 1,000 ppm	Fe	Rest
N	max. 3,000 ppm		
Korngrößenbereich			
0 - 50 mm			

Wenn man die chemische Analyse des Standard – FeNb von CBMM, mit der Analyse nach DIN vergleicht so liegt die Analyse von CBMM zwischen FeNb 63 und FeNb 65 der DIN-Norm. Eine typische chemische Analyse für hochreines FeNb ist in der nachfolgenden Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Typische chemische Zusammensetzung von FeNb hochrein (Vacuum Grade) [6]

Legierung	FeNb 40:60 hochrein	NiNb 40:60 hochrein
Herstellverfahren	metallothermisch	metallothermisch
	Chemische Zusammensetzung [M-%]	
Nb	min. 60 Rest Fe	min. 58 Rest Ni
Al	max. 1,5	max. 1,0
C	max. 0,1	max. 0,05
Cr	max. 0,1	---
Fe	---	max. 1,0
P	max. 0,03	max. 0,03
Pb	max. 0,005	max. 0,002
S	max. 0,02	max. 0,01
Si	max. 0,25	max. 0,25
Ta	max. 0,25	max. 0,25
Ti	max. 0,1	max. 0,1
B	---	max. 0,005
Se	---	max. 0,0002
Sn	---	max. 0,001
Ga	---	max. 0,006
Sb	---	max. 0,001
Ag	---	max. 0,0005
Zn	---	max. 0,003
As	---	max. 0,003
Te	---	max. 0,001
N	---	max. 0,05
O	---	max. 0,1
Schmelztemperatur [°C]	1630	1280
Dichte [g/cm³]	8,2	8,8

Der Vergleich von Tabelle 6 mit der Vacuum-Grade-Qualität von CBMM ergibt eine sehr gute Übereinstimmung der Werte. Teilweise liegen diese von CBMM sogar darunter, weshalb man auf eine sehr hohe Qualität des FeNb VG schließen kann.

3. Herstellung von Ferroniob

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit den Rohstoffen, den Grundlagen der Aluminothermie und dem Produktionsfluss bei der Herstellung von Ferroniob.

3.1 Erze und Rohstoffe zur Herstellung von Ferroniob

In den beiden folgenden Unterpunkten werden die unterschiedlichen Erzsorten, welche zur Produktion von Ferroniob Verwendung finden, besprochen. Den größten Anteil bilden dabei die Pyrochlor-Erze, welche auch der weltgrößte Produzent von Ferroniob die CBMM in Brasilien nutzt.

3.1.1 Pyrochlor-Erze

Pyrochlor-Erze sind Nioboxide mit der chemischen Formel $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ [7].

Um diese zu Ferroniob zu verarbeiten, ist es notwendig, das Erz aufzubereiten. Im ersten Schritt erfolgt ein Vorbrechen und Mahlen in Kugel- und Stabmühlen mit anschließender Magnetscheidung. Ein Abtrennen der Feinfraktion kleiner 10 μm gelingt mittels Hydrozyklone. Die Anreicherung der Erze wird über eine zweistufige Flotation erreicht, wobei in der ersten Stufe vor allem Silikate abgetrennt werden (siehe Tabelle 7) [8], [9].

Tabelle 7: Chemische Analyse eines Pyrochlor-Erzes vor und nach der zweistufigen Flotation [8]

Verbindung	Vor der ersten Flotationsstufe [Massen-%]	Nach der ersten Flotationsstufe [Massen-%]
Nb₂O₅	24,03	54,63
Fe₂O₃	9,34	3,55
TiO₂	1,86	3,74
MnO₂	0,35	0,20
SiO₂	41,68	2,76
P₂O₅	0,24	0,66
Ta₂O₅	0,01	0,29
BaO	8,27	15,55
PbO	0,16	5,65
U₃O₈	0,05	0,35
Al₂O₃	10,37	0,50
Summe	96,36	87,88

Im Anschluss an die Flotation folgt eine Laugung mit Ätznatron um das vorhandene Phosphat, welches das Konzentrat verunreinigt abzutrennen. Außerdem erfolgt in dem Prozess die Einstellung des Endschwefelgehalts. Abschließend wird das Konzentrat in einer Filterpresse entwässert und in einem Drehrohrofen kalziniert [8].

Heute wird der Laugungsprozess durch eine pyrometallurgische Raffination ersetzt. Dabei erfolgt ein Schmelzen des Konzentrats zusammen mit Koks und Eisenschrott. Der Koks reduziert das Blei, welches verdampft und im Flugstaub wieder rückoxidiert. Zur Sammlung des Flugstaubes dienen Filter. Das Eisen bildet mit Phosphor Ferrophosphor und geht in die Schlacke, welche man nach dem Abstechen deponiert. Das raffinierte Konzentrat wird flüssig abgestochen, mit Wasser granuliert, gefiltert und gebrochen. Auf die Aufbereitung des Konzentrats folgt das Einschmelzen in einem Elektroofen [10], [11].

In Tabelle 8 ist die chemische Analyse eines fertig aufbereiteten Pyrochlor-Endkonzentrates angeführt.

Tabelle 8: Chemische Analyse eines Pyrochlor-Endkonzentrates [8]

Verbindung	Chemische Analyse des Endkonzentrates [M-%]
Nb₂O₅	63,70
Fe₂O₃	1,45
TiO₂	3,60
MnO₂	0,02
SiO₂	2,70
P₂O₅	0,15
Ta₂O₅	0,13
BaO	20,05
PbO	0,25
U₃O₈	0,02
Al₂O₃	0,30
Summe	92,37

Die Endanalyse zeigt, dass der Anteil an oxidischen Verunreinigungen noch in etwa ein Drittel der Masse ausmacht. Vor allem Titanoxid wird durch das Erz in das Endprodukt Ferroniob eingebracht. Für die Reduktion des Endkonzentrates kommt die Aluminothermie zum Einsatz. Die Beschreibung dieses Prozesses erfolgt in den nachfolgenden Kapiteln.

3.1.2 Niobit/Tantalit-Erze, Ferroniob und Niobschrott

Neben Niobit/Tantalit Erze können durch Chlorierung auch Niobschrott und Ferroniob zur Herstellung von hochreinem Nb_2O_5 verwendet werden. Die Chlorierung von Niobit-/Tantalit-Erzen wird heute nicht mehr angewandt, da die hydrometallurgische Verarbeitung dieser Erze wirtschaftlicher ist.

Dabei werden die Rohstoffe mit Flusssäure versetzt, wodurch sich Tantal- und Niobheptafluorid (H_2TaF_7 bzw. H_2NbF_7) bilden. Die Niob- und Tantalfluoride extrahieren in eine organische Phase (Methylisobutylketon, MIBK). Verunreinigungen wie Eisen Mangan, Titan usw. verbleiben in der flüssigen Phase, dem Raffinat. Nach dem Waschen der organischen Phase erfolgt eine Reextrahierung mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure. Das Extraktionsmittel nimmt die Niobphase auf, der Tantalanteil verbleibt in der organischen Phase. Durch Zusetzen von Ammoniumhydroxyd zur Nioblösung fällt Niobhydroxid aus. Nach der Abfilterung schließt sich das Brennen des Niobhydroxids zu Nb_2O_5 bei 1100 °C an. Aus der organischen Phase wird Tantal extrahiert und zu Salz (K_2TaF_7) oder Ta_2O_5 verarbeitet. Der Prozess ist nachfolgend in Abbildung 6 dargestellt [12].

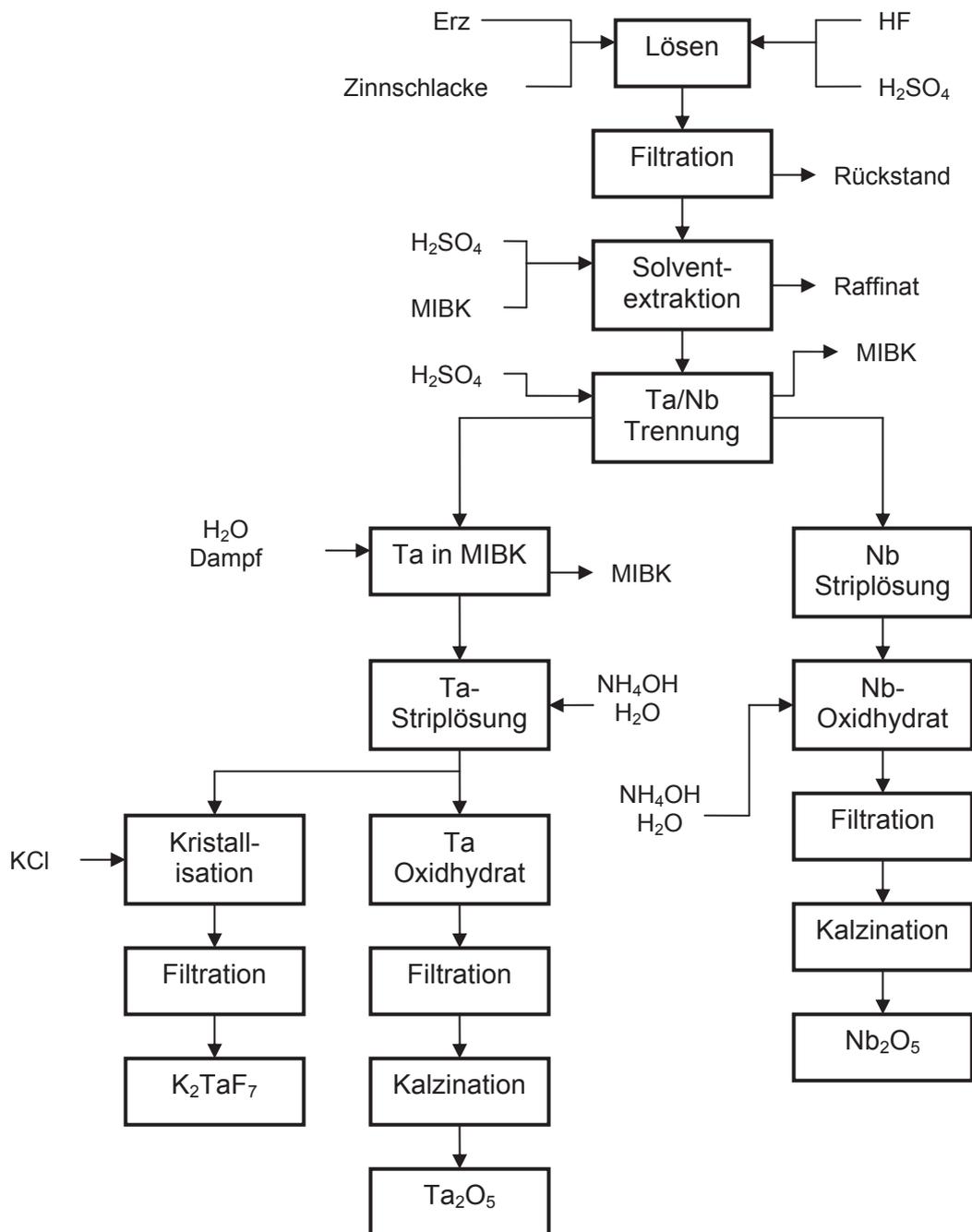


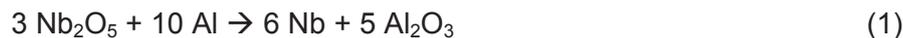
Abbildung 6: Hydrometallurgische Herstellung von Niob- und Tantalpentoxid [12]

3.2 Grundlagen zur Aluminothermie

Aluminothermische Reaktionen sind jene zwischen Aluminium und Metallverbindungen unter starkem Temperaturanstieg. Dabei werden fast ausschließlich hochschmelzende Metalle ohne Zufuhr von äußerer Energie erzeugt. Außer Aluminium kommen auch Aluminiumlegierungen als Reduktionsmittel zum Einsatz. Neben der Herstellung von Ferroniob werden auch aluminothermische Reaktionen bei der Produktion von Ferrotantal, -vanadium, -titan und Ferrobor verwendet [13].

3.2.1 Metallurgische Grundlagen und Thermochemie

Voraussetzung für eine metallothermische Reaktion ist, dass das Reduktionselement eine höhere Affinität zu Sauerstoff besitzt als jenes Element in der Metallverbindung. Die Reduktionsreaktion für Nb_2O_5 ist in Gleichung (1) angegeben [13].



Die Reaktion läuft umso leichter ab, je größer der Unterschied der Sauerstoffaffinitäten des jeweiligen Metalls und Aluminium ausfällt. Ob nun ein Metalloxid stabil ist oder nicht, wird durch die freie Bildungsenthalpie bestimmt. Diese ist von der Bildungsenthalpie ΔH , der Entropie ΔS und der Reaktionstemperatur T abhängig. Der Zusammenhang ist in Gleichung (2) wiedergegeben [13].

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -R \cdot T \cdot \ln p_{\text{O}_2} \quad (2)$$

Eine Reaktion erfolgt dann in die gewünschte Richtung, wenn die freie Reaktionsenthalpie negativ ist und verläuft leichter je negativer der Wert wird [13].

3.2.2 Einstellung der Reaktionsbedingungen

Die Reaktionsbedingungen einer metallothermischen Reaktion sind dann sehr günstig, wenn sich selbstgänglich eine flüssige Metall- und Schlackenschicht bildet. Um eine effektive Trennung zwischen Metall und Schlacke zu erreichen, ist die Bildung einer dünnflüssigen Schlacke ($\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) anzustreben [13].

Da die Schlacke vorwiegend aus hochschmelzendem Al_2O_3 besteht, ist es nötig, den Schmelzpunkt der Schlacke zu erniedrigen. Besonders gut eignen sich hierfür die Oxide des Eisens, Mangans und Kalk. Die Wirkungsweise wird in Abbildung 7 dargestellt [13].

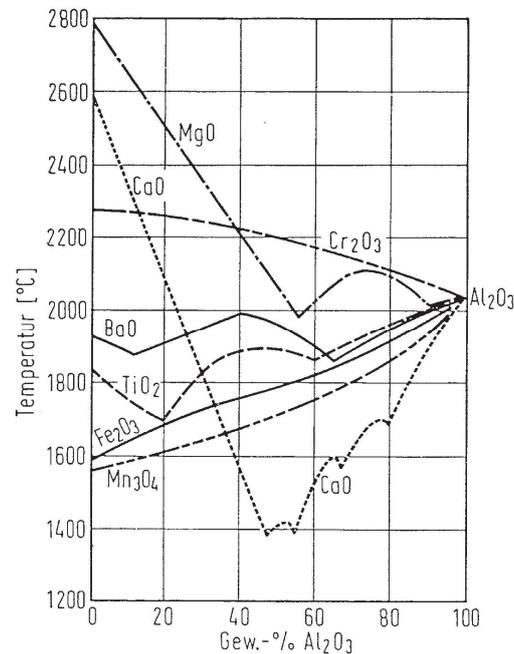


Abbildung 7: Schmelzkurven binärer Tonerdeschlacken [13]

Ein wichtiger Punkt ist die Selbstgängigkeit der Metallothermie. Diese kann durch Erfahrung und über die Enthalpie beurteilt werden. Die Grenze zur Selbstgängigkeit liegt bei einer aluminothermischen Reaktion zwischen -272 und -314 kJ pro Mol Reduktionsmetall. Die Reduktionsreaktion von Niobpentoxid pro Mol Aluminium ist in Gleichung (3) angegeben [13].



Die Reaktionsgleichung zeigt, dass die Reaktionsenthalpie die Grenze der Selbstgängigkeit knapp nicht erreicht. Der Reaktion fehlt jedoch relativ wenig Wärme, welche durch exotherme Nebenreaktionen von KClO_4 , NaClO_3 oder BaO_2 mit Aluminium erzeugt werden kann. Die Verbindung wird dabei nicht vollständig, sondern nur bis zu einer niedrigeren Oxidationsstufe reduziert, damit keine Verunreinigungen der Metallphase erfolgt [14].

3.3 Schmelzprozess von Ferroniob

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln die Aufbereitung der Rohstoffe und die Grundlagen der aluminothermischen Reaktionen besprochen wurden, beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Schmelzmetallurgie selbst. Der Schmelzprozess von Ferroniob erfolgt über einen aluminothermischen Prozess in einem Elektrolichtbogenofen mit einer Jahresleistung von 22.000 t FeNb. Bei CBMM in Brasilien handelt es sich um einen Ofen mit einer Leistung von 4,25 MVA. Den Schmelzprozess bewerkstelligen drei Grafitelektroden mit 450 mm Durchmesser. Der Ofen ist in zwei Schichten ausgemauert. Die erste Schicht, welche in Kontakt mit dem Stahlmantel ist, besteht aus Tonerdesteinen, jene welche in Kontakt mit der Schmelze kommt, ist aus Magnesiasteinen. Die Reaktionsmischung setzt sich folgendermaßen zusammen (siehe Tabelle 9) [15], [16].

Tabelle 9: Reaktionsmischung im Elektroofen bei CBMM [16]

	Masse [kg]
Pyrochlor-Konzentrat	18000
Eisenoxid (Hämatit)	4000
Aluminiumpulver	6000
Flussspat	750
Kalk	500

Der Schmelzprozess zündet mit drei Viertel der Reaktionsmischung und sauerstoff-abgebenden Substanzen (z.B. KClO_4 , BaO_2 , NaNO_3), um die nötige Reaktionsenthalpie für eine Selbstgängigkeit der Reaktion zu erreichen. Nachdem der Prozess gestartet ist, erfolgt die Chargierung und das Niederschmelzen der restlichen Reaktionsmischung. Nach der aluminothermischen Umschmelzung werden zuerst die Schlacke und anschließend die flüssige Ferrolegierung abgestochen. Ein Schmelzyklus dauert ungefähr eine Stunde und liefert 11 t Metall (FeNb 65) und 19 t Schlacke. Der Abkühlung der Schlacke mit Wasser unter hohem Druck folgt eine Granulierung. Dabei ergibt sich ein Wasserverbrauch von 30 m^3 pro Tonne Schlacke. Diese wird auf speziell eingerichteten Deponien gelagert.

Das Blockgewicht der in Stahlkokillen abgegossenen FeNb-Legierung beträgt ca. 4 t. Nach ca. 30 Minuten erfolgt das Strippen des Blockes. Durch ein Kühlen mit Wasser bricht dieser spröde in einzelne Stücke. Die größeren Anteile werden mit Hilfe eines Brechers stückig gebrochen [16], [17], [19].

4. Verwendete Untersuchungsmethoden

In den folgenden Kapiteln werden die verwendeten Untersuchungsmethoden kurz in ihren theoretischen Grundlagen vorgestellt.

4.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird eine Probe mittels Röntgenstrahlung angeregt. Diese Anregung bewirkt eine Eigenstrahlung der Probe, wobei diese Strahlung aus vielen einzelnen Wellenlängen, welche charakteristisch für die enthaltenen Elemente sind, besteht. Durch die qualitative Bestimmung dieser Wellenlängen kann festgestellt werden, aus welchen Elementen die Probe aufgebaut ist. Die Messung der Intensität der einzelnen Wellenlängen ergibt eine qualitative chemische Analyse. Der Energiebereich der Röntgenfluoreszenzanalyse liegt bei 0,6 bis 60 keV, der Wellenlängenbereich von 0,02 bis 20 nm. Abbildung 8 zeigt den Aufbau eines Spektrometers [18], [20].

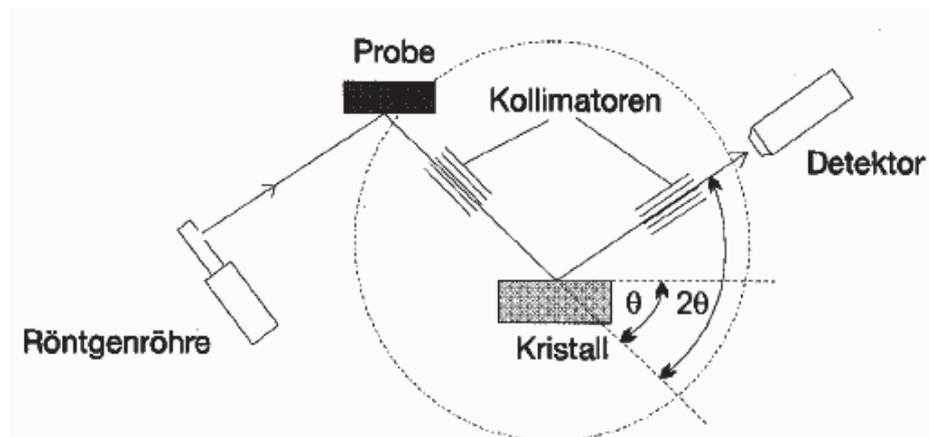


Abbildung 8: Aufbau eines Spektrometers zur Röntgenfluoreszenzanalyse [21]

Die Strahlung erzeugt eine Röntgenröhre. Diese tritt aus der Röhre aus, trifft auf die Probe regt diese an und erzeugt eine Eigenstrahlung, welche durch einen Analysatorkristall zerlegt und einen Detektor ausgewertet wird [21].

Im Zuge der Diplomarbeit wurden zu Tabletten verpresste Pulverproben analysiert, wobei vor allem auf eine kleine Korngröße und eine homogene Durchmischung zu achten war.

4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Wenn Elektronen mit hoher Geschwindigkeit auf eine Probe treffen, treten sie mit dieser in Wechselwirkung. Es ergeben sich Sekundärstrahlungen, die für die Wechselwirkung mit der Probe typisch sind. Dies sind [22]:

- Charakteristische Röntgenstrahlung
- Sekundärelektronen
- Rückgestreute Elektronen
- Auger-Elektronen
- Katodolumineszenzstrahlung
- Röntgenbremsstrahlung

Außer der Röntgenbremsstrahlung liefern alle anderen Arten von Strahlungen Informationen über die Probe. Für die Analytik von Werkstoffen sind die drei erstgenannten Strahlungsarten am wichtigsten, weshalb ausschließlich diese näher beschrieben werden [22].

Charakteristische Röntgenstrahlung: Die einfallenden Elektronen können in den Atomen Elektronen aus tiefen Schalen ablösen, wodurch ein unbesetzter Elektronenzustand entsteht. Dieser Effekt wird als Tiefenionisation bezeichnet. Schwächer gebundene Elektronen springen dann in die entstehenden Lücken und geben dabei ein Strahlungsquant frei, welches der Differenz des entstandenen freien Niveaus und dem Niveau des überwechselnden Elektrons entspricht [22].

Es ergeben sich somit Spektrallinien mit einer bestimmten Wellenlänge bzw. Quantenenergie, welche sehr stark von der Ordnungszahl des jeweiligen Elements abhängig sind. Durch Ermittlung der Wellenlänge oder der Quantenenergie lässt sich auf die Ordnungszahl und somit auf das jeweilige Element schließen. Daraus resultiert eine qualitative chemische Analyse. Wenn die Analyse über die Wellenlänge erfolgt, spricht man von wellenlängendispersiver Spektrometrie (WDX), passiert die Analyse über die Quantenenergie liegt eine energiedispersive Spektrometrie (EDX) vor. In Rasterelektronenmikroskopen wird meist die energiedispersive Spektrometrie eingesetzt. Um auch eine quantitative chemische Analyse zu erhalten, müssen die Intensitäten der Spektrallinien erfasst werden [22].

Sekundärelektronen (SE): Die bei der Tiefenionisation frei werdenden Elektronen besitzen im Vergleich zu den primär einfallenden Elektronen eine niedrige Energie. Diese verlassen die Probe als Sekundärelektronen, wenn sie nicht in allzu großen Tiefen (wenige 10 nm) entstehen. Sie werden in der Rasterelektronenmikroskopie zur Darstellung der Oberflächengeometrie (Topographie) herangezogen [22]. Diese Sekundärelektronenbilder eignen sich vorwiegend zur Darstellung von Bruchflächen (siehe Abbildung 16 und Abbildung 17).

Rückstreuelektronen (BSE): Ein Teil der einfallenden Elektronen werden umgelenkt (gestreut) und verlassen in umgekehrter Richtung die Probe. Der Energieverlust der Elektronen ist dabei sehr gering, sodass die Energie dieser Elektronen größer ist als jene der Sekundärelektronen. Sie kommen daher aus größeren Probentiefen (etwa 100 nm). Die Ausbeute der Rückstreuelektronen ist sehr stark von der Ordnungszahl abhängig. Durch diesen Sachverhalt lassen sich in der Rasterelektronenmikroskopie Bereiche verschiedener chemischer Zusammensetzung darstellen. Man spricht von Kompositions- oder Ordnungszahlkontrasten. Ein Rückstreuelektronenbild ist in Abbildung 24 dargestellt [22].

4.3 Automatisierte REM/EDX-Messungen

Automatisierte REM-/EDX-Analyse funktionieren im Wesentlichen wie eine manuelle REM/EDX-Analyse. Dabei wird mit Hilfe eines Koordinatensystems ein gewisser Probenbereich vorgegeben, welcher anschließend das Elektronenmikroskop abrastert. Über die Rückstreuelektronen können Bereiche verschiedener chemischer Zusammensetzungen identifiziert und mit Hilfe der EDX eine quantitative chemische Analyse erstellt werden. Dabei wird jeder vermessene Punkt mit seinen Koordinaten festgehalten, sodass dieser für weitere Untersuchungen jederzeit wieder auffindbar ist. In der vorliegenden Arbeit wurden pro Probe 10.000 Messpunkte untersucht. In Abbildung 75 ist ein abgerasteter Bereich dargestellt [22].

4.4 Elektronenstrahlmikroanalyse (Mikrosonde)

Die Gerätetechnik einer Mikrosonde entspricht im Wesentlichen jener eines Rasterelektronenmikroskops. Durch die Wechselwirkung des Primärstrahls mit der Probe entsteht eine charakteristische Röntgenstrahlung mit gewisser Wellenlänge und Quantenenergie, welche stark von der Ordnungszahl des betreffenden Elementes abhängt. Daraus kann auf das jeweilige Element geschlossen werden. Über die Intensitäten der Spektrallinien kann eine quantitative chemische Analyse erfolgen [22].

Der Unterschied zur Rasterelektronenmikroskopie besteht darin, dass die Mikrosonde anstatt einer energiedispersiven Spektrometrie (EDX) meist eine wellenlängendispersiven Spektrometrie (WDX) nutzt. Dabei wird von Spektrometereinheiten die Wellenlänge der Spektrallinien gemessen und so auf das Element geschlossen. Um mehrere Elemente gleichzeitig zu messen, müssen mehrere Spektrometereinheiten (meist fünf) vorhanden sein. Der Vorteil einer WDX im Vergleich zu einer EDX liegt im besseren Energieauflösungsvermögen. Daher können schon Elemente ab einer Ordnungszahl von $Z \geq 4$ (ab Beryllium) analysiert werden. Die Grenze einer EDX ist bei $Z > 10$ (ab Natrium). Die Nachweisgrenze bei leichten Elementen ($Z < 10$) liegt bei einer WDX bei ca. 0,05 M-%. Bei allen anderen Elementen ($Z > 10$) liegt die Nachweisgrenze bei 0,01 M-% [22].

Die Mikrosonde bietet die Möglichkeit qualitative und quantitative chemischen Analysen in punktförmigen Probenbereichen von 1 bis 3 μm durchzuführen. Daher ist es möglich einzelne Körner, Einschlüsse oder Ausscheidungen zu untersuchen. In der Diplomarbeit wurde mittels Mikrosonde eine Elementverteilungsanalyse (Phasenmapping) über eine bestimmte Probenfläche erstellt [22]. In Abbildung 102 ist ein solches Phasenmapping dargestellt.

4.5 Übersicht über die untersuchten Proben

Das untersuchte Probenmaterial stellte die voestalpine Linz zur Verfügung. Die Proben bestanden aus sieben Losen, welche in stückiger, grober Form (Bezeichnung G-), in gebrochener feiner Form mit einer Korngröße von 2 bis 3 mm (Bezeichnung F-) und in gemahlener Form (Bezeichnung P-) vorlagen.

Die aufgemahlene Proben dienten ausschließlich zur Untersuchung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse. Für die automatisierte REM/EDX-Analyse wurde die stückige Probenfraktion verwendet. Die gebrochene Fraktion diente als Umschmelzmaterial im Hochfrequenzofen mit anschließender Bruchflächenanalyse. Tabelle 10 gibt einen Überblick über die Probenbezeichnungen.

Tabelle 10: Übersicht über die Probenbezeichnungen

Bezeichnung voestalpine Linz			Probenbezeichnung MUL		
Lieferdatum	Lieferant	Lot.Nr.	Grob (G)	gemahlen fein (F)	Pulver (P)
31.01.2007	Niobium	01-13668	G1-lfd. Nr.	F1-lfd. Nr.	P1-lfd. Nr.
02.02.2007	Gfe-Min	71692502	G2-lfd. Nr.	F2-lfd. Nr.	P2-lfd. Nr.
07.02.2007	Grandmet	5732465	---	F3-lfd. Nr.	P3-lfd. Nr.
08.02.2007	L&M	5726634/062	G4-lfd. Nr.	F4-lfd. Nr.	P4-lfd. Nr.
07.03.2007	CBMM	01-13670	G5-lfd. Nr.	F5-lfd. Nr.	P5-lfd. Nr.
05.04.2007	Niobec Mine	53775	G6-lfd. Nr.	F6-lfd. Nr.	P6-lfd. Nr.
n.b.	CBMM	01-13708	G7-lfd. Nr.	F7-lfd. Nr.	P7-lfd. Nr.

Tabelle 11 gibt einen Überblick über die jeweils angewandten Untersuchungsmethoden.

Tabelle 11: Angewandte Untersuchungsmethoden

	Licht- mikroskop	Rasterelektronen- mikroskop	Röntgen- fluoreszenz- analyse	Mikro- sonde	automatisierte REM/EDX- Analyse	Umschmelz- probe
G1-1	X	X		X	X	
G1-2	X	X				
G2-1	X	X				
G2-2	X	X			X	
G2-3			X			
G4-1	X	X		X	X	
G4-2	X	X				
G4-3			X			
G5-1	X	X				
G5-2	X	X			X	
G5-3			X			
G6-1	X	X				
G6-2	X	X			X	
G6-3			X			
G7-1	X	X				
G7-2	X	X			X	
P1-1			X			
P2-1			X			
P3-1			X			
P4-1			X			
P5-1			X			
P6-1			X			
P7-1			X			
F2-1						X
F3-1						X
F4-1						X
F5-1						X

4.6 Probenpräparation

Nachfolgend sind die verwendeten Methoden der Probenpräparation von Ferroniob angeführt.

4.6.1 Trennen

Die Proben, welche zur Untersuchung am Licht- und Rasterelektronenmikroskop dienten, lagen als stückig gebrochenes Probenmaterial vor, wodurch ein mechanisches Trennen notwendig war.

Die Problematik des Trennens der Probe zeigte sich darin, dass ein sehr sprödes Verhalten des Materials vorlag und so die Bruchneigung während des Trennvorganges sehr ausgeprägt war. Weiters kam es beim Sägeblatt zum Verkanten, wodurch immer wieder die Gefahr bestand, die Trennmaschine zu überlasten. Die nachfolgende Tabelle 12 zeigt die gewählten Bedingungen, um die vorliegenden Proben sicher zu trennen.

Tabelle 12: Trennbedingungen der FeNb-Proben

Trennscheibe	Diamant
Vorschub	1 - 2 mm/min
Drehzahl	3400 U/min
Schnittmethode	Taktschnitt
Kühlmethode	permanente Wasserkühlung

4.6.2 Einbetten der Proben

Um die nachfolgende Probenpräparation zu erleichtern, wurden die Proben leitend in Bakelit mit Hilfe einer automatischen Warmeinbettpresse eingebettet. Dies erfolgte unter den folgenden Bedingungen (siehe Tabelle 13):

Tabelle 13: Arbeitsparameter für das Einbetten der Proben

Pressdruck	220 bar
Druckaufbau	sofort maximaler Druck
Temperatur	180 °C
Haltezeit bei maximaler Temperatur	ca. 8 min.
Kühlzeit	ca. 7 min.

Anschließend erfolgte eine gründliche Reinigung der Probe mit Ethanol, um die Rückstände des Bakelits zu entfernen und so ein Zuschmieren der Probenporen beim anschließenden Schleifen zu verhindern.

4.6.3 Schleifen

Um eine saubere Probenoberfläche für die weiteren Untersuchungen zu erhalten, war es notwendig, die Proben auf SiC-Papier von verschiedenen Körnungen vorzuschleifen. Eine Aufstellung der verwendeten Körnungen und Schleifzeiten gibt die nachfolgende Tabelle 14 an.

Tabelle 14: Bedingungen für das Vorschleifen der Proben

Körnung	Schleifzeit
120	je ca. 5 min
220	
600	
800	
1200	

Um das Übertragen von Schleifresten auf die jeweils nächst feinere Körnung zu vermeiden, wurden die Proben sorgfältig mit Ethanol gespült und getrocknet.

4.6.4 Polieren

Nach dem Vorschleifen erfolgte ein Polieren auf einer automatischen Poliermaschine. Als Poliermittel dienten Suspensionen auf Alkoholbasis, wobei zuerst auf einer 3 µm Scheibe vorpoliert wurde, die Endpolitur erfolgte auf einer 1 µm Scheibe.

4.7 Umschmelzversuche

Um die starke Sprödigkeit und Brüchigkeit der FeNb-Proben etwas zu verbessern, wurden Umschmelzversuche durchgeführt. Dies sollte zu dichten, nicht porösen Proben führen. Die Schwierigkeit lag im sehr hohen Schmelzpunkt der Ferrolegierung, welcher je nach Zusammensetzung über 1600 °C liegt.

Der Umschmelzprozess erfolgte in zwei verschiedenen Aggregaten:

- Vakuuminduktionsofen
- Hochfrequenzofen

4.7.1 Umschmelzversuche im Vakuuminduktionsofen

Als Versuchsaggregat diente ein Vakuuminduktionsofen der Marke Balzers mit einer maximalen Leistung von ca. 3 kW. Die folgende Abbildung 9 zeigt die Ofenanlage.



Abbildung 9: Vakuuminduktionsofen

Beim Schmelzvorgang war vor allem darauf zu achten, dass eine gute Ankopplung des Schmelzgutes an das Magnetfeld erfolgt.

Vor dem Aufschmelzen wurde ein Evakuieren und Spülen des Schmelzraumes mit Argon durchgeführt. Beim Schmelzprozess kam es zu einer stufenweisen Erhöhung bis zu einer maximalen Leistung von ca. 3 kW. Die Versuche mussten aber bei dieser Leistung abgebrochen werden, da der Ofen selbsttätig beim Erreichen der Leistungsgrenze abschaltete. Die Abbildung 10 lässt gut erkennen, dass das Schmelzgut lediglich hellgelb glühte, jedoch nicht die flüssige Phase erreichte.

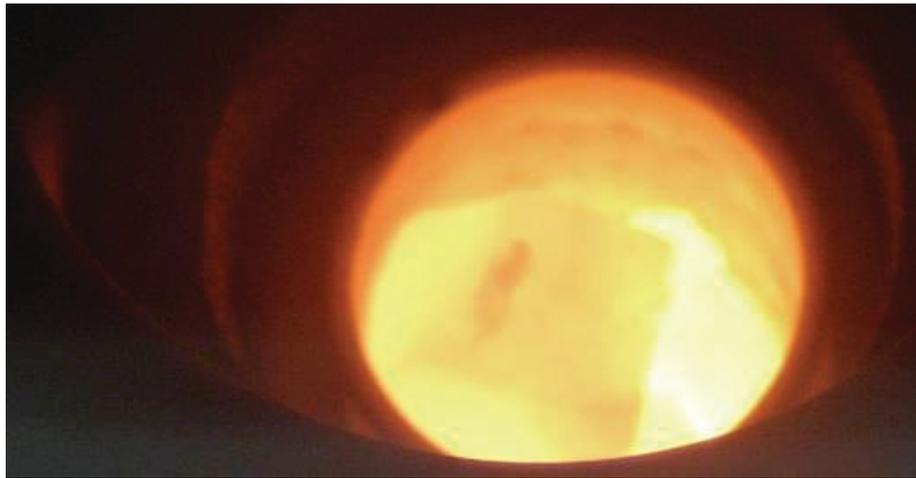


Abbildung 10: Glühende FeNb-Probe im Vakuuminduktionsofen

4.7.2 Schmelzversuche im Hochfrequenzofen

Als Alternative zu den Versuchen im Vakuuminduktionsofen diene ein Hochfrequenzofen der Marke Lifumat Met 3,3 Vac (siehe Abbildung 11) mit einem maximal einsetzbaren Probengewicht von 80 g und einer maximalen Leistung von 3,3 kW. Der Ofen zeichnet sich durch eine sehr kurze Schmelzzeit aus.



Abbildung 11: Hochfrequenz-Ofenanlage

Für den Schmelzvorgang wurden hochtonerdehaltige Tiegel mit einem Al_2O_3 -Anteil von 99,7 % verwendet, die eine kurzzeitige Belastung bis 1900 °C erlauben. Als Probenmaterial dienten 80 g gebrochenes FeNb mit einer Korngröße von 2 bis 3 mm (Abbildung 12).

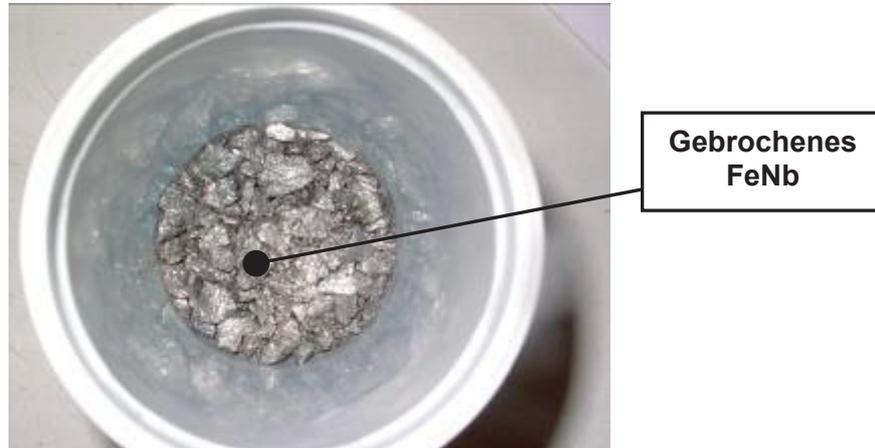


Abbildung 12: Ausgangsprobe für Hochfrequenzofen

Dem Schmelzen ging ein Evakuieren und Spülen mit Argon voran, danach wurde die Schmelzleistung stufenweise auf die maximale Leistung von 3,3 kW hochgefahren.

Die Schmelzzeit betrug ca. 2 min., wobei das Beobachten des Schmelzzustandes der Probe rein visuell erfolgte (Abbildung 13), da keine Möglichkeit einer Temperaturmessung vorhanden war. Um ein gesichertes Durchschmelzen der Probe zu gewährleisten, erfolgte ein Halten am Schmelzpunkt von ca. 30 Sekunden.

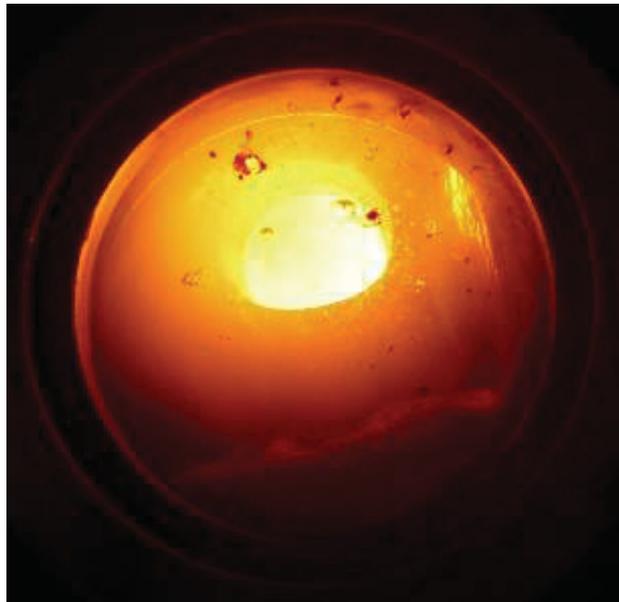


Abbildung 13: Geschmolzenes FeNb

Die Abkühlung der Probe wurde im Ofen durchgeführt, um ein schockartiges Abkühlen der Probe zu vermeiden, da ansonsten die Rissbildung stark begünstigt wird.

Die erstarrte Umschmelzprobe wies eine dicke beständige Oxidschicht auf, weshalb es nicht möglich war, die Umschmelzproben über den klassischen metallographischen Weg zu präparieren. Ein Versuch die Proben abzufräsen, um die beständige Oxidschicht zu entfernen, scheiterte daran, dass diese beim Kontakt mit dem Fräswerkzeug sofort brachen. Daher wurden die Bruchflächen analysiert, um die notwendige Probenpräparation zu umgehen. Durch das spröde Verhalten stellte das Brechen der Proben kein weiteres Problem dar.



Abbildung 14: Bruchfläche einer Umschmelzprobe

Die Bruchflächen zeigen in Abbildung 14 deutliche Lunker und Hohlräume dicht an der Probenoberfläche. Dies erklärt auch das spröde Bruchverhalten bei der Probenpräparation. Eine nachfolgende Betrachtung der Bruchfläche unter dem Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 15) bestätigte das spröde Probenverhalten, welches durch das Umschmelzen nicht verbessert werden konnte.

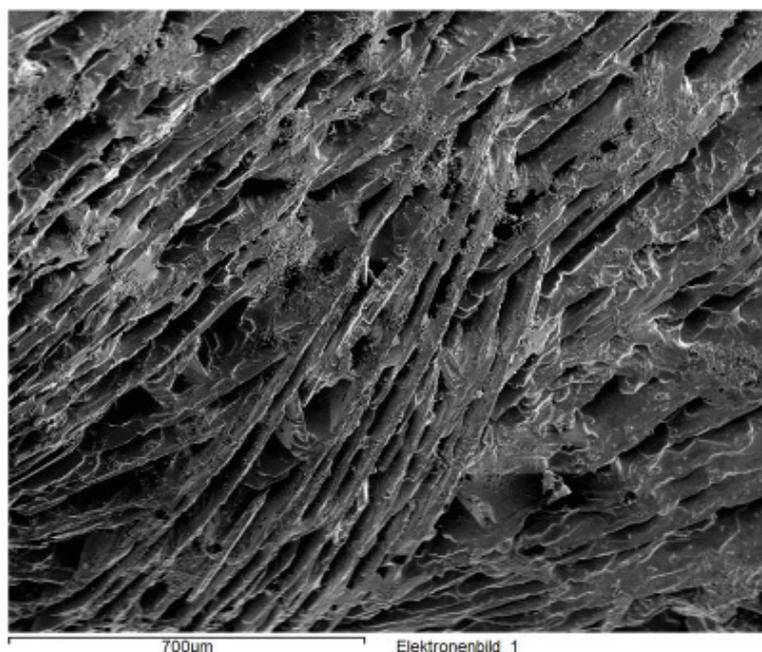


Abbildung 15: REM-Aufnahme einer Bruchprobe

Ein weiteres Indiz für das spröde Bruchverhalten ist die dendritische Erstarrungsstruktur der untersuchten Proben, welche in den nachfolgenden REM-Bildern (Abbildung 16 und Abbildung 17) dargestellt ist.



Abbildung 16: Dendritisches Erstarrungsgefüge

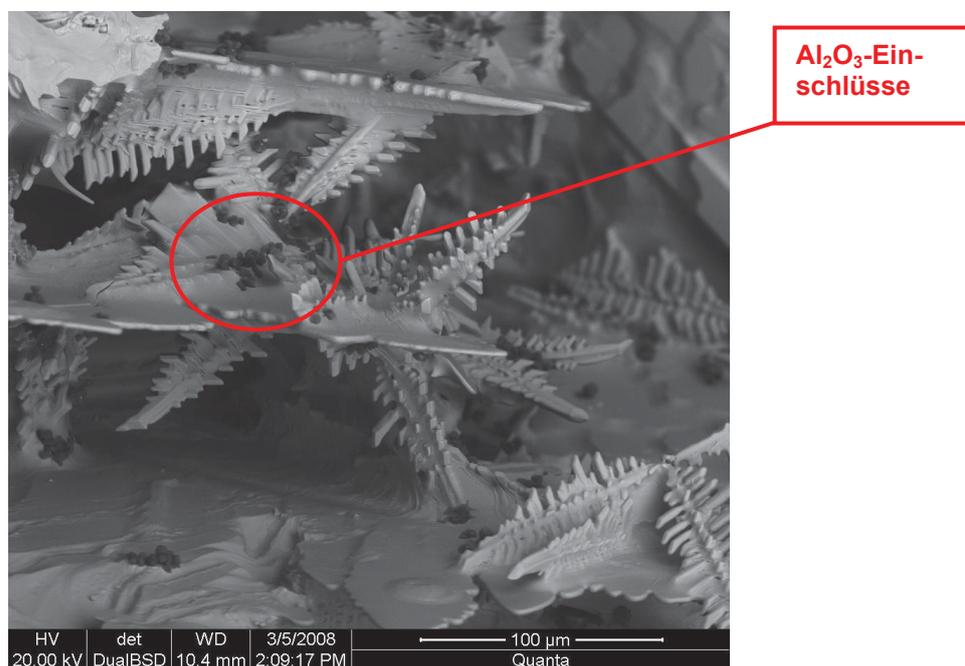


Abbildung 17: Nichtmetallische Einschlüsse an den Dendritenästen

Beide Bilder zeigen ein dendritisches Erstarrungsgefüge, wobei sich an den Dendriten nichtmetallische Einschlüsse verfangen. Daher war es nicht möglich, das spröde Verhalten der Proben durch Umschmelzen zu umgehen. Weiters ist eine pyrometallurgische Raffination des Ferroniobs durch Umschmelzen nicht effektiv, da sich die nichtmetallischen Einschlüsse an den Dendritenästen verfangen.

5. Auswertung und Interpretation der Ergebnisse

In den nachfolgenden Kapiteln werden die die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungsmethoden dargestellt und interpretiert.

5.1 Untersuchungen am Lichtmikroskop

Diese Untersuchungsmethode diene vor allem dazu, sich einen Überblick über die Probenstruktur hinsichtlich Risse und Inhomogenitäten zu verschaffen.

Abbildung 18 zeigt sehr stark ausgeprägte Inhomogenitäten, wobei es fast unmöglich ist zwischen Einschlüssen und vorhandenen Löchern sowie Poren in der Probe zu unterscheiden. Die Bilder im Lichtmikroskop lassen vor allem eine Beurteilung der Phasen zu, welche in der Matrix auftreten.

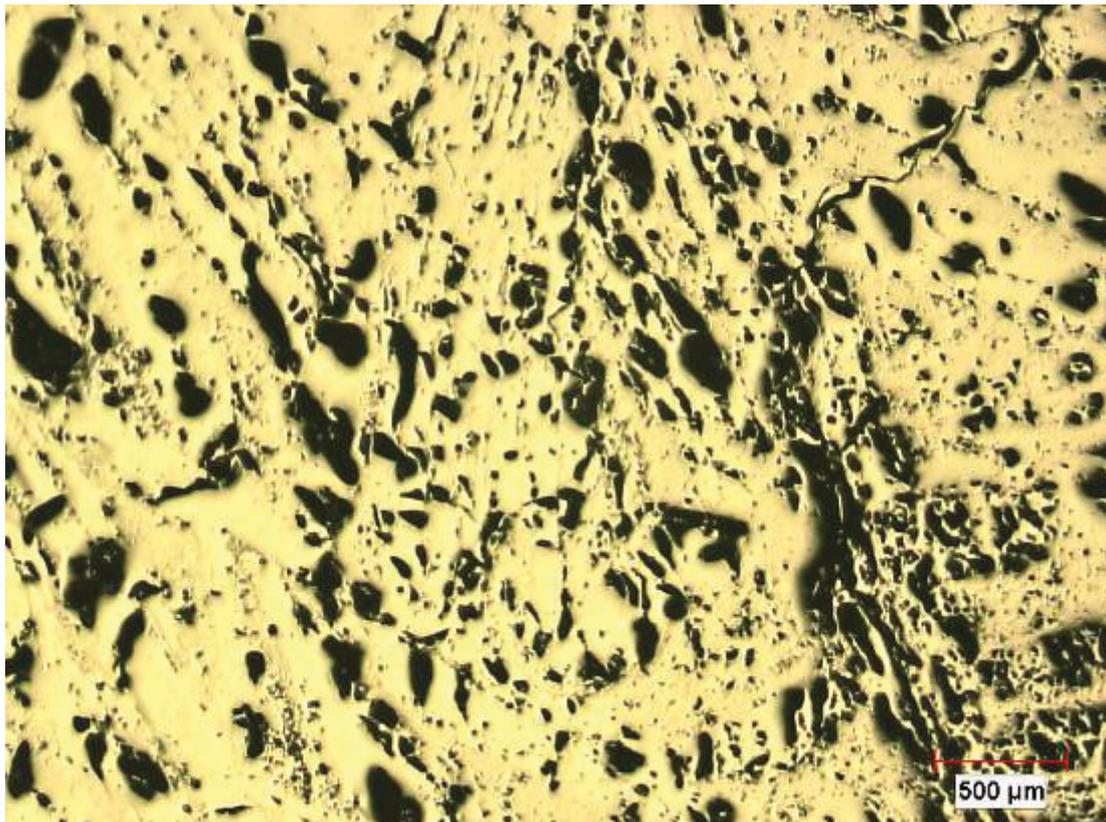


Abbildung 18: Überblick über eine Probe im Lichtmikroskop

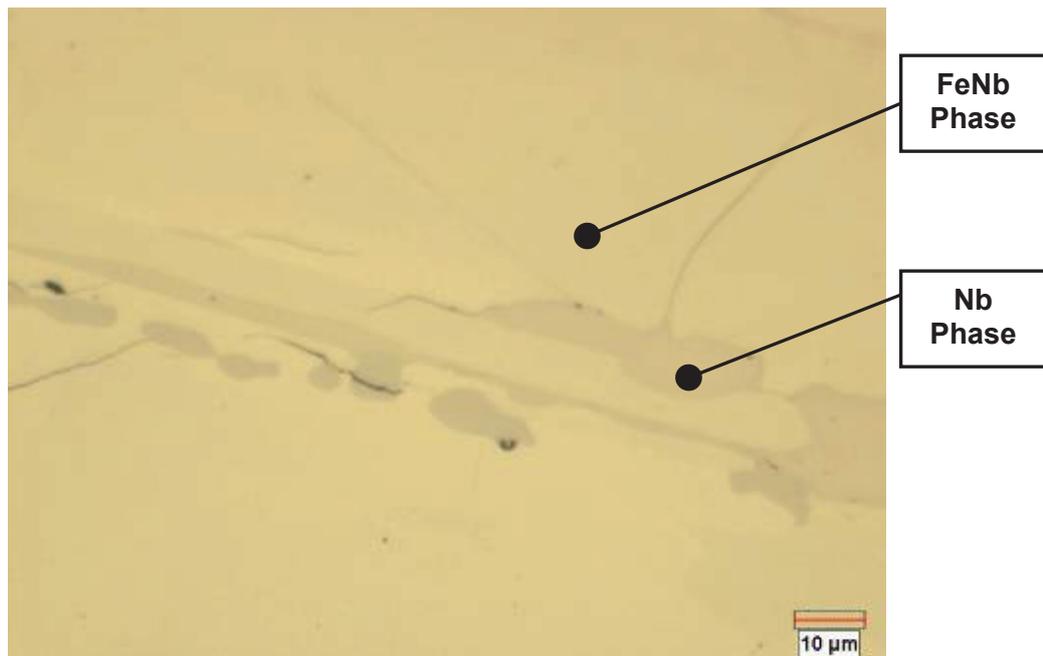


Abbildung 19: Beurteilung der Phasen im Lichtmikroskop

Bei den sichtbaren hellen Bereichen handelt es sich um fast reines Niob, der umgebende Bereich ist eine Mischphase aus Eisen und Niob (μ -Phase). Die Unterscheidung der beiden Phasen im Lichtmikroskop konnte aufgrund von vergleichenden REM-Untersuchungen erfolgen. Bei der lichtmikroskopischen Beurteilung war es ziemlich schwierig solche reinen, rissfreien und homogenen Stellen in den Proben, wie in Abbildung 19 dargestellt, aufzufinden.

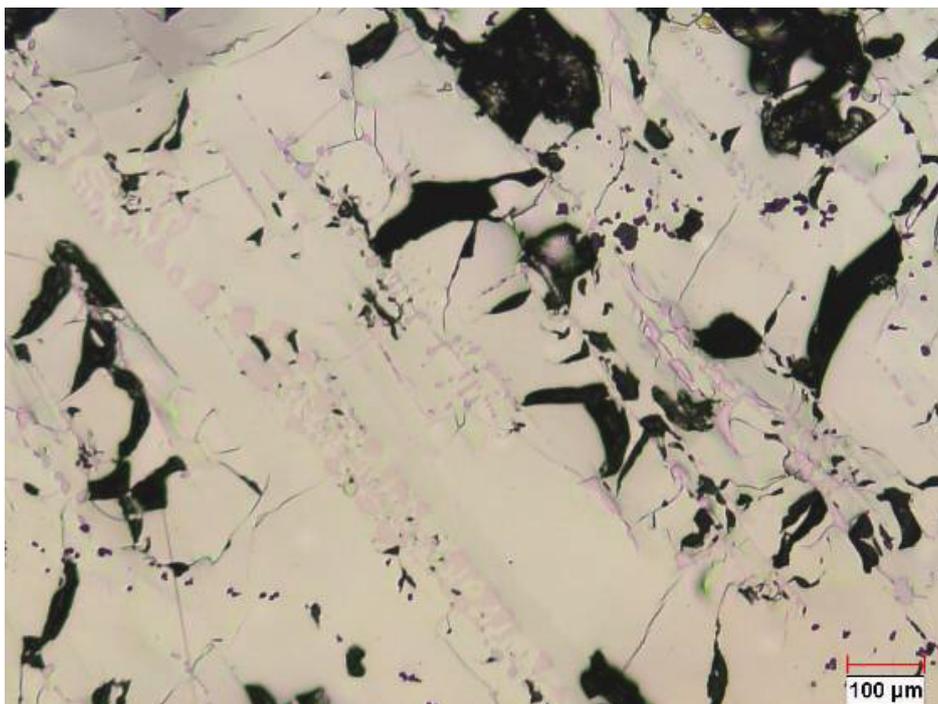


Abbildung 20: Typisches Bild einer FeNb-Probe im Lichtmikroskop

Ein typisches Aussehen einer FeNb-Probe stellt Abbildung 20 dar. Auffällig sind vor allem die unzähligen Poren und vor allem Risse, welche es sehr schwer machten, die Proben zu untersuchen und zwischen Poren, Löchern und nichtmetallischen Einschlüssen zu unterscheiden.

Als markantester Unterschied zwischen nichtmetallischem Einschluss und einem Loch oder Pore zeigte sich ein gewisser metallischer Glanz bzw. ein plastisches Erscheinungsbild.

Abbildung 21 zeigt nichtmetallische Einschlüsse in einer Lichtmikroskopaufnahme.

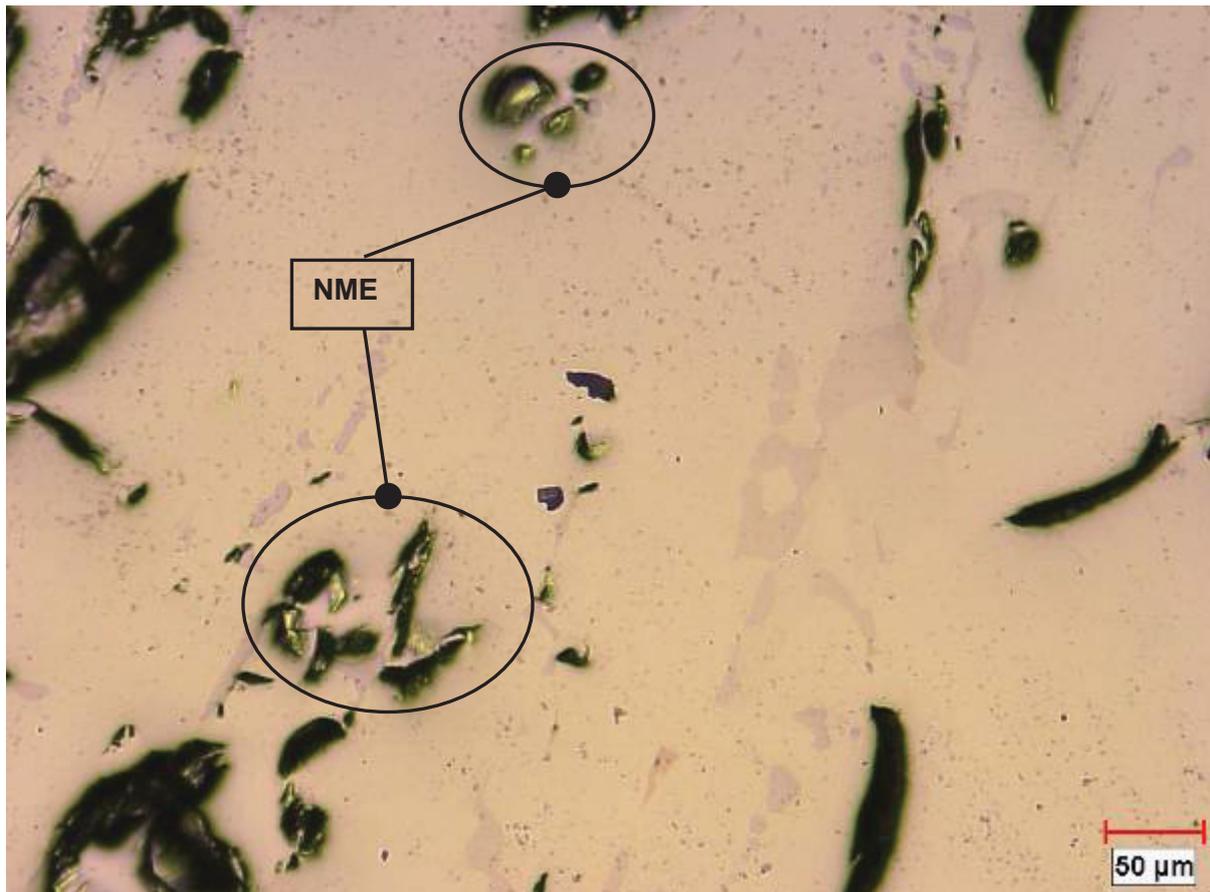


Abbildung 21: Nichtmetallische Einschlüsse (NME) im LiMi

5.2 Ergebnisse der RFA-Untersuchungen

Die RFA-Untersuchungen der Proben dienen vor allem dazu, sich einen Überblick über die chemische Zusammensetzung der Ferroniob-Proben zu verschaffen.

Für die Untersuchung wurden zwei verschiedene Arten von Proben gezogen:

- Stückerige Proben (Probenbezeichnung G-)
- Pulverförmige Proben (Probenbezeichnung P-)

Um die pulverförmigen Proben analysieren zu können, mussten im ersten Schritt runde Presslinge erzeugt werden, um sie der RFA zuführen zu können.

Im Anhang A, Tabelle A-1 sind die jeweiligen Analyseergebnisse der einzelnen Proben aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Anzahl der analysierten Elemente relativ hoch war, deshalb findet man auch Elemente mit relativ niedrigem prozentmäßigen Anteil. Eisen (27,77 %) und Niob (68,15 %) dominieren als Matrixelemente mit einem mittleren Summenanteil von über 95 %. Die Untersuchungsergebnisse in Abbildung 22 stellen einen Mittelwert der Elementgehalte aller untersuchten Proben dar.

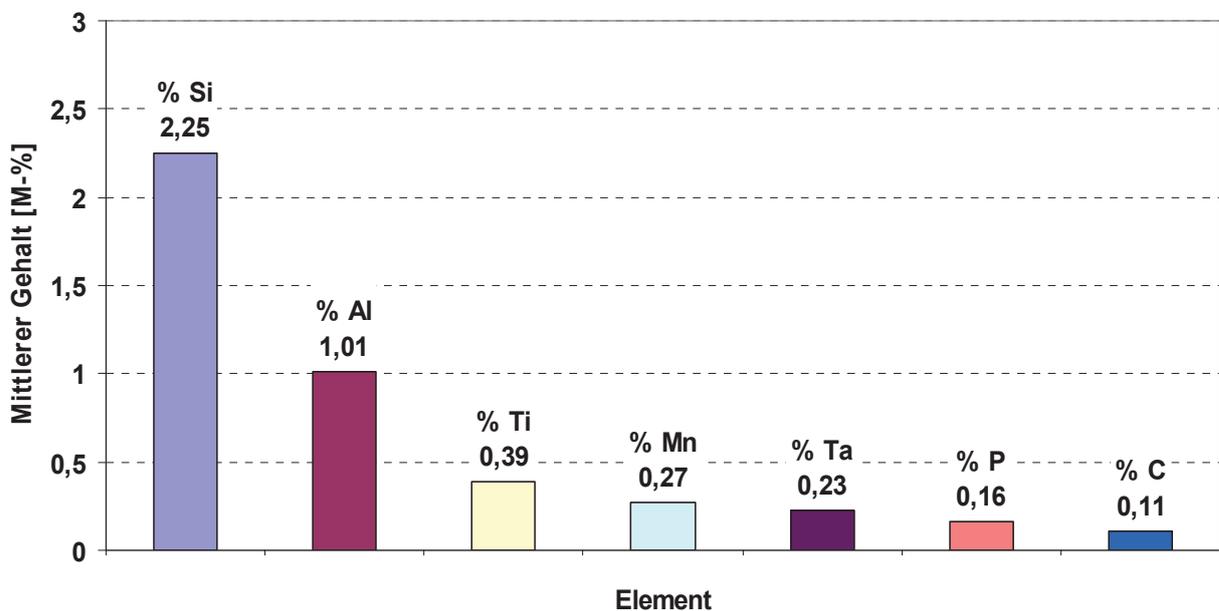


Abbildung 22: Wichtigste Elemente aus der RFA-Untersuchung neben Eisen und Niob

Abbildung 22 zeigt eine Dominanz an Silizium, welche durch weitere Untersuchungen zu überprüfen ist. Die Anwesenheit von Aluminium kann durch den Herstellungsprozess über die Aluminothermie erklärt werden.

Weiters wurden die Elemente Titan, Mangan und Tantal in höheren Konzentrationen aufgefunden. Dies sind Elemente, die über die verwendeten Erze ins Ferroniob gelangen. Vor allem das Element Tantal ist sehr stark an Niob gebunden, da diese beiden Elemente immer vergesellschaftet auftreten. Grundsätzlich zeigen die durchgeführten RFA-Untersuchungen keine Besonderheiten und decken sich mit der Analyse von Standard-Ferroniob (siehe Tabelle 4) sehr gut. Beim Vergleich der beiden Probenarten (stückig bzw. Pulver) sind auch keine wesentlichen Analyseunterschiede festzustellen.

5.3 Ergebnisse der REM-Untersuchungen

Nachdem die RFA-Untersuchungen die wichtigsten chemischen Elemente, welche im Ferroniob enthalten sind, aufzeigten, war es nötig die Art der nichtmetallischen Einschlüsse einzugrenzen.

Grundsätzlich sind folgende Einschlüsse zu unterscheiden:

- Oxide
- Sulfide
- Nitride
- Karbide

Die vorhandenen Einschlussarten ließen sich sehr gut mit Hilfe von REM-Untersuchungen abgrenzen. Zu diesem Zweck wurden ca. 90 Einschlüsse händisch vermessen und mit Hilfe der EDX die chemische Analysen bestimmt.

Außerdem war es nötig an Hand der manuell vermessenen Proben eine Auswertemethodik für die nachfolgenden PSEM-Untersuchungen zu entwickeln. Tabelle 15 gibt die verwendeten Einstellungen am REM wieder.

Tabelle 15: Einstellungen und Messmethode am REM

Anregungsspannung	20 kV
Elementgehalte	durchschnittliche Werte in Massenprozent
Vermessungsmethode	manuelle Flächenauswahl

Die Porosität und Rissigkeit der Probe stellte auch für die REM-Untersuchungen ein gewisses Problem dar, da sich die Unterscheidung zwischen einer Pore und einem Einschluss als ziemlich schwierig erwies.

Um dieses Problem einigermaßen zu umgehen, mussten neben Rückstreuelektronenaufnahmen (Backscatter), welche vor allem für die Ausgabe der chemischen Analyse von Vorteil sind, auch Sekundärelektronenkontraste angefertigt werden.

Durch die bessere Abbildung der Topographie war es somit auch wesentlich leichter zwischen Hohlräumen und nichtmetallischen Einschlüssen zu unterscheiden.

Abbildung 23 und Abbildung 24 stellen die beiden verwendeten Abbildungsmethoden gegenüber.

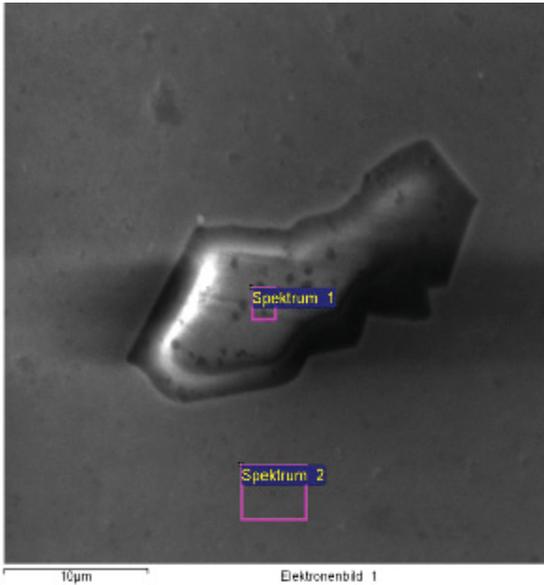


Abbildung 23: Sekundärelektronenbild

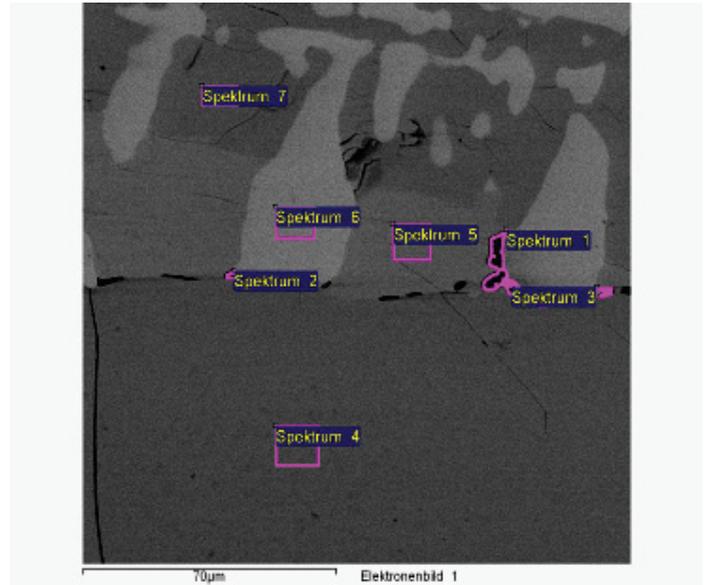


Abbildung 24: Rückstreuelektronenbild

Aus den obigen Darstellungen ist der Vorteil der beiden Abbildungsmethoden eindeutig ersichtlich. Während die nichtmetallischen Einschlüsse im Backscatter-Bild besser ersichtlich sind, bietet der Sekundärelektronenkontrast vor allem Vorteile hinsichtlich der Charakterisierung der Matrix.

Tabelle 16: Analysen zu Abbildung 23

Spektrum	In Statistik	% O	% Al	% Si	% Fe	% Nb	Summe
Spektrum 1	Ja	50,06	49,94				100,00
Spektrum 2	Ja			3,37	31,22	65,41	100,00
Max.		50,06	49,94	3,37	31,22	65,41	
Min.		50,06	49,94	3,37	31,22	65,41	

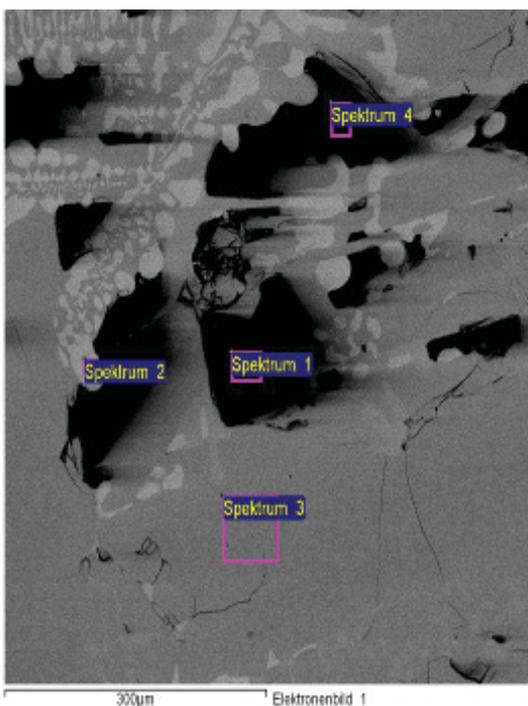
Die Analysen für Abbildung 23 in Tabelle 16 ergibt einen eindeutigen Tonerdeeinschluss (Al_2O_3).

Tabelle 17: Analysen zu Abbildung 24

Spektrum	In Statistik	% O	% Al	% Si	% Ti	% Fe	% Nb	Summe
Spektrum 1	Ja	29,78	2,16		52,38	2,98	12,70	100,00
Spektrum 2	Ja	22,73	1,44		46,11	4,60	25,11	100,00
Spektrum 3	Ja	23,07	1,87		45,48	9,77	19,81	100,00
Spektrum 4	Ja			3,33		31,93	64,74	100,00
Spektrum 5	Ja			1,77		27,72	70,51	100,00
Spektrum 6	Ja					4,70	95,30	100,00
Spektrum 7	Ja			2,57		31,36	66,07	100,00
Max.		29,78	2,16	3,33	52,38	31,93	95,30	
Min.		22,73	1,44	1,77	45,48	2,98	12,70	

Die Analysen zu Abbildung 24 (Tabelle 17) zeigen vor allem einen Unterschied zwischen Spektrum 6 und Spektrum 5 bzw. Spektrum 7. Das im Sekundärelektronenkontrast-Bild hell erscheinende Spektrum 6 stellt sich als reine Niob-Phase heraus, die eher dunkel erscheinende Spektren 5 und 7 sind Mischphasen aus Eisen und Niob. Dieser Sachverhalt ließ sich auch bei weiteren Messungen beobachten, welche im Anhang B angeführt sind.

Nach Durchsicht der in Anhang B angefertigten REM-Bilder mit EDX-Analysen fällt auf, dass eine sehr große Dominanz von Al_2O_3 -Einschlüssen vorliegt. Aufgrund dieser Tatsache musste in weiterer Folge eine Methodik gefunden werden, die möglichen Einschlüsse einzuteilen. Ein weiterer Punkt, der bei der Auswertung auffällt, sind Messungen mit sehr hohen Kohlenstoffgehalten. Abbildung 25 gibt ein Beispiel.



Spektrum	% C	% O	% Si	% Fe	% Nb
Spektrum 1	86,09	13,91			
Spektrum 2				3,98	96,02
Spektrum 3			3,30	31,42	65,27
Spektrum 4	87,24	12,17	0,59		

Abbildung 25: Probe mit hohem Kohlenstoffgehalt

Die hohen Kohlenstoffgehalte sind durch die Probenpräparation zu erklären, da als Einbettmedium Bakelit zur Anwendung kam, welcher sehr hohe Kohlenstoffgehalte aufweist. Durch die Anwendung von auf Alkohol basierenden Diamantsuspensionen löst sich der Bakelit teilweise auf und die Zersetzungsprodukte sammeln sich vorwiegend in den Löchern und Poren der Probe. Daher ist anzunehmen, dass ein hoher Kohlenstoffgehalt ein Anzeichen für ein gemessenes Loch oder eine Pore darstellt.

Um eine repräsentative Auswertemethode für die nachfolgenden PSEM-Untersuchungen zu entwickeln, mussten im ersten Schritt die wesentlichsten Elemente für die Einschlussbildung herausgefiltert werden. Durch die Auswertung von 90 manuell vermessenen Einschlüssen aus 12 verschiedenen Proben ergaben sich folgende mittlere Elementgehalte, welche in Abbildung 26 dargestellt sind.

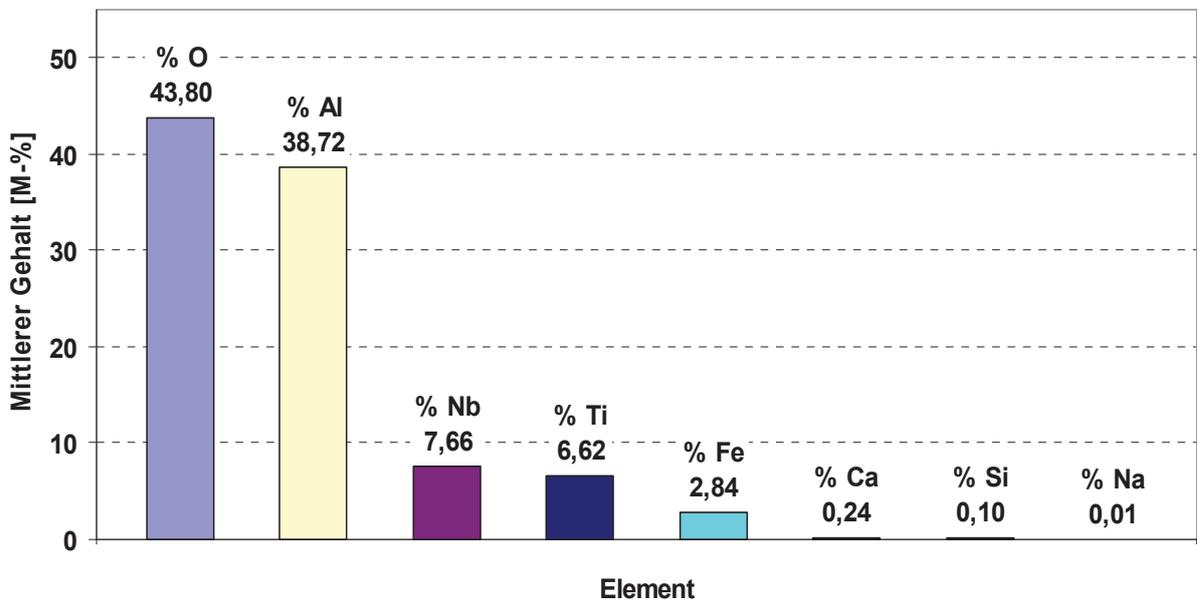


Abbildung 26: Mittlere Elementgehalte der 90 vermessenen Einschlüsse

Allein durch die Auswertung der durchschnittlichen Elementgehalte ist zu erkennen, dass eine Dominanz von Al_2O_3 -Einschlüssen vorliegt. Aufgrund der händischen Vermessung ist dieses Ergebnis aber mit einiger Vorsicht zu betrachten, allerdings kann ein vermehrtes Auftreten von Al_2O_3 durch die herstellungsbedingte Einschlussbildung (Aluminothermie) erklärt werden.

Neben Aluminium sind auch Niob, Titan und Eisen zu nennen, welche für die Einschlussbildung eine gewisse Rolle spielen. Vor allem die Elemente Eisen und Niob sind jedoch kritisch zu betrachten, da sie verstärkt in der Matrix auftreten. Um Klarheit über die Einschlusskombinationen zu erhalten, war es sehr hilfreich, die einzelnen Elemente über der gemessenen Sauerstoffkonzentration aufzutragen, da es so möglich war, zwischen Matrixelementen und einschlussbildenden Elementen zu unterscheiden.

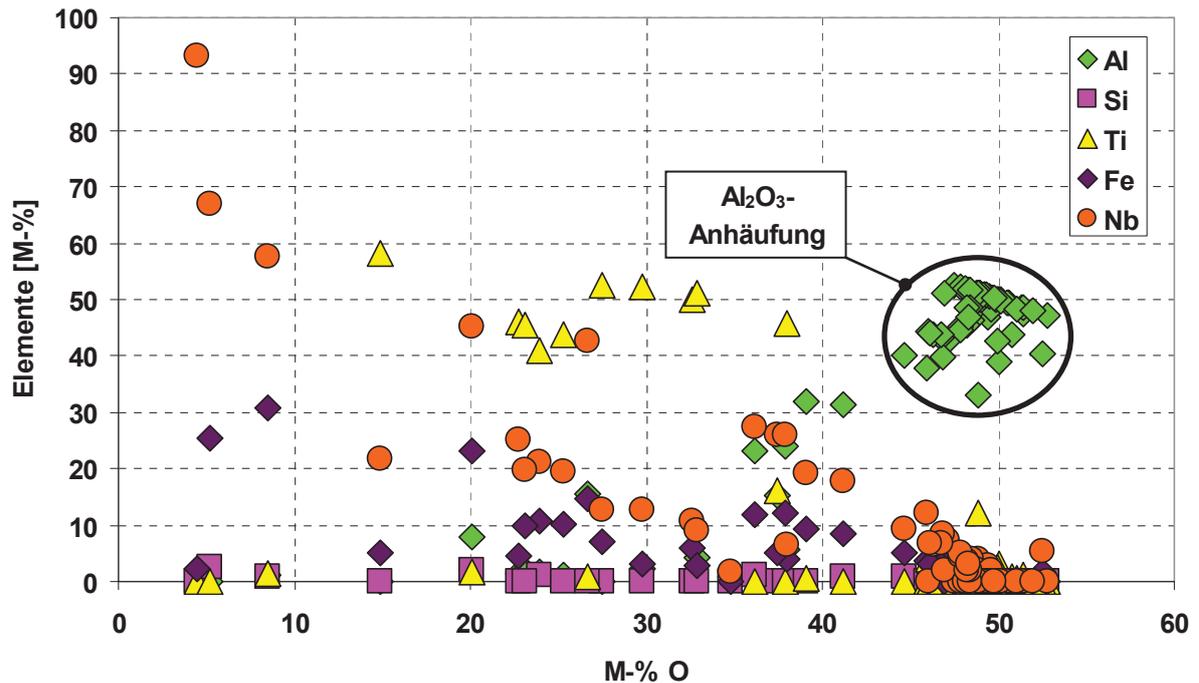


Abbildung 27: Gemessene Elemente in Abhängigkeit vom Sauerstoff

In Abbildung 27 ist zu erkennen, dass sich bei 50 % Sauerstoff und 50 % Al eine Anhäufung von gemessenen Punkten ergibt. Diese Zusammensetzung ist auch stöchiometrisch einigermaßen richtig. Beim Element Niob ist zu beobachten, dass es entweder mit sehr niedrigen Sauerstoffgehalten gemessen wurde, oder der Sauerstoffgehalt war relativ hoch und somit der Niobgehalt sehr niedrig. Dies lässt darauf schließen, dass Niob vor allem als Matrixelement auftritt. Das Element Silizium ergibt ein ähnliches Bild. Hier werden konstant niedrige Werte an Silizium gemessen, wodurch es auch vorwiegend in der Matrix zu finden ist.

Um einen Einteilungsraster für die einzelnen Einschlusstypen festzulegen, d.h. die Gehaltsgrenzen um ein gemessenes Partikel einer Oxidgruppe zuzuordnen, mussten im ersten Schritt die einzelnen stöchiometrischen Punkte der Oxide und Oxidgruppen ermittelt werden. Als oxidbildende Elemente wurden jene aus Abbildung 26 herangezogen. Die Festlegung der Oxidationsstufen erfolgte nach folgendem Schema, welches Tabelle 18 zeigt.

Tabelle 18: Oxidationsstufen und Oxide der einzelnen Elemente

Element	Oxidationsstufe	Oxid
Ca	2+	CaO
Al	3+	Al ₂ O ₃
Ti	4+	TiO ₂
Si	4+	SiO ₂
Na	1+	Na ₂ O
Nb	5+	Nb ₂ O ₅
Fe	3+	Fe ₂ O ₃

Unter den Voraussetzungen aus Tabelle 18 konnten die stöchiometrischen Punkte für die einzelnen Oxide und Oxidkombinationen berechnet werden. Stellvertretend für alle Oxide wird dies für Al₂O₃ (siehe Tabelle 19) durchgeführt.

Tabelle 19: Molmasse für Al₂O₃

Element	Molmasse [g/mol]	Molzahl [-]	Molmasse · Molzahl [g/mol]
Al	26,98	2	53,96
O	16,00	3	48,00
Molmasse für Al₂O₃			101,96

Berechnung der einzelnen Massenanteile:

$$\% \text{ Al} = \frac{53,96}{101,96} \cdot 100 = 52,92 \%$$

$$\% \text{ O} = \frac{48,00}{101,96} = 47,08 \%$$

Nach diesem Verfahren ergeben sich nun folgende stöchiometrische Punkte für reine Oxide bzw. die jeweiligen Mischoxide, welche in Tabelle 20 zusammengefasst sind.

Tabelle 20: Stöchiometrische Punkte der Oxide

Oxid	Molmasse [g/mol]	% O	% Ca	% Al	% Ti	% Si	% Na	% Nb	% Fe
CaO	56,08	28,53	71,47						
Al ₂ O ₃	101,96	47,08		52,92					
TiO ₂	79,90	40,05			59,95				
SiO ₂	60,09	53,25				46,75			
Na ₂ O	61,98	25,81					74,19		
Nb ₂ O ₅	265,82	30,10						69,90	
Fe ₂ O ₃	159,7	30,06							69,94
CaO·Al ₂ O ₃	158,04	40,50	25,36	34,15					
CaO·TiO ₂	135,98	35,30	29,47		35,23				
CaO·SiO ₂	116,17	41,32	34,50			24,18			
CaO·Na ₂ O	118,06	27,10	33,95				38,95		
CaO·Nb ₂ O ₅	321,90	29,82	12,45					57,73	
CaO·Fe ₂ O ₃	215,78	29,66	18,57						51,77
Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	181,86	43,99		29,67	26,34				
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	162,05	49,37		33,30		17,33			
Al ₂ O ₃ ·Na ₂ O	163,94	39,04		32,91			28,05		
Al ₂ O ₃ ·Nb ₂ O ₅	367,78	34,80		14,67				50,52	
Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	261,66	36,69		20,62					42,69
TiO ₂ ·SiO ₂	139,99	45,72			34,22	20,07			
TiO ₂ ·Na ₂ O	141,88	33,83			33,76		32,41		
TiO ₂ ·Nb ₂ O ₅	345,72	32,40			13,86			53,75	
TiO ₂ ·Fe ₂ O ₃	239,60	33,39			19,99				46,62
SiO ₂ ·Na ₂ O	122,07	39,32				23,01	37,67		
SiO ₂ ·Nb ₂ O ₅	325,91	34,37				8,62		57,02	
SiO ₂ ·Fe ₂ O ₃	219,79	36,40				12,78			50,82
Na ₂ O·Nb ₂ O ₅	327,8	29,29					14,03	56,69	
Na ₂ O·Fe ₂ O ₃	221,68	28,87					20,74		50,39
Nb ₂ O ₅ ·Fe ₂ O ₃	425,52	30,08						43,67	26,25

Als Grundlage für die Reihenfolge der entstehenden Oxide diene das Richardson-Ellingham Diagramm (siehe Abbildung 28), welches die freie Reaktionsenthalpie der Oxide in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt. Je kleiner die Enthalpie der Bildungsreaktion ist, desto leichter bildet sich das jeweilige Oxid. Das heißt, je weiter unten ein Oxid im Richardson-Ellingham-Diagramm anzutreffen ist, desto stabiler verhält es sich und desto kleiner ist die freie Reaktions-enthalpie.

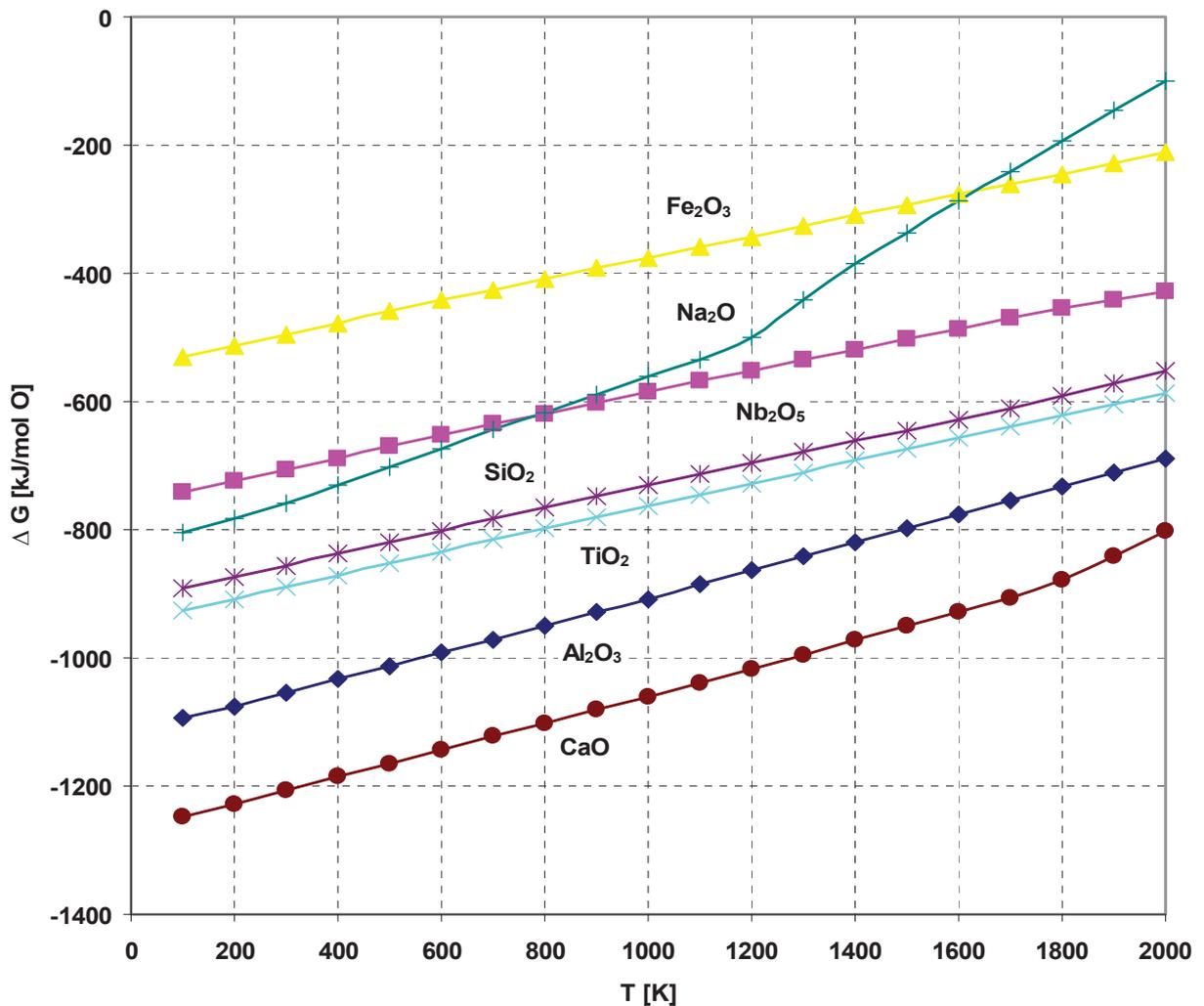


Abbildung 28: Richardson-Ellingham Diagramm für Oxide

Die Bildung der Oxide beginnt somit bei CaO, da dieses Oxid die kleinste freie Reaktionsenthalpie besitzt und somit am beständigsten ist. Danach erfolgt die Bildung von Al₂O₃, TiO₂ usw. Weiters kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung einfacher Oxide vor der Bildung komplexer Oxide erfolgt. Bei der Bildung der komplexen Oxide wurde eine thermodynamische Berechnung mit FactSage versucht, welche aber an der Unvollständigkeit der vorhandenen thermodynamischen Daten scheiterte. Daher war es nötig ein System zu entwickeln, um die Reihenfolge der komplexen Oxide für die Einschlussentstehung festzulegen.

Die Vorgehensweise erfolgte nach folgendem Schema:

- Eine Einschlussbildung ist nur dann möglich wenn das gemessene Partikel die Bedingung $(\text{Fe}+\text{Nb}) < 80 \%$ erfüllt. Ansonsten liegt eine Messung der Matrix vor.
- Zuerst erfolgt die Bildung der *einfachen Oxide* nach dem Richardson-Ellingham-Diagramm, wie oben beschrieben.
- Im zweiten Schritt beginnt die Bildung der *komplexen Oxide*, d.h. es erfolgt die Bildung von Oxiden auf Basis des am stabilsten Oxides in diesem Fall CaO, wie $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, danach $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ usw.

Das Basisoxid verbindet sich also mit allen Elementen die oberhalb diesem stehen, d.h. eine immer höhere freie Reaktionsenthalpie besitzen, bis man an der oberen Grenze (Fe_2O_3) angelangt ist. Anschließend wechselt das Basisoxid zum nächst höheren Oxid und verbindet sich wiederum mit den darüber liegenden Oxiden usw.

Der Vorteil dieser Betrachtungsweise liegt darin, kein Oxid doppelt zu zählen, da jene Partikel, die in eine Einschlussgruppe fallen, aus der weiteren Betrachtung ausgeschlossen werden. Da in der Praxis die Einschlussbildung nicht streng den thermodynamischen Gesetzen gehorcht, ist ein gewisses Toleranzfenster hinsichtlich des stöchiometrischen Punktes zu beachten. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 29 anhand von Al_2O_3 näher beschrieben.

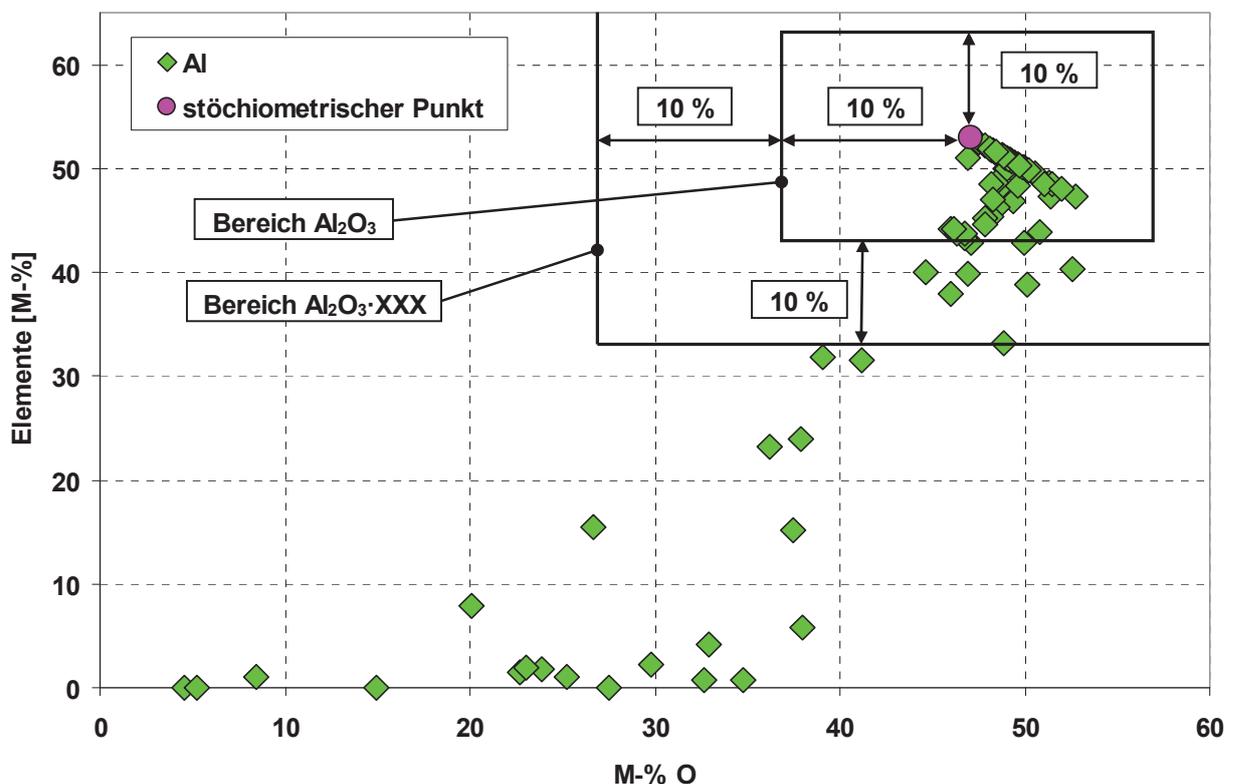


Abbildung 29: Bereich der Al_2O_3 -Einschlüsse der im REM untersuchten Proben

Um die Anwesenheit der einfachen Oxide einzugrenzen (hier Al_2O_3) ist jeweils ein Toleranzbereich von $\pm 10\%$ für jedes Element berücksichtigt worden. Dadurch entsteht um den stöchiometrischen Punkt ein rechteckiger Bereich der das Existenzgebiet des Oxides (hier Al_2O_3) abgrenzt. Der Bereich $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}$ (Abbildung 29) stellt ein Gebiet eines *nicht klassifizierten komplexen Oxids* auf Basis Al_2O_3 dar. Der Bereich dieser Oxidgruppe liegt um 10% niedriger als jener des reinen Oxids. Diese Oxidgruppe existiert für jedes in der Auswertung auftretende reine Oxid (siehe Tabelle 21).

Dieses Auswerteschema ergab schließlich die einzelnen Existenzbereiche der Oxide. Die Reihenfolge repräsentiert die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten und durch die Toleranzbereiche wird eine willkürliche Einschlussbildung durch Ungleichgewichtsverhältnisse mitberücksichtigt.

Diese Vorgehensweise fand für jede Probe und die folgenden automatisierten REM/EDX-Untersuchungen Anwendung. Daher wird sie dort nicht mehr gesondert erklärt.

Tabelle 21: Existenzbereiche der Oxide mit Sauerstoffmessung

Nr	Oxid	% O	% Ca	% Al	% Ti	% Si	% Na	% Nb	% Fe
1	CaO	19 - 39	61 - 81						
2	Al ₂ O ₃	37 - 57		43 - 63					
3	TiO ₂	30 - 50			50 - 70				
4	SiO ₂	43 - 63				37 - 57			
5	Na ₂ O	19 - 39					64 - 84		
6	Nb ₂ O ₅	20 - 40						60 - 80	
7	Fe ₂ O ₃	20 - 40							60 - 80
8	CaO·Al ₂ O ₃		15 - 35	24 - 44					
9	CaO·TiO ₂		20 - 40		25 - 45				
10	CaO·SiO ₂		25 - 45			14 - 34			
11	CaO·Na ₂ O		24 - 44				29 - 49		
12	CaO·Nb ₂ O ₅		20 - 40					48 - 68	
13	CaO·Fe ₂ O ₃		9 - 29						42 - 62
14	Al ₂ O ₃ ·TiO ₂			20 - 40	16 - 36				
15	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂			23 - 43		7 - 27			
16	Al ₂ O ₃ ·Na ₂ O			23 - 43			18 - 38		
17	Al ₂ O ₃ ·Nb ₂ O ₅			5 - 25				41 - 61	
18	Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃			11 - 31					33 - 53
19	TiO ₂ ·SiO ₂				24 - 44	10 - 30			
20	TiO ₂ ·Na ₂ O				24 - 44		22 - 42		
21	TiO ₂ ·Nb ₂ O ₅				4 - 24			44 - 64	
22	TiO ₂ ·Fe ₂ O ₃				10 - 30				37 - 57
23	SiO ₂ ·Na ₂ O					13 - 33	28 - 48		
24	SiO ₂ ·Nb ₂ O ₅					9 - 19		47 - 67	
25	SiO ₂ ·Fe ₂ O ₃					3 - 23			41 - 61
26	Na ₂ O·Nb ₂ O ₅						4 - 24	47 - 67	
27	Na ₂ O·Fe ₂ O ₃						11 - 31		40 - 60
28	Nb ₂ O ₅ ·Fe ₂ O ₃							34 - 54	16 - 36
29	Al ₂ O ₃ ·XXX	≥ 27		≥ 33					
30	TiO ₂ ·XXX	≥ 20			≥ 40				
31	SiO ₂ ·XXX	≥ 33				≥ 27			
32	Na ₂ O·XXX	≥ 9					≥ 54		
33	Nb ₂ O ₅ ·XXX	≥ 10						≥ 50	
34	Fe ₂ O ₃ ·XXX	≥ 10							≥ 50
35	nicht klassifiziert mit O ≥ 25 %	Kann keiner Gruppe zugeordnet werden, eine Einschlussbildung ist aber möglich							
36	nicht klassifiziert	Kann keiner Gruppe zugeordnet werden, eine Einschlussbildung ist nicht möglich							

Nachfolgend werden die wichtigsten Ergebnisse der REM-Untersuchungen gezeigt.

Abbildung 30 stellt die durchschnittlichen Elementgehalte der gefundenen Al_2O_3 -Einschlüsse dar. Dabei liegt die Summe der mitgemessenen Elemente knapp über 2 %. Dies deutet darauf hin, dass die Aluminiumoxid-Einschlüsse sehr rein vorliegen.

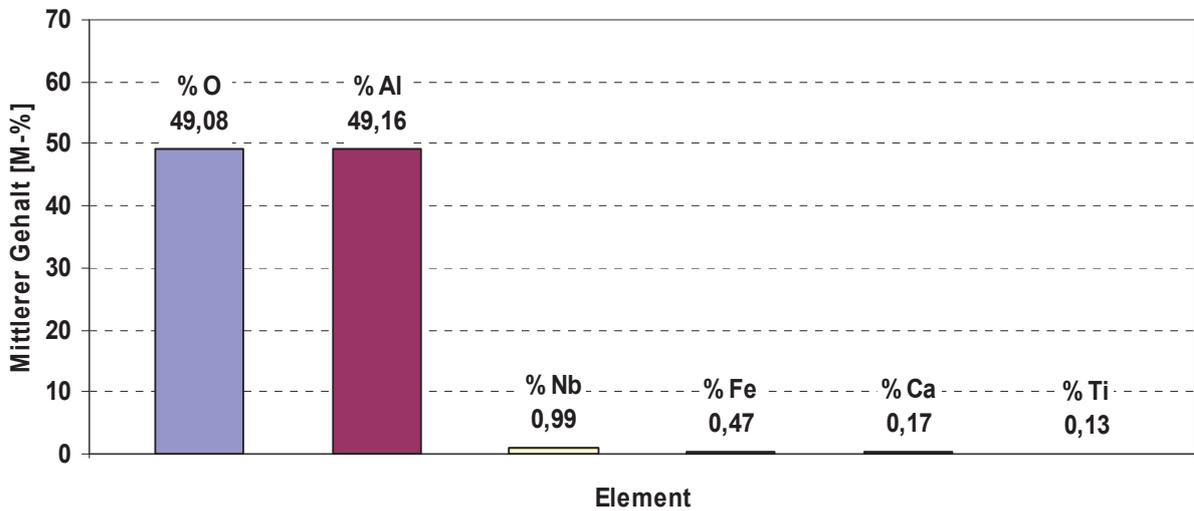


Abbildung 30: Durchschnittlicher Elementgehalt der Al_2O_3 -Einschlüsse

Ein ähnliches Bild ergibt die durchschnittliche Analyse in Abbildung 31. Dabei liegt die Summe der mitgemessenen Elemente unter 13 %, wobei allein die Summe aus Eisen und Niob bereits einen Anteil von 8 % ausmacht. Dies zeigt auch, dass die gemessenen Einschlüsse sehr rein vorliegen und vor allem nur Matrix mitgemessen wurde.

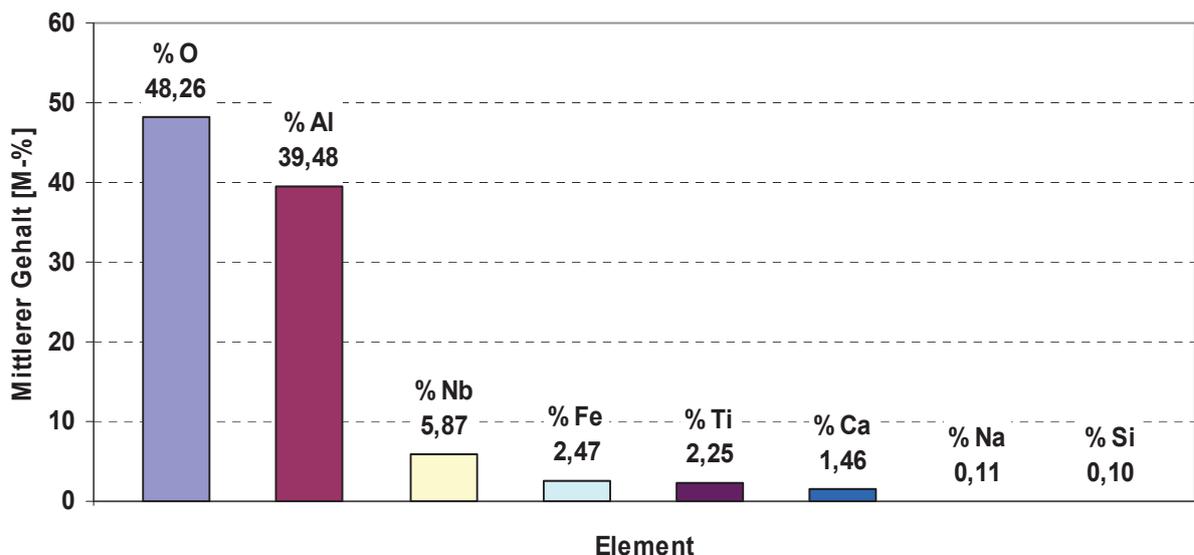


Abbildung 31: Durchschnittliche Elementgehalte der Al_2O_3 -XXX-Einschlüsse

Weitere in den REM-Untersuchungen identifizierte Einschlussbereiche und mittlere Elementgehalte der Einschlussgruppen sind in Anhang B angegeben.

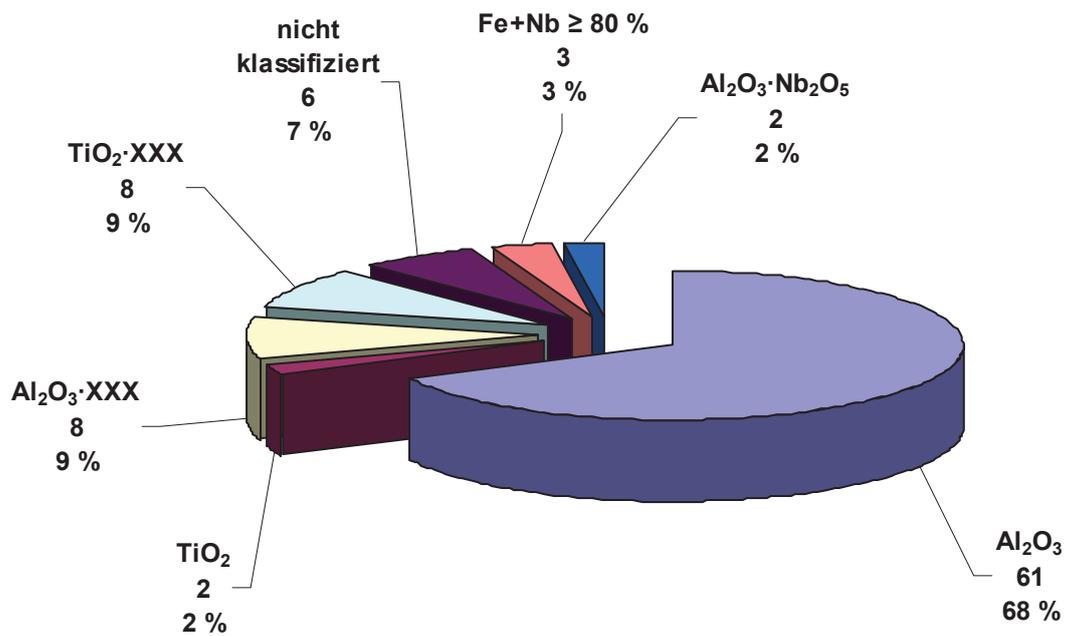


Abbildung 32: Zusammenfassung der im REM gefundenen Einschlüsse

Abbildung 32 zeigt eine sehr starke Dominanz von Al_2O_3 -Einschlüssen. Dies ist aber vor allem wegen der manuellen Vermessung im REM kritisch zu betrachten. Vielmehr diente die händische REM-Vermessung der Proben dazu, eine Übersicht über die Einschlusszusammensetzung zu entwickeln.

Ein weiterer wichtiger Punkt dieses Arbeitsschrittes war es, eine statistisch fundierte Auswertemethode für die automatisierten REM/EDX-Messungen zu entwickeln. In der Auswertung konnte gezeigt werden, dass vor allem die Al_2O_3 -Einschlüsse sehr rein vorliegen und die gewählte Auswertemethodik mit einem Fenster von $\pm 10 \%$ um den stöchiometrischen Punkt sicher seine Berechtigung hat.

Kritisch zu betrachten ist aber die relativ kleine Anzahl der händisch vermessenen Einschlüsse da, die statistische Sicherheit bei einer geringen Anzahl von Messpunkten, wie in diesem Fall, nicht sehr hoch ist. Um die Methode jedoch abzusichern sind in weiterer Folge REM/EDX-Analysen angefertigt worden, welche auf einer automatischen Messmethode beruhen.

5.4 Ergebnisse der REM/EDX-Untersuchungen

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der REM/EDX-Untersuchungen vorgestellt.

5.4.1 Allgemeines

Bei den REM/EDX-Untersuchungen werden bezüglich der Vorgangsweise folgende Methoden unterschieden:

- *Auswertungen mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur:* Die Elemente Eisen und Niob (Matrixelemente) sind als einschlussbildende Elemente miteinbezogen.
- *Auswertungen mit Sauerstoffmessung und Matrixkorrektur:* Die Matrixelemente sind aus der Analyse herausgerechnet und alle weiteren Elemente auf 100 % normiert.
- *Auswertungen ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur:* Die Messung erfolgt ohne die Mitauswertung von Sauerstoff, da dieser als sehr leichtes Element bei der Messung zu Ungenauigkeiten führt. Diese Auswertemethode bezieht die Matrixelemente mit ein.
- *Auswertungen ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur:* Es werden weder die Matrixelemente noch der Sauerstoff in die Auswertemethode mit einbezogen.

Die Anzahl der vermessenen Partikel betrug pro Probe 10.000 Messpunkte, wobei jene Partikel aus der Auswertung ausgeschlossen wurden, welche einen Summengehalt von Eisen und Niob größer oder gleich 80 % bzw. einen Sauerstoffgehalt kleiner oder gleich 5 % aufwiesen. Im ersten Fall kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Messung ausschließlich um eine Vermessung der Matrix handelte, im zweiten Fall ist eine Einschchlussbildung durch den niedrigen Sauerstoffgehalt nicht möglich.

Im Vorfeld dieser Diplomarbeit, wurden bei der VA Linz bereits Untersuchungen mit Hilfe einer automatisierten REM/EDX durchgeführt. Im Zuge dieser vorliegenden Arbeit waren diese insofern nützlich, da sich durch die Auswertung dieser bereits eine gewisse Tendenz der folgenden Untersuchungsergebnisse ergab.

Bei den Vorversuchen kamen ausschließlich die ersten beiden oben beschriebenen Auswertemethoden zur Anwendung.

5.4.2 Auswertung der REM/EDX-Vorversuche

Im Vorfeld dieser Diplomarbeit wurden bei der voestalpine Linz REM/EDX-Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind nachfolgend zusammengefasst.

Auswertung mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

Nach dem Ausschluss der nicht in die Auswertung einbezogenen Partikel blieben von den 10.000 gemessenen Partikel 329 für die Einschusseinteilung übrig. Abbildung 33 zeigt die durchschnittliche chemische Analyse der 329 Partikel.

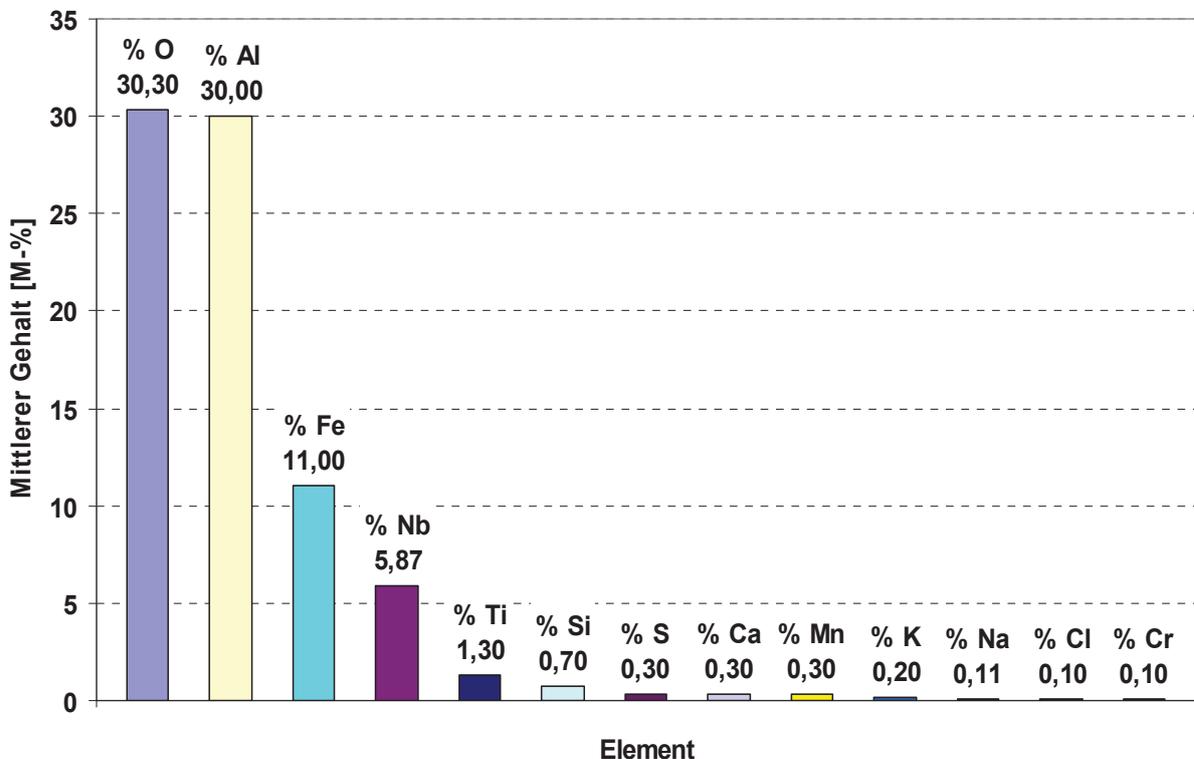


Abbildung 33: Durchschnittliche Elementgehalte der 329 Partikel

Abbildung 33 zeigt, dass vor allem Aluminium in den Analysen eine sehr große Rolle spielt. Dies lässt auf eine sehr hohe Anzahl an Al_2O_3 -Einschlüssen schließen. Weiters ist ein ziemlich hoher Gehalt an Eisen und Niob zu erkennen, welche entweder in Form von nichtmetallischen Einschlüssen oder als Matrixelemente auftreten können.

Die Elemente Titan und Silizium spielen eine untergeordnete Rolle, weshalb sich Silizium und Titan vorwiegend in der Matrix befinden werden und somit keine oxidischen Einschlüsse dieser Elemente existieren.

In Abbildung 34 ist eine Übersicht über die ausgewerteten Partikel dargestellt.

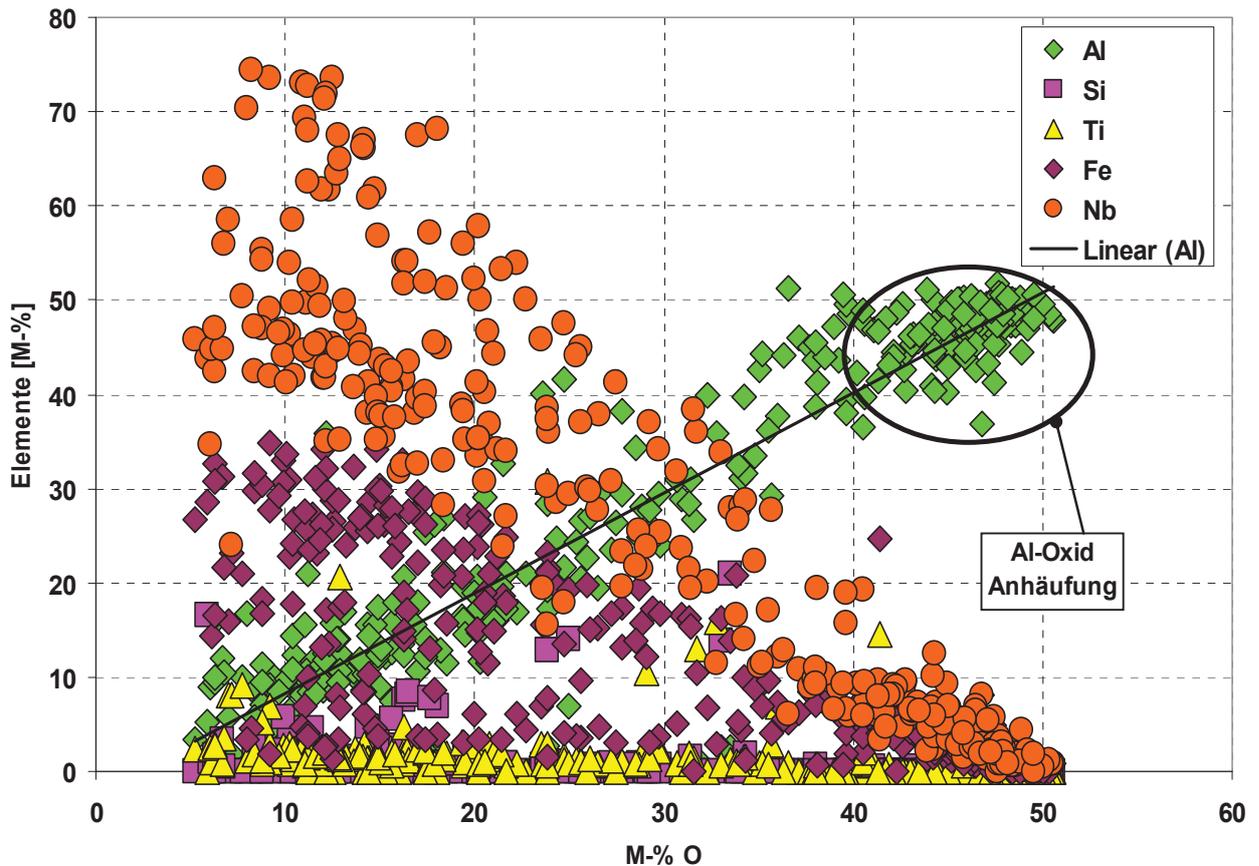


Abbildung 34: Übersicht über die 329 ausgewerteten Partikel in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt

In Abbildung 34 ist wiederum eine Anhäufung von Al_2O_3 -Einschlüssen um den stöchiometrischen Punkt (ca. 50 % Sauerstoff, 50 % Aluminium, siehe Tabelle 20) zu sehen. Daher ist mit einer starken Dominanz von Tonerdeeingeschlüssen zu rechnen. Damit sich stöchiometrisches Nb_2O_5 bildet, sind ca. 70 % Niob und 30 % Sauerstoff nötig. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass durch diesen Sachverhalt reines Nb_2O_5 keine wesentliche Rolle spielen wird. Das heißt, dass Niob entweder in einem komplexen Oxid oder in der Matrix auftritt.

Ein ähnliches Bild ergibt sich in Hinblick auf Eisen. Um stöchiometrisch reines Fe_2O_3 zu bilden, ist wiederum ein Eisen zu Sauerstoff-Verhältnis von 70 zu 30 % nötig.

Die Abbildung 34 zeigt, dass diese Situation unter den für die Auswertung relevanten Partikeln nicht auftritt. Daher wird man auch das Element Eisen vorwiegend in der Matrix oder als komplexes Oxid vorfinden.

Die Elemente Silizium und Titan spielen für die Einschlussbildung keine Rolle, da die jeweiligen Elementgehalte so niedrig sind, dass es zu keiner Oxidbildung kommen kann.

Mit 129 ist eine relativ hohe Anzahl an Partikel mit einem Aluminiumgehalt zwischen 40 und 50 % Aluminium feststellbar, welche zu mehr oder weniger reinen Tonerdeinschlüssen führen müssen, da der Aluminiumgehalt sehr nahe am stöchiometrischen Punkt von Al_2O_3 liegt. Der Bereich des nicht klassifizierten komplexen Aluminiumoxids ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$) wird mit 21 Partikeln dagegen relativ selten getroffen. Dies spricht aber wiederum für die Reinheit der Aluminiumoxide.

Über die Berücksichtigung des Existenzbereiches von Al_2O_3 -Einschlüssen um den stöchiometrischen Punkt konnten 127 von 329 Partikeln als Tonerdeinschlüsse identifiziert werden. Dies ergibt einen Anteil von knapp 40 %.

Die jeweilig zugeordneten Partikel wurden von der Gesamtzahl abgezogen und mit der jeweiligen Differenz die Einteilung weitergeführt.

Dass der Einteilungsmodus sehr gut zu den stöchiometrischen Verhältnissen der Einschlüsse passt, zeigt die nachfolgende Abbildung 35, welche die durchschnittlichen Elementgehalte der identifizierten Al_2O_3 -Einschlüsse darstellt.

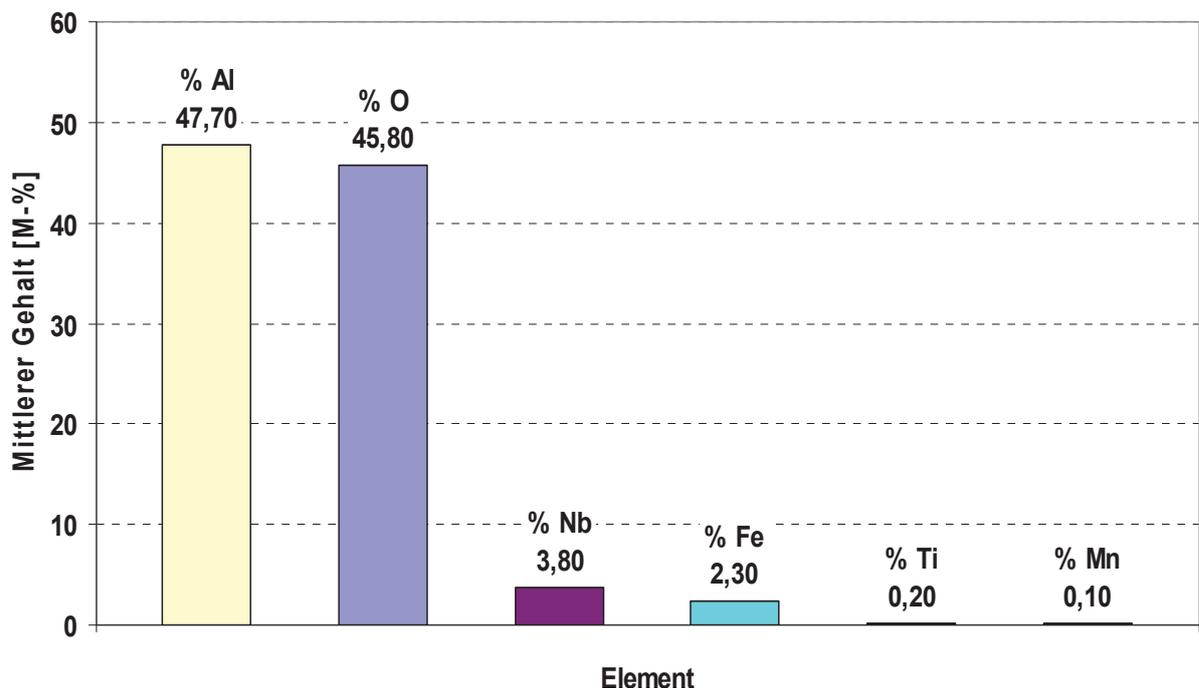


Abbildung 35: Durchschnittliche Elementgehalte der identifizierten Al_2O_3 -Einschlüsse

In Abbildung 35 ist zu sehen, dass der größte Anteil der mitgemessenen Elemente Matrixelemente sind. Da die Einschlussgröße aber relativ groß war, ist dieser Anteil in Summe relativ klein.

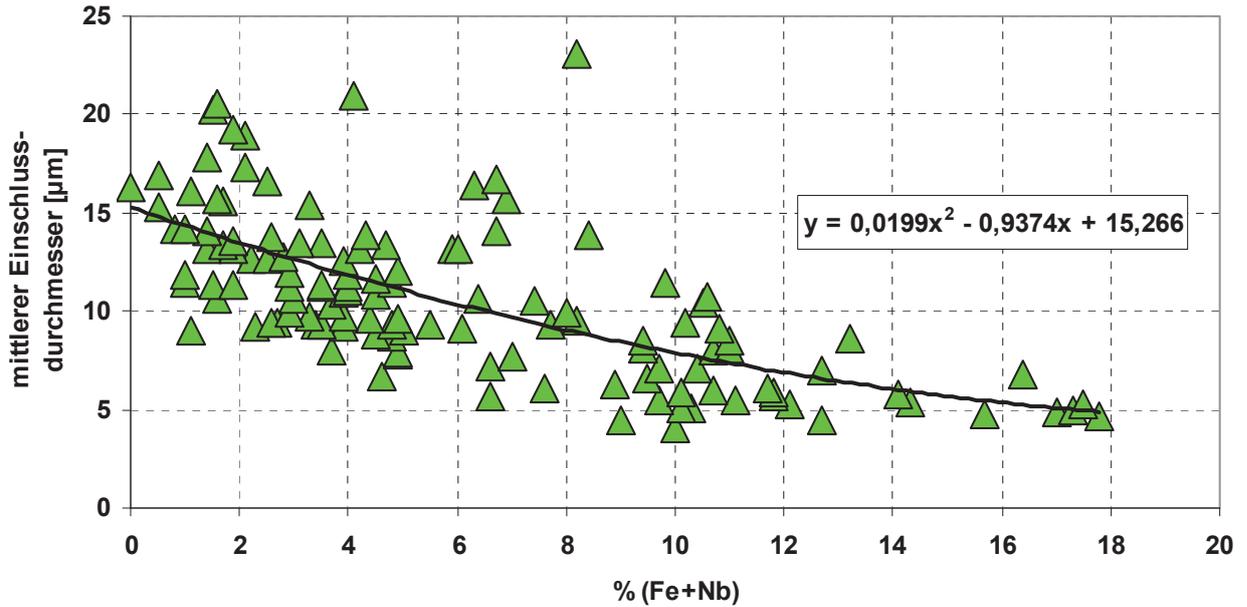


Abbildung 36: Mittlerer Einschlussdurchmesser in Abhängigkeit des Gehalts an Matrixelementen von Al_2O_3

In Abbildung 36 ist der Einfluss der Matrix auf den Einschlussdurchmesser dargestellt. Es ist zu sehen, dass mit zunehmendem Einschlussdurchmesser der Matrixeinfluss kleiner wird, d.h. mit zunehmendem Durchmesser können die Einschlüsse eindeutiger identifiziert werden.

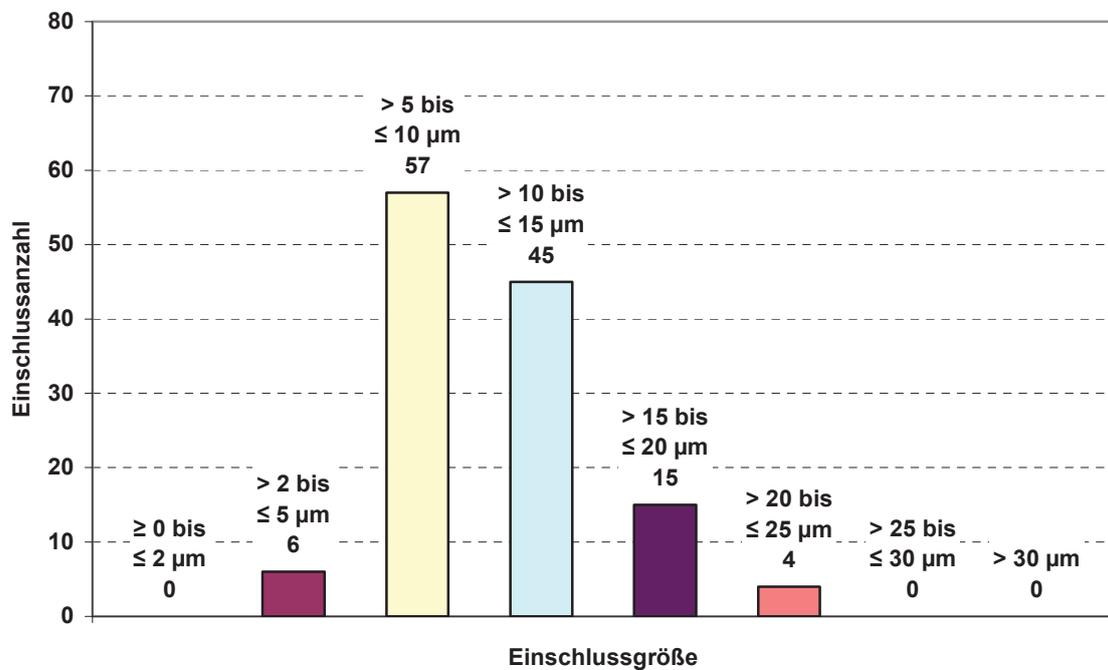


Abbildung 37: Anzahl der Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

Abbildung 37 zeigt, dass die Hälfte der Al_2O_3 -Einschlüsse eine Einschlussgröße von größer als $10\ \mu\text{m}$ aufweist. Dies bedeutet, dass in diesem Fall relativ große Einschlüsse vermessen wurden und somit ein Mitmessen der Matrix sehr gut vermieden werden konnte.

Damit war es möglich die Tonerdeinschlüsse eindeutig zuzuordnen. Das zeigt, dass die Einschlussidentifikation sehr stark von der Einschlussgröße abhängig ist und umso leichter fällt, je größer der vermessene Einschluss ist. Dies wird vor allem bei Matrixelementen wie Eisen und Niob wichtig, um zwischen Matrix und oxidischen Einschluss unterscheiden zu können.

Die nächste wesentliche Einschlussgruppe, welche aufgefunden wurde, ist $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$.

In Abbildung 38 ist der Existenzbereich dieser Einschlussgruppe dargestellt. Grundlage für die Charakterisierung waren 201 gemessene Partikel.

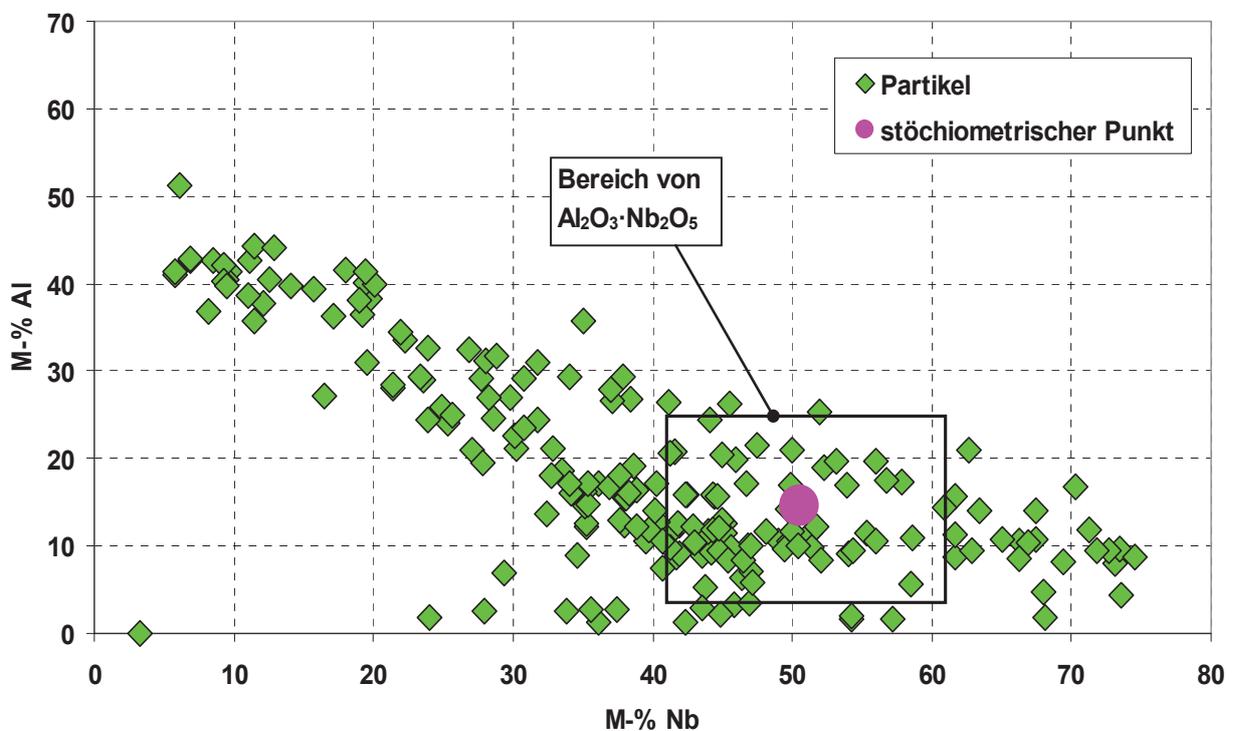


Abbildung 38: Bereich der $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einschlüsse in den PSEM-Vorversuchen

Abbildung 38 zeigt, den Existenzbereich des Einschlusstyps $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$. In Abbildung 39 ist die Einschlussgrößenverteilung bzw. in Abbildung 40 der Zusammenhang zwischen Einschlussgröße und Matrixanteil dargestellt.

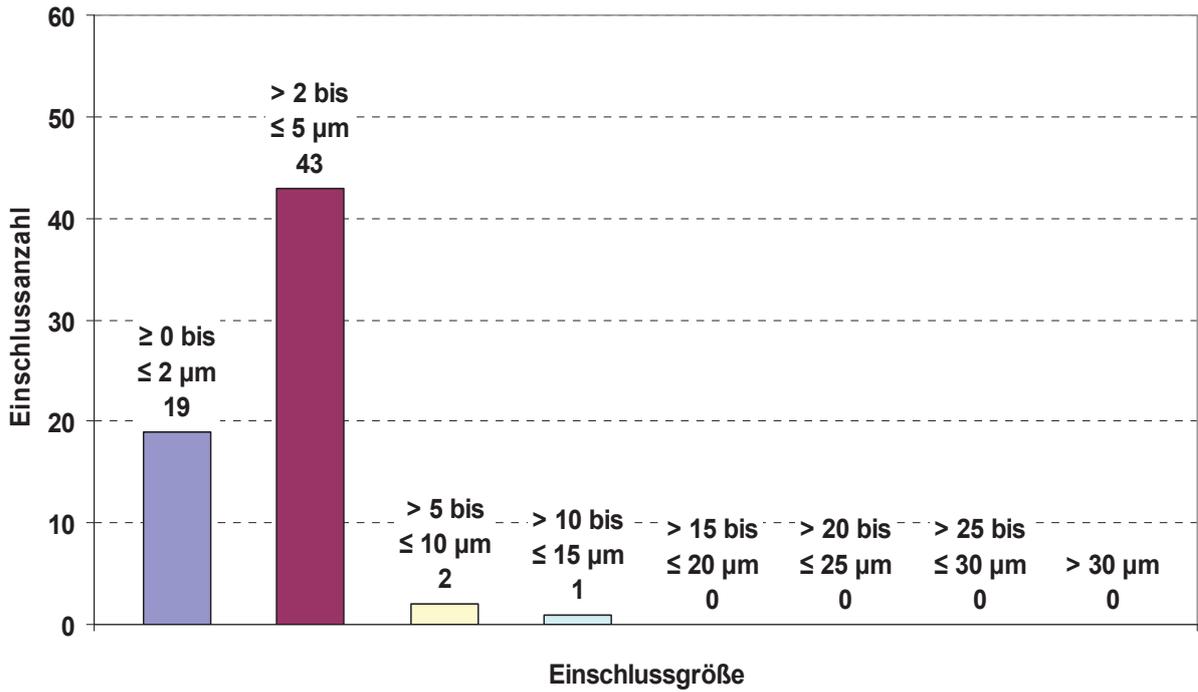


Abbildung 39: Anzahl der $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

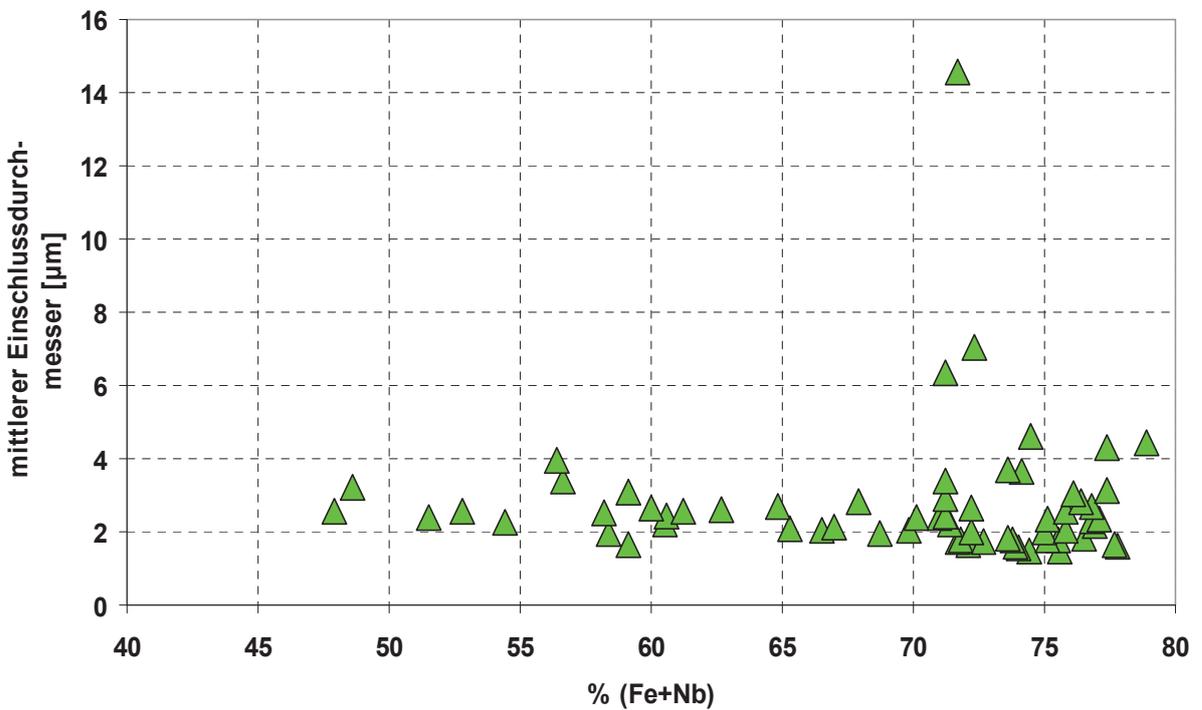


Abbildung 40: Mittlerer Einschlussdurchmesser von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ in Abhängigkeit des Gehalts an Matrixelementen

In Abbildung 39 ist dargestellt, dass der größte Anteil der gefundenen $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einschlüsse einen sehr kleinen Einschlussdurchmesser aufweist. Dies lässt darauf schließen, dass diese gemessenen Partikel eher der Matrix zuzuordnen sind, als einer Oxidgruppe.

Diesen Sachverhalt bestätigt auch Abbildung 40. Daraus ist ersichtlich, dass bei 5 μm Einschlussdurchmesser eine Grenze zu ziehen ist, d.h. es konnten nur wenige Einschlüsse einem Einschlussdurchmesser von größer 5 μm zugeordnet werden. Daher ist es notwendig, diese Einschlussgruppe mittels weiterer Proben näher zu untersuchen und gegebenenfalls eine Mikrosondenuntersuchung anzuschließen. Die detaillierten Ergebnisse der weiteren Einschlussgruppen sind im Anhang C zu finden.

Abbildung 41 gibt einen abschließenden Überblick über die in den automatisierten REM-/EDX-Untersuchungen mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur gefundenen Einschlüsse.

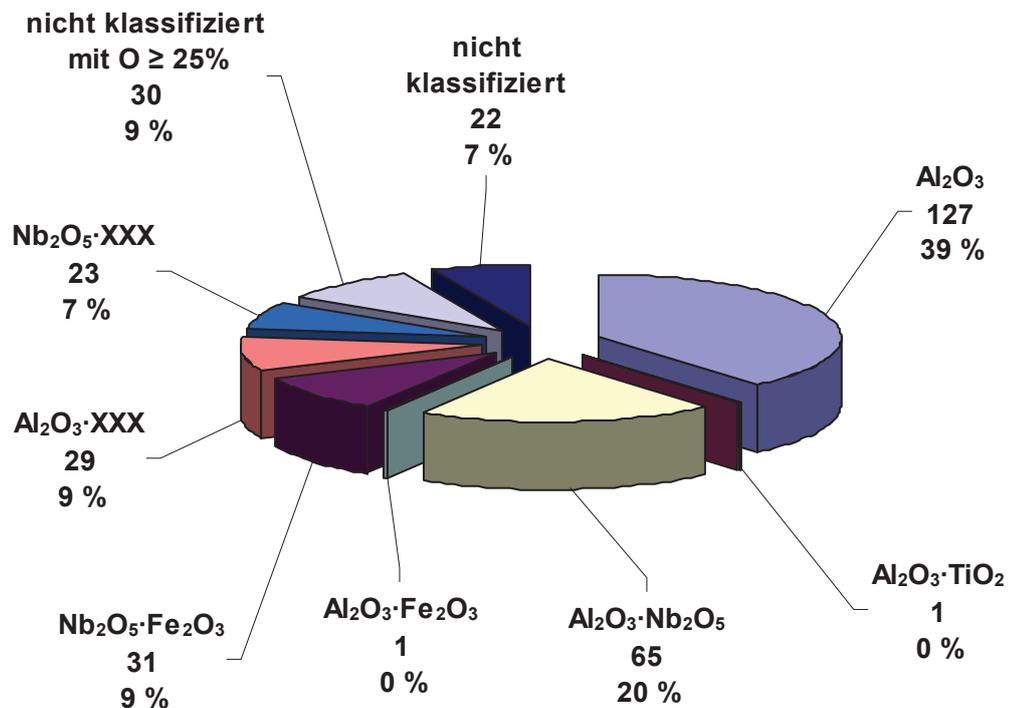


Abbildung 41: Klassifizierung der in den PSEM-Vorversuchen gefundenen Einschlüsse

Die Zusammenfassung zeigt wiederum ein starkes Vorherrschen der Al_2O_3 -Einschlüsse. Eine weitere große Gruppe ergibt sich durch $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einschlüsse, welche jedoch noch näher untersucht werden sollten, da es sich beim Niob um ein Matrixelement handeln könnte. Derselbe Sachverhalt ergibt sich für die Einschlussgruppe $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Die beste Methode wäre eine Mikrosondenuntersuchung, da einzelne Einschlüsse über ihre aufgenommenen Koordinaten angefahren und analysiert werden können.

Auswertung mit Sauerstoffmessung und Matrixkorrektur

Bei dieser Auswertemethode werden die Matrixelemente Eisen und Niob aus den jeweiligen Analysen herausgerechnet und die restlichen Elemente auf 100 % normiert. Abbildung 42 zeigt die Elementgehalte der untersuchten Einschlüsse in Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes.

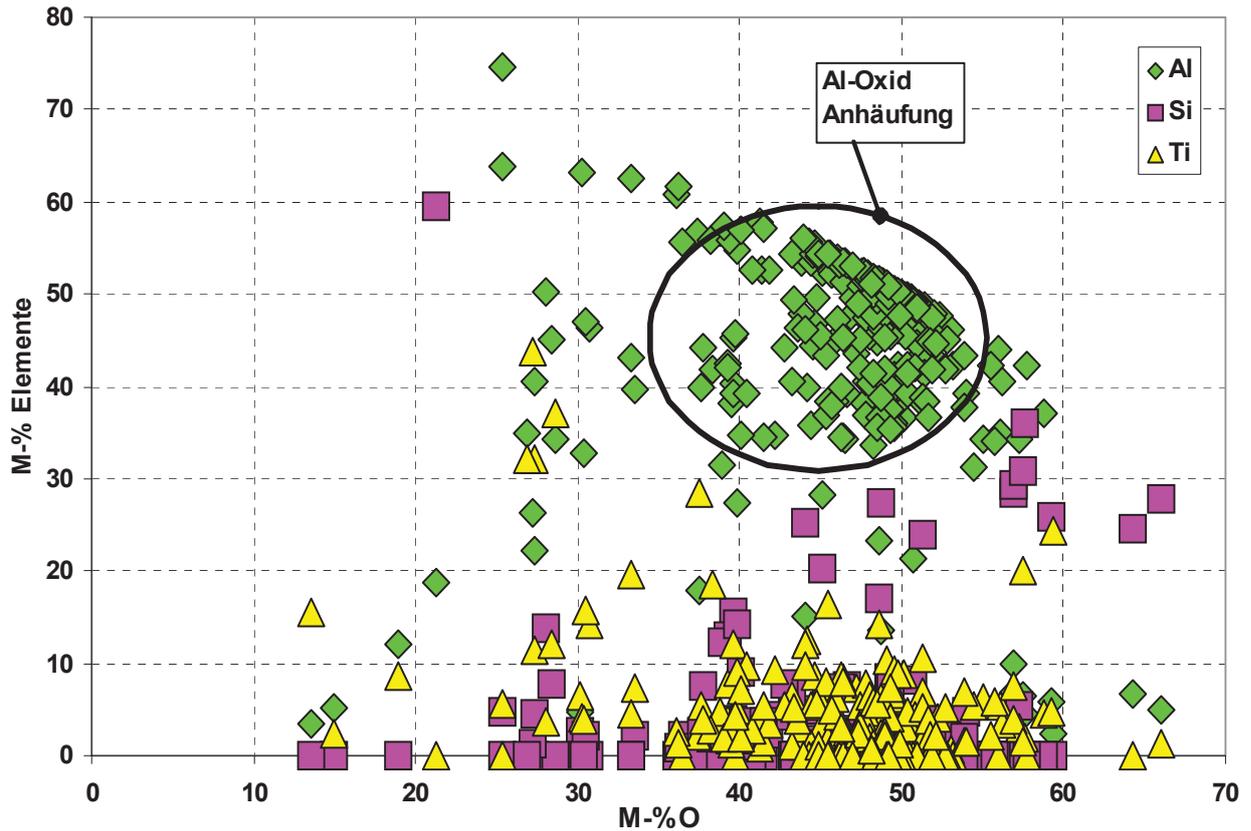


Abbildung 42: Übersicht über die 329 ausgewerteten Partikel in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt

Als Grundlage für die Einschlussidentifikation dienten wiederum die 329 Partikel aus der vorherigen Auswertung. Auch hier ist zu erkennen, dass sich eine Anhäufung an Aluminium bei einem Aluminium zu Sauerstoff-Verhältnis von 50 zu 50 % ergibt. Dies lässt ebenso eine starke Dominanz von Tonerdepartikel vermuten. Weiters ist ersichtlich, dass die Elemente Titan und Silizium eher eine untergeordnete Rolle spielen, Silizium unter Umständen noch in Verbindung mit Aluminium als komplexes Oxid auftreten könnte.

Abbildung 43 zeigt die durchschnittlichen Elementgehalte der 329 Einschlüsse, ohne die Matrixelemente, normiert auf 100 %.

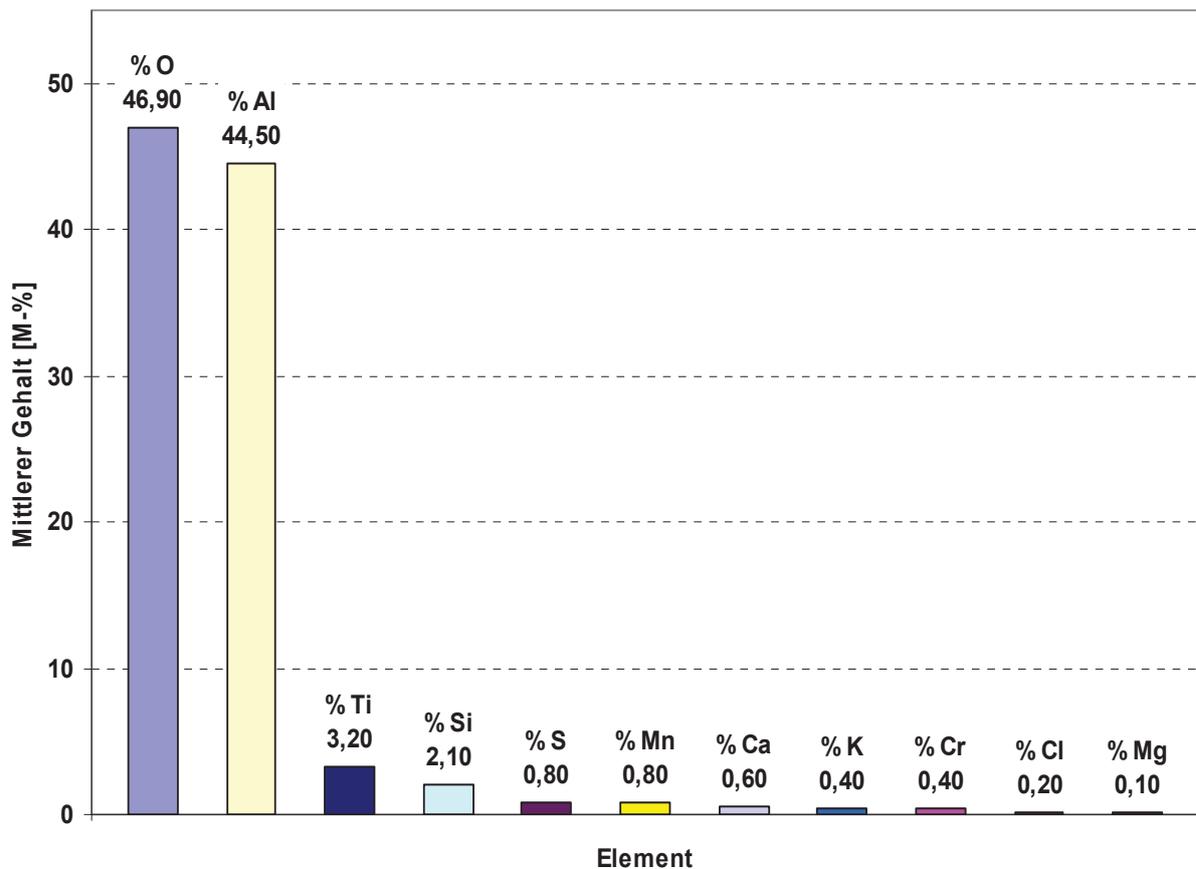


Abbildung 43: Durchschnittliche Elementgehalte der 329 Partikel

Aus der Abbildung ist eine starke Dominanz des Aluminiums ersichtlich. Außerdem sind für die Einschlussbildung eventuell die Elemente Titan und Silizium relevant. Die Dominanz des Aluminiums geht jedoch schon aus Abbildung 42 hervor, weshalb in der Auswertung von 329 Partikeln auch 214 Partikel der Gruppe Al_2O_3 zugeordnet werden konnten.

Dies wird auch deutlich wenn, die 329 Einschlüsse in Abhängigkeit ihres Aluminiumgehaltes betrachtet werden. Dabei zeigt sich, dass der Bereich zwischen 40 % und 60 % Aluminium mit 206 Partikeln sehr stark überwiegt.

Dies ist auch jener Bereich, der stöchiometrisch am interessantesten für Aluminiumoxideinschlüsse ist. Durch diesen Sachverhalt können die vorherigen Ergebnisse der Auswertung ohne Matrixkorrektur nur bestätigt werden. Es ist jedoch zu überprüfen, ob sich bei den weiteren Proben ein so deutliches Ergebnis zeigt wie bei diesen Proben aus den Vorversuchen.

Da sich auch in der vorhergehenden Auswertung bereits eine Größenabhängigkeit der Einschlüsse zeigte, ist zu überprüfen, ob grundsätzlich bei allen gemessenen Partikel eine Matrixkorrektur durchzuführen ist, oder ob man diese größenabhängig durchführt. In Abbildung 44 sind die durchschnittlichen Elementgehalte der Al_2O_3 -Einschlüsse dargestellt.

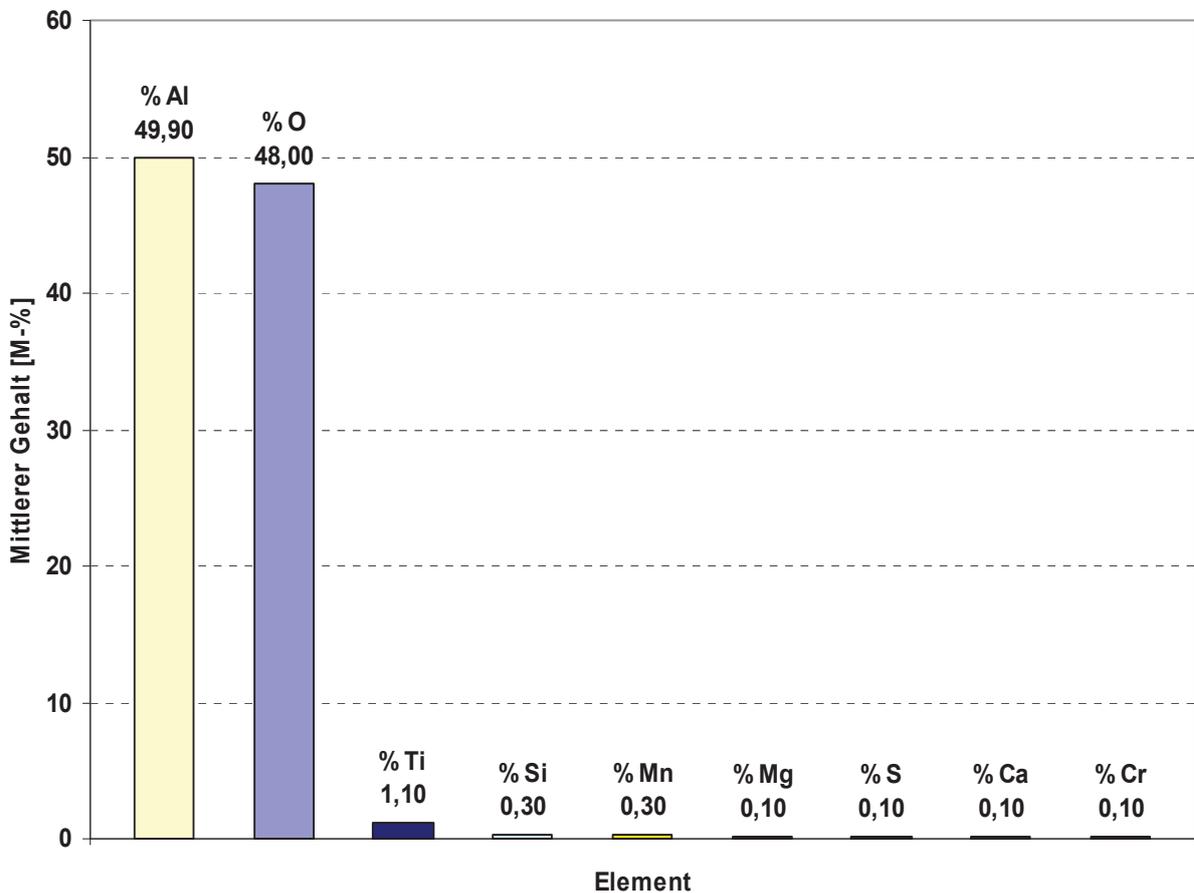


Abbildung 44: Durchschnittliche Elementgehalte der Al_2O_3 -Einschlüsse

Abbildung 44 zeigt, dass die mittlere Zusammensetzung der gefundenen Einschlüsse mit dem stöchiometrischen Punkt von Al_2O_3 sehr gut übereinstimmt.

Eine weitere anteilsmäßig wichtige Einschlussgruppe ist jene der nicht klassifizierten komplexen Einschlüsse auf Basis Al_2O_3 . Der Existenzbereich dieses Einschlusstyps ist in Abbildung 45 angeführt.

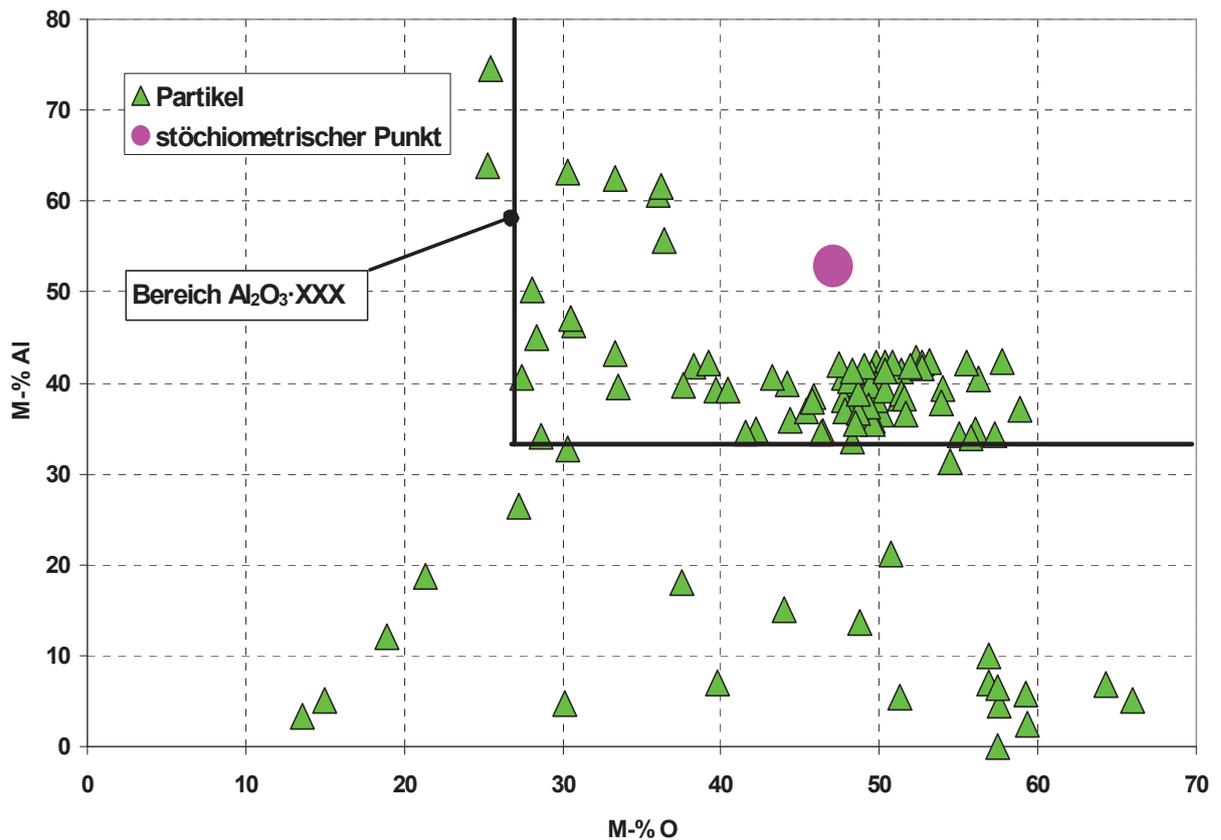


Abbildung 45: Bereich der Al_2O_3 -XXX-Einschlüsse in den PSEM-Vorversuchen

Es ist ersichtlich, dass eine relativ große Anzahl an Partikeln dieses Einschlusstyps vorliegt. Die folgende Abbildung 46 gibt auch ein deutliches Überwiegen von Aluminium in der durchschnittlichen Analyse der Einschlüsse an.

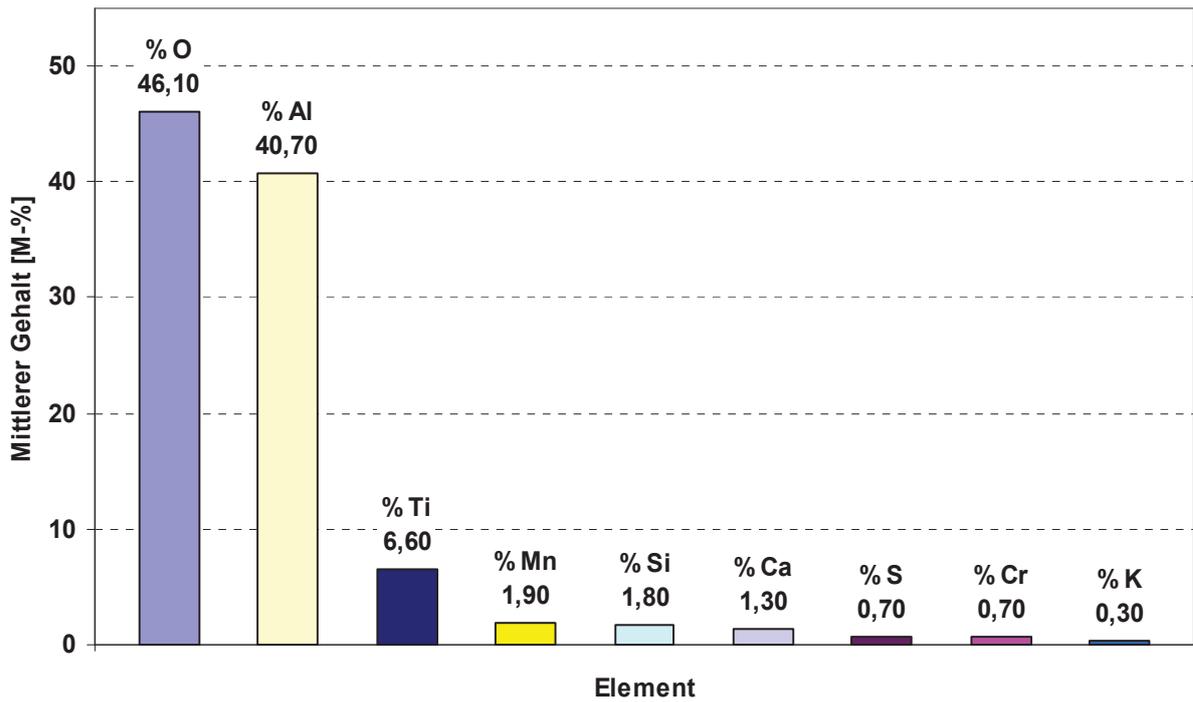


Abbildung 46: Durchschnittliche Elementgehalte der Al₂O₃-XXX-Einschlüsse

Nachfolgend ist eine Zusammenfassung der Auswertung mit Matrixkorrektur dargestellt (siehe Abbildung 47).

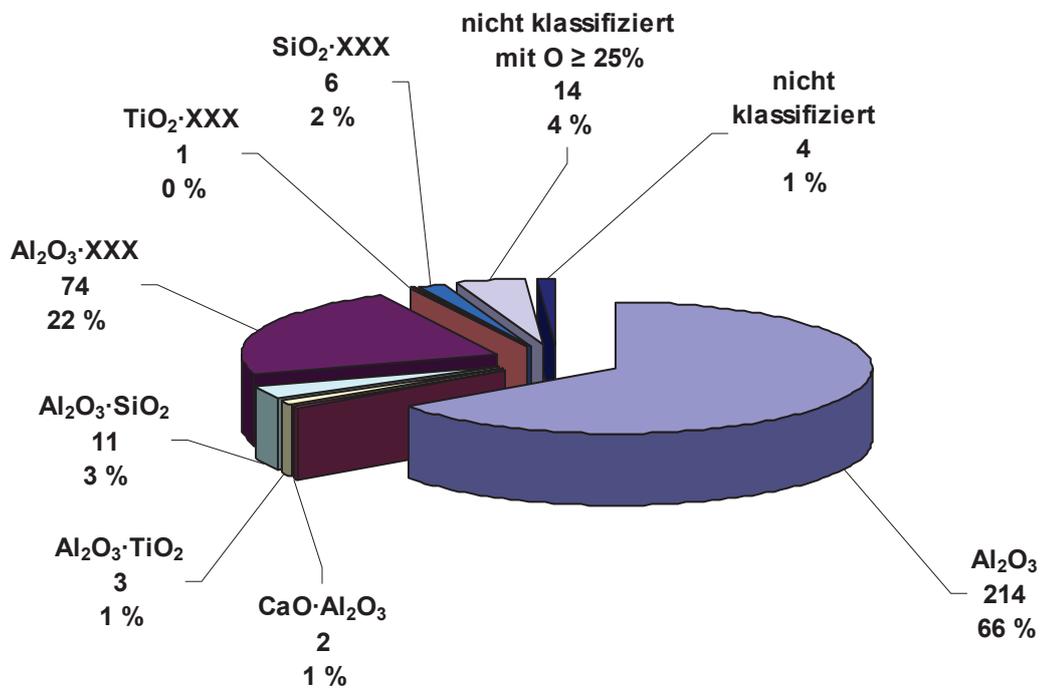


Abbildung 47: Zusammenfassung der in den PSEM-Vorversuchen gefundenen Einschlüsse

5.4.3 Auswertung der automatisierten REM/EDX-Untersuchungen

Im folgenden Kapitel werden die Versuchsergebnisse der eigenen Proben, welche durch die automatisierte REM/EDX-Methode vermessen wurden, vorgestellt.

5.4.3.1 Allgemeines

Wie bei den Vorversuchen beinhalten die automatisierten REM-/EDX-Untersuchungen der am Institut untersuchten Proben immer 10.000 Messpunkte. Vermessene Partikel, welche einen Matrixanteil (Summe aus Eisen und Niob) von über 80 % oder einen Sauerstoffgehalt unter 5 % aufwiesen, wurden aus der Auswertung ausgeschlossen, da davon ausgegangen werden kann, dass in diesem Fall reine Matrix vorliegt.

Um einen groben Überblick über die Versuche zu geben, werden im Folgenden zwei Proben (G1-1, G4-1) detailliert vorgestellt und anschließend ein Vergleich mit den weiteren Proben vorgenommen.

Grundsätzlich kamen folgende Auswertemethoden zur Anwendung:

- Auswertung mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur
- Auswertung mit Sauerstoffmessung und Matrixkorrektur
- Auswertung ohne Messung des Sauerstoffs, ohne Matrixkorrektur
- Auswertung ohne Messung des Sauerstoffs, mit Matrixkorrektur

5.4.3.2 Auswertung der Probe G1-1 mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

Die folgende Abbildung 48 zeigt die Gehalte an den analysierten Elementen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. Als Grundlage der Auswertung dienten 594 der 10.000 gemessenen Partikel. Jene mit einem Matrixanteil größer als 80 % oder einem Sauerstoffgehalt kleiner 5 % wurden aus der Auswertung ausgeschlossen.

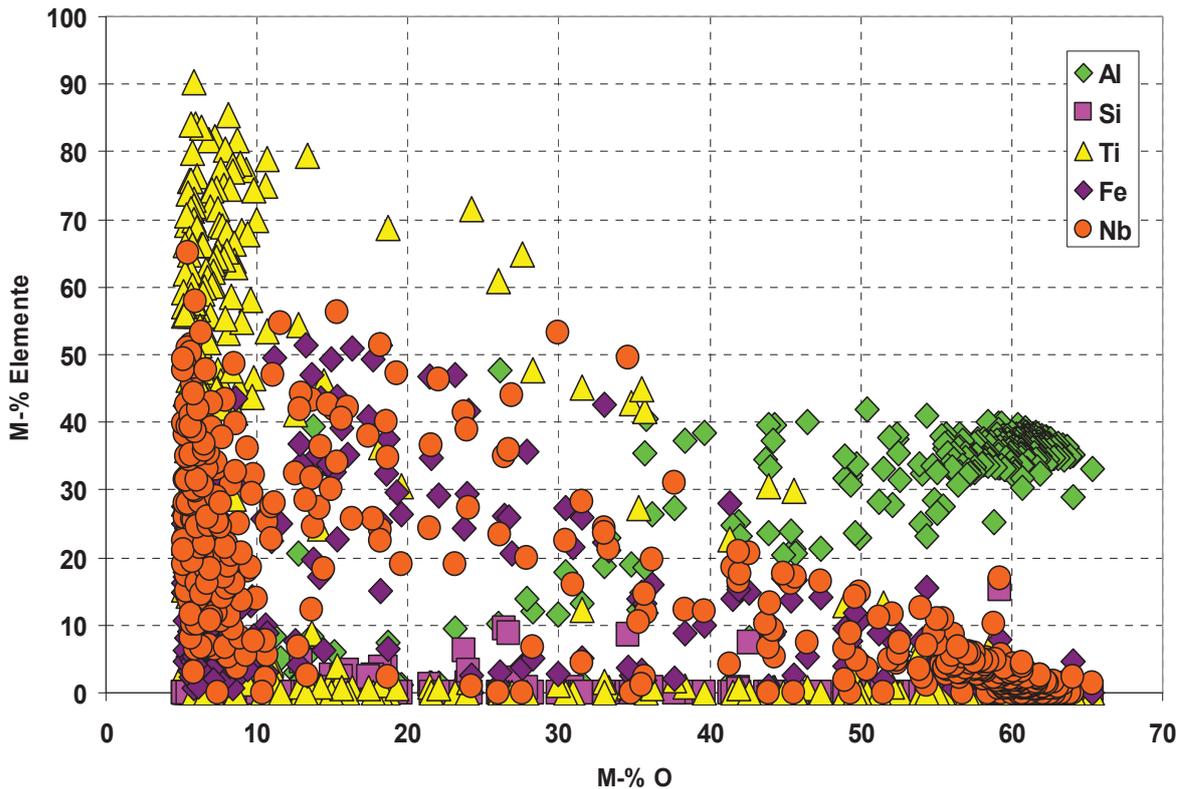


Abbildung 48: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom Sauerstoff, Probe G1-1, ohne Matrixkorrektur

In Diagramm ist zu sehen, dass sich bei ca. 60 % Sauerstoffgehalt eine Anhäufung an Aluminium befindet. Dies lässt auf ein häufiges Auftreten von Aluminiumoxid schließen. Was jedoch auffällt ist die Verschiebung dieser Punktwolke zu höheren Sauerstoffwerten (vergleiche Abbildung 34). Dies kann allerdings nur durch eine Ungenauigkeit im Messverfahren erklärt werden. Titan und Niob zeigen sehr niedrige Sauerstoffwerte zwischen 5 und 10 %. Dies könnte einerseits darauf hindeuten, dass Titan und Niob in der Matrix vorhanden sind oder andererseits in Form nicht oxidischer Einschlüsse (Sulfide, Nitride usw.). Silizium spielt in dieser Auswertung eine untergeordnete Rolle, da es durchgehend sehr geringe Messwerte aufweist.

Die Auswertung dieser 594 Partikel hat ein starkes Überwiegen von Aluminiumoxideinschlüssen ergeben, welche in Abbildung 49 dargestellt sind.

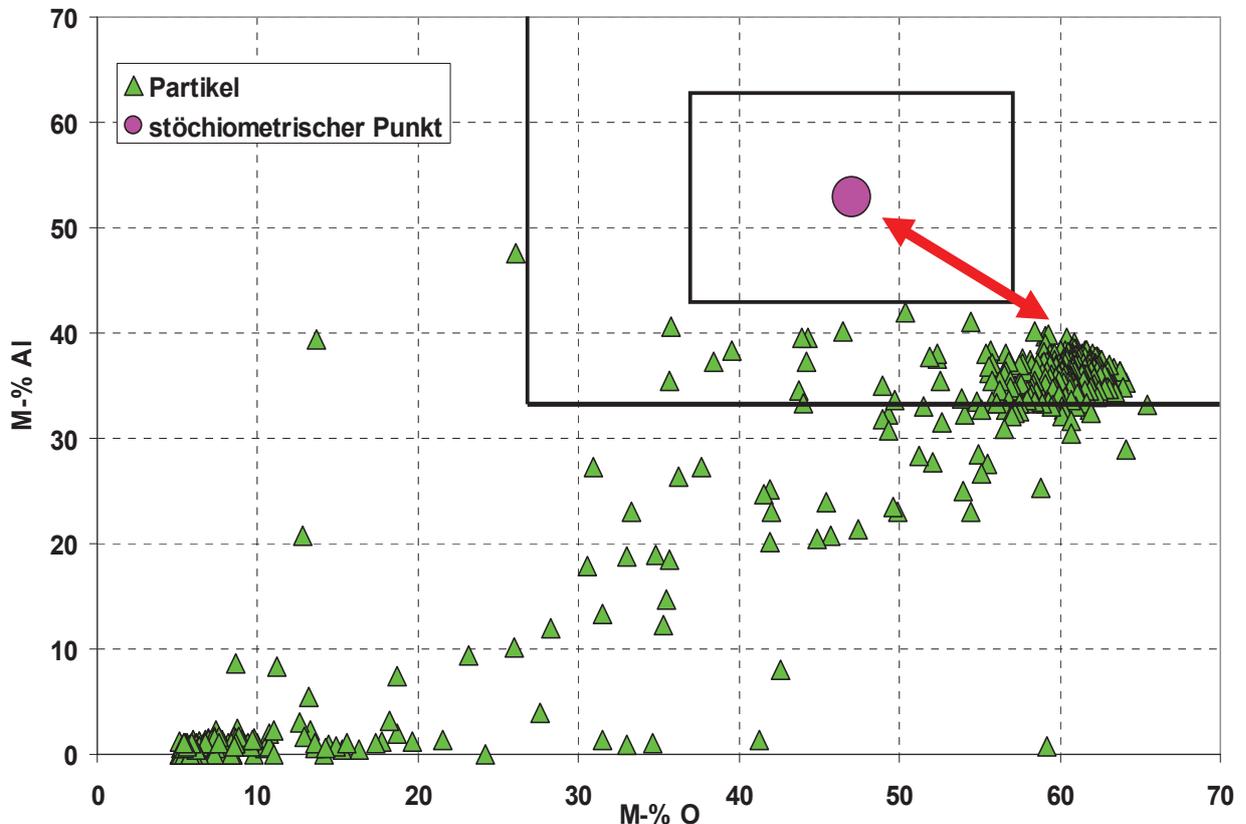


Abbildung 49: Bereich der Al_2O_3 -Einschlüsse, Probe G1-1, ohne Matrixkorrektur

Hier fällt die vorher angesprochene Verschiebung der Anhäufung an Aluminiumoxid besonders stark auf. Es ist ersichtlich, dass es mit dem vorher entwickelten Auswerteschema nicht möglich war, reine Al_2O_3 -Einschlüsse zu identifizieren, da die gesamte Punktwolke gegenüber den Vorversuchen um ca. 10 % mehr Sauerstoff aufweist.

Daher fallen alle Tonerdeeinschlüsse in die komplexe nicht klassifizierte Al_2O_3 -Gruppe ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$). Wenn jedoch die Auswertung näher betrachtet wird, fällt auf dass 70 %, das sind 221 der insgesamt 313 identifizierten Tonerdeeinschlüsse, einen Summenanteil der Nebenelemente von kleiner 5 % aufweisen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen Einschlüssen um reine Al_2O_3 -Einschlüsse handelt. Abbildung 50 zeigt die Größenverteilung der 221 reinen Tonerdeeinschlüsse.

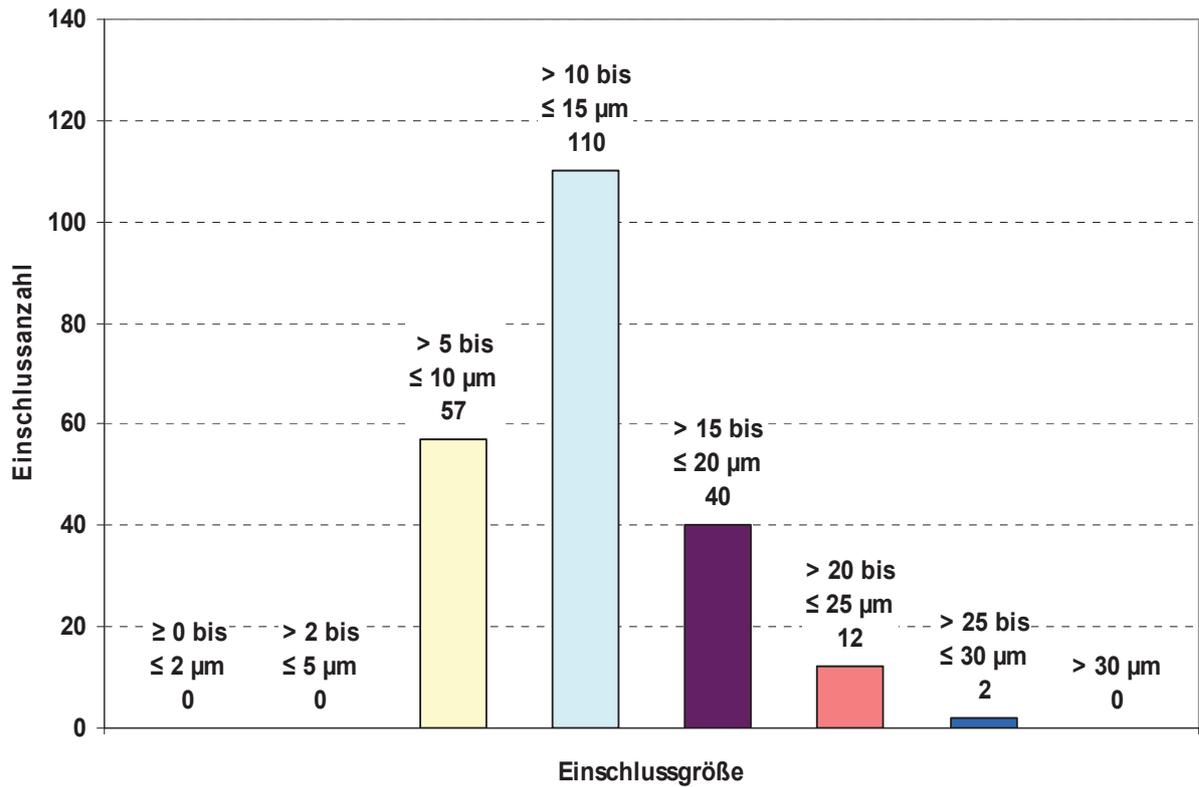


Abbildung 50: Anzahl der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

Es ist ersichtlich, dass 150 der 221 Einschlüsse in einen Größenbereich zwischen 10 und 20 μm fallen. Durch die Größe der Einschlüsse und der Tatsache, dass die Summe der Nebenelemente, demnach alle Elemente außer Aluminium und Sauerstoff, kleiner 5 % beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass sehr reine Tonerdeinschlüsse vorliegen.

Um diesen Sachverhalt zu bestätigen, wird die Abhängigkeit der Einschlussgröße von dem Anteil an Matrixelementen, welcher in diesem Fall generell einen sehr kleinen Betrag ausmacht, in Abbildung 51 dargestellt.

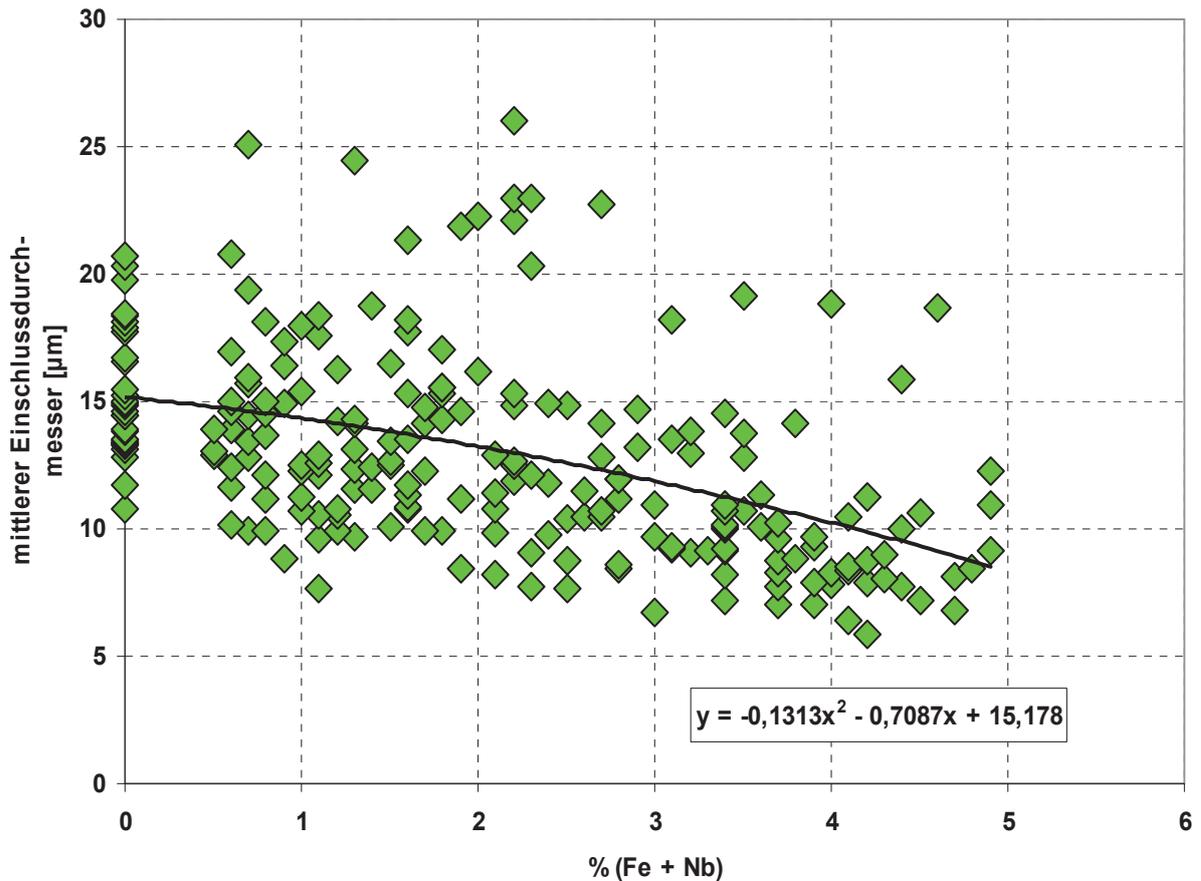


Abbildung 51: Einschlussgröße in Abhängigkeit der Matrix von reinen Al_2O_3 -Einschlüssen in Abhängigkeit ihres Gehaltes an Matrixelementen

Dabei ist auffallend, dass ein Grenzwert von 5 % für den Gehalt an Matrixelementen (Fe + Nb) nicht überschritten wird bzw. dieser Wert bei einigen Einschlüssen sogar null beträgt. Zusammen lassen diese Sachverhalte den Schluss zu, dass es sich bei diesen 221 gemessenen Tonerdepartikel um reines Al_2O_3 handelt und diese Punktwolkenverschiebung, wie sie in Abbildung 49 zu sehen ist, auf Messfehler zurückzuführen ist. Da die Grenze von 5 % aus der Summe der Nebenelemente willkürlich gewählt ist, kann darüber diskutiert werden inwieweit diese veränderbar ist. In

Abbildung 52 wird die Anzahl der komplexen Al_2O_3 -Einschlüsse (Al_2O_3 -XXX-Gruppe) für die einzelnen Größenklassen der Einschlüsse gezeigt.

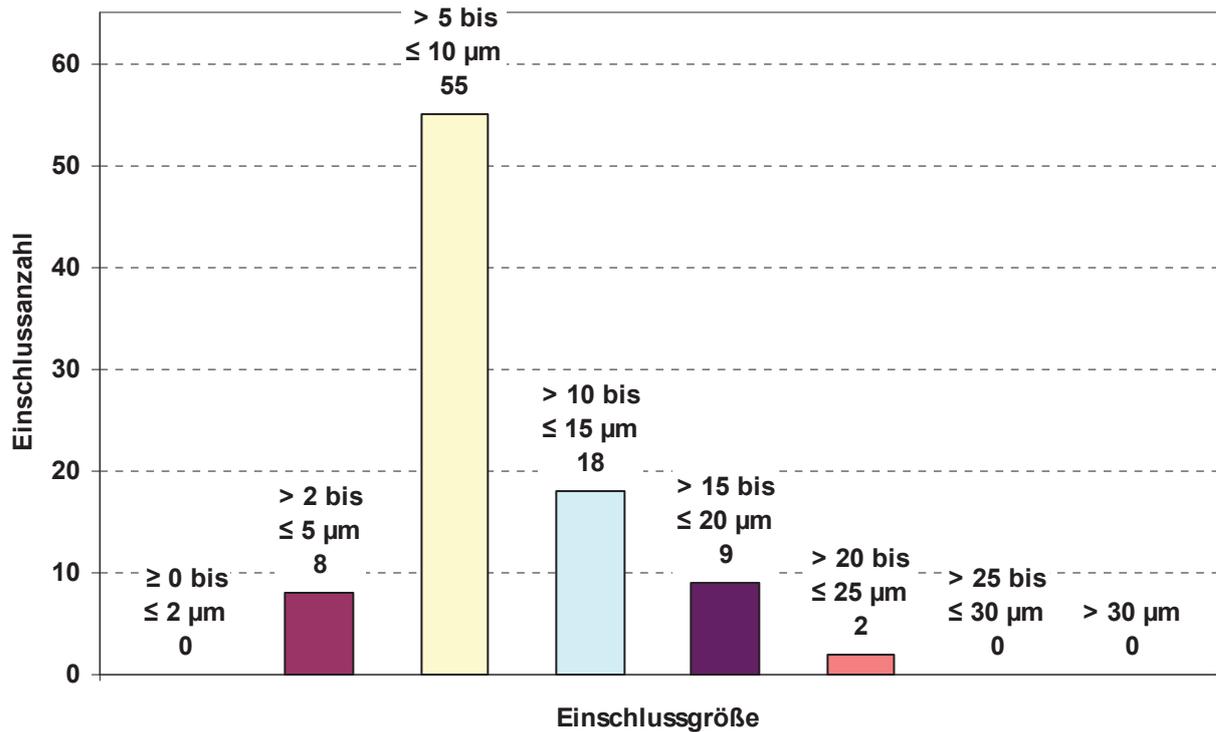


Abbildung 52: Anzahl der komplexen Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

Der Unterschied zu den reinen Al_2O_3 -Einschlüssen ergibt sich daraus, dass die anzahlmäßig größte Gruppe vom Einschlussdurchmesser her kleiner ist, als bei den reinen Al_2O_3 -Einschlüssen.

Durch die Punktwolkenverschiebung bei den Tonerdeinschlüssen ergibt sich automatisch eine große Gruppe der nicht klassifizierten Partikel, welche keiner Einschlussgruppe zugeordnet werden können. Da diese Gruppe in der Gesamtbetrachtung einen wesentlichen Anteil einnimmt, wird auch diese in Abbildung 53 näher betrachtet.

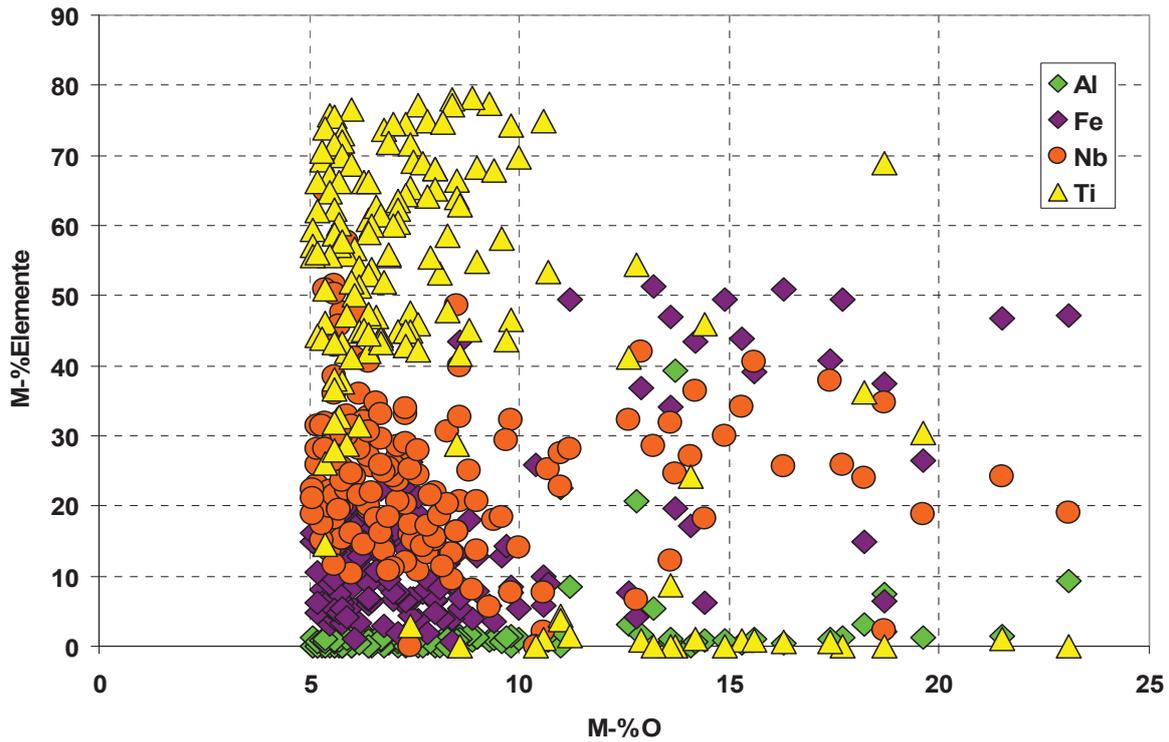


Abbildung 53: Gemessene Elemente in Abhängigkeit vom Sauerstoff, nicht klassifizierte Einschlüsse

Die Abbildung 53 zeigt die Zusammensetzungen der nicht klassifizierten Partikel. Titan muss demnach in der Matrix vorliegen, da das Element bei sehr niedrigen Sauerstoffgehalten und hohen Elementgehalten auftritt. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei Niob, die Elementgehalte sind jedoch um einiges niedriger. Außerdem ist der Sauerstoffgehalt generell für eine oxidförmige Einschlussbildung zu niedrig.

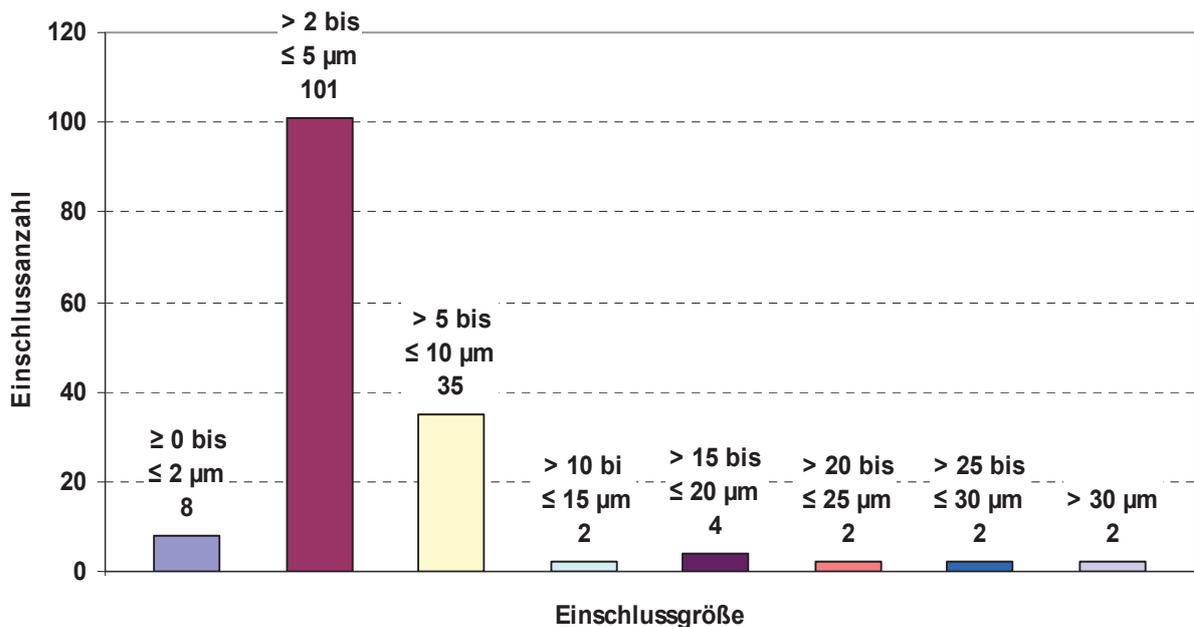


Abbildung 54: Anzahl der nicht klassifizierten Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

In Abbildung 54 ist ersichtlich, dass der größte Anteil der Einschlüsse eine Größe zwischen 0 und 5 µm besitzt. Deshalb kann neben den obigen Fakten und dieser Tatsache davon ausgegangen werden, dass es sich bei der nicht klassifizierten Einschlussgruppe nur um Matrixelemente handelt.

Neben diesen Einschlussgruppen, die besprochen wurden, sind noch weitere aufgetreten, welche jedoch auf die Gesamtzahl der gemessenen Partikel bezogen keinen wesentlichen Einfluss auf das Gesamtergebnis haben. Abbildung 55 gibt einen Überblick über alle identifizierten Einschlüsse in Probe G1-1.

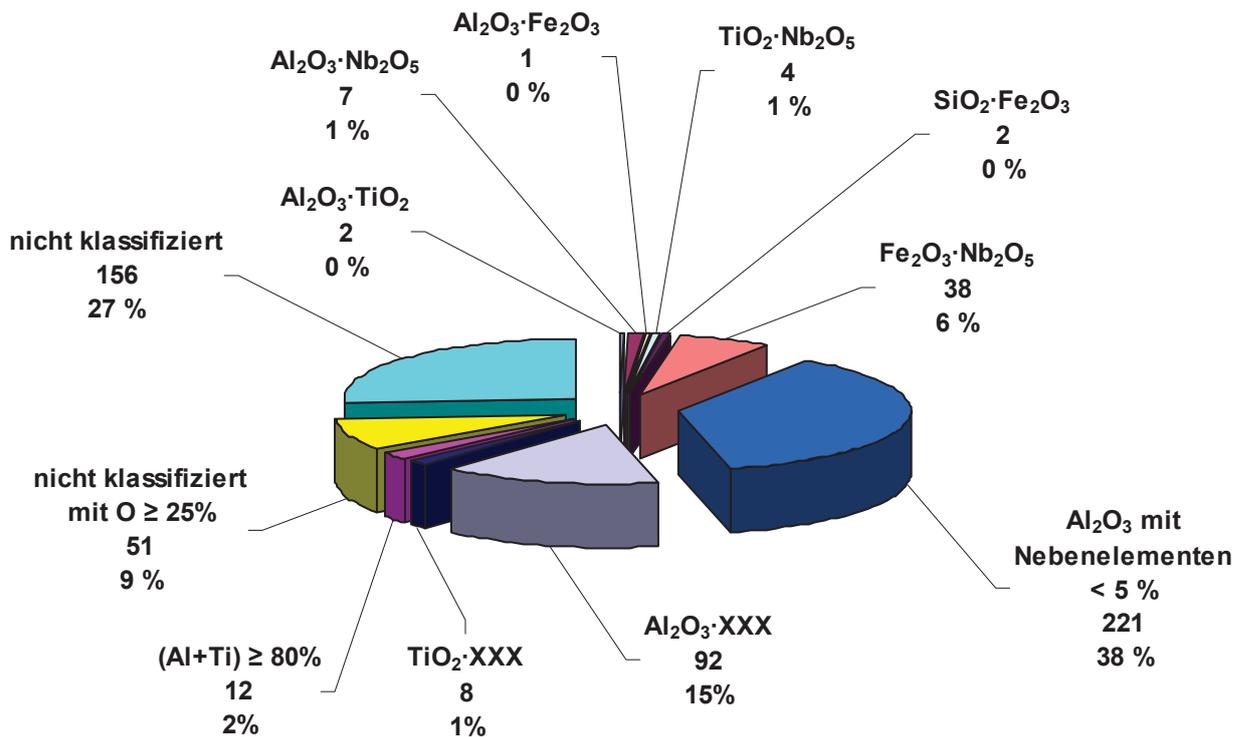


Abbildung 55: Zusammenfassung der in der Probe G1-1 gefundenen Einschlüsse, ohne Matrixkorr.

In der Abbildung 55 ist wiederum ein Überwiegen an Tonerdeeinschlüssen festzustellen, welche durch den Herstellungsprozess des Ferroniobs zu erklären ist. Das Zustandekommen des großen Anteils an komplexen, nicht klassifizierten Einschlüssen auf Basis Aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}$) ist bereits vorher erklärt worden (siehe Abbildung 49).

Weiters gibt es eine relativ große Anzahl an nicht klassifizierten Einschlüssen, welche aber auf Grund ihres meist sehr geringen mittleren Durchmessers eher der Matrix zuzurechnen sind.

5.4.3.3 Auswertung der Probe G1-1 mit Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Wie vorher beschrieben, werden bei der Auswertung mit Matrixkorrektur die Matrixelemente aus den einzelnen Analysen herausgerechnet und die restlichen Elemente auf 100 % normiert. Abbildung 56 zeigt die Zusammensetzung der 594 Einschlüsse ohne die Elemente Eisen und Niob.

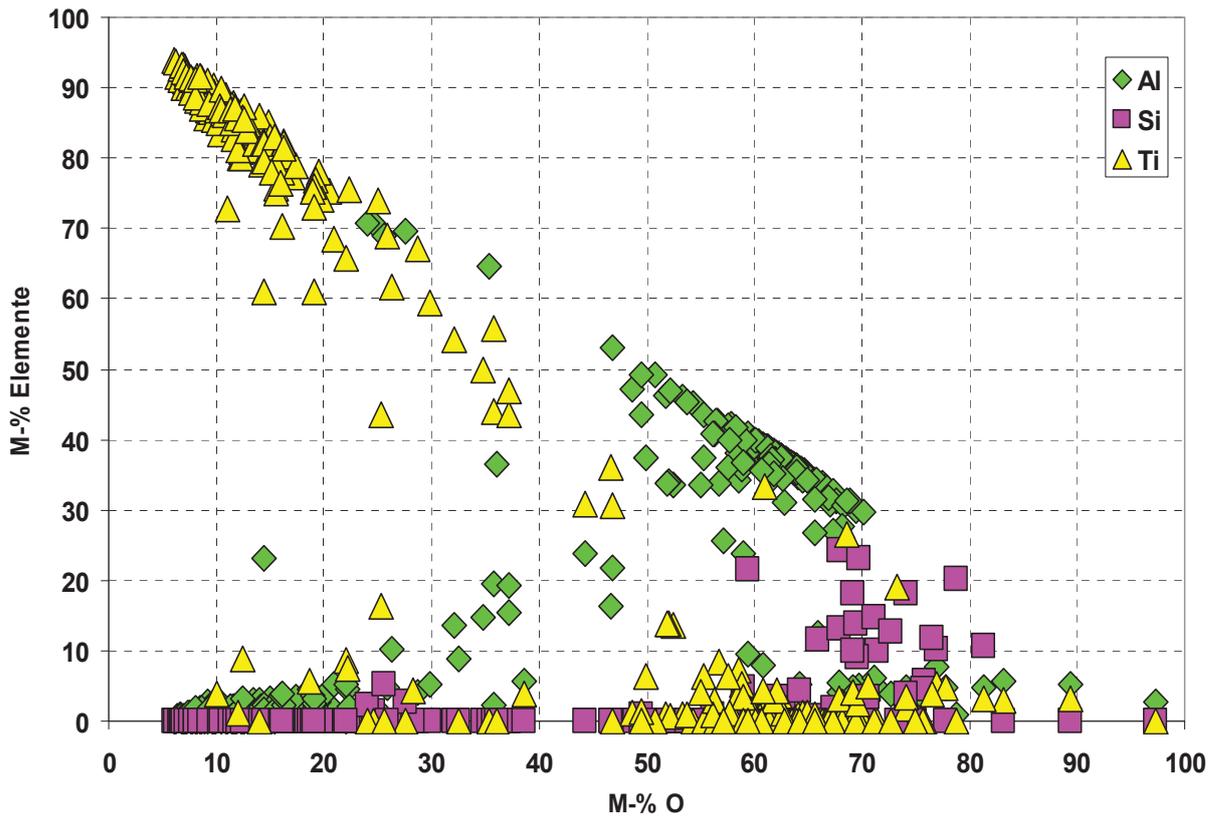


Abbildung 56: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration, Probe G1-1 mit Matrixkorrektur

Im Diagramm ist wiederum eine Anhäufung an Al_2O_3 -Einschlüssen rund um 60 % Sauerstoff zu sehen, allerdings nicht so ausgeprägt wie in der Auswertung ohne Matrixkorrektur.

Titan muss wie bei der vorigen Auswertemethode entweder metallisch oder als Einschluss in nicht oxidischer Form (Sulfide, Nitride usw.) vorliegen, da eine Punktanhäufung bei hohem Titan und niedrigen Sauerstoffgehalten zu beobachten ist.

Das Element Silizium spielt wie auch im vorigen Ergebnis im Wesentlichen keine Rolle. Aufgrund der Einschlussübersicht ist also vermehrtes Augenmerk auf Tonerdeinschlüsse zu legen.

Durch die Verschiebung der Einschlussanhäufung zu höheren Sauerstoffwerten, wie in der vorigen Auswertemethode angesprochen, konnten nur 11 reine Al_2O_3 -Einschlüsse identifiziert werden. Die Masse an Tonerdeinschlüssen fiel in die Gruppe der komplexen nicht klassifizierten Einschlüsse ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$). Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 57 dargestellt.

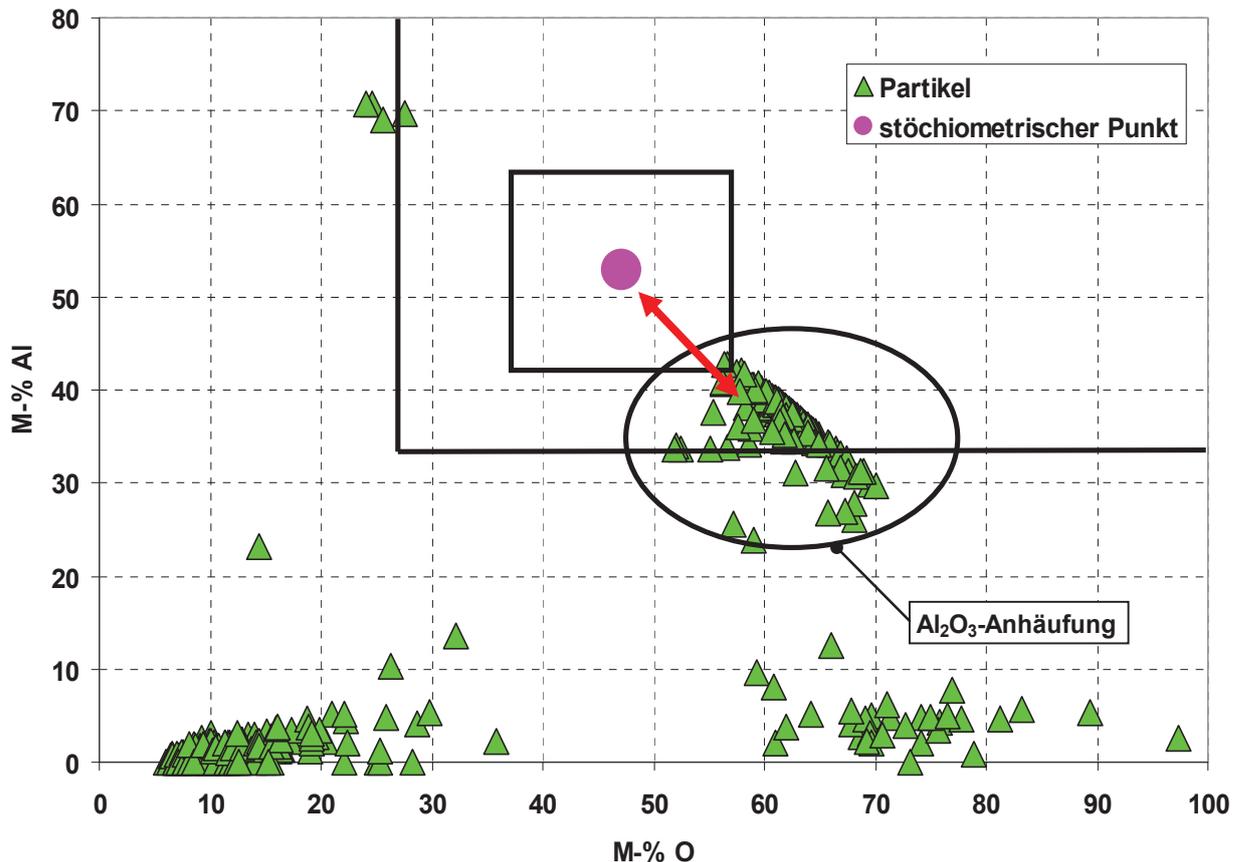


Abbildung 57: Bereich der Al_2O_3 -Einschlüsse, Probe G1-1, mit Matrixkorrektur

Von den 594 untersuchten Einschlüssen fielen 336 in die Kategorie $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$. Bei genauerer Betrachtung der Analysenwerte fällt allerdings auf, dass sich wiederum sehr reine Al_2O_3 -Einschlüsse in dieser Kategorie befinden. Dies machte es auch bei dieser Auswertemethode nötig, all jene Einschlüsse als reine Tonerdeinschlüsse zu betrachten, welche eine Summe an Nebenelementen kleiner als 5 % besitzen. Wenn diese Einteilung getroffen wird, fallen 327 der 336 identifizierten Al_2O_3 -Einschlüsse in die Klasse der reinen Tonerdepartikel.

Abbildung 58 ist die Größenaufteilung der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse dargestellt.

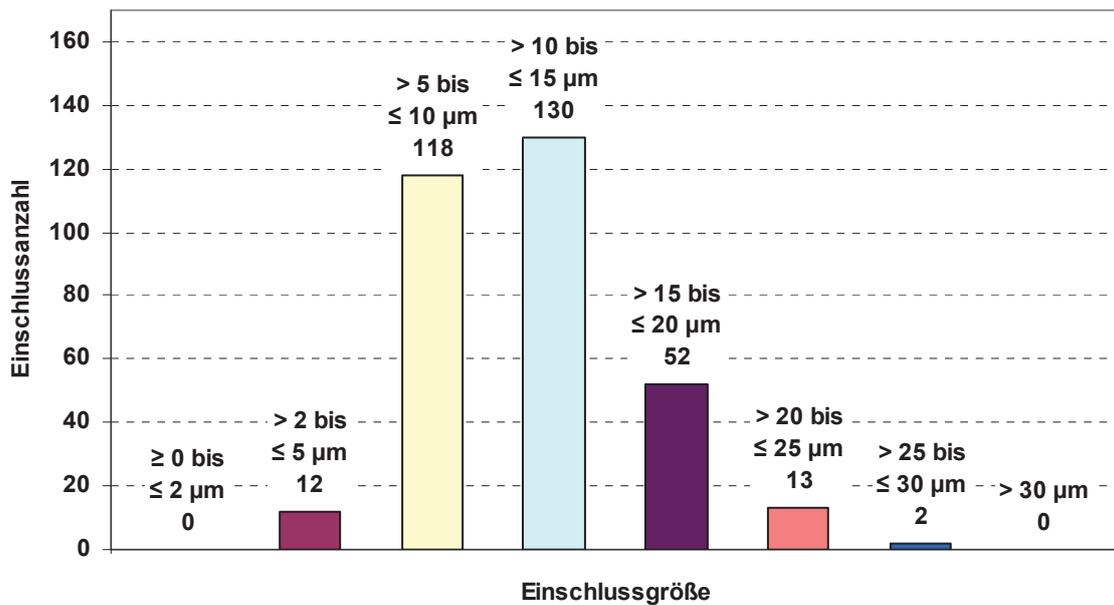
Abbildung 58: Anzahl der reinen Al₂O₃-Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

Abbildung 58 zeigt, dass mehr als die Hälfte der reinen Al₂O₃-Einschlüsse eine Einschlussgröße über 10 µm aufweisen bzw. kein unwesentlicher Anteil eine Größe zwischen 15 und 20 µm hat. Dies schließt den Umstand einer Mitmessung der Matrix aus und spricht für sehr reine Tonerdepartikel. Eine weitere große Gruppe der gefundenen Einschlüsse bilden die nicht klassifizierten Einschlüsse mit einem Sauerstoffgehalt von größer 25 %. Diese Gruppe ist deshalb interessant, da durch den relativ hohen Sauerstoffgehalt eine Oxidbildung nicht ausgeschlossen werden kann. Die Einschlussgruppe wird in Abbildung 59 angegeben.

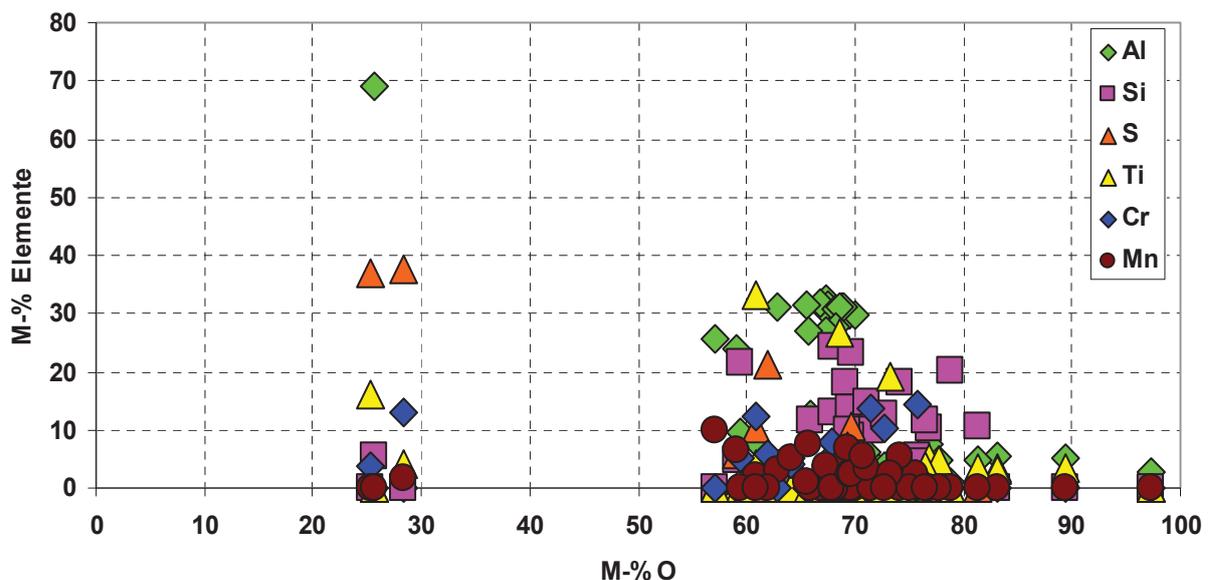


Abbildung 59: Gemessene nicht klassifizierte Partikel mit O > 25 %, Probe G1-1 mit Matrixkorrektur

Aus dieser Abbildung 59 ist ersichtlich, dass eine Einschlussbildung durch diese Gruppe nicht möglich ist, da die jeweiligen Elementgehalte für eine Oxidbildung viel zu niedrig ausfallen und die jeweiligen Sauerstoffwerte zu hoch sind. Viel eher kann davon ausgegangen werden, dass hier eine Messung von Löchern und Poren erfolgte.

Eine weitere große Gruppe der identifizierten Einschlüsse kommt jener mit einem Summenanteil von Aluminium und Titan größer 80 % zu. Dieser Trend zeigt sich bereits in Abbildung 56. In Abbildung 60 sind die durchschnittlichen Elementgehalte der Partikelgruppe $(Al+Ti) > 80\%$ dargestellt.

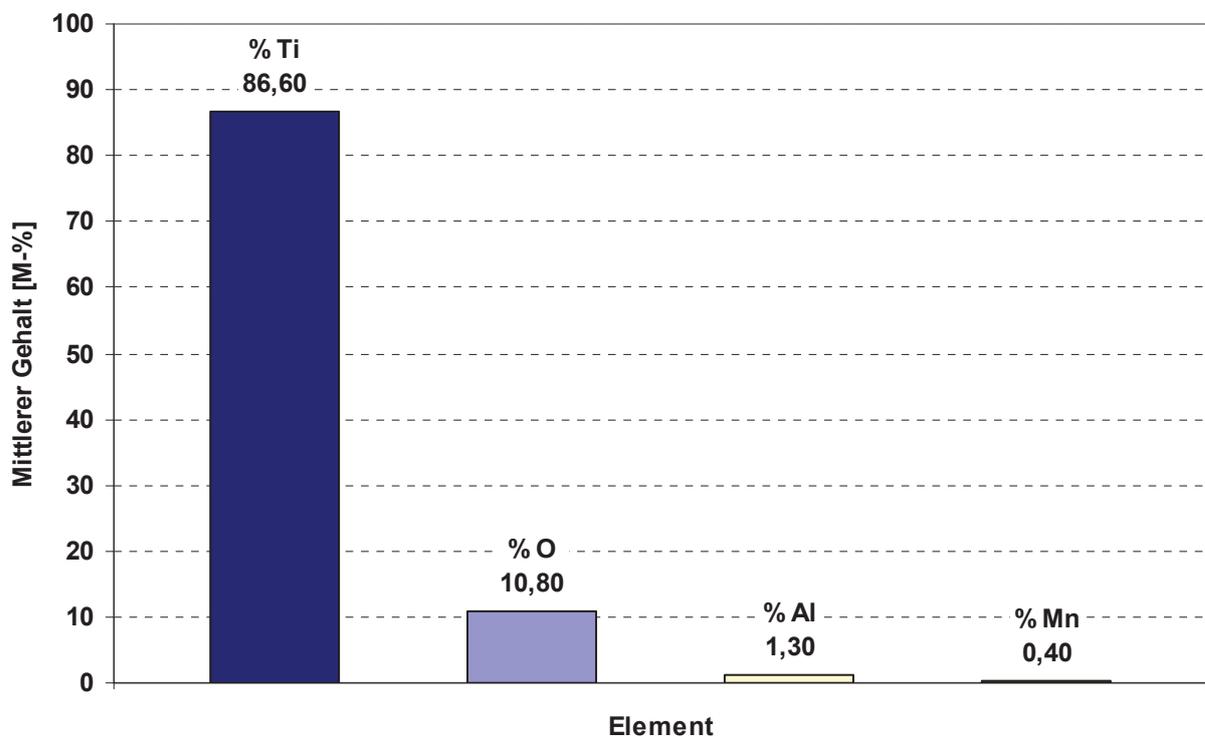


Abbildung 60: Durchschnittliche Elementgehalte der Gruppe $(Al+Ti) > 80\%$

Die Abbildung 60 zeigt deutlich, dass Titan nur als Matrixelement oder nicht oxidischer Einschluss auftritt und somit für eine Oxidbildung weder als reines Titanoxid noch als komplexes Mischoxid in Frage kommt.

Dies ist vor allem auch die Bestätigung des Sachverhaltes wie er in Abbildung 56 zu sehen ist. In der nachfolgenden Abbildung 61 ist eine Zusammenfassung der identifizierten Einschlüsse dargestellt.

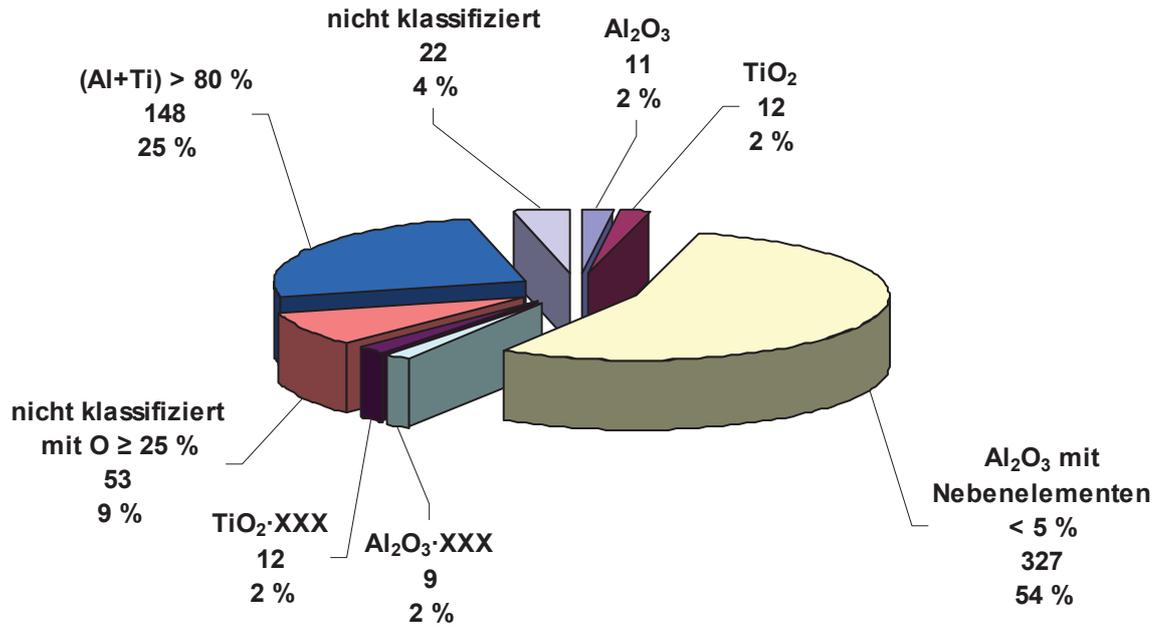


Abbildung 61: Zusammenfassung der in der Probe G1-1 gefundenen Einschlüsse, mit Matrixkorr.

Aus der Abbildung 61 ist ersichtlich, dass die Al₂O₃-Einschlüsse stark überwiegen. Die Unterscheidung zwischen Al₂O₃ und Al₂O₃ mit Nebenelementen kleiner 5 % war deshalb nötig, weil bei der Auswertung wiederum sehr hohe Sauerstoffgehalte vorlagen und somit eine Punktwolkenverschiebung (siehe Abbildung 57) eintrat. Diese Einschlüsse können aber als fast reine Tonerdeinschlüsse betrachtet werden. Ein weiteres Merkmal liegt in dem Auffinden von Partikeln, die einen Summenanteil an Aluminium und Titan von größer 80 % haben. Wie in Abbildung 60 zu sehen ist, liegt der mittlere Titangehalt dieser Gruppe bei über 80 %, weshalb Titan sehr wahrscheinlich als Matrixelement auftritt. Beim Vergleich der beiden Auswertemethoden fällt auf, dass sie tendenziell das gleiche Ergebnis liefern, dass heißt einen Überschuss an Al₂O₃-Einschlüssen. Bei der Auswertemethode ohne Matrixkorrektur ist aber das Auftreten von Oxiden aus Matrixelementen weiter zu überprüfen.

5.4.3.4 Auswertung der Probe G1-1 ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

Nachfolgend wird das modifizierte Auswertesystem für die Auswertemethode ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur kurz erklärt.

Allgemeines zum Auswertesystem

Bei den Auswertungen mit Sauerstoffmessung war zu beobachten, dass sich vor allem bei den Tonerdeinschlüssen zu hohe Sauerstoffwerte ergaben. Dies hatte zu Folge, dass die reinen Al_2O_3 -Einschlüsse nicht als solche erkannt wurden. Die Identifizierung erfolgte nur über die komplexen nicht klassifizierten Einschlüsse. Der Grund für diesen Umstand ist die etwas schwierige und unsichere Messung des Elements Sauerstoff. Deshalb ergab sich die Notwendigkeit, eine weitere Auswertemethode ohne Sauerstoffmessung zu betrachten, wobei auch hier die beiden Möglichkeiten mit und ohne Matrixkorrektur untersucht wurden. Dazu erfolgte eine Modifizierung des bestehenden Auswertesystems. Da bei den reinen Oxiden der Sauerstoff als Einteilungskriterium wegfällt, war die Einteilung nur mehr über das jeweilige Element (bei Al_2O_3 ist dies z.B. Aluminium) möglich. Dabei bedeutet eine Messung von 100 % Aluminium, dass ein reines Tonerdepartikel vorliegt. Für die Auswertung wurde ein Fenster von 20 % festgelegt, d.h. Messungen von 80 bis 100 % eines Elements bedeutet ein Vorliegen eines reinen Oxides. Die nachfolgende Abbildung 62 soll die Vorgangsweise verdeutlichen.

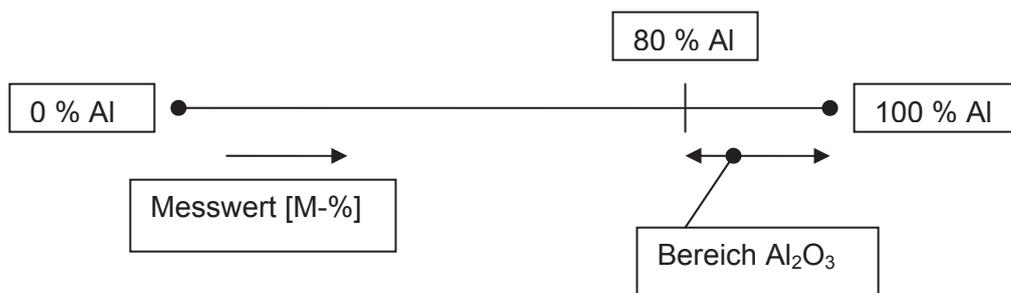


Abbildung 62: Auswertesystem für reine Oxide ohne Sauerstoffmessung

Ein ähnliches Vorgehen ergibt sich für komplexe Oxide (z.B. für $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$). Dabei entstand die Notwendigkeit, aus den stöchiometrischen Punkten den Sauerstoff herauszurechnen und die restlichen Elemente auf 100 % zu normieren. Dabei ergab sich für das jeweilige Oxid ein neuer stöchiometrischer Punkt. Der Existenzbereich für das jeweilige Oxid wurde mit einer Toleranz von $\pm 20\%$ um den stöchiometrischen Punkt festgelegt. Tabelle 22 zeigt die Existenzbereiche der einzelnen Oxide ohne Sauerstoffmessung.

Tabelle 22: Existenzbereiche der Oxide ohne Sauerstoffmessung

Nr	Oxid	% Ca	% Al	% Ti	% Si	% Na	% Nb	% Fe
1	CaO	≥ 80						
2	Al ₂ O ₃		≥ 80					
3	TiO ₂			≥ 80				
4	SiO ₂				≥ 80			
5	Na ₂ O					≥ 80		
6	Nb ₂ O ₅						≥ 80	
7	Fe ₂ O ₃							≥ 80
8	CaO·Al ₂ O ₃	23 - 63	37 - 77					
9	CaO·TiO ₂	26 - 66		34 - 74				
10	CaO·SiO ₂	39 - 79			21 - 61			
11	CaO·Na ₂ O	27 - 67				33 - 73		
12	CaO·Nb ₂ O ₅	8 - 38					62 - 92	
13	CaO·Fe ₂ O ₃	6 - 46						54 - 94
14	Al ₂ O ₃ ·TiO ₂		33 - 53	27 - 67				
15	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂		46 - 86		14 - 54			
16	Al ₂ O ₃ ·Na ₂ O		34 - 74			26 - 66		
17	Al ₂ O ₃ ·Nb ₂ O ₅		3 - 43				57 - 97	
18	Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃		13 - 53					47 - 87
19	TiO ₂ ·SiO ₂			43 - 83	17 - 57			
20	TiO ₂ ·Na ₂ O			31 - 71		29 - 69		
21	TiO ₂ ·Nb ₂ O ₅			10 - 40			60 - 90	
22	TiO ₂ ·Fe ₂ O ₃			10 - 50				50 - 90
23	SiO ₂ ·Na ₂ O				18 - 58	42 - 82		
24	SiO ₂ ·Nb ₂ O ₅				3 - 33		67 - 97	
25	SiO ₂ ·Fe ₂ O ₃				10 - 40			60 - 90
26	Na ₂ O·Nb ₂ O ₅					10 - 40	60 - 90	
27	Na ₂ O·Fe ₂ O ₃					9 - 49		51 - 91
28	Nb ₂ O ₅ ·Fe ₂ O ₃						42 - 82	18 - 58
29	Al ₂ O ₃ ·XXX		≥ 60					
30	TiO ₂ ·XXX			≥ 60				
31	SiO ₂ ·XXX				≥ 60			
32	Na ₂ O·XXX					≥ 60		
33	Nb ₂ O ₅ ·XXX						≥ 60	
34	Fe ₂ O ₃ ·XXX							≥ 60
35	Undef. Mit O ≥ 25%	Keiner Gruppe zuordbar, aber Einschlussbildung möglich						
36	undefiniert	Keiner Gruppe zuordbar, Einschlussbildung unmöglich						

Nachfolgend wird die Auswertemethode anhand von zwei Proben (G1-1 und G4-1) vorgestellt. Abbildung 63 zeigt eine Übersicht der gemessenen Partikeln.

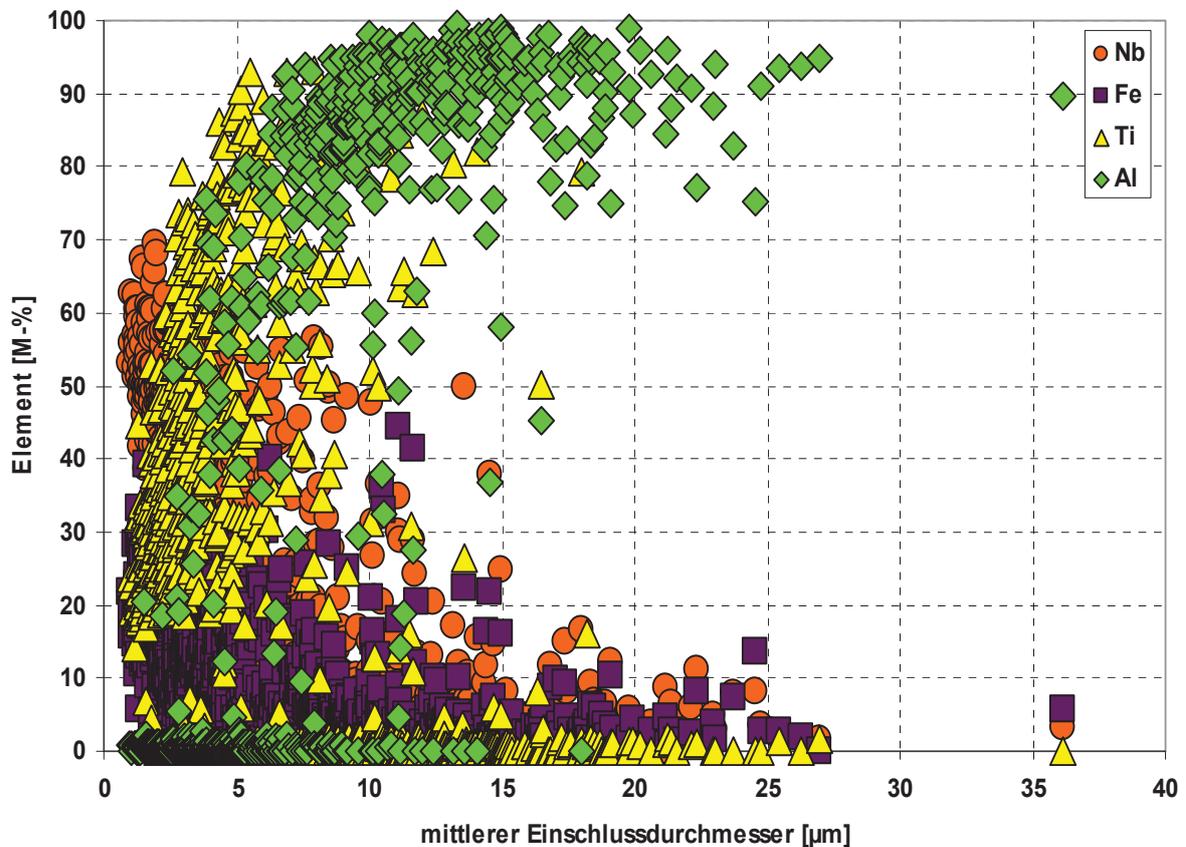


Abbildung 63: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G1-1, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

Die Abbildung 63 zeigt, dass bei steigendem Einschlussdurchmesser die Tonerdeinschlüsse immer reiner werden. Dies entspricht dem allgemeinen Trend, dass mit zunehmendem Einschlussdurchmesser weniger Matrix mitgemessen wird. Dieser Sachverhalt stimmt mit dem Verlauf des Elements Niob überein, wobei der Elementgehalt mit dem Einschluss-durchmesser abnimmt. Das Element Titan spielt in Form von reinen TiO_2 -Einschlüsse eine sehr geringe Rolle. Titan tritt vor allem in Form von komplexen Oxiden auf, wobei die Einschlussdurchmesser wesentlich kleiner sind als jene von Al_2O_3 .

Eine große Einschlussgruppe stellt die Gruppe der Al_2O_3 -Einschlüsse dar. Die nachfolgende Abbildung 64 gibt eine Übersicht über die Größenverteilung der Einschlussgruppe.

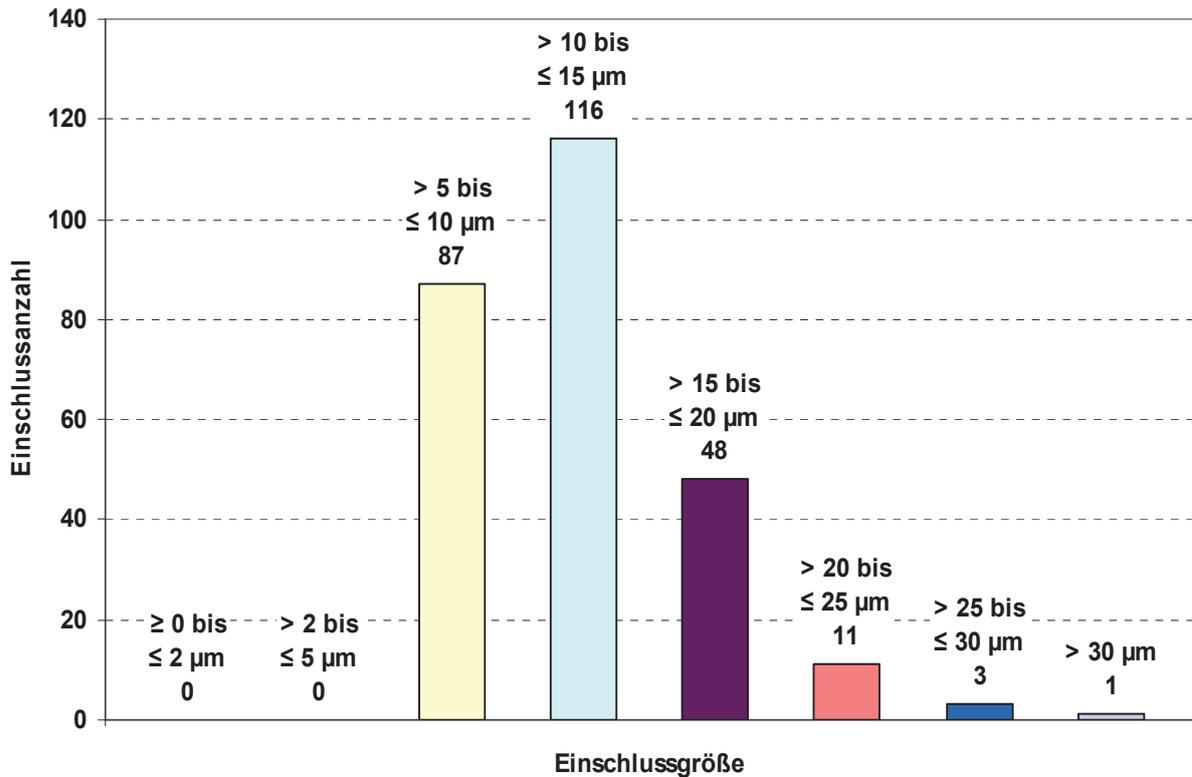


Abbildung 64: Anzahl der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

In Abbildung 64 ist ein Überwiegen der Einschlüsse im Größenbereich zwischen 10 und 20 μm zu sehen. Die Größenaufteilung zeigt somit eine Bestätigung des Sachverhaltes aus Abbildung 63. Eine weitere wesentliche Einschlussgruppe stellt jene der $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel dar. Abbildung 65 gibt eine Übersicht der gemessenen $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse. Wieder. Es ist ersichtlich, dass neben Niob und Eisen als Matrixelemente vor allem Titan eine gewisse Rolle in der Analyse dieses Einschlusstyps spielt. Der Titangehalt liegt zwischen ca. 20 bis 40 %. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich hier um kleine Titanoxid-Partikeln handelt, welche in einer Eisen-Niob-Matrix eingebettet sind. Dieser Sachverhalt wird durch den Größenbereich, in dem Titan gemessen wurde (vor allem zwischen 1 und 6 μm), bestätigt. Die Abbildung 66 zeigt die Größenverteilung von $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Hier ist ersichtlich, dass der größte Anteil der gemessenen Einschlüsse in den Bereich von 2 bis 5 μm fällt. Dies ist aber auch jener Bereich, in dem Titan in den Einschlüssen mitgemessen wurde.

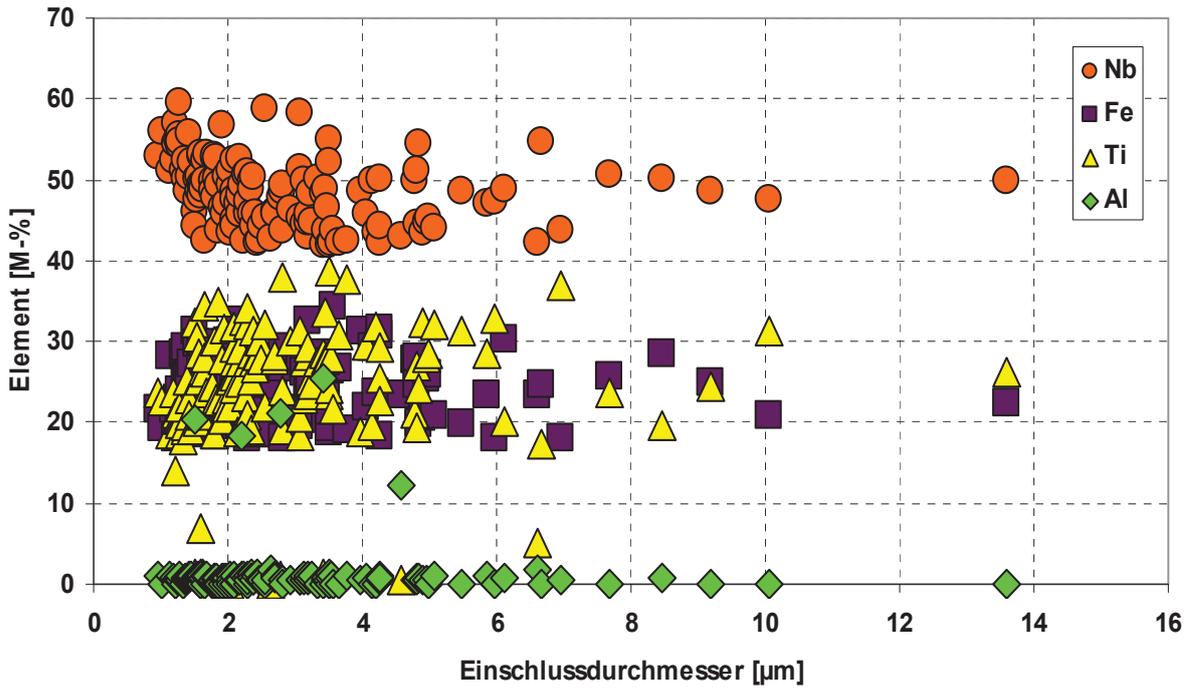


Abbildung 65: Gemessene $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

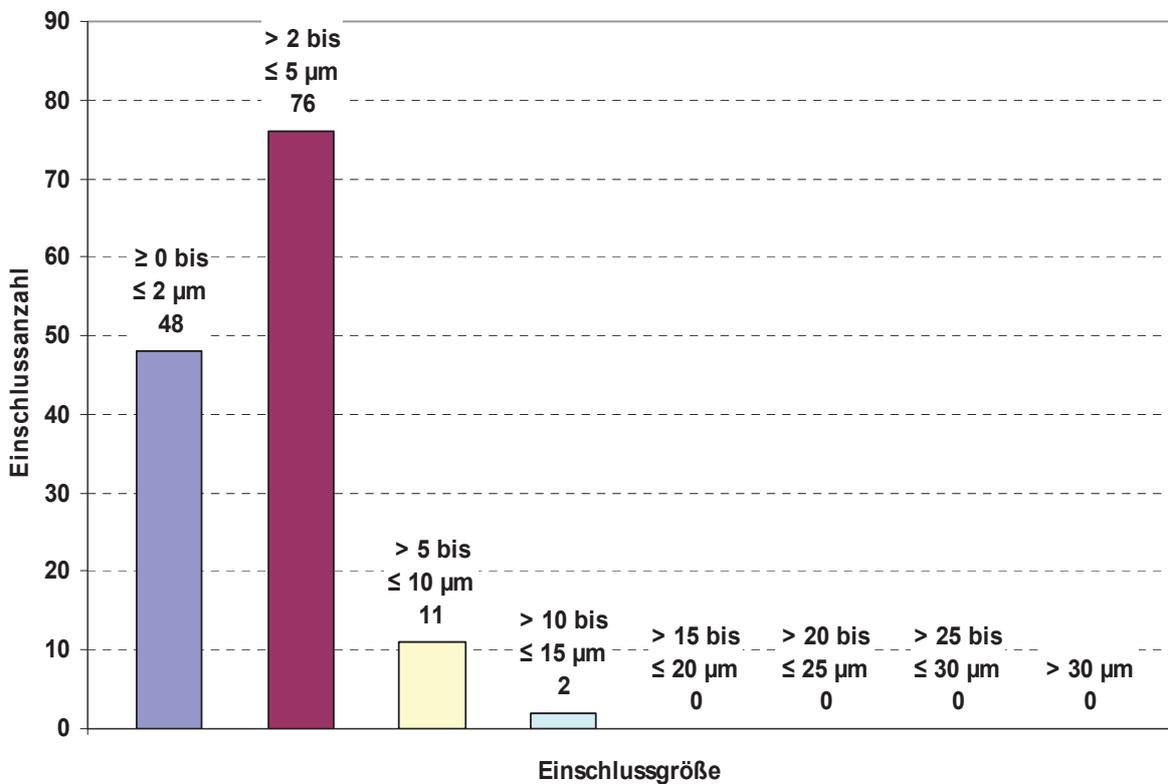


Abbildung 66: Anzahl der $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

Eine weitere Gruppe stellen die TiO_2 -XXX-Einschlüsse dar. In Abbildung 67 sind diese in Abhängigkeit des Einschlussdurchmessers dargestellt.

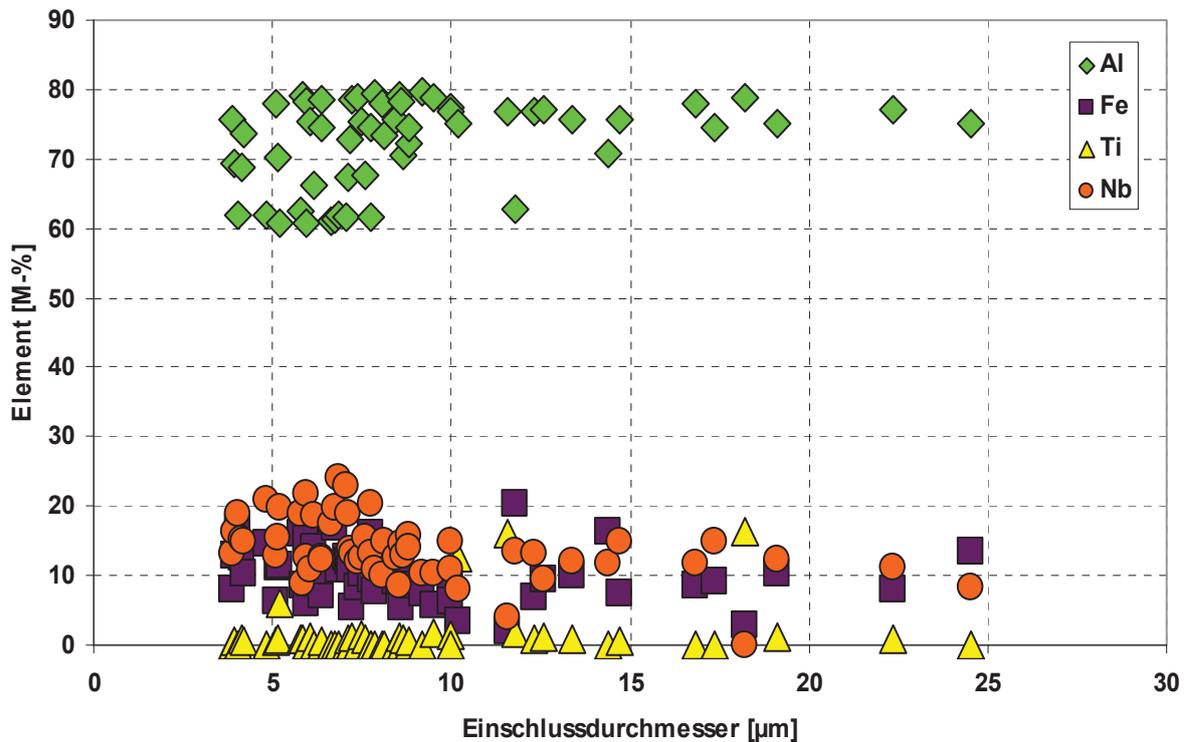


Abbildung 67: Gemessene TiO_2 -XXX- Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

In der Abbildung 67 ist zu erkennen, dass die Einschlüsse relativ rein vorliegen. Es sind vor allem die Matrixelemente Eisen und Niob, die neben Titan eine wesentliche Rolle spielen.

In Abbildung 68 ist die Größenverteilung der TiO_2 -XXX-Einschlüsse dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die größte Gruppe zwischen 5 und 10 μm liegt. Dies ist auch jener Bereich, in dem die Einschlusszusammensetzung der größten Schwankung unterliegt.

Eine sehr große Gruppe stellt jene der nicht klassifizierten Einschlüsse dar. In Abbildung 69 sind die identifizierten nicht klassifizierten Einschlüsse angeführt. Es ist zu erkennen, dass vor allem das Element Titan eine wesentliche Rolle spielt. Der Größenbereich liegt vorwiegend im Bereich von 2 bis 6 μm . Das heißt, es handelt sich um sehr kleine Partikel, welche mit Hilfe der Mikrosonde sehr schwer zu identifizieren sind.

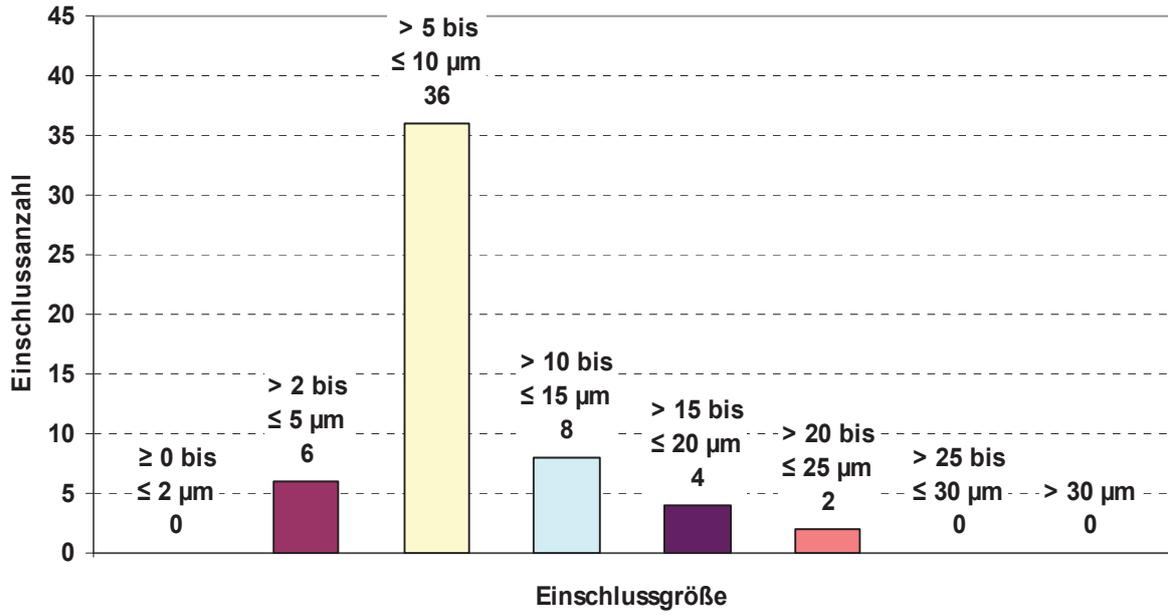


Abbildung 68: Anzahl der TiO_2 -XXX-Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

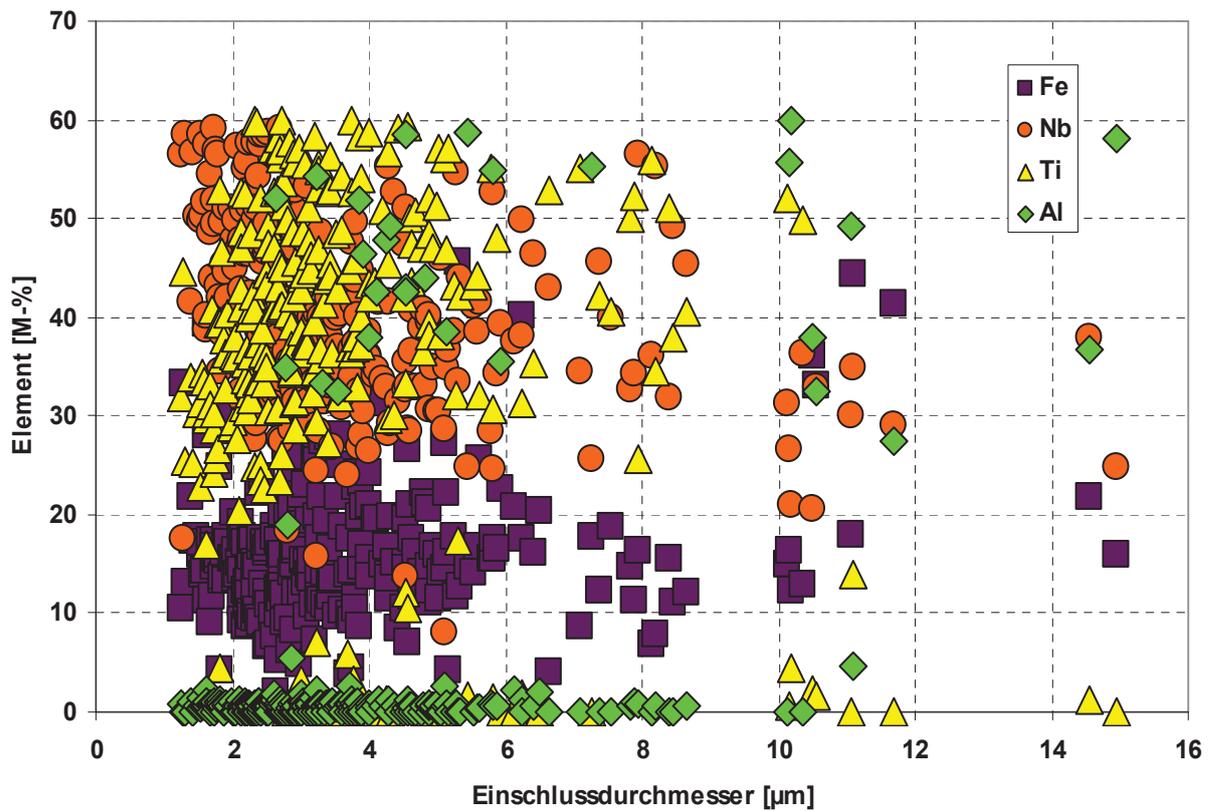


Abbildung 69: Identifizierte nicht klassifizierte Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

In Abbildung 70 wird die Zusammenfassung der Probe G1-1 ohne Sauerstoffmessung sowie ohne Matrixkorrektur dargestellt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass vor allem die Tonerdeinschlüsse eine wesentliche Rolle spielen. Neben dieser Einschlussmodifikation treten auch noch komplexe $\text{TiO}_2\cdot\text{XXX}$ und eine große Gruppe von nicht klassifizierten Einschlüssen auf.

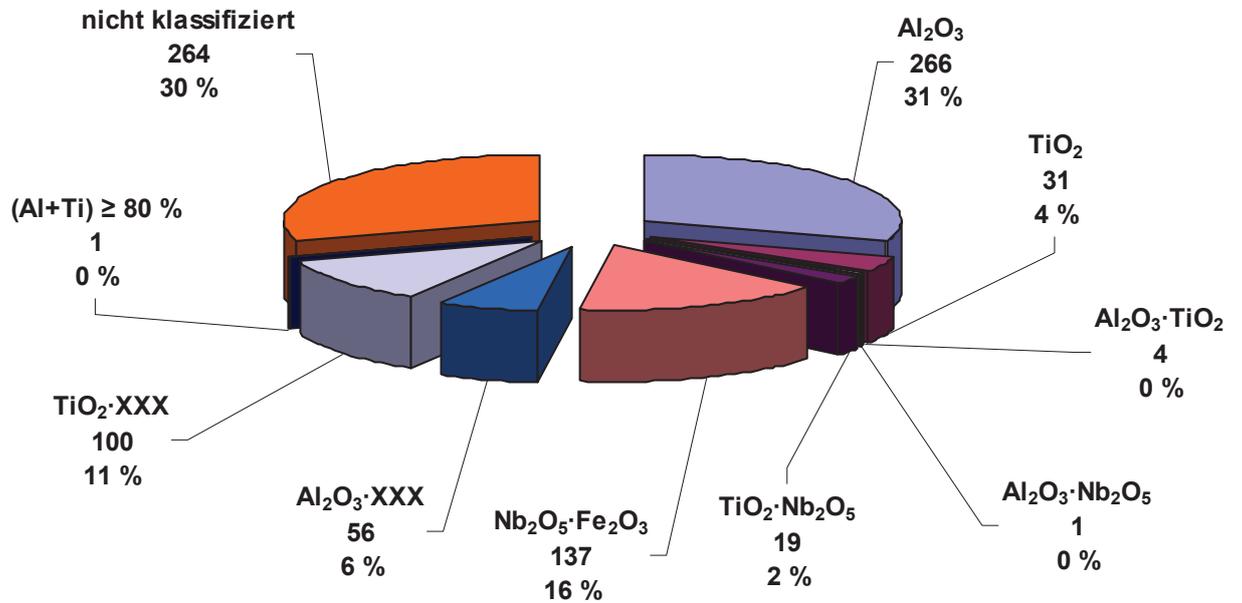


Abbildung 70: Zusammenfassung der in der Probe G1-1 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung sowie ohne Matrixkorrektur

5.4.3.5 Auswertung der Probe G1-1 ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

In dieser Auswertemethode werden die Matrixelemente Eisen und Niob aus der Analyse herausgerechnet und die restlichen Elemente auf 100 % normiert. Abbildung 71 zeigt die gemessenen Elemente in Abhängigkeit des Einschlussthroughmessers.

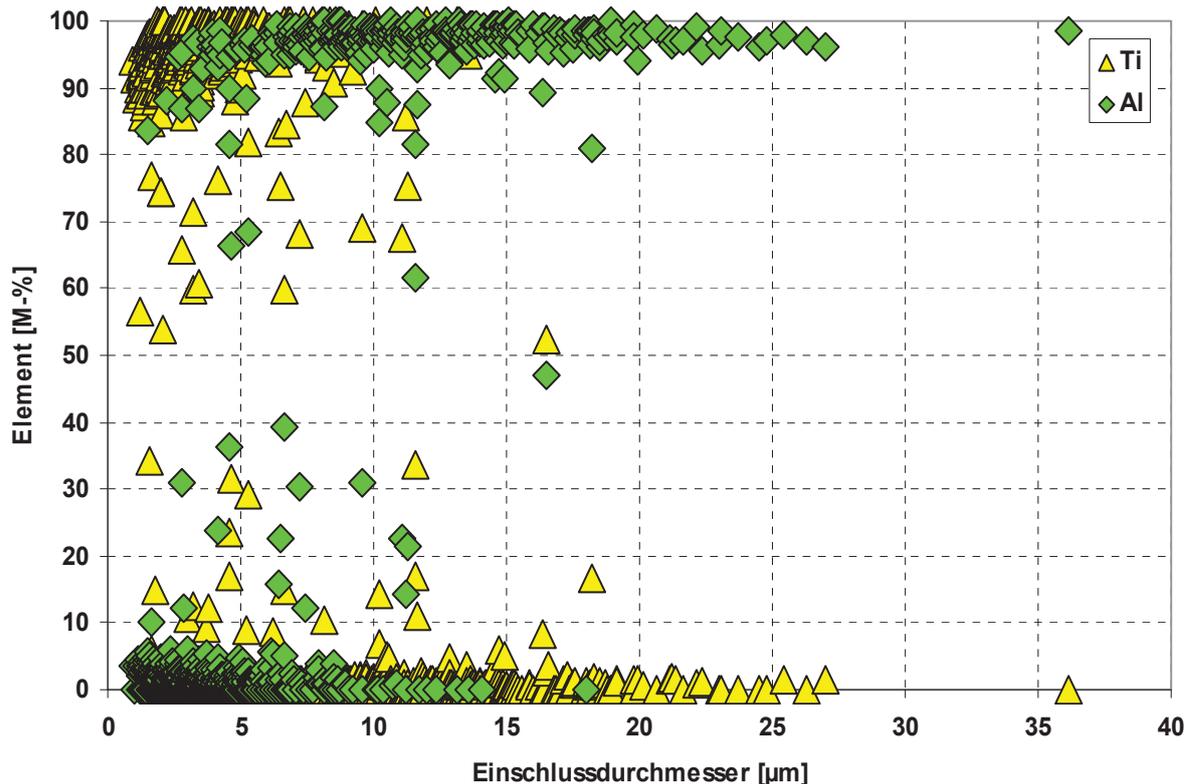


Abbildung 71: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G1-1, ohne Sauerstoffmessung, mit Matrixkorrektur

Es ist ersichtlich, dass nach dem Herausrechnen der Matrixelemente Eisen und Niob nur mehr die Elemente Aluminium und Titan eine wesentliche Rolle bei der Einschlussbildung spielen. Weiters zeigt das Diagramm, dass die Einschlüsse sehr rein vorliegen, d.h. der Großteil der Einschlüsse einen Elementgehalt von über 80 % aufweist, wobei die Einschlussgröße bei den Tonerdeinschlüssen im Wesentlichen um einiges größer ausfällt als bei den Titanoxiden. Diesen Sachverhalt geben auch die beiden nachfolgenden Diagramme wieder, welche die Größenverteilungen der beiden Einschlussarten Al_2O_3 (Abbildung 72) und TiO_2 (Abbildung 73) darstellen.

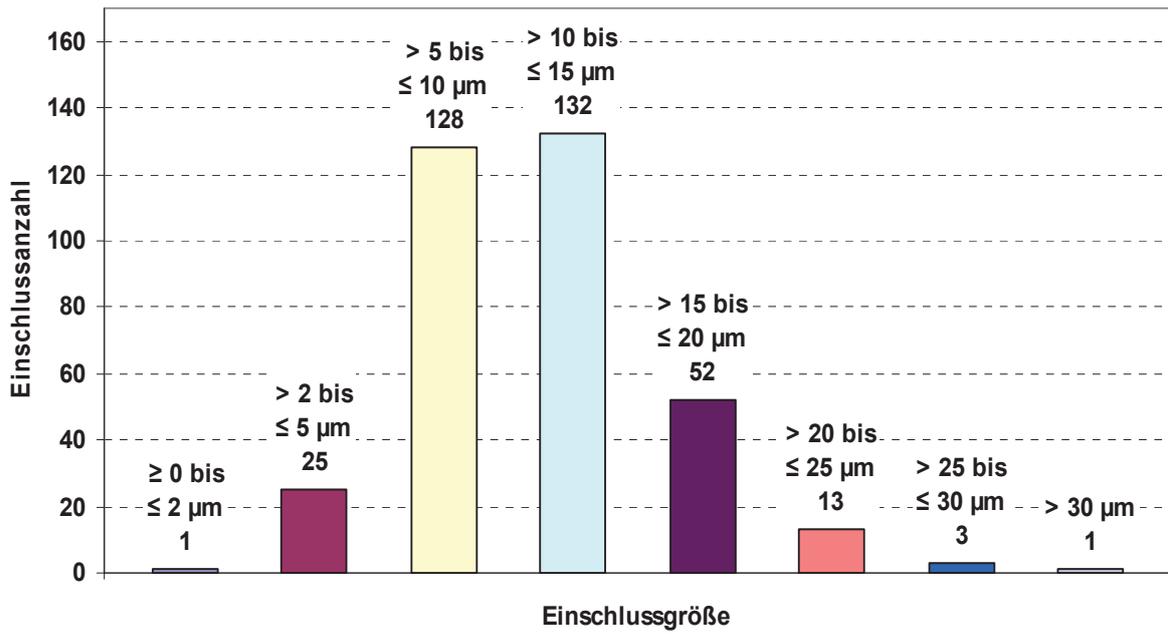


Abbildung 72: Anzahl der Al₂O₃-Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

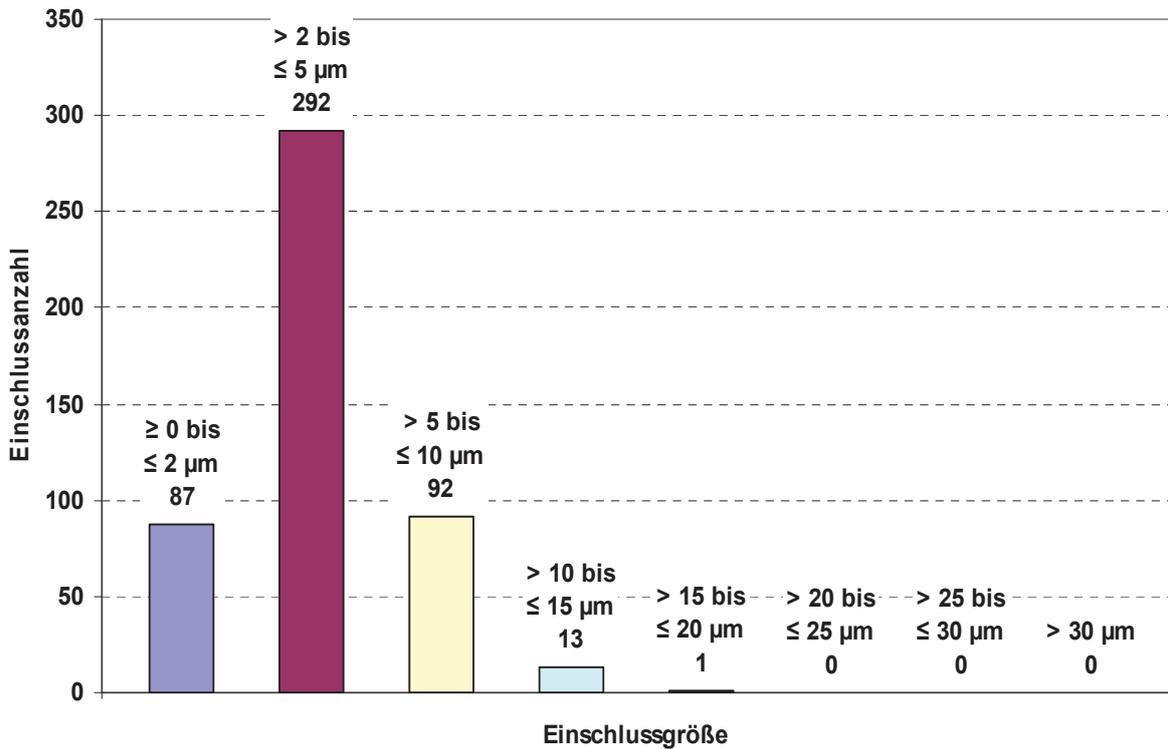


Abbildung 73: Anzahl der TiO₂-Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

In der nachfolgenden Abbildung 74 ist die Zusammenfassung der Probe G1-1, Auswertemethode ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur dargestellt. Hier fällt vor allem auf, dass mit über 95 % nur TiO_2 und Al_2O_3 -Einschlüsse auftraten. Dies ist eine Bestätigung des in Abbildung 71 dargestellten Sachverhaltes.

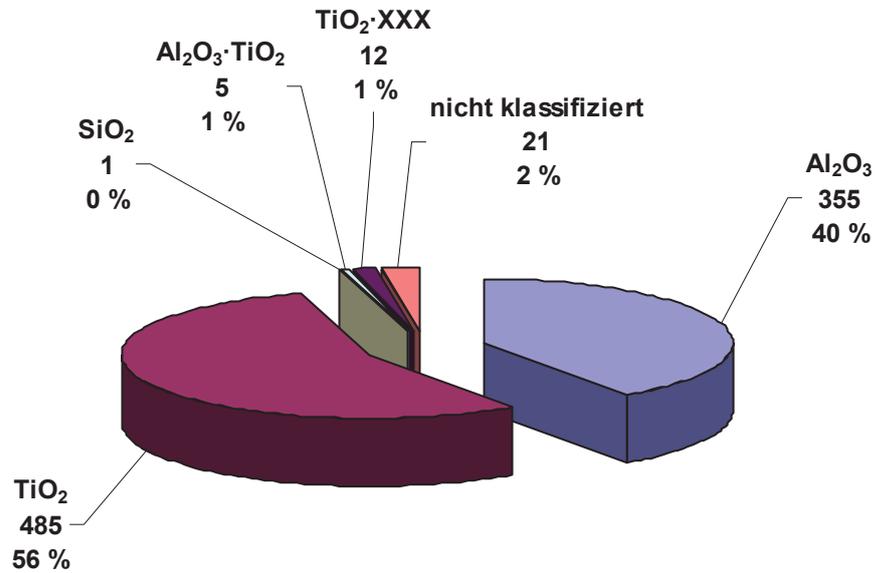


Abbildung 74: Zusammenfassung der in der Probe G1-1 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung aber mit Matrixkorrektur

5.4.3.6 Mengenmäßige Auswertung der Einschlüsse von Probe G1-1

Zur mengenmäßigen Auswertung wurde die Auswertemethode ohne Sauerstoffmessung, mit Matrixkorrektur herangezogen. Die mit der automatisierten REM/EDX-Analyse vermessene Fläche ist in Abbildung 75 dargestellt. Über die Koordinaten der Eckpunkte konnte eine gesamte analysierte Fläche von $8,45 \text{ mm}^2$ ermittelt werden.

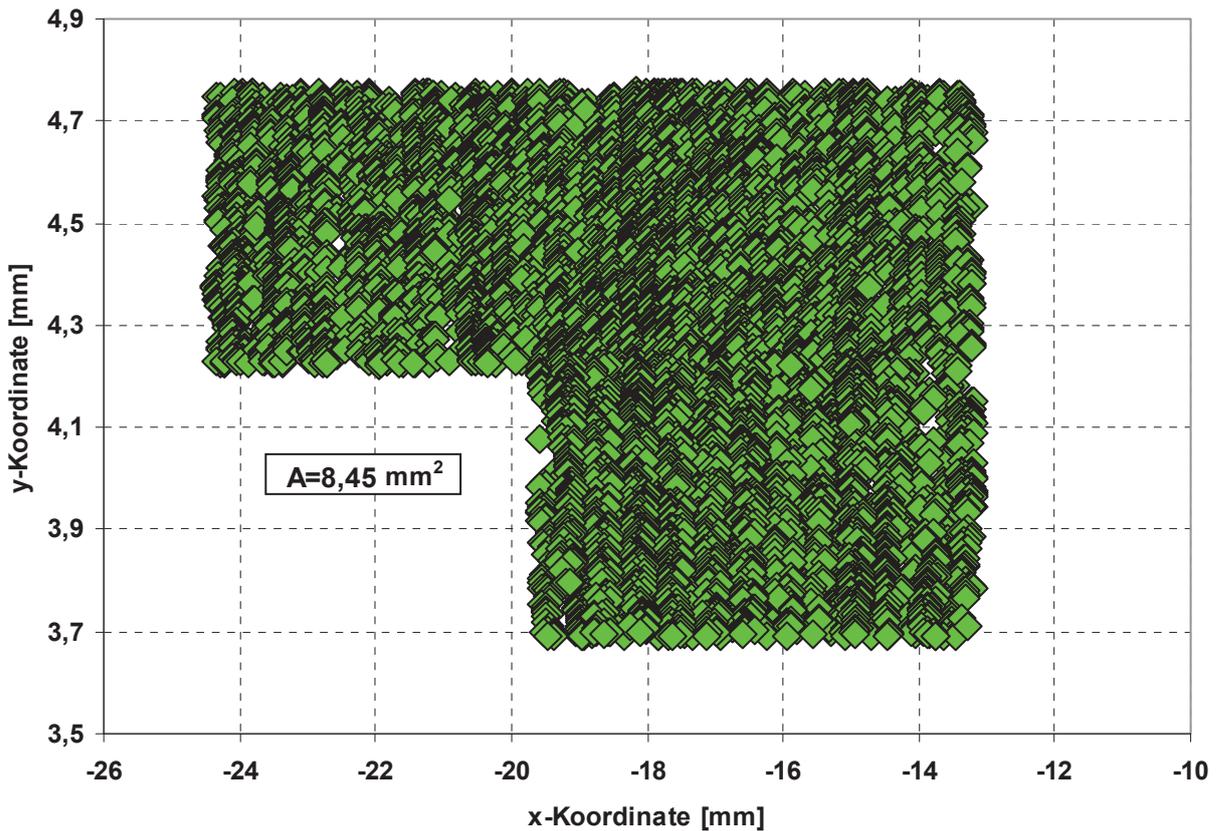


Abbildung 75: Analysierte Fläche der Probe G1-1 mithilfe der REM-EDX-Analyse

Die vermessene Fläche enthält 10.000 Messpunkte. Da jene Partikel, die einen Matrixanteil größer als 80 % aufwiesen aus der Auswertung ausgeschlossen wurden, war es notwendig die Gesamtfläche der zur Auswertung herangezogenen Partikel zu berechnen. Dies konnte über die mittleren Durchmesser der Einschlüsse bewerkstelligt werden.

Tabelle 23: Zusammenfassung der vermessenen Flächen in Probe G1-1

Gesamte vermessene Fläche A_{ges} [mm²]	8,45
Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse $A_{\text{Einschl. ges.}}$ [mm²]	0,052
$A_{\text{Einschl. ges.}} / A_{\text{ges}} \cdot 100$ [%]	0,62

Tabelle 23 zeigt, dass lediglich 0,62 % der vermessenen Fläche aus Einschlüssen besteht. Da dieser Wert eine Verhältniszahl ist, kann er auch auf vermessene Volumina angewendet werden. Das heißt, dass bei einer FeNb-Probe von z.B. 1 cm^3 ein Gesamtvolumen der Einschlüsse von $0,0062 \text{ cm}^3$ vorliegt.

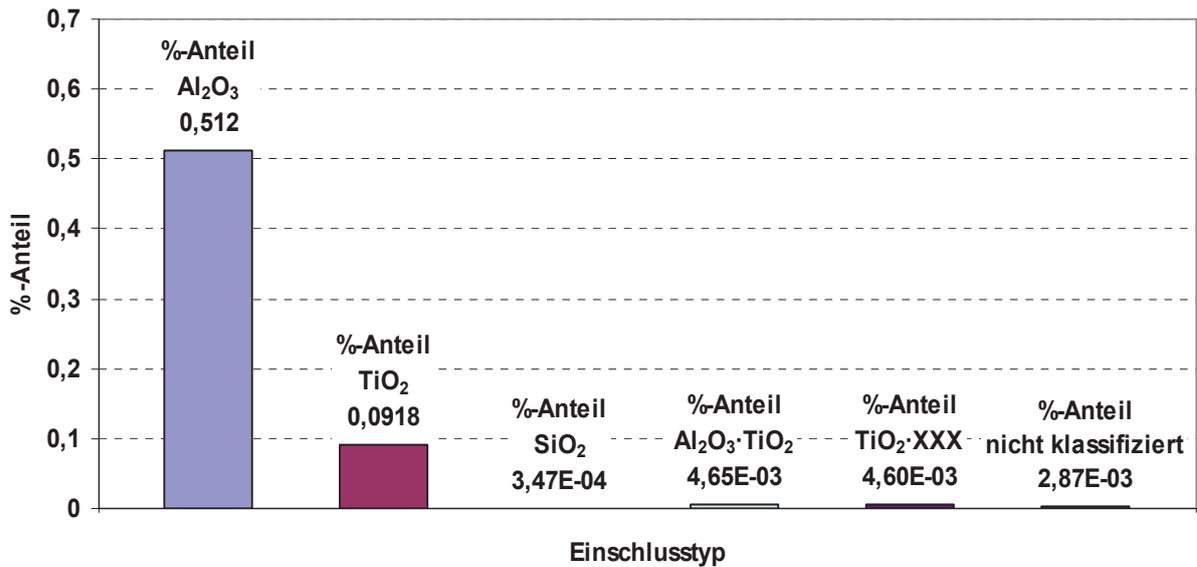
Ein weiterer Schritt war, die Gesamtfläche der einzelnen Einschlusstypen zu bestimmen. Wenn diese Flächen summiert werden, muss sich die Gesamtfläche der ausgewerteten Einschlüsse, $A_{\text{Einschl. ges.}}$ ergeben. Tabelle 24 zeigt die Anteile der Flächen der einzelnen Einschlüsse in Bezug auf die Gesamtfläche der ausgewerteten Einschlüsse, $A_{\text{Einschl. ges.}}$.

Tabelle 24: Prozentuelle Aufteilung der Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse, Probe G1-1

	$A_{\text{Typ}} [\text{mm}^2]$	$A_{\text{Typ}}/A_{\text{Einschl. ges.}} \cdot 100 [\%]$
Gesamtfläche Al_2O_3: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3} [\text{mm}^2]$	0,043	83,07
Gesamtfläche TiO_2: $A_{\text{TiO}_2} [\text{mm}^2]$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	14,90
Gesamtfläche $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2} [\text{mm}^2]$	$3,93 \cdot 10^{-4}$	0,754
Gesamtfläche $\text{TiO}_2 \cdot \text{XXX}$: $A_{\text{TiO}_2 \cdot \text{XXX}} [\text{mm}^2]$	$3,88 \cdot 10^{-4}$	0,746
Gesamtfläche nicht klassifiziert: $A_{\text{n.k.}} [\text{mm}^2]$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	0,466
Gesamtfläche SiO_2: $A_{\text{SiO}_2} [\text{mm}^2]$	$2,94 \cdot 10^{-5}$	0,056

In der Tabelle 24 ist der Größenunterschied zwischen Al_2O_3 - und TiO_2 -Einschlüssen sehr deutlich. Dieser Sachverhalt wird auch mit Abbildung 72 und Abbildung 73 bestätigt.

Bezieht man die Flächen der einzelnen Einschlüsse auf die gesamte untersuchte Fläche oder z.B. 1 cm^3 Ferroniob, ergibt sich folgendes Bild, welches Abbildung 76 zeigt.

Abbildung 76: Anteile der einzelnen Einschlusstypen bezogen auf 1 cm³ Probenvolumen, Probe G1-1

Um die Ergebnisse für die Praxis anschaulicher zu machen, sind die Volumenanteile auf Massenanteile umgelegt. Tabelle 25 gibt die jeweiligen Dichten der einzelnen Verbindungen an.

Tabelle 25: Dichte der einzelnen Verbindungen

Verbindung	Dichte [g/cm ³]
FeNb	8,1
Al ₂ O ₃	3,9
TiO ₂	4,3

Nach Abbildung 76 sind in 1 cm³ (8,1 g) FeNb, $5,12 \cdot 10^{-3}$ cm³ (0,02 g) Al₂O₃ und $9,18 \cdot 10^{-4}$ cm³ ($3,9 \cdot 10^{-3}$ g) TiO₂ enthalten. Rechnet man diese Werte auf eine Tonne Ferroniob um, ergeben sich folgende Mengen an nichtmetallischen Einschlüssen (siehe Tabelle 26).

Tabelle 26: Oxidmengen pro Tonne FeNb

Einschlusstyp	Einschlussmenge [kg] / t FeNb	Anteil [%]
Al ₂ O ₃	2,5	0,25
TiO ₂	0,48	0,048

Alle anderen Einschlusstypen sind durch ihre geringen Gehalte vernachlässigbar.

5.4.3.7 Auswertung der Probe G4-1 mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

Als Grundlage der Auswertung dienten 545 Partikel. Abbildung 77 gibt einen Überblick der gemessenen Einschlüsse.

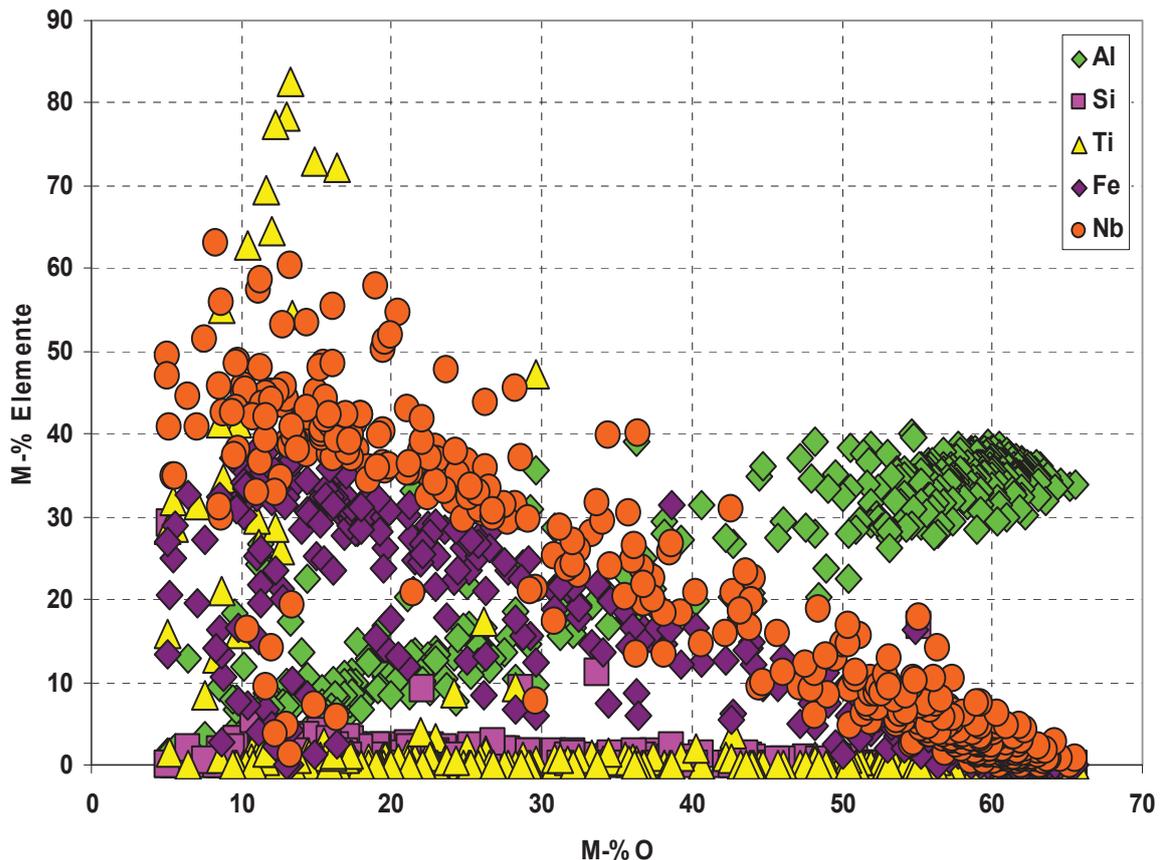


Abbildung 77: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, Probe G4-1, ohne Matrixkorrektur

Grundsätzlich ergibt sich bei Probe G4-1 das gleiche Bild wie bei Probe G1-1. Der Unterschied liegt vor allem auf der Seite des Titans. Bei diesem Probematerial kann keine Anhäufung von Titan bei niedrigen Sauerstoff- und hohen Titangehalten wie in Probe G1-1 (siehe Abbildung 48) festgestellt werden. Aluminium und Niob zeigen einen gegenläufigen linearen Zusammenhang. Während der Aluminiumgehalt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt steigt, sinkt der Niobgehalt ab. Dies würde bedeuten, dass Niob nur als reines Matrixelement auftreten kann. Auch das Element Eisen zeigt tendenziell das gleiche Verhalten wie Niob. Die Punktwolkenverschiebung der Tonerdeinschlüsse ist wie bei Probe G1-1 auch hier zu finden.

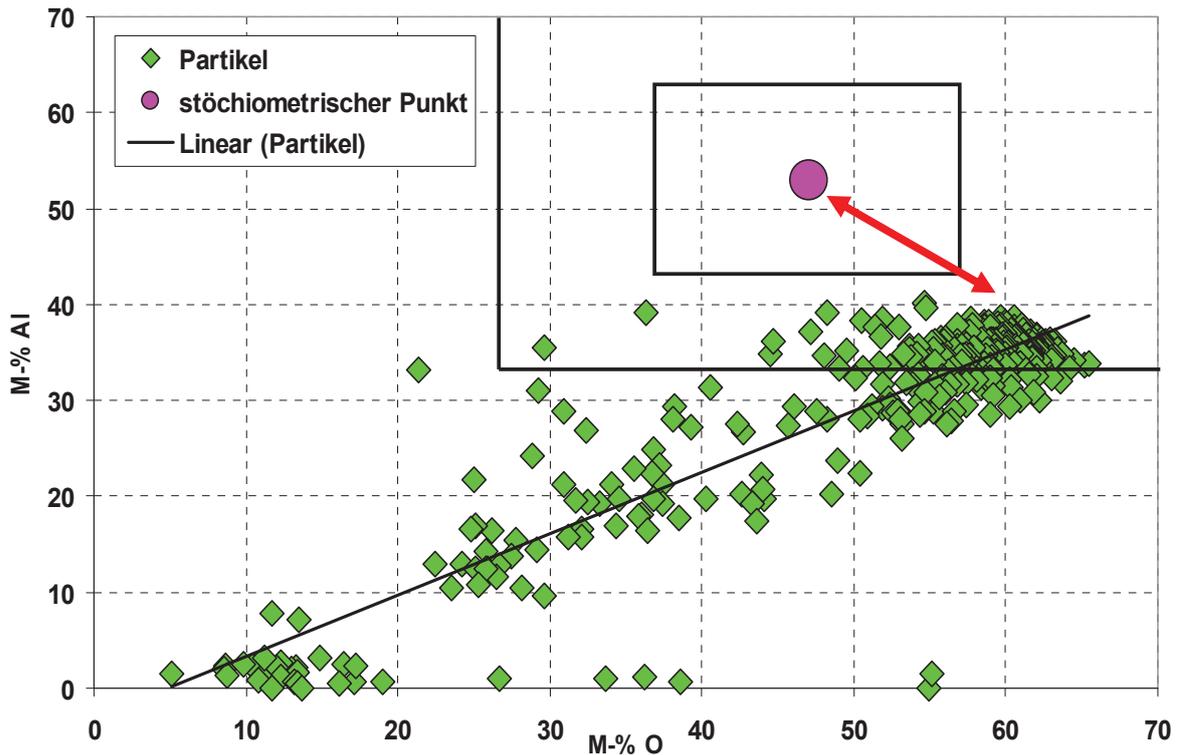


Abbildung 78: Bereich der Al_2O_3 -Einschlüsse, Probe G4-1, ohne Matrixkorrektur

In Abbildung 78 ist der Bereich der vorliegenden Al_2O_3 -Einschlüsse dargestellt. Wie schon bei der vorherigen Probe kann auch hier beobachtet werden, dass man Al_2O_3 -Einschlüsse nur über die Einschlussgruppe $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ findet. Daher ist es notwendig, zwischen Al_2O_3 -Einschlüssen mit Nebenelementen kleiner 5 % und $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ zu unterscheiden und diese aus der Gruppe der $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ -Einschlüsse herauszufiltern. Wenn dies geschieht, können von 274 Einschlüssen, welche in den Bereich von $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ fallen, 154 Einschlüsse mit einem Gehalt an Nebenelementen kleiner 5 % identifiziert werden. Dies sind über 50 % der gesamten ermittelten Tonerdeinschlüsse.

Wie in Abbildung 77 zu sehen, gibt es einen Bereich, in denen sich Aluminium und Niob überschneiden. Dies könnte ein Anzeichen für die Existenz von Aluminium-Niob-Einschlüssen sein. Bei der Identifikation der Partikel sind auch 43 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Partikel aufgetreten. Dies ist zwar mengenmäßig ein kleiner Anteil, sollte aber aufgrund der Anwesenheit eines Matrixelements näher untersucht werden. Abbildung 79 zeigt den Existenzbereich von $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$.

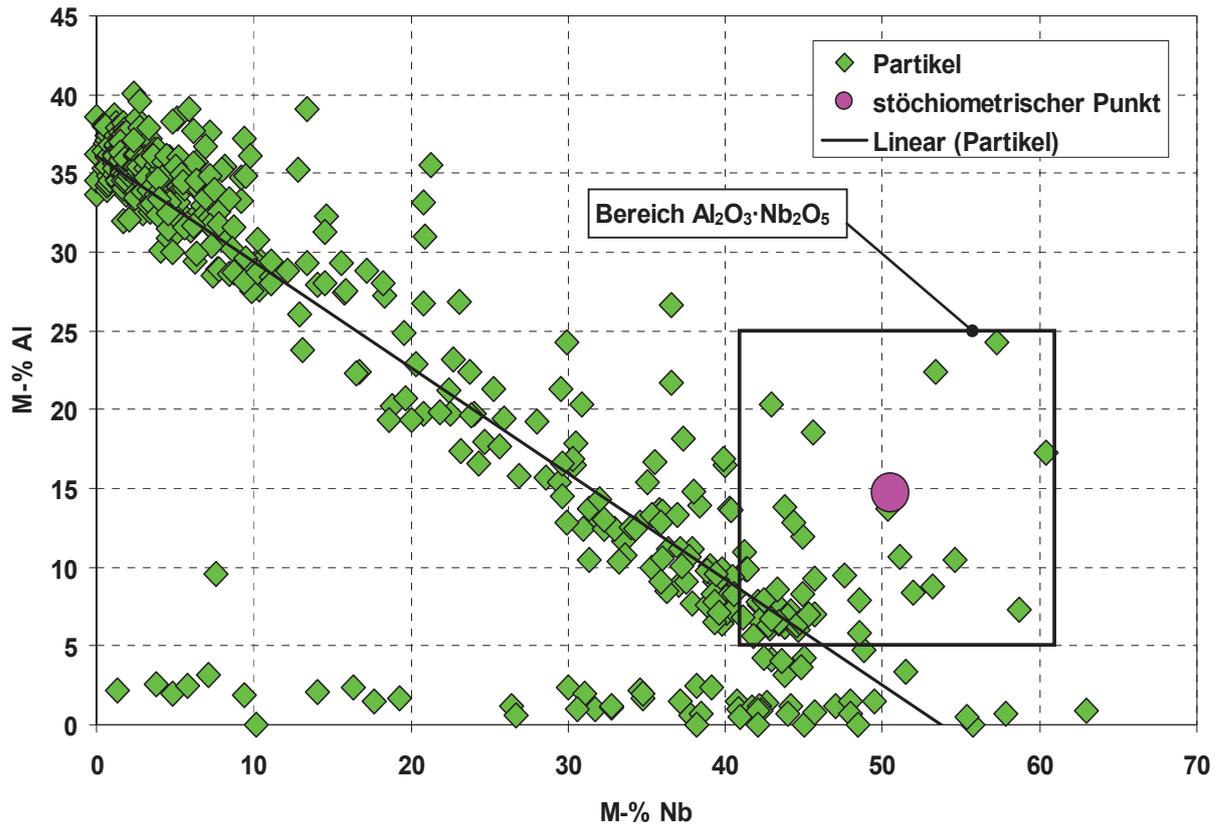
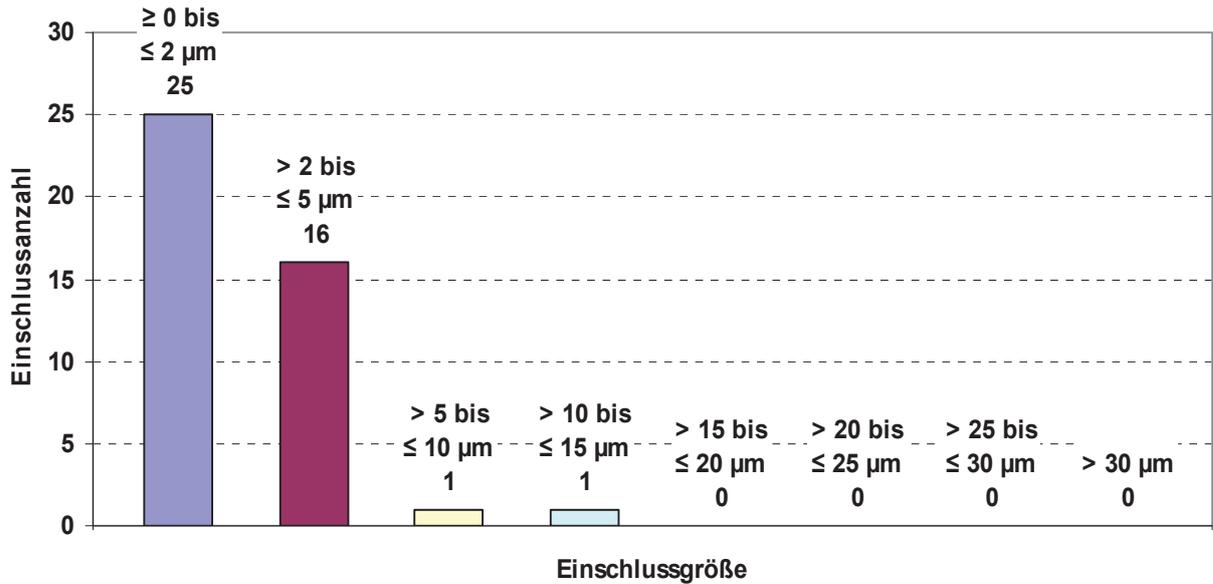
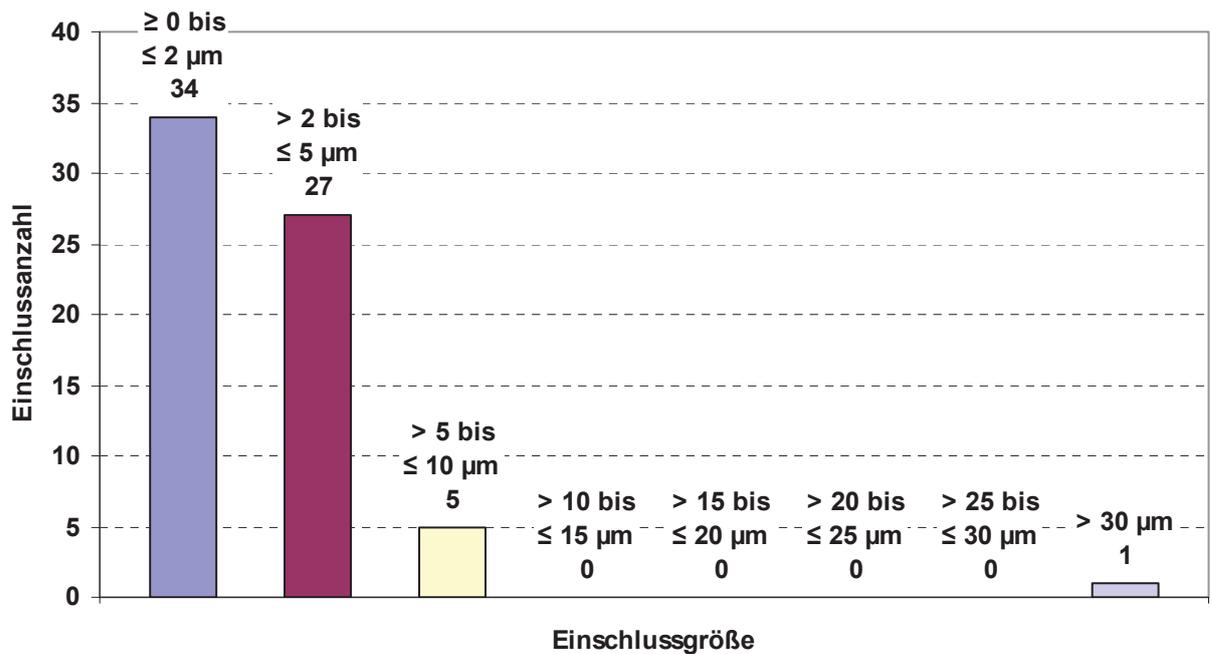


Abbildung 79: Bereich der $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einschlüsse, Probe G4-1, ohne Matrixkorrektur

Die Abbildung 79 gibt einen linearen Zusammenhang zwischen Aluminium und Niob wieder. Mit steigendem Niobgehalt nimmt der Aluminiumgehalt ab. Im Diagramm ist der Existenzbereich der $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse angeführt, welcher sich durch relativ hohe Niobgehalte auszeichnet. Um das Vorliegen dieses Einschlusstyps nachzuweisen, ist es notwendig, die Größenabhängigkeit der gefundenen Einschlüsse zu betrachten. In Abbildung 80 ist die Größenverteilung der $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einschlüsse angegeben.

Abbildung 80: Anzahl der $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

Die Abbildung zeigt, dass sich der größte Anteil in einem Bereich von 0 bis 2 μm bewegt, das heißt, es ist stark anzuzweifeln, dass es sich bei diesen Messungen um Einschlüsse handelt. Eine weitere große Gruppe der gefundenen Einschlüsse stellt $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ dar. Diese ist deshalb sehr interessant, weil bereits die Vorversuche gezeigt haben, dass hierbei nicht zwingend Einschlüsse vorliegen. Wie in Abbildung 81 erkennbar ist, weisen diese Einschlüsse sehr geringe Durchmesser auf, weshalb es sich hier eher um eine reine Matrixmessung handelt.

Abbildung 81: Anzahl der $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

Eine weitere große Gruppe der identifizierten Einschlüsse sind nicht klassifizierte Einschlüsse mit einem Sauerstoffgehalt größer 25 %. Hier ergibt sich ein Anteil von 122 Partikeln der 545 untersuchten, dies entspricht einem Anteil von über 20 %.

Durch den hohen Sauerstoffgehalt und den niedrigen Elementgehalt ist eine Einschlussbildung in Frage zu stellen. Es könnte sich bei diesen Partikeln durchaus um gemessene Löcher und Poren handeln. Diese Vermutung ist durch weitere Mikrosondenuntersuchungen abzusichern.

Abbildung 82 zeigt die in der Probe G4-1 gefundenen Einschlüsse ohne Matrixkorrektur.

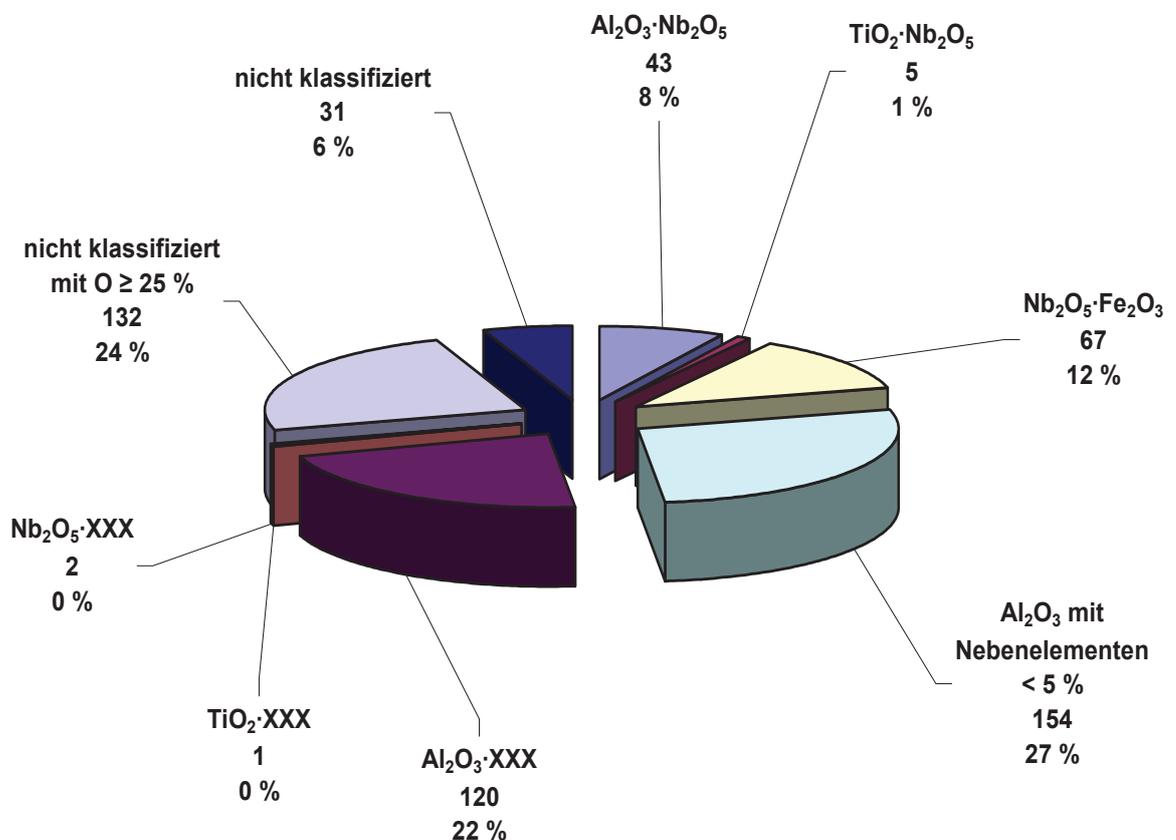


Abbildung 82: Zusammenfassung der in der Probe G4-1 gefundenen Einschlüsse, ohne Matrixkorr.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Hälfte der Partikel wiederum Aluminiumeinschlüsse sind. Neben dieser Gruppe sind vor allem jene mit einem mehr oder weniger großen Anteil an Matrixelementen zu finden, aber auch nicht klassifizierte Einschlüsse mit einem Sauerstoffgehalt größer 25 %. Diese Einschlussgruppen sind in der Folge über die Mikrosonde weiter zu untersuchen.

5.4.3.8 Auswertung der Probe G4-1 mit Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Die Grundlage für die Auswertung bildeten wiederum die 545 Partikel der PSEM-Messung. In Abbildung 83 ist eine Übersicht der gemessenen Einschlüsse angeführt.

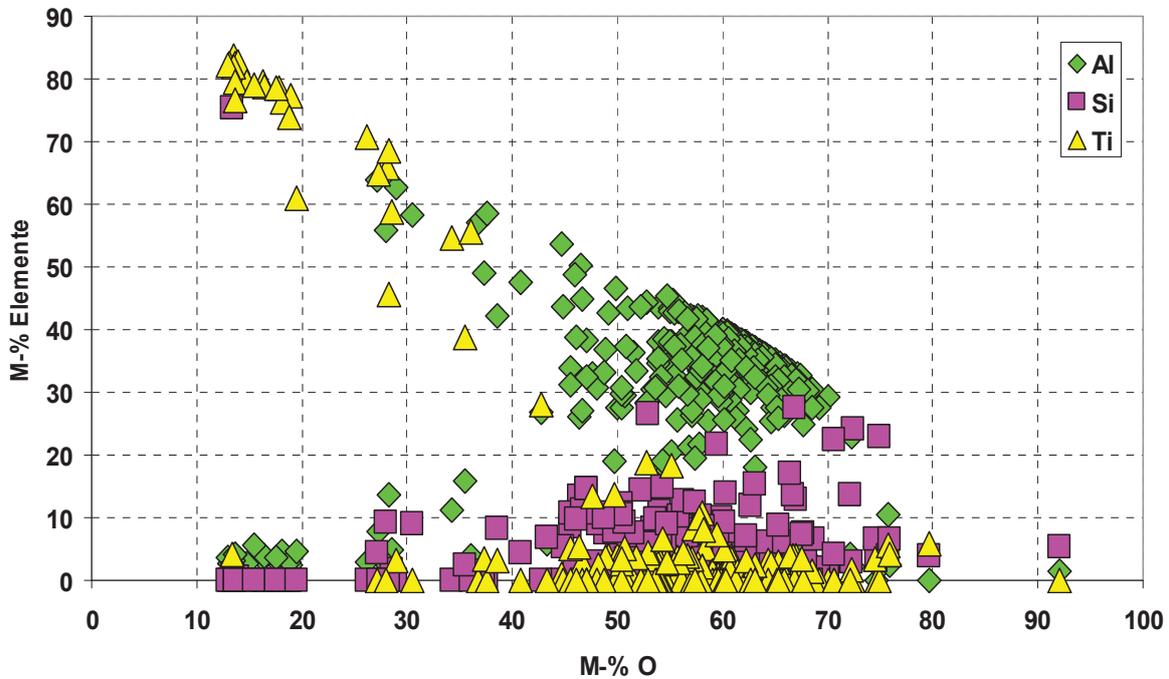
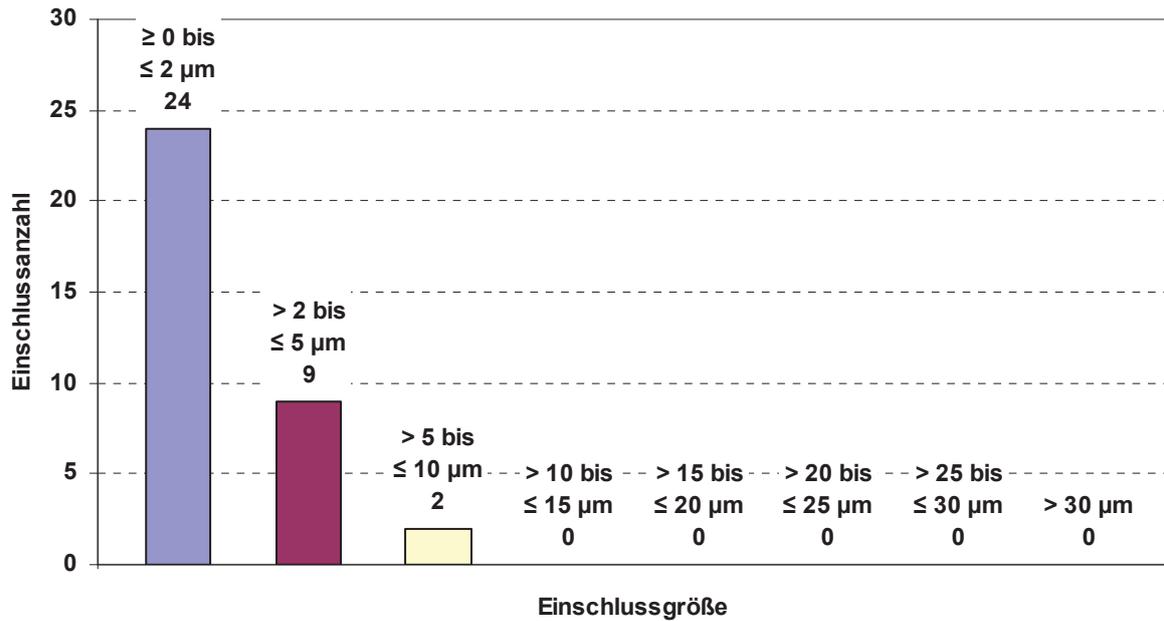


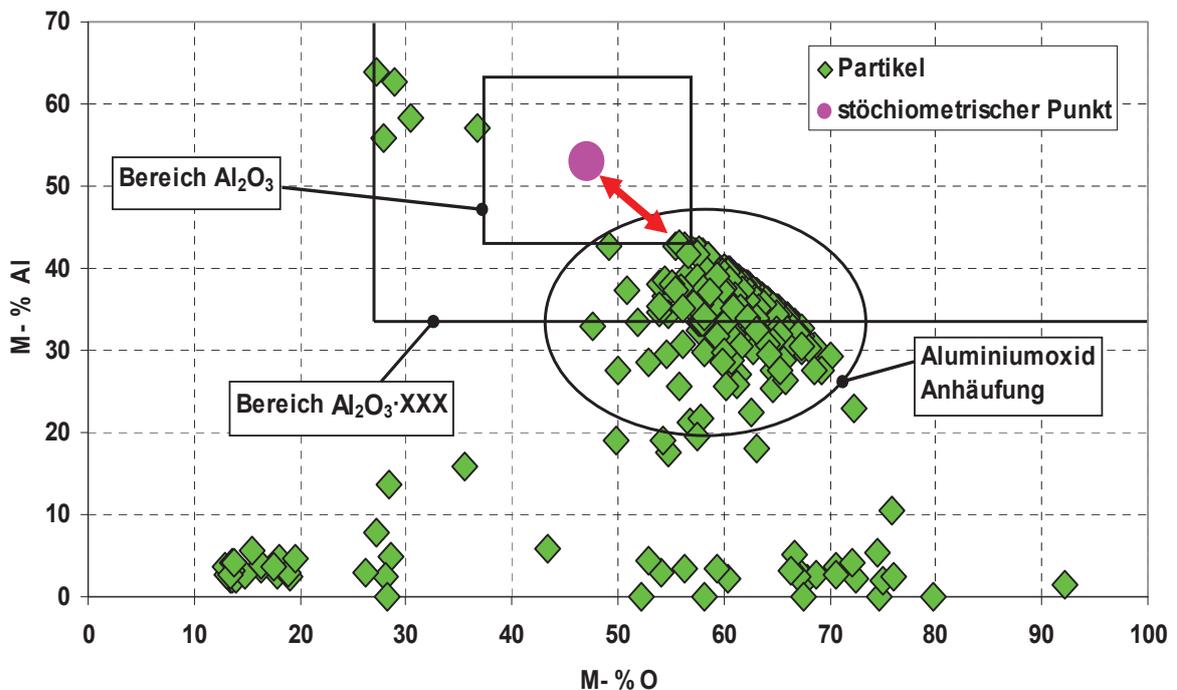
Abbildung 83: Gemessene Elemente in Abhängigkeit vom Sauerstoff, Probe G4-1, mit Matrixkorr.

Die Abbildung zeigt eine Anhäufung an Aluminium bei ca. 60 % Sauerstoff. Auch diese Auswertung weist wieder die Punktwolkenverschiebung der Aluminiummesspunkte zu höheren Sauerstoffwerten und niedrigeren Aluminiumwerten hin. Die Folge ist, dass der Großteil der Al_2O_3 -Einschlüsse als komplexe $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}$ -Einschlüsse identifiziert wird. Durch diesen Umstand war es wiederum nötig, die $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}$ -Einschlüsse in reine Tonerdeinschlüsse, welche einen Nebenelementgehalt kleiner 5 % haben und komplexe $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}$ -Einschlüsse zu unterteilen.

Eine weitere große Gruppe bildet jene aus $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ -Einschlüsse. Als Grundlage für die Identifikation dieses Einschlusstyps dienten 523 Partikel, wobei davon 35 Partikel als $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ -Einschlüsse identifiziert werden konnten. Dabei zeigt sich, dass die gemessenen Partikeln eher niedrige Siliziumgehalte aufweisen, wodurch auch eine Messung von Matrixanteil möglich wäre. In Abbildung 84 sind die Größenbereiche der 35 gemessenen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ -Einschlüsse gezeigt. Dabei fällt vor allem auf, dass der Großteil der Partikel einen mittleren Durchmesser von bis zu 2 μm aufweist. Dies lässt den Schluss zu, dass hier vor allem Matrix gemessen wurde und es sich um keine nichtmetallische Einschlüsse handelt. Dies ist anhand weiterführender Mikrosondenuntersuchungen nachzuweisen.

Abbildung 84: Anzahl der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

Wie schon bei den anderen Proben und Auswertemethoden ist auch hier die Gruppe der Tonerdeinschlüsse am größten. Als Grundlage der Identifikation der Einschlussgruppe dienten hier 488 gemessene Partikel, von denen 369 in den Bereich der komplexen nicht klassifizierten Aluminiumoxideinschlüsse fielen. In Abbildung 85 ist eine Übersicht der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-XXX}$ -Einschlüsse dargestellt.

Abbildung 85: Bereich der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-XXX}$ -Einschlüsse, Probe G4-1, mit Matrixkorrektur

In der Abbildung 85 ist eine Anhäufung von Tonerdeinschlüssen ersichtlich, welche aber nur über die komplexen nicht klassifizierten $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ -Einschlüsse identifiziert werden.

Um eine genauere Einteilung zu treffen, wird zusätzlich zwischen reinen Al_2O_3 -Einschlüssen, welche einen Summenanteil an Nebenelementen kleiner 5 % haben, bzw. den komplexen undefinierten $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ -Einschlüssen, welche eine Summe der Nebenelemente größer 5 % zeigen unterschieden. Dabei ergibt sich eine Aufteilung aller 369 Tonerdeinschlüsse in 338 reine Tonerdeinschlüsse und 31 komplexe nicht klassifizierte $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ -Einschlüsse. Dies ergibt einen Anteil an reinen Tonerdeinschlüssen von über 90 % in Bezug auf die gesamten Al_2O_3 -Einschlüsse. Aus dieser Tatsache ist wiederum eine starke Dominanz der Tonerdeinschlüsse ersichtlich. Abbildung 86 zeigt die Größenverteilung der reinen Tonerdeinschlüsse, Abbildung 87 die Größenaufteilung der 35 komplexen nicht klassifizierten Tonerdeinschlüsse.

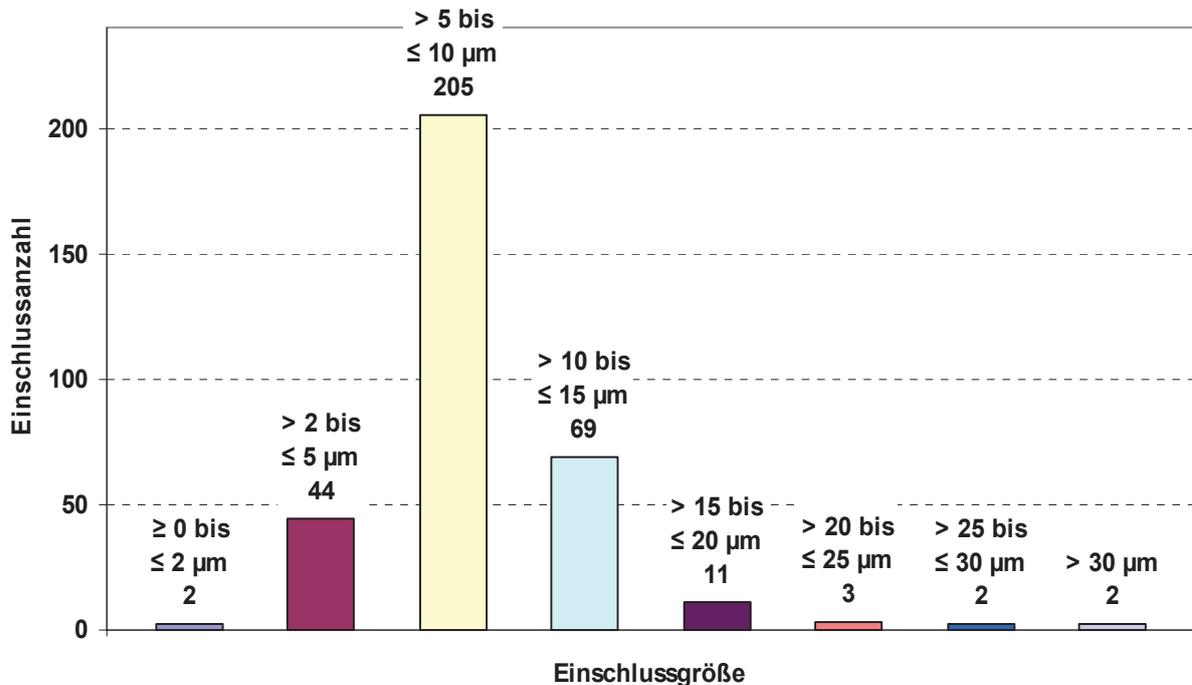


Abbildung 86: Anzahl der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

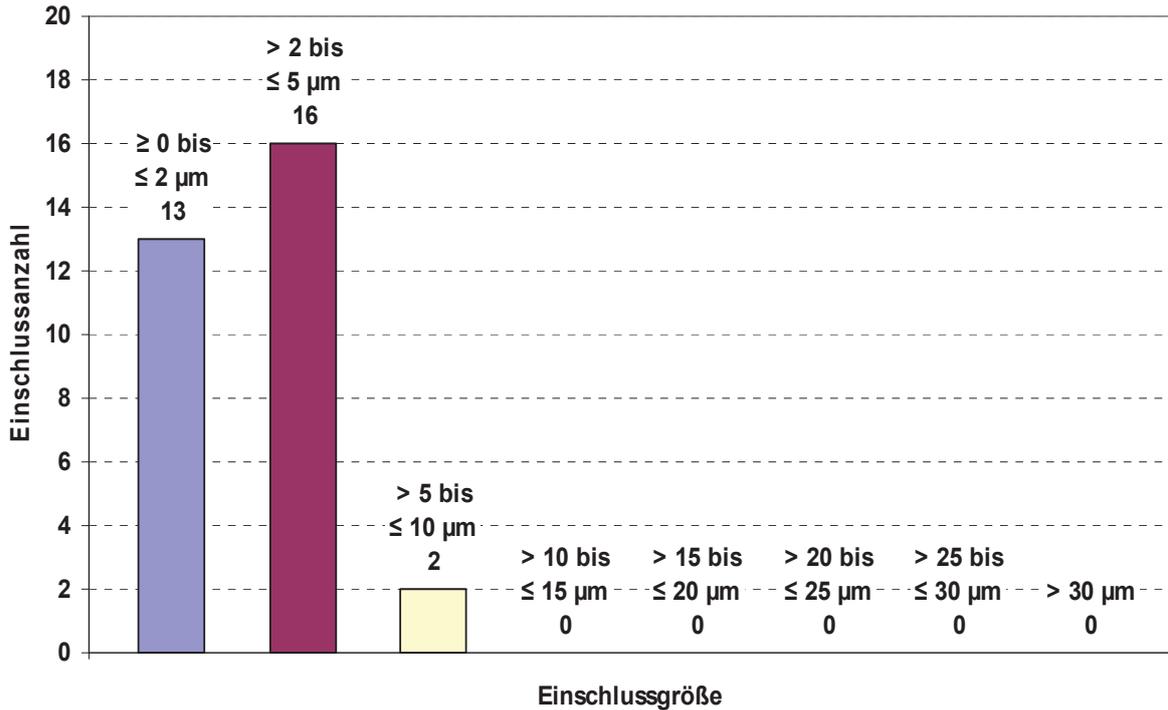


Abbildung 87: Anzahl der $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

Abbildung 86 ist eine relativ breite Verteilung der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse über einen weiten Größenbereich, wobei der Großteil der Einschlüsse in den Bereich von 5 bis 15 µm Durchmesser fällt zu sehen. Da dieser Größenbereich bzw. jener darüber hinaus mit der REM/EDX-Analyse sehr gut erfasst werden kann, handelt es sich bei diesen Messungen mit hoher Sicherheit um Tonerdeinschlüsse. Ein etwas anderes Bild zeigt Abbildung 87. Es ist zu erkennen, dass der Großteil der Einschlüsse in einen Größenbereich bis 5 µm hineinfällt. Da es sich hier um sehr kleine Partikel handelt, könnten auch Matrixmessungen vorliegen. Dies lässt sich mit weiteren Mikrosondenuntersuchungen nachweisen.

Eine weitere Gruppe stellen die nicht klassifizierten Einschlüsse mit einem gemessenen Sauerstoffgehalt größer als 25 % dar. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass bei genügend hohen Elementgehalten unter Umständen noch eine Einschlussbildung möglich ist. Da die identifizierte Anzahl von 100 Partikeln relativ hoch ist, lassen sich auch die mittleren Elementgehalte zur Beurteilung heranziehen. Abbildung 88 zeigt die durchschnittlichen Elementgehalte dieser Einschlussgruppe.

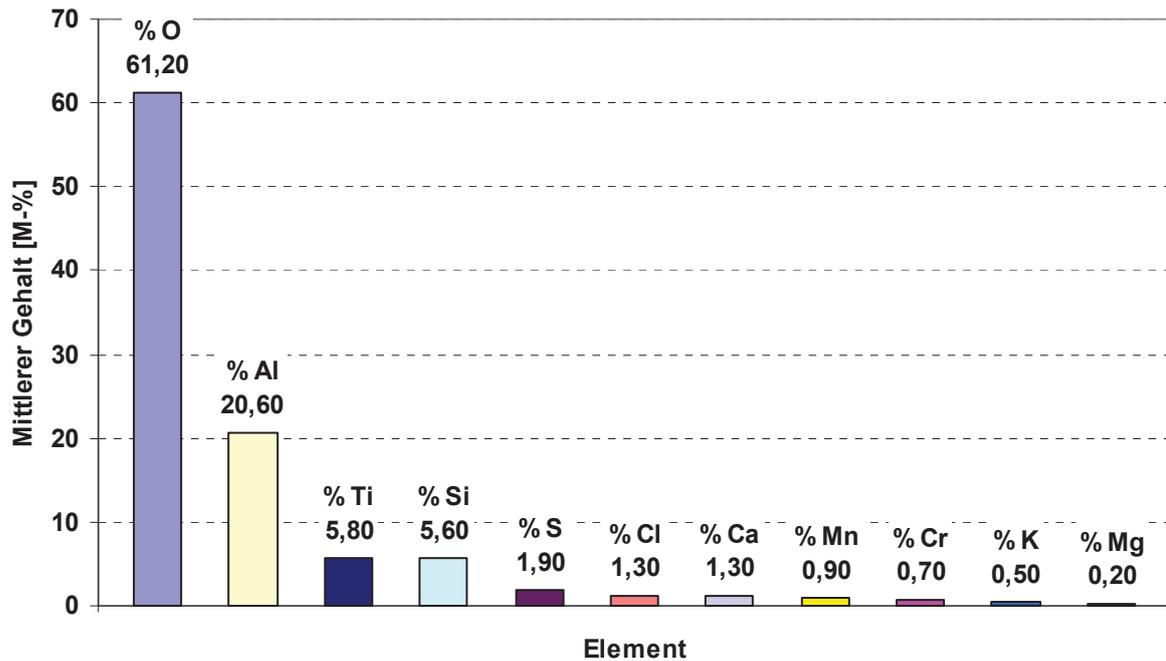


Abbildung 88: Durchschnittliche Elementgehalte undefinierter Einschlüsse mit O \geq 25 %

Es ist ein sehr hoher durchschnittlicher Sauerstoffgehalt der Einschlussgruppe. Am ehesten könnten sich aus dieser Zusammensetzung noch Aluminiumoxide bilden. Der hohe Sauerstoffanteil kann aber auch auf die Messung von Löchern und Poren hinweisen. Dieses Phänomen wurde bereits bei den REM-Untersuchungen beobachtet. Die niedrigen Aluminiumgehalte sprechen auch nicht unbedingt für eine Einschlussbildung, da die Zusammensetzung eines stöchiometrischen Tonerde-partikels ca. 50 % Aluminium beträgt. In Abbildung 89 wird das Ergebnis der Auswertung der Probe G 4-1 zusammengefasst.

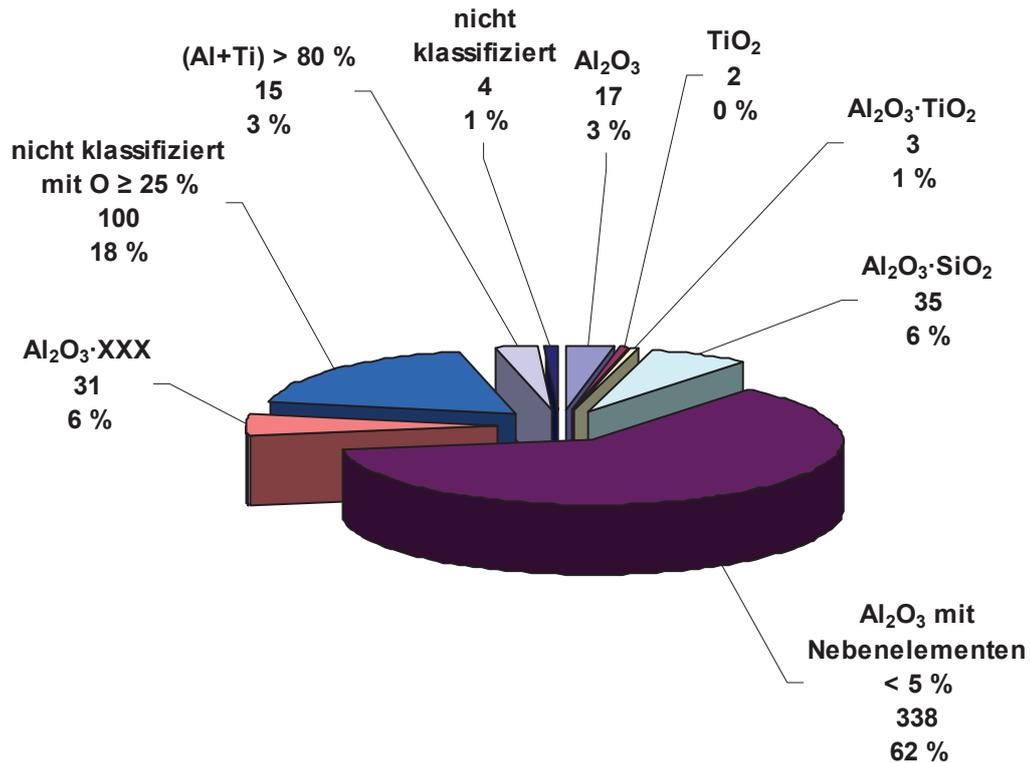


Abbildung 89: Zusammenfassung der in der Probe G4-1 gefundenen Einschlüsse, mit Matrixkorrektur

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich bei dieser Methode tendenziell das gleiche Bild ergibt, wie bei der Auswertung ohne Matrixkorrektur. Bei beiden Auswertemethoden überwiegen die Tonerdeeingüsse. Durch das Fehlen der Matrixelemente bei der Auswertung mit Matrixkorrektur ist der prozentuelle Anteil an Aluminiumoxid bei dieser Auswertemethode natürlich höher. Eine weitere große Gruppe ergeben die nicht klassifizierten Einschlüsse mit einem Sauerstoffgehalt größer 25 %. Durch die niedrigen Elementgehalte lässt sich aber eine Einschlussbildung relativ sicher ausschließen.

5.4.3.9 Auswertung der Probe G4-1 ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

In Abbildung 90 ist eine Übersicht der gemessenen Einschlüsse von Probe G4-1 zu sehen.

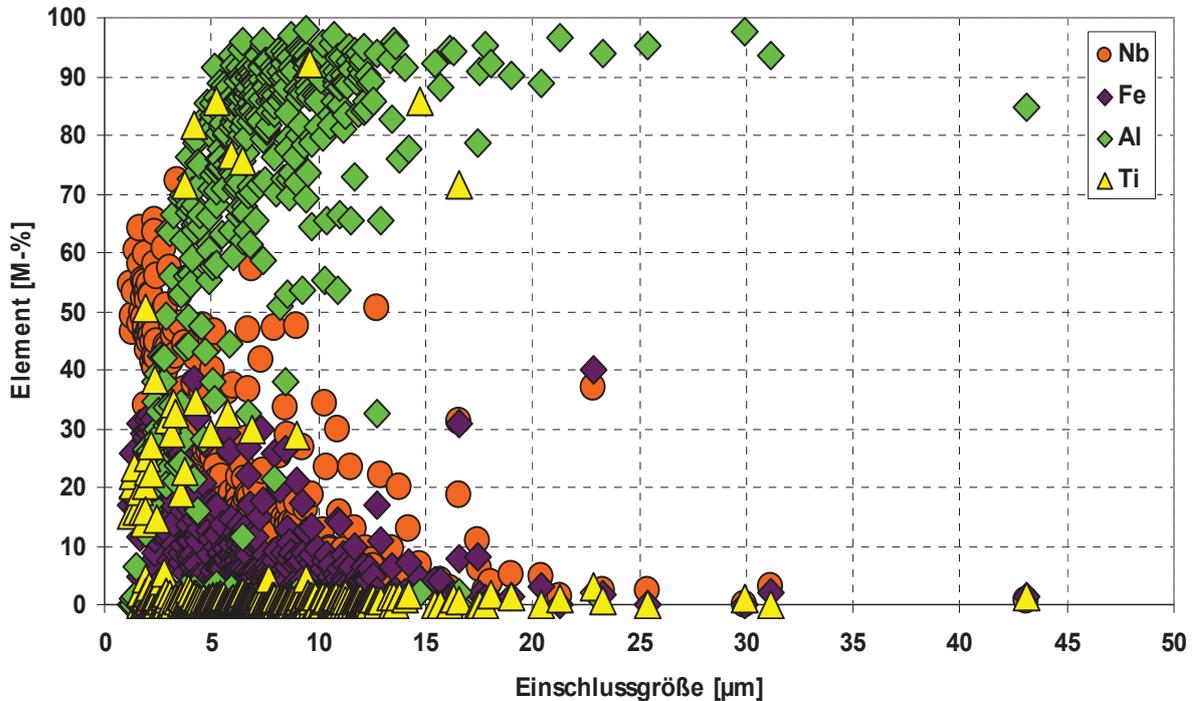


Abbildung 90: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G4-1, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

Im Wesentlichen ist der gleiche Zusammenhang wie in Probe G1-1 zu beobachten. Mit zunehmendem Einschlussdurchmesser werden vor allem die Tonerdeinschlüsse immer reiner. Der Anteil an Matrixelementen nimmt mit zunehmendem Einschlussdurchmesser ab. Auffallend ist, dass diese Probe fast frei von Titan ist und somit auch keine Titanoxideinschlüsse auftreten.

Die wichtigste Einschlussgruppe stellt wiederum jene der Tonerdeinschlüsse dar. In Abbildung 91 ist die Größenverteilung der Al_2O_3 -Einschlüsse dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Großteil der Einschlüsse in den Durchmesserbereich von 5 bis 15 μm fällt. Dies wird auch durch Abbildung 90 bestätigt.

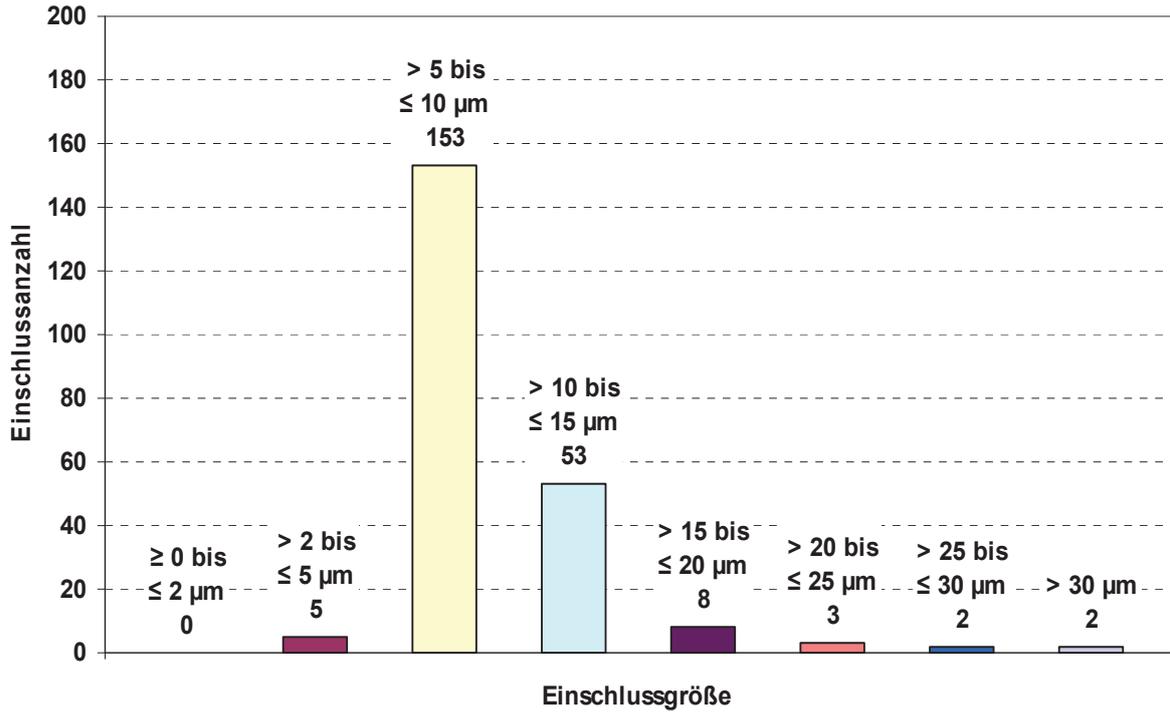


Abbildung 91: Anzahl der Al₂O₃-Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

Eine weitere größere Einschlussgruppe sind jene der komplexen nicht klassifizierten Al₂O₃·XXX-Einschlüsse, welche in Abbildung 92 abhängig von ihrem Durchmesser dargestellt sind.

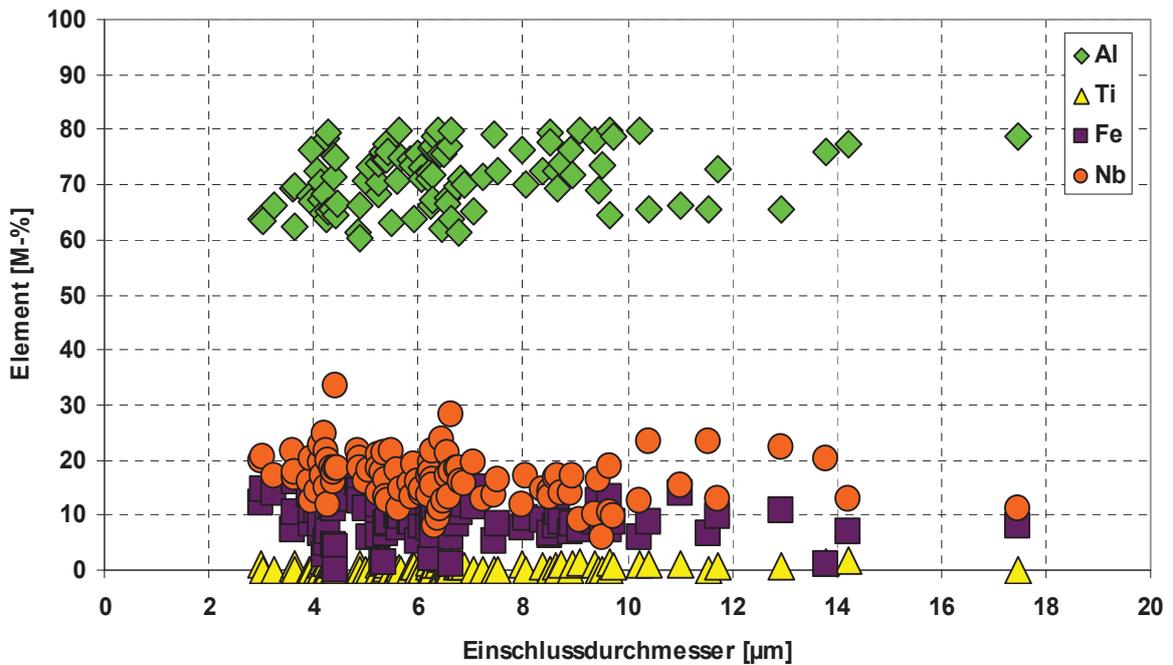


Abbildung 92: Gemessene Al₂O₃·XXX- Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

In Abbildung 93 zeigt, dass die Einschlussgröße großteils zwischen 3 und 10 μm liegt. Die wichtigsten Elemente neben Aluminium sind Eisen und Niob aus der Matrix. Dies bedeutet, dass neben den Einschlüssen durch den kleinen Durchmesser Matrix mitgemessen wurde.

In nachfolgender Abbildung 93 werden die identifizierten $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse gezeigt. Hier ist vor allem ersichtlich, dass es sich unter Umständen auch um kleine Al_2O_3 -Einschlüsse eingebettet in einer Fe-Nb-Matrix handeln könnte.

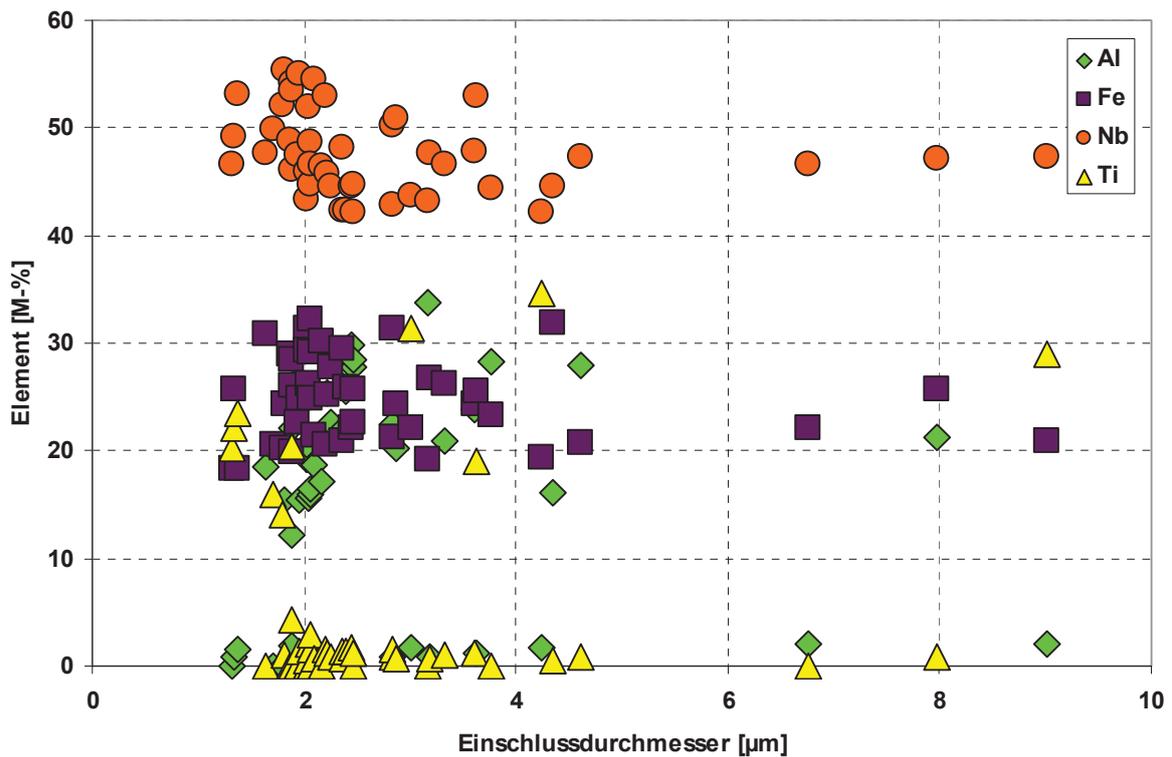


Abbildung 93: Gemessene $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

In der nachfolgenden Abbildung 94 wird eine Übersicht über die Einschlüsse in der Probe G4-1, ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur gezeigt.

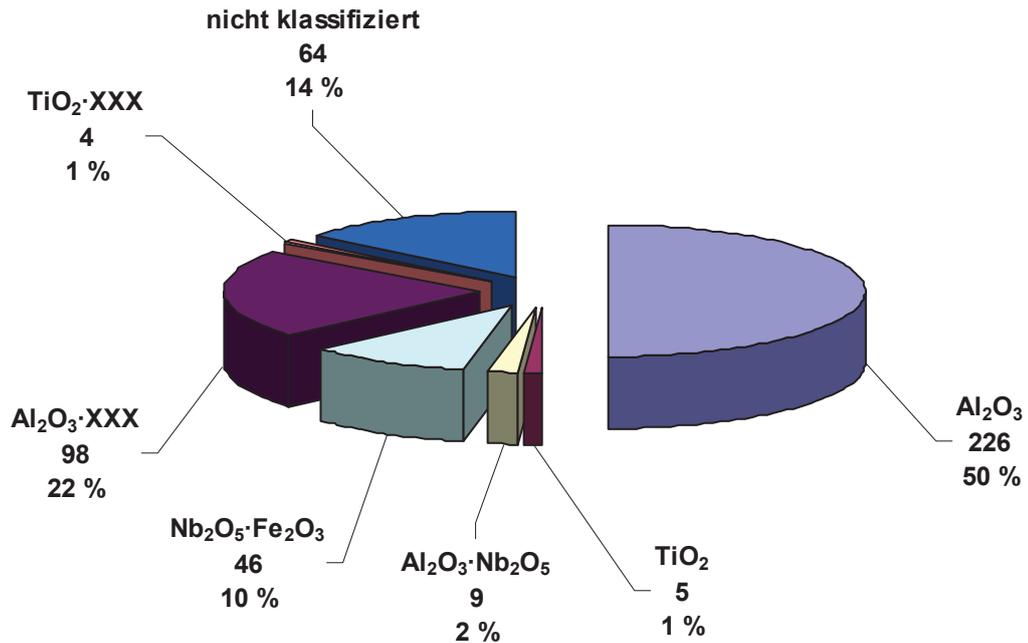


Abbildung 94: Zusammenfassung der in der Probe G4-1 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

In der Abbildung 94 ist ersichtlich, dass die Tonerdeinschlüsse bei der Auswertemethode ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur überwiegen. Es fällt auf, dass im Gegensatz zu Probe G1-1 die TiO₂-Einschlüsse keine Rolle spielen.

5.4.3.10 Auswertung der Probe G4-1 ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Bei dieser Auswertemethode sind die Elemente Eisen und Niob aus der Analyse herausgerechnet und die restlichen Elemente auf 100 % normiert. Abbildung 95 zeigt einen Überblick über die ausgewerteten Einschlüsse.

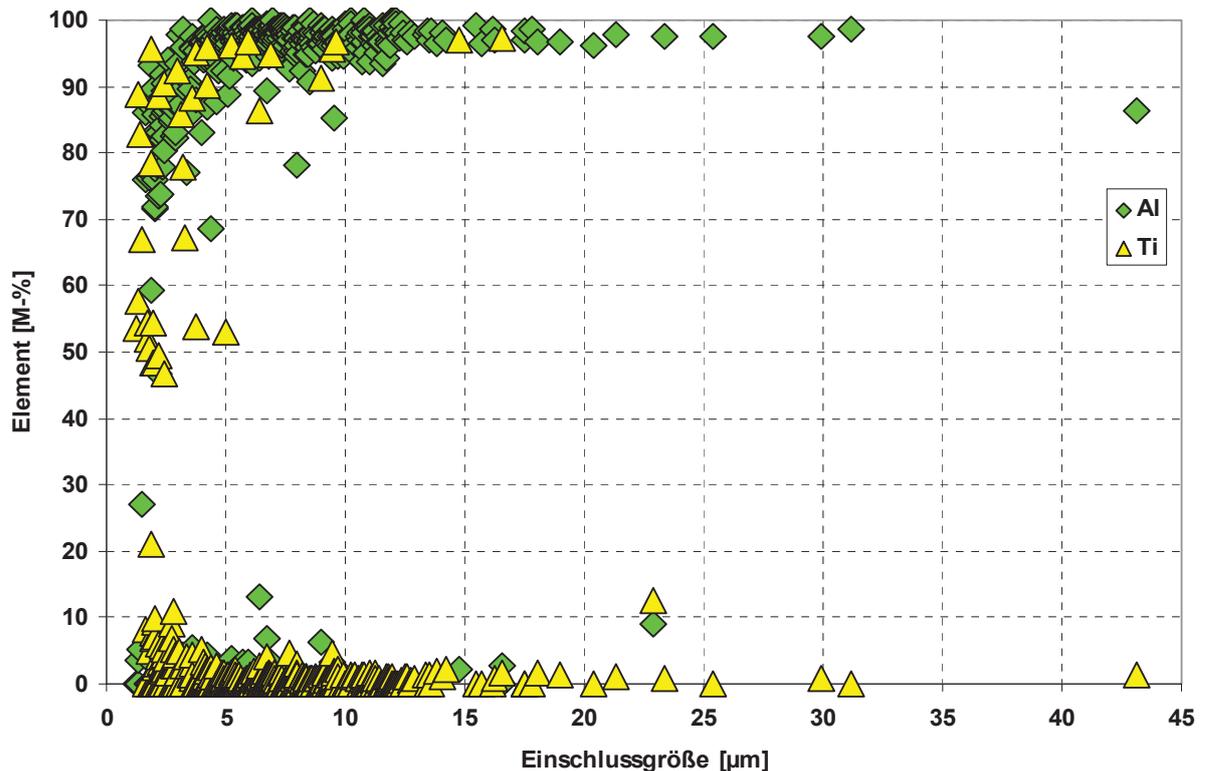


Abbildung 95: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G4-1, ohne Sauerstoffmessung, mit Matrixkorrektur

In Abbildung 95 ist eine Dominanz der Tonerdeeinschlüsse gegeben, welche sehr rein vorliegen. Der größte Anteil der Einschlüsse liegt im Durchmesserbereich von ca. 3 bis 20 μm . Diese sind somit geringfügig kleiner als bei der Auswertemethode ohne Sauerstoffmessung sowie ohne Matrixkorrektur. Dies kann aber auch aufgrund der durchgeführten Matrixkorrektur erklärt werden, da der Anteil der Matrixelemente auf die anderen Elemente aufgeteilt wird. Titan spielt in der gesamten Auswertung eine untergeordnete Rolle und liegt vorwiegend in einem Durchmesserbereich von 3 bis 10 μm .

Die wichtigste Einschlussgruppe stellt jene der Tonerdepartikel mit einem Anteil von 88 % der gesamten in die Auswertung aufgenommenen Einschlüsse dar. In Abbildung 96 ist die Aufteilung der Al_2O_3 -Teilchen in Abhängigkeit von der Einschlussgröße dargestellt.

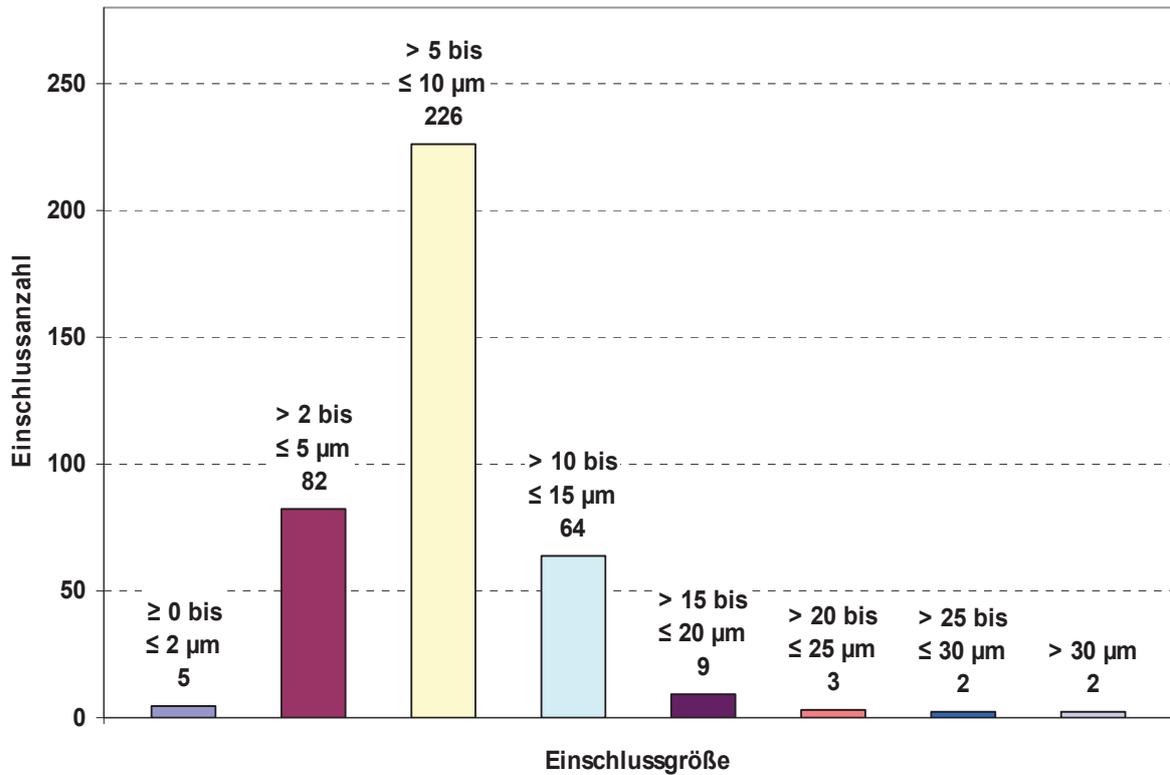


Abbildung 96: Anzahl der Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße

Es ist zu erkennen, dass die größte Anzahl der Einschlüsse in den Größenbereich von 5 bis 10 μm fällt. Der Unterschied zur Auswertemethode ohne Sauerstoffmessung sowie ohne Matrixkorrektur liegt darin, dass aber auch eine größere Anzahl von Einschlüssen in den Bereich von 2 bis 5 μm fällt. In der nachfolgenden Abbildung 97 wird eine Übersicht der Einschlüsse in der Probe G4-1 ohne Sauerstoffmessung aber mit Matrixkorrektur dargestellt.

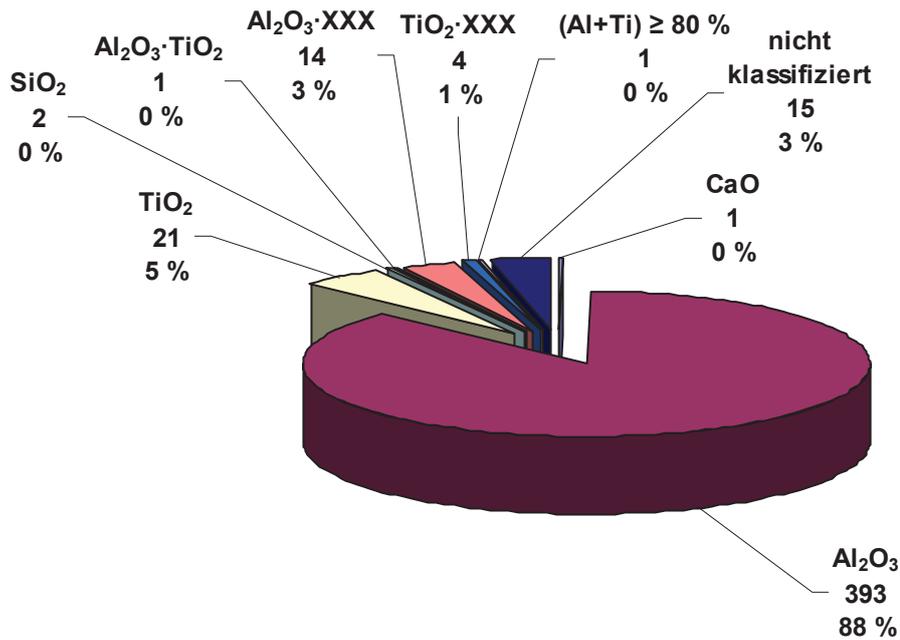


Abbildung 97: Zusammenfassung der in der Probe G4-1 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Die Abbildung 97 zeigt ein Überwiegen der Tonerdeinschlüsse. Außerdem fällt auf, dass die Gruppe der nicht klassifizierten Einschlüsse sehr klein ist und nur 3 % ausmacht.

5.4.3.11 Mengenmäßige Auswertung der Einschlüsse von Probe G4-1

Die mengenmäßige Auswertung der Probe G4-1 erfolgt nach dem gleichen Schema wie bei Probe G1-1 und basiert wieder auf der Auswertemethode ohne Sauerstoffmessung aber mit Matrixkorrektur. Die mit Hilfe der REM/EDX-Analyse vermessene Fläche ist in Abbildung 98 dargestellt. Mit einem Wert von $5,54 \text{ mm}^2$ fällt die gesamte vermessene Fläche geringfügig kleiner aus als bei Probe G1-1.

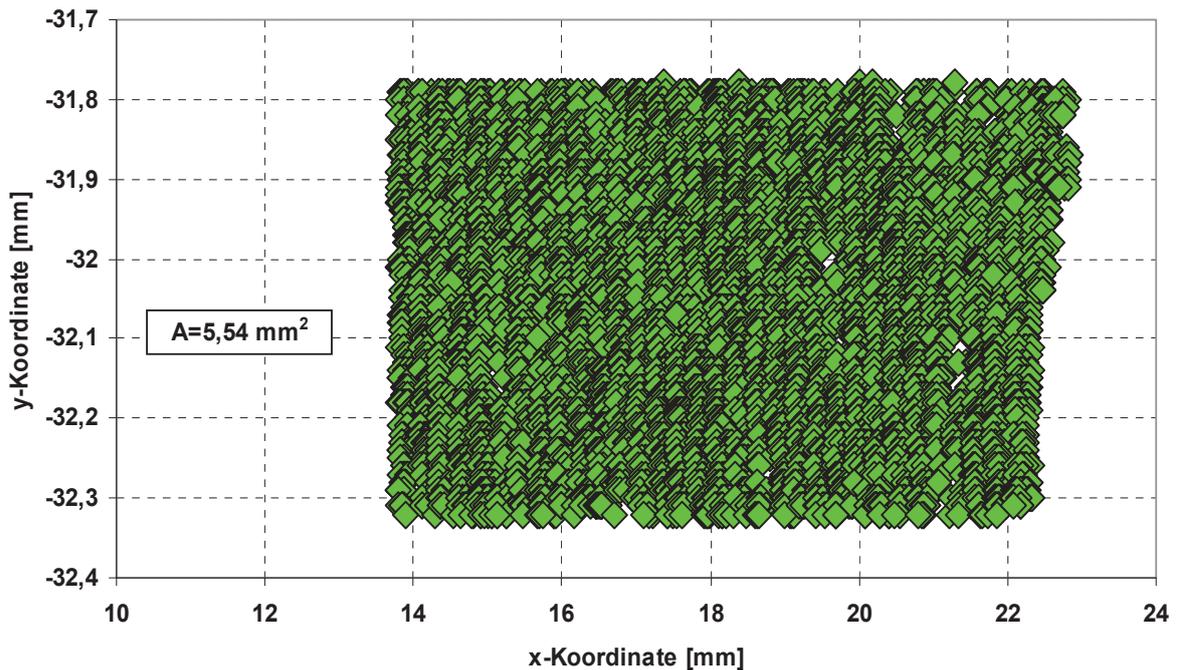


Abbildung 98: Analysierte Fläche der Probe G4-1 mithilfe der REM/EDX-Analyse

Tabelle 27 zeigt das Verhältnis der Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse zur gesamt vermessenen Fläche. Der Wert von 0,46 % fällt geringfügig niedriger aus als bei Probe G1-1. Legt man diesen Wert auf 1 cm^3 Probenvolumen um, bedeutet dies, dass $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ an Einschlussvolumen vorliegen.

Tabelle 27: Zusammenfassung der vermessenen Flächen in Probe G4-1

Gesamte vermessene Fläche A_{ges} [mm^2]	5,54
Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse $A_{\text{Einschl. ges.}}$ [mm^2]	0,0256
$A_{\text{Einschl. ges.}} / A_{\text{ges}} \cdot 100$ [%]	0,46

Bezieht man die Gesamtflächen der einzelnen Einschlusstypen auf die Gesamtfläche der ausgewerteten Einschlüsse, ergibt sich folgendes Bild (siehe Tabelle 28).

Tabelle 28: Prozentuelle Aufteilung der Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse, Probe G4-1

	$A_{\text{Typ}} [\text{mm}^2]$	$A_{\text{Typ}}/A_{\text{Einschl. ges.}} \cdot 100 [\%]$
Gesamtfläche Al_2O_3: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3} [\text{mm}^2]$	0,024	93,21
Gesamtfläche TiO_2: $A_{\text{TiO}_2} [\text{mm}^2]$	$8,18 \cdot 10^{-4}$	3,20
Gesamtfläche nicht klassifiziert: $A_{\text{n.k.}} [\text{mm}^2]$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	2,85
Gesamtfläche $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}$: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}} [\text{mm}^2]$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,43
Gesamtfläche SiO_2: $A_{\text{SiO}_2} [\text{mm}^2]$	$4,22 \cdot 10^{-5}$	0,16
Gesamtfläche $\text{TiO}_2 \cdot \text{XXX}$: $A_{\text{TiO}_2 \cdot \text{XXX}} [\text{mm}^2]$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,082
Gesamtfläche CaO: $A_{\text{CaO}} [\text{mm}^2]$	$7,96 \cdot 10^{-6}$	0,031
Gesamtfläche $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2} [\text{mm}^2]$	$3,83 \cdot 10^{-6}$	0,015
Gesamtfläche $(\text{Al} + \text{Ti}) \geq 80 \%$: $A_{(\text{Al}+\text{Ti}) \geq 80 \%} [\text{mm}^2]$	$2,81 \cdot 10^{-6}$	0,011

Tabelle 28 zeigt wiederum ein Überwiegen der Al_2O_3 -Einschlüsse. Dieser hohe Wert ergibt sich einerseits durch das mengenmäßige Überwiegen der Tonerdepartikel (siehe Abbildung 97), andererseits aber auch durch die relativ hohen Einschlussthroughmesser.

Bezieht man die Einschlussflächen auf die gesamte vermessene Fläche A_{ges} oder 1 cm^3 Probenvolumen ergibt sich folgende Darstellung (Abbildung 99).

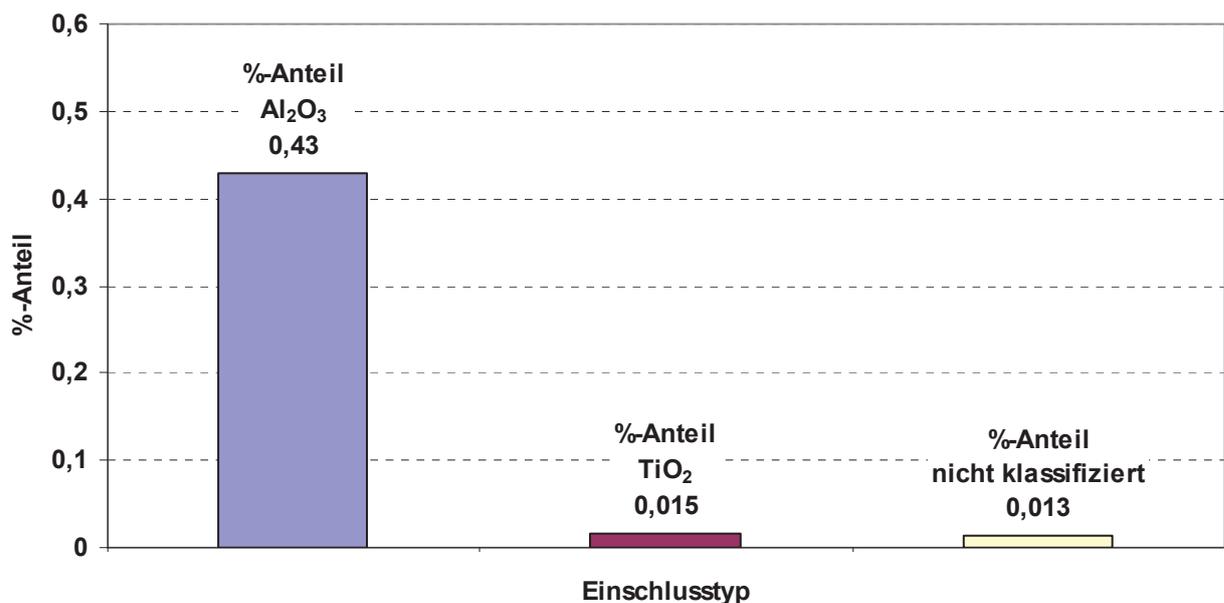


Abbildung 99: Anteile der einzelnen Einschlusstypen, Probe G4-1

Die Abbildung 99 zeigt ein Überwiegen der Tonerdeteilchen. Neben diesen sind vor allem die TiO_2 -Einschlüsse von Bedeutung. Andere Einschlusskategorien haben mengenmäßig einen sehr kleinen Anteil (Abbildung 97), sodass sie für die Auswertung nicht mehr relevant sind. Werden die Werte in Abbildung 99 auf 1 t Ferroniob umgelegt so erhält man mit Hilfe der Dichten in Tabelle 25 folgende Massenanteile an Oxiden

Tabelle 29: Oxidmengen pro Tonne FeNb

Einschlusstyp	Einschlussmenge [kg] / t FeNb	Anteil [%]
Al_2O_3	2,1	0,21
TiO_2	0,08	0,008

Aus Tabelle 29 ist ersichtlich, dass der Tonerdeanteil in Probe G1-1 und G4-1 sehr gut übereinstimmen. Der abweichende Wert hinsichtlich der TiO_2 -Einschlüsse ist damit zu erklären, dass die Probe G4-1 wesentlich weniger TiO_2 -Einschlüsse aufweist (5 % der Gesamtanzahl).

5.4.3.12 Zusammenfassung der automatisierten REM/EDX-Untersuchungen

Die einzelnen Auswertemethoden zeigen die Gemeinsamkeit des Überwiegens von Tonerdeinschlüssen. Weiters ist zu beobachten, dass die Auswertemethoden mit Sauerstoffmessung sehr viele komplexe Varianten an Einschlüssen ergeben, während sich die Auswertesysteme ohne Sauerstoffmessung vorwiegend auf Tonerdepartikel und Titanoxide beschränken. Die Einschlussgrößen bewegen sich bei den Aluminiumoxidpartikeln zwischen 5 und 15 μm . Auch die mengenmäßige Auswertung zeigt ein starkes Überwiegen der Tonerdeinschlüsse, wobei die Einschlussmenge für die Al_2O_3 -Einschlüsse zwischen 2 und 3 kg pro Tonne Ferroniob liegt. Jene der Titanoxideinschlüsse liegt unter 0,5 kg pro Tonne Ferroniob.

Welches Auswertesystem letztendlich die richtige Methode darstellt, kann erst nach den Mikrosondenuntersuchungen festgestellt werden, da noch abzuklären ist, ob Mischeinschlüsse zwischen Eisen- und Nioboxid existieren. Dies wird entscheiden, ob ein Auswertesystem mit oder ohne Matrixkorrektur die bessere Variante darstellt.

Definitiv festzustellen ist die Dominanz der Tonerdeinschlüsse, welche mit sehr großer Sicherheit aus dem Produktionsprozess durch die aluminothermische Reduktion des Ferroniobs stammen.

5.5 Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen vorgestellt. Besonderes Augenmerk legt man hier vor allem auf Eisen- und Nioboxide bzw. Mischoxide aus beiden.

5.5.1 Probenpräparation

Für die Mikrosondenuntersuchungen war es notwendig, die Proben in eine niedrigschmelzende Legierung einzubetten, um die Leitfähigkeit während der Untersuchung zu gewährleisten.

5.5.2 Allgemeines zur Untersuchung

Um die PSEM-Messungen hinsichtlich der Existenz komplexer Oxide und jenen aus den Matrixelementen zu überprüfen, wurden Mikrosondenmessungen der Proben G1-1 und G4-1 durchgeführt. Hauptsächlich sollten mit den Mikrosondenuntersuchungen Einschlüsse mit hohem Aluminium- und Titangehalt charakterisiert, aber auch die Existenz komplexer Einschlüsse auf Basis der Matrixelemente überprüft werden. Abbildung 100 und Abbildung 101 zeigen nochmals einen Überblick der Einschlusszusammensetzung der beiden mit Hilfe der Mikrosonde untersuchten Proben.

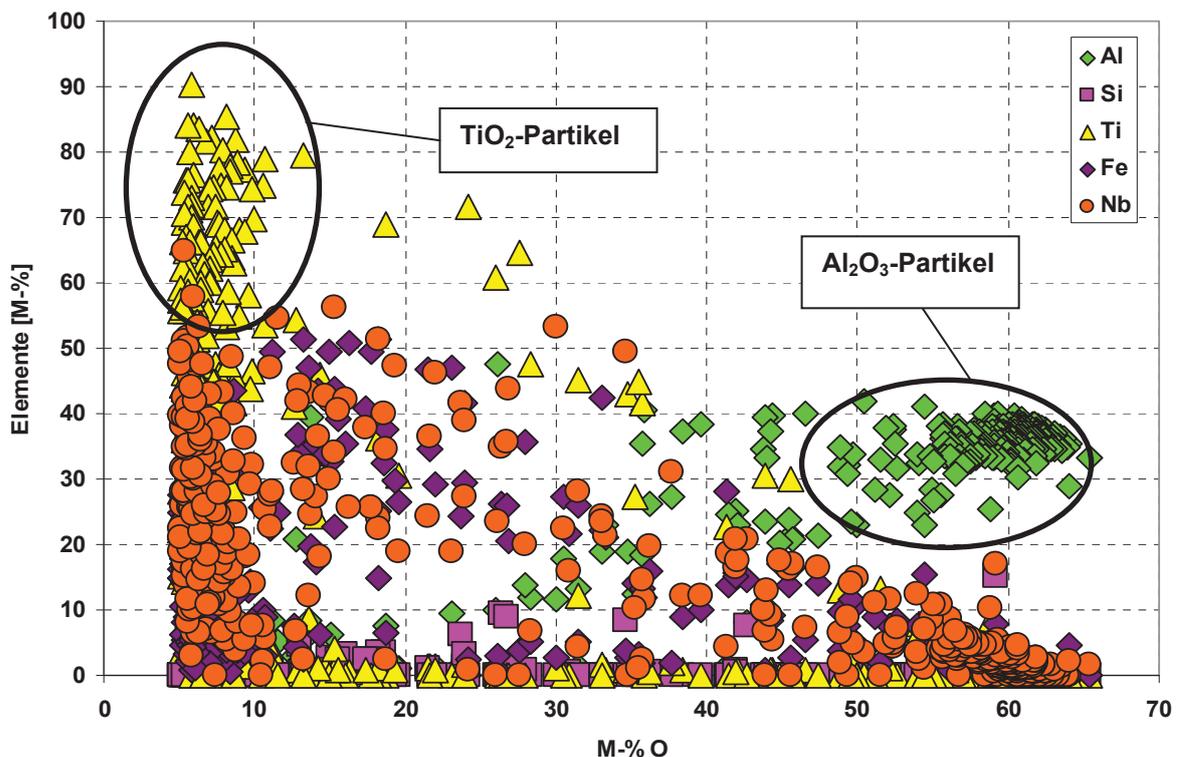


Abbildung 100: Überblick über die Einschlüsse der Probe G1-1

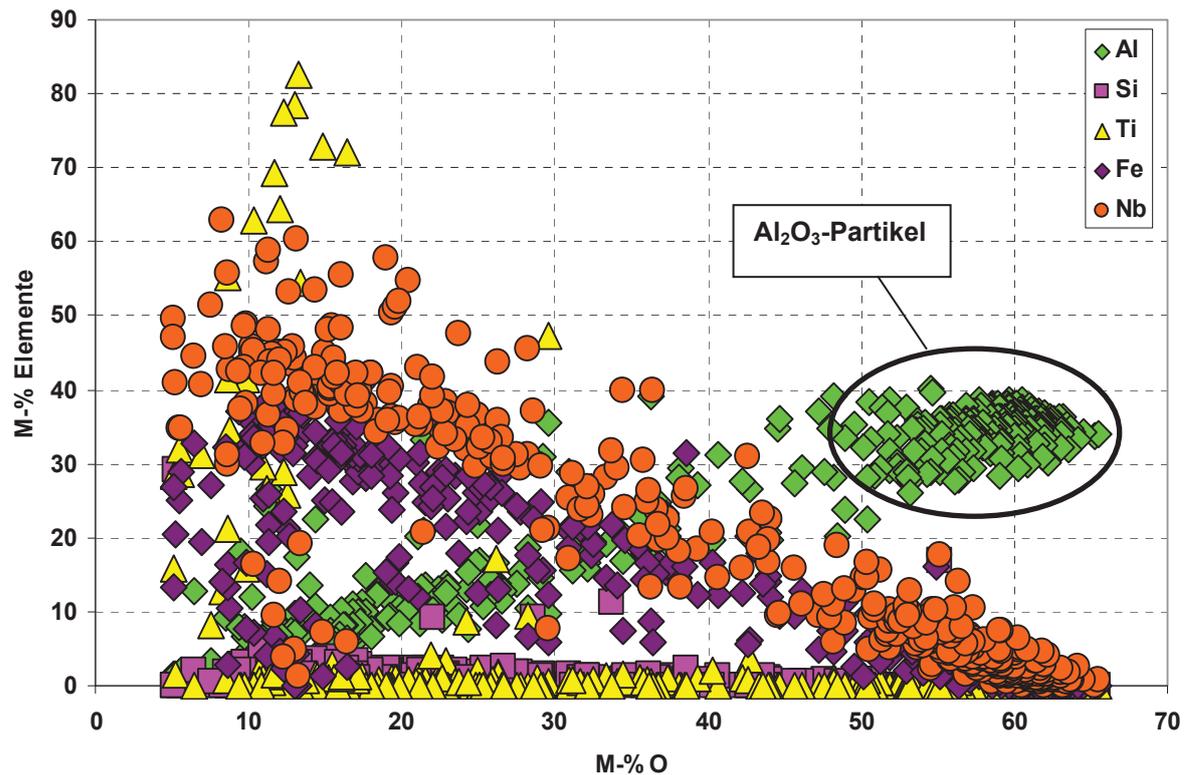


Abbildung 101: Überblick über die Einschlüsse der Probe G4-1

Die mit der Mikrosonde gemessenen Elemente sind Aluminium, Titan, Niob und Eisen. Da die Probe sehr lang im Exsikkator lag, konnte kein Sauerstoff detektiert werden, weil partielle Oxidation nicht auszuschließen war.

Die Wiederauffindung der mit REM/EDX gemessenen Einschlüsse gestaltete sich als schwierig, da die Mikrohärteteindrücke, welche als Referenzpunkte für das Koordinatensystem dienen, bei dieser inhomogenen Matrix sehr schwer zu finden waren.

Die Auswahl an Einschlüssen beschränkte sich pro Probe auf 50 Partikeln, welche in einem Durchmesserbereich von 5 bis 35 μm lagen. Teilchen kleiner 5 μm wurden bewusst aus der Untersuchung ausgeschlossen, da diese nur schwer mittels Mikrosonde aufzulösen sind.

5.5.3 Auswertung Probe G1-1

Alle Messpunkte der Probe G1-1 liegen in einem Vierstoffsystem $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe-Nb}$. Die Probe wird vor allem auf Tonerde und Titanoxid bzw. Mischoxide untersucht. Die Abbildung 102 zeigt ein Konzentrationsmapping der Probe G1-1.

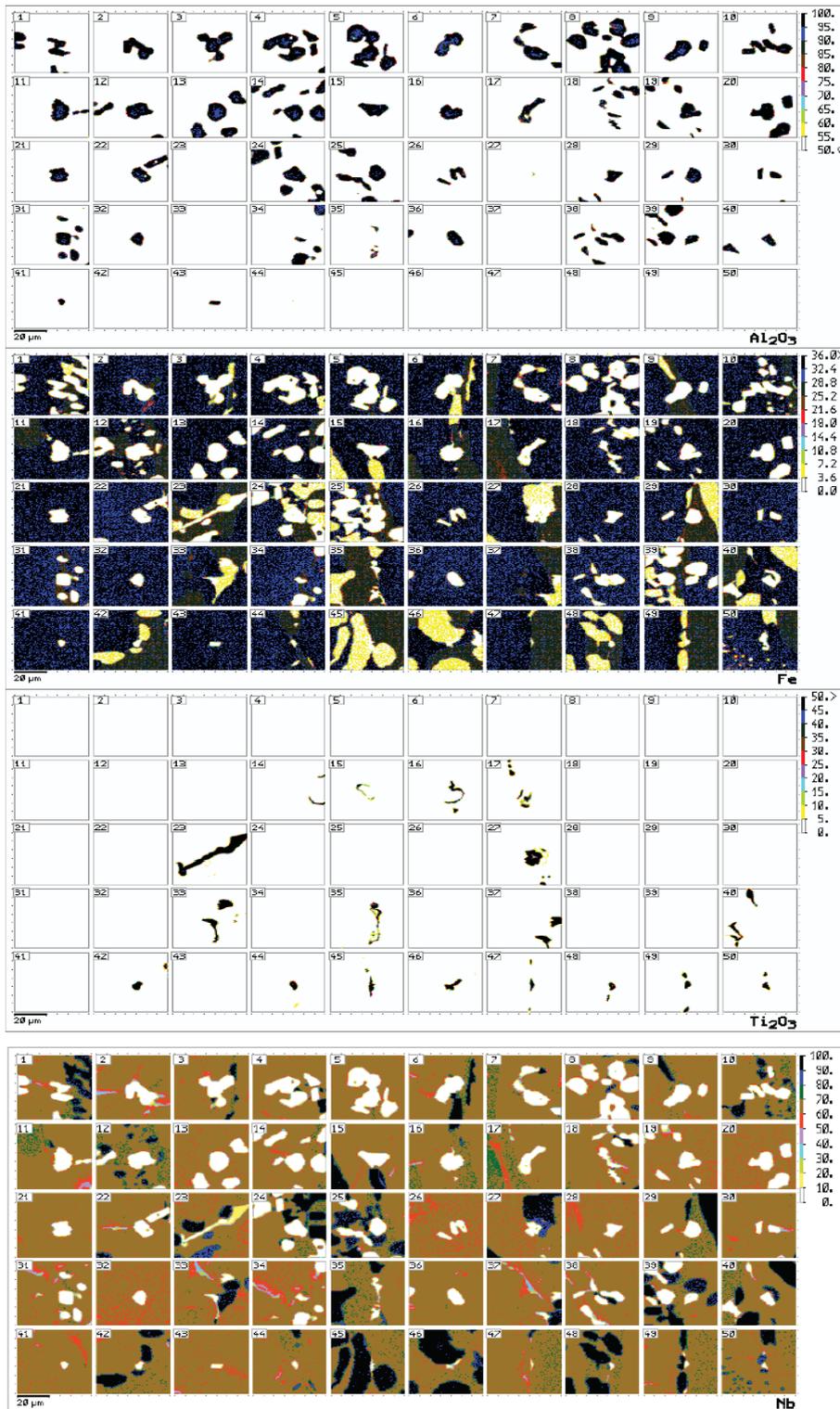


Abbildung 102: Konzentrationsmapping der Probe G1-1

Es ist wie in den REM/EDX-Untersuchungen ein Überwiegen der Tonerdeeinschlüsse zu sehen, welche auch sehr rein vorliegen. Meist treten die Tonerdeeinschlüsse clusterförmig auf und sind sehr häufig in einer Fe-Nb-Matrix im Verhältnis von ca. 40:60 eingebettet. Abbildung 103 zeigt einen Al_2O_3 -Einschluss mit umgebender Matrix.

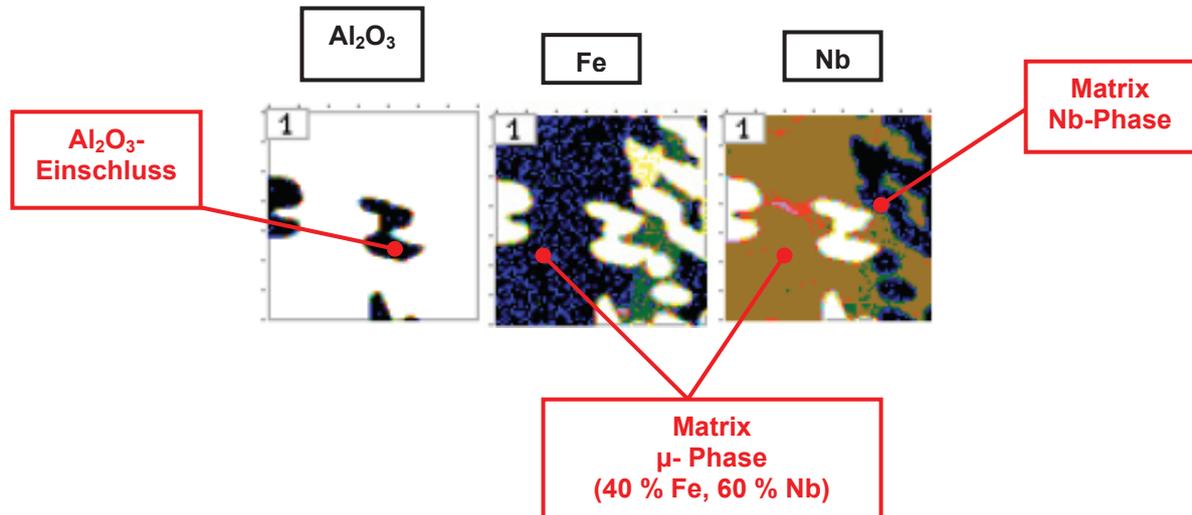


Abbildung 103: Beispiel für einen reinen Al_2O_3 -Einschluss

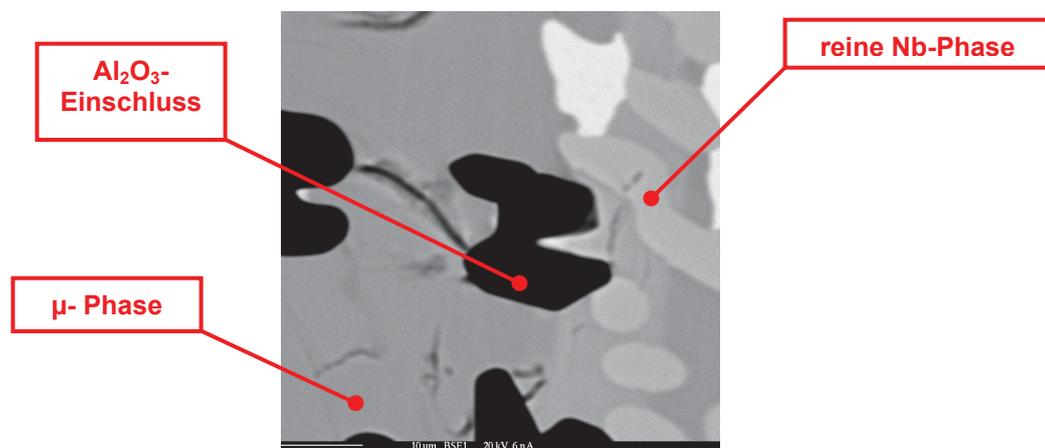


Abbildung 104: Zu Abbildung 103 zugehöriges REM-Bild

Abbildung 103 und Abbildung 104 geben den Zusammenhang zwischen einem Konzentrationsmapping und einer REM-Aufnahme wieder. Im REM-Bild sind die über die Mikrosonde bestimmten einzelnen Phasen sehr gut zu erkennen. Der Einschluss ist dabei in eine Matrix eingebettet, welche aus Eisen und Niob im Verhältnis von 40:60 besteht. Die etwas hellere Phase stellt eine ziemlich reine Nb-Phase dar, welche sich in den Umschmelzversuchen als Niob-Dendriten zeigte.

Eine weitere Einschlussgruppe stellen die TiO_2 -Einschlüsse dar. In 12 von 50 Messungen konnten reine Ti_2O_3 -Einschlüsse identifiziert werden. Abbildung 105 zeigt ein Beispiel eines Ti_2O_3 -Einschlusses.

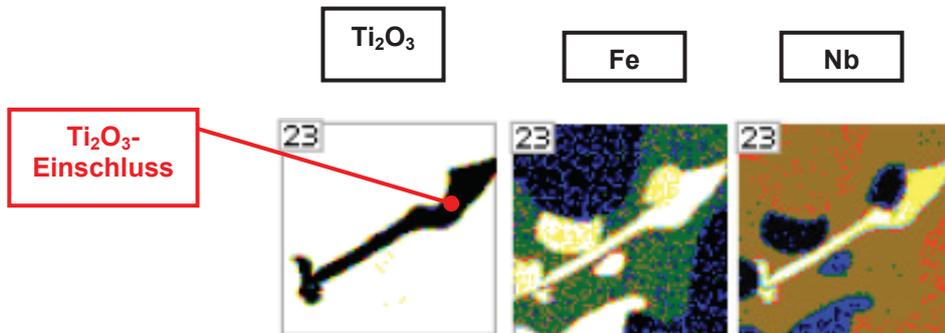


Abbildung 105: Identifizierter TiO_2 -Einschluss

Weiters sind von einem TiO_2 -Saum umgebene Al_2O_3 -Einschlüsse aufgefallen, welche in einer Fe-Nb-Matrix eingebettet sind. Dies könnte auf die Anwesenheit von Al-Ti-Oxideinschlüssen hindeuten.

Abbildung 106 zeigt, dass der in einer Fe-Nb-Matrix eingebettete Al_2O_3 -Einschluss von einem Saum aus Ti_2O_3 umgeben ist. Das heißt, es ließ sich die Anwesenheit von Al-Ti-Oxiden, welche in den REM/EDX-Auswertungen bereits als $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ -Partikeln berücksichtigt wurden, bestätigen. Die Abbildung 107 stellt eine Verteilung der gemessenen Einschlüsse im quartären System Al_2O_3 - Ti_2O_3 -Fe-Nb dar.

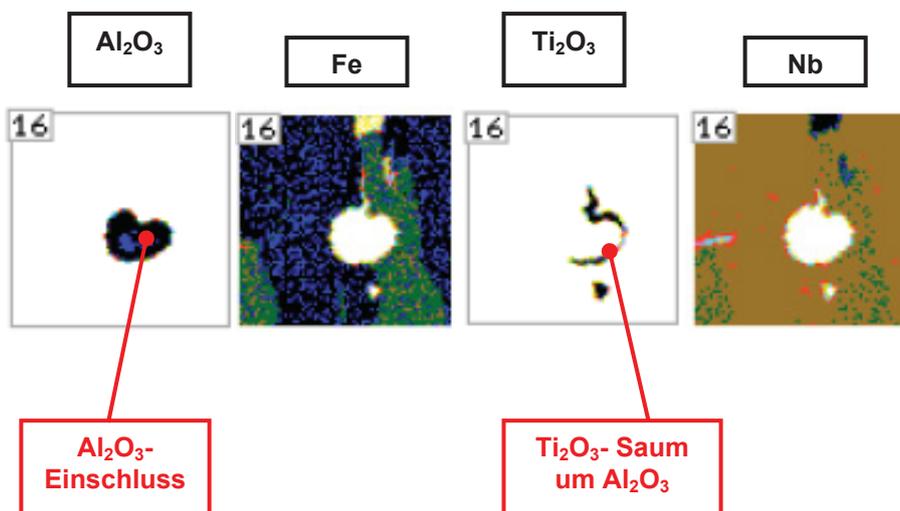


Abbildung 106: Beispiel für einen von Ti_2O_3 umgebenen Tonerdeinschluss

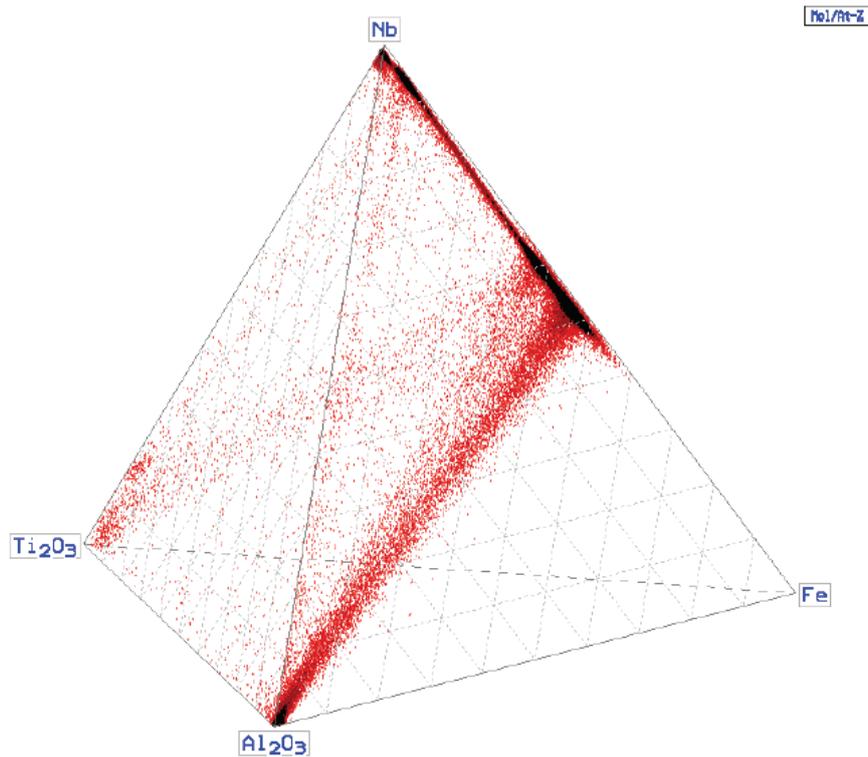


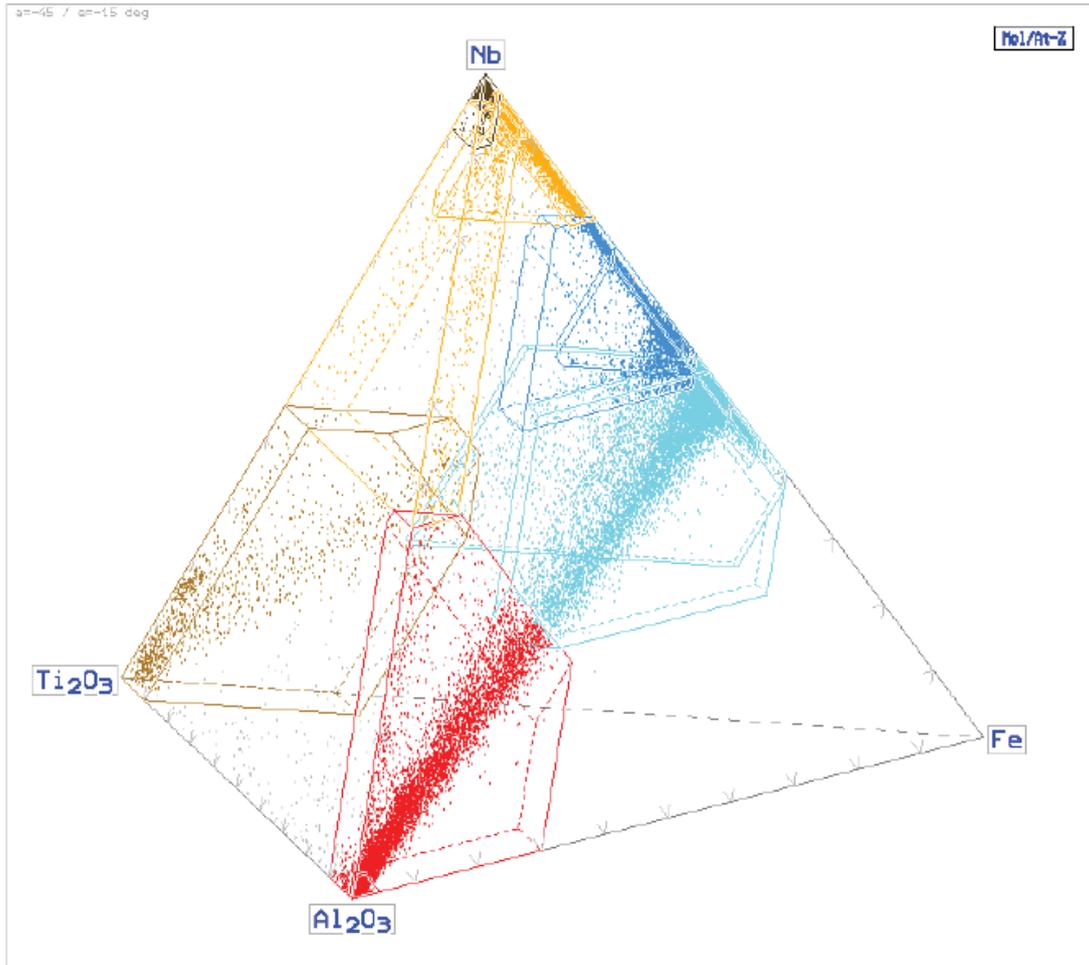
Abbildung 107: Gefundene Einschlüsse in Probe G1-1 im quartären System Ti_2O_3 - Al_2O_3 -Fe-Nb

Erkennbar sind sowohl ein Bereich von reinen Al_2O_3 -Einschlüssen, als auch von Tonerdeinschlüssen, bei denen ein gewisser Anteil an den Matrixelementen Eisen und Niob mitgemessen wurde. Ein kleiner Bereich an reinen Ti_2O_3 -Einschlüssen ist ersichtlich. Vereinzelt stellt man aber auch Messpunkte zwischen Ti_2O_3 und Al_2O_3 fest. Dies spricht für die Anwesenheit der von Ti_2O_3 umgebenen Tonerdeinschlüssen.

Die gefundenen Einschlüsse erlaubten es, ein Phasenmapping mit folgenden definierten Phasen zu erstellen:

- FeNb 40:60
- FeNb 50:50
- FeNb 5:95
- Nb
- Al_2O_3
- Ti_2O_3

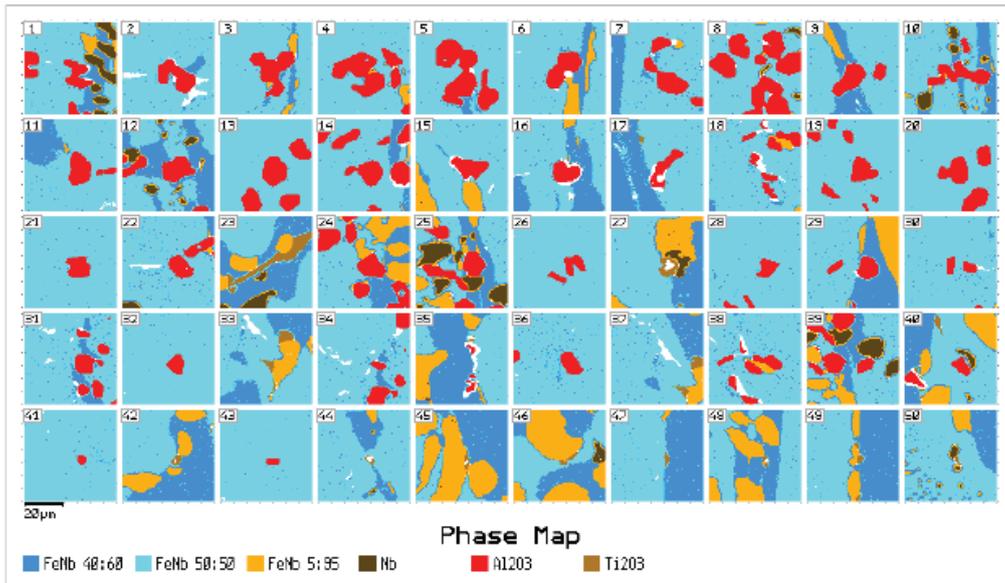
Den einzelnen Phasen wurden jeweils verschiedene Farben zugewiesen. In Abbildung 108 sind die Zusammensetzungsbereiche der einzelnen Phasen dargestellt.



System	Restrictions	System Results	Phase Specification
A: Al ₂ O ₃ B: Fe C: Ti ₂ O ₃ D: Nb	Elem min max Z(c%) 80 120	Run of Points: - total 252050 - eval'd 250510 Avg. Z(c) 98.74	Phase Fe-Nb 1o 0.2 39.0 0.0 56.2 h1 1.6 41.6 2.0 64.0 * 1o 0.0 15.6 0.0 53.6 h1 100.0 42.4 10.0 78.2 ** 1o 0.0 26.0 0.0 55.0 h1 2.0 42.4 15.6 100.0 Fe-Nb 1o 0.4 49.4 0.0 0.0 h1 2.2 55.0 1.8 100.0 * 1o 0.0 19.0 0.0 25.0 h1 47.4 60.4 5.0 55.0 ** 1o 0.0 22.4 0.0 25.0 h1 2.0 60.4 100.0 57.4 Fe-Nb 1o 0.0 3.8 0.0 90.4 h1 1.0 8.6 1.6 95.4 nb 1o 0.0 0.0 0.0 90.0 h1 100.0 3.0 100.0 100.0 * 1o 0.0 2.4 0.0 78.0 h1 4.0 100.0 16.8 100.0 ** 1o 0.0 0.0 0.0 44.0 h1 100.0 7.2 100.0 95.4 Al ₂ O ₃ 1o 55.6 0.0 0.0 0.0 h1 100.0 100.0 1.2 2.0 * 1o 47.2 0.0 0.0 0.0 h1 100.0 30.0 10.0 45.0 Ti ₂ O ₃ 1o 0.0 0.0 35.6 0.0 h1 10.0 25.0 100.0 45.0

Abbildung 108: Zusammensetzungsbereich der einzelnen identifizierten Phasen, Probe G1-1

Die mit * und ** gekennzeichneten Bereiche sind Umgebungsphasen, um eine lückenlose Darstellung des Bildfeldes zu gewährleisten. Aufgrund dieser Einteilung konnte folgende Phasenverteilung erstellt werden, welche in Abbildung 109 und Abbildung 110 angeführt ist.



Phase Analysis Results							
Phase		Al ₂ O ₃	Fe	Ti ₂ O ₃	Nb	Zn%	Ar%
FeNb 40:60	n-%	1.10	28.35	1.64	67.04	98.12	3.27
	m-%	0.86	40.57	0.91	57.66	100	15.44
FeNb 50:50	n-%	1.47	36.58	0.06	58.47	97.40	1.00
	m-%	1.10	58.24	0.46	48.28	100	67.60
FeNb 5:95	n-%	0.26	3.67	1.00	94.25	99.18	5.01
	m-%	0.23	6.01	0.64	93.11	100	6.65
Nb	n-%	0.07	0.58	2.00	98.96	93.69	
	m-%	0.07	1.03	1.44	97.46	100	1.17
Al ₂ O ₃	n-%	97.83	0.36	0.55	0.27	99.01	5.27
	m-%	98.65	0.65	0.40	0.30	100	7.78
Ti ₂ O ₃	n-%	1.00	3.28	98.17	13.58	100.0	
	m-%	1.21	6.47	75.83	16.48	100	0.48
Residue							0.88

Abbildung 109: Phasenmapping der Probe G1-1

Die beiden unterschiedlichen FeNb-Phasen können in den jeweiligen REM-Aufnahmen nur schwer unterschieden werden.

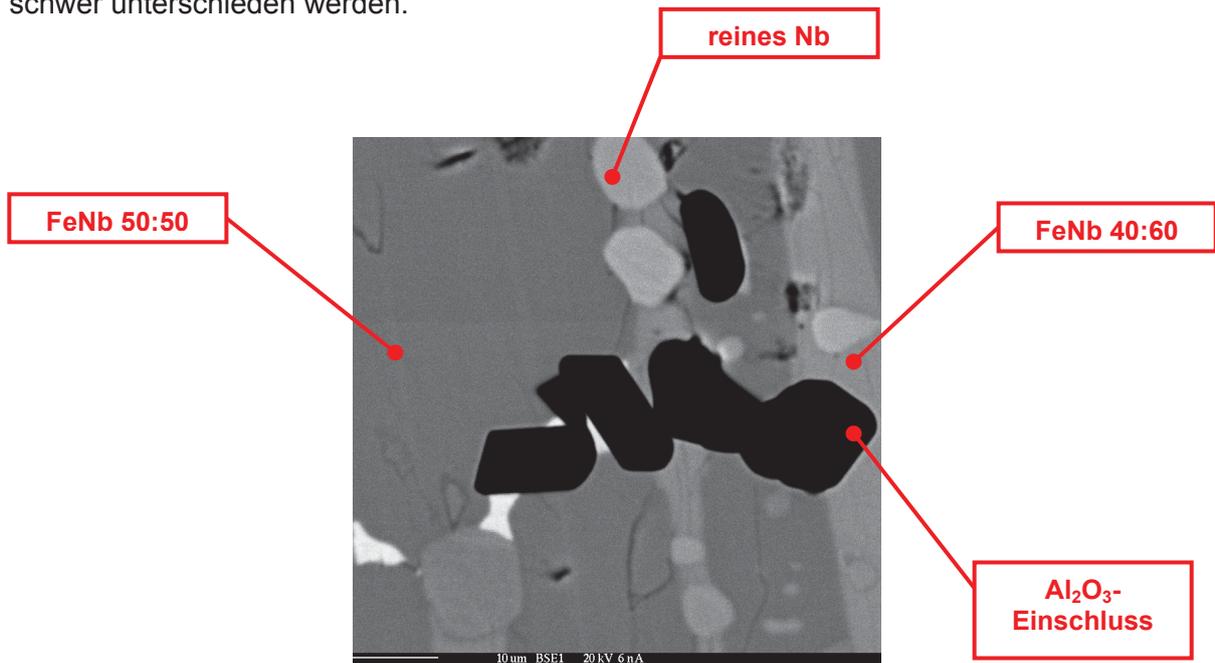


Abbildung 110: REM-Aufnahme zur Phasenverteilung in Messung 10

Eine weitere Aufgabe der Mikrosondenuntersuchung war es, die Existenz von Fe/Nb-Oxide und Mischoxiden zu untersuchen. In Abbildung 111 sind die Verteilung von Eisen- und Nioboxiden dargestellt.

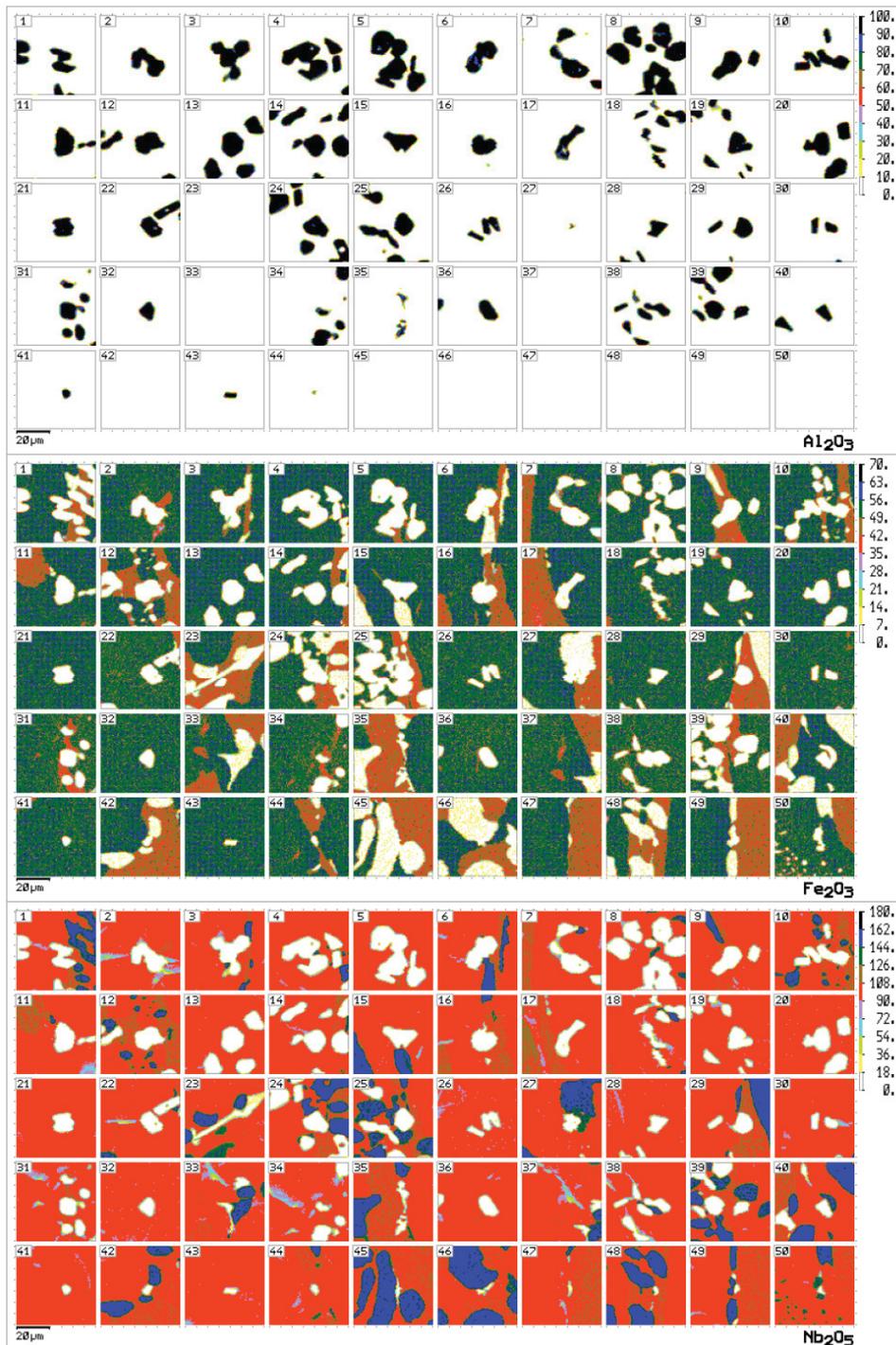


Abbildung 111: Verteilung von Fe_2O_3 und Nb_2O_5 , Probe G1-1

Abbildung 111 zeigt, dass weder Fe_2O_3 - bzw. Nb_2O_5 - noch Mischoxide nachgewiesen werden konnten, da die Summe im Bereich der Matrix weit über 100 % liegen würde und die Gehalte an Fe_2O_3 bzw. Nb_2O_5 im Bereich der Einschlüsse sehr gering sind.

5.5.4 Auswertung der Probe G4-1

Grundsätzlich sind die Versuchsbedingungen bei Probe G4-1 wie bei Probe G1-1. Abbildung 112 zeigt das gemessene Konzentrationsmapping der Probe G4-2.

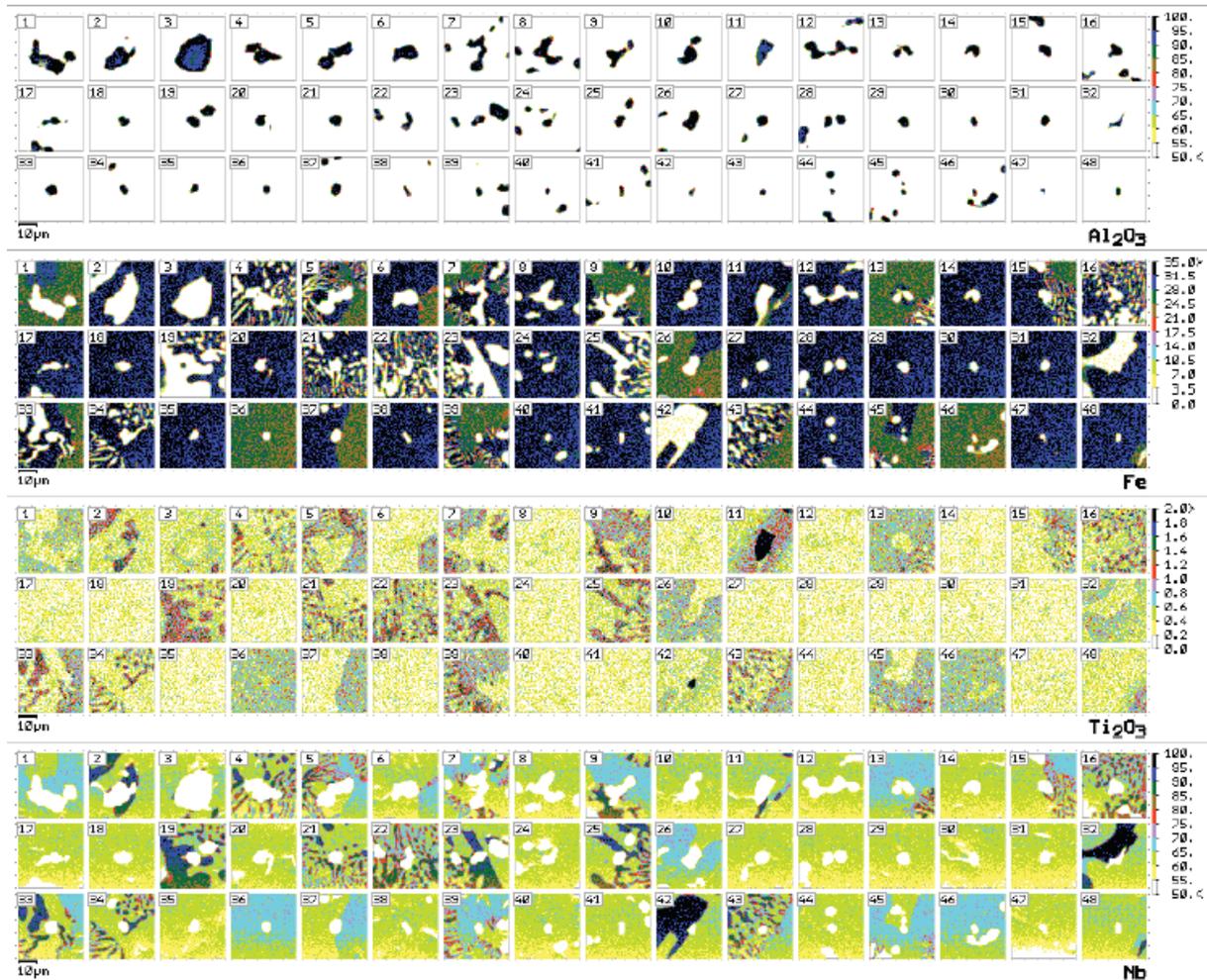


Abbildung 112: Konzentrationsmapping der Probe G4-2

Die Messreihe verdeutlicht wiederum eine Anhäufung von Tonerdeinschlüssen, eingebettet in einer FeNb-Matrix mit einer ungefähren Zusammensetzung von Fe:Nb im Verhältnis von ca. 40:60. In der folgenden Abbildung 113 und Abbildung 114 ist ein Beispiel für einen Al_2O_3 -Einschluss dargestellt.

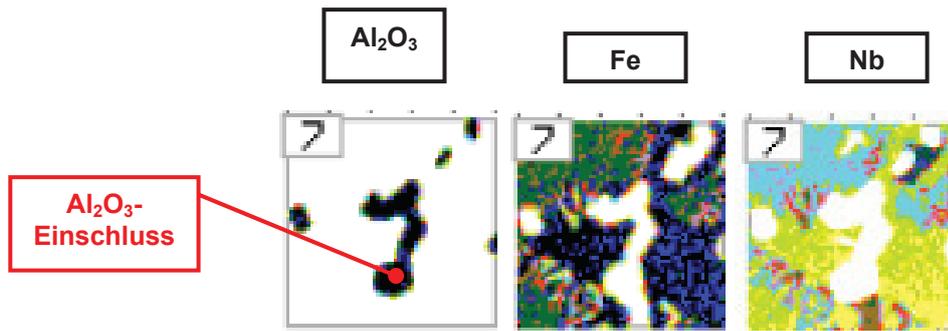


Abbildung 113: Beispiel für einen Al_2O_3 -Einschluss in der Probe G4-1

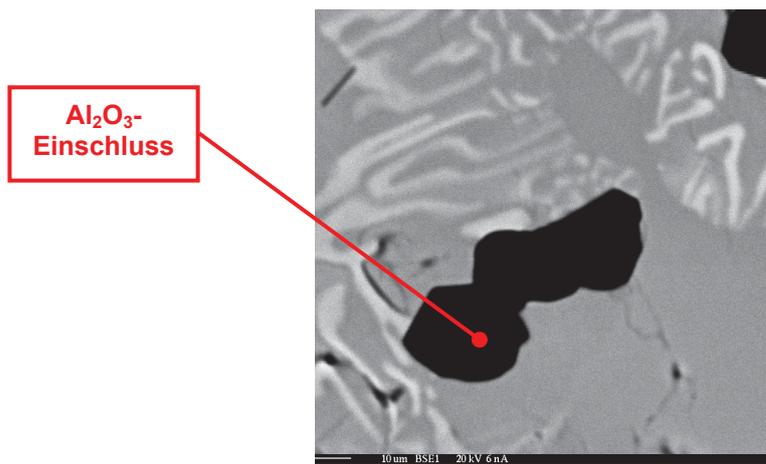


Abbildung 114: REM-Aufnahme zu Abbildung 113

Da kein Ti_2O_3 -Einschluss identifiziert werden konnte, beschränkt sich das System auf ein ternäres Phasendiagramm Al_2O_3 -Fe-Nb, welches in Abbildung 115 dargestellt ist.

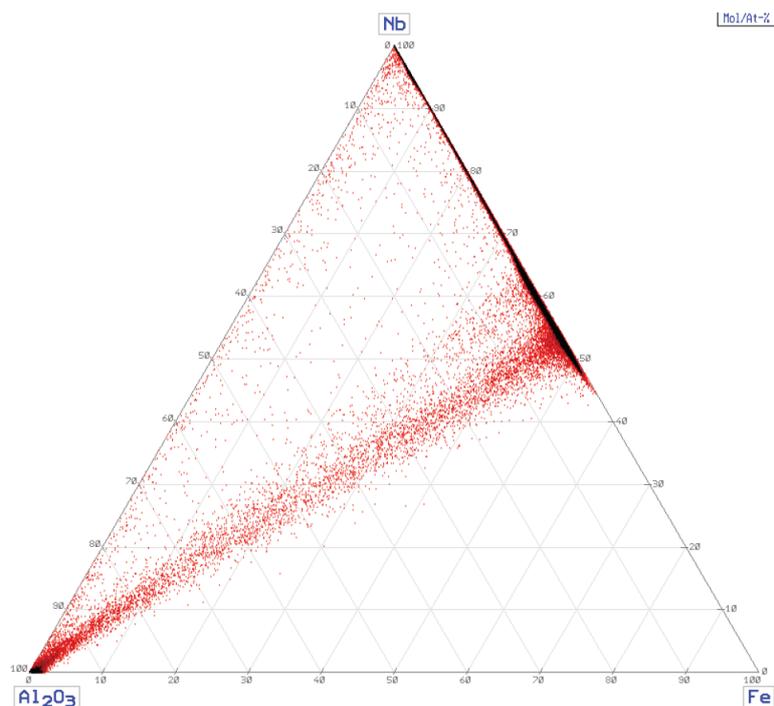
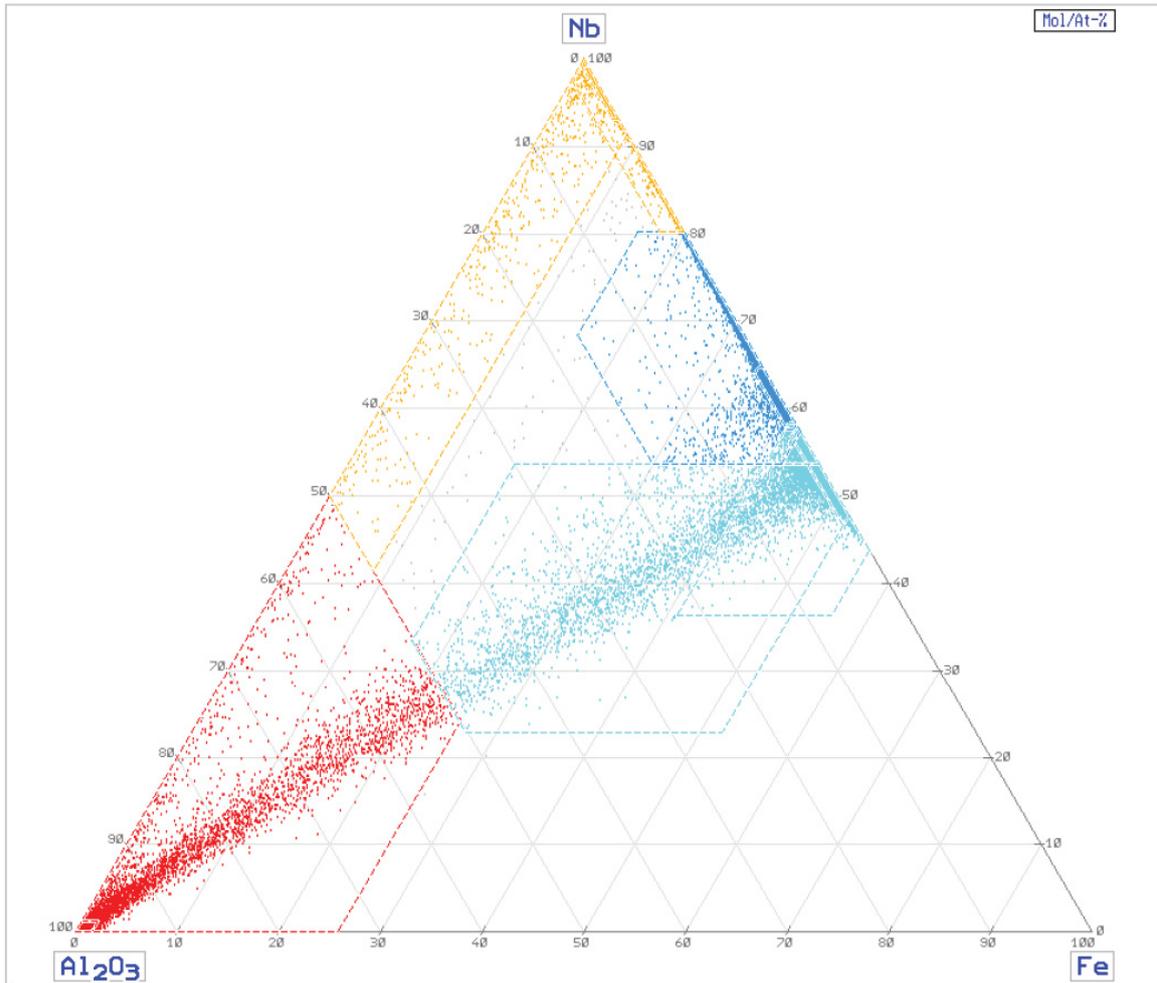


Abbildung 115: Ternäres System Al_2O_3 -Fe-Nb für Probe G4-1

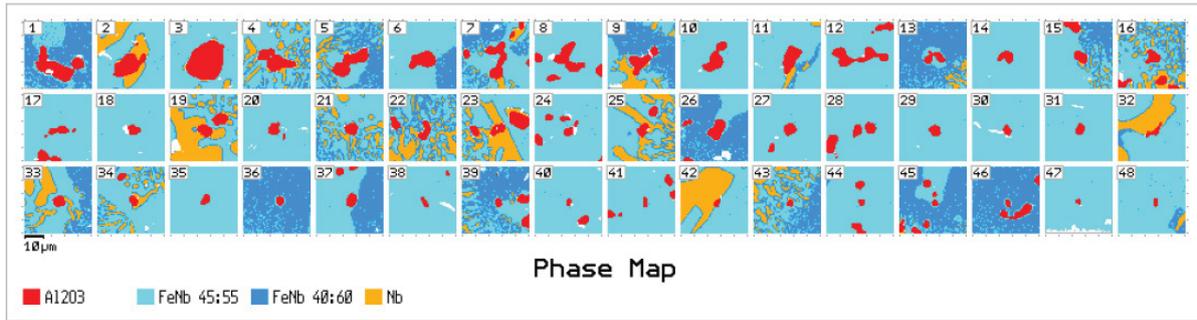
Die Messungen ergaben wiederum Bereiche für ein Phasenmapping, welche in Abbildung 116 angeführt sind.



System	Restrictions	System Results	Phase Specification
A: Al ₂ O ₃	Elem min max	Num of Points:	Phase
B: Fe	Σ(c%) 80 125	- total 124848	Al ₂ O ₃
C: Nb		- eval'd 123944	Al ₂ O ₃
Normaliz:		Avg Σ(CmpPct%):	* Al ₂ O ₃
Mol/At-%		93.78	Al ₂ O ₃
			FeNb 45:55
			* FeNb 45:55
			** FeNb 45:55
			FeNb 40:60
			* FeNb 40:60
			** FeNb 40:60
			Nb
			* Nb
			** Nb

Abbildung 116: Zusammensetzungsbereiche der einzelnen identifizierten Phasen, Probe G4-1

Aufgrund dieser Einteilung der Phasenbereiche ergibt sich folgendes Phasenmapping (Abbildung 117).



Phase Analysis Results							
Phase		Al ₂ O ₃	Fe	Ti ₂ O ₃	Nb	Σc%	Ar%
Al ₂ O ₃ ■ *	m-%	97.35	0.31	0.45	0.20	98.31	2.91
	mol%	99.20	0.58		0.22	100	5.90
FeNb 45:55 ■ *	m-%	0.64	31.95	0.27	61.36	94.23	59.22
	mol%	0.50	46.16		53.33	100	64.29
FeNb 40:60 ■ *	m-%	0.66	25.02	0.69	66.61	92.98	16.21
	mol%	0.55	38.23		61.22	100	21.28
Nb ■ *	m-%	0.03	1.57	0.95	90.55	93.11	4.78
	mol%	0.03	2.74		97.23	100	7.73
Residue							0.81

Abbildung 117: Phasenmapping der Probe G4-1

Das Phasenmapping der Probe G4-1 zeigt dasselbe Bild wie bei Probe G1-1.

In Abbildung 118 ist zu erkennen, dass auch in Probe G4-1 keine Oxide bzw. Mischoxide, bestehend aus den Matrixelementen, nachgewiesen werden konnten.

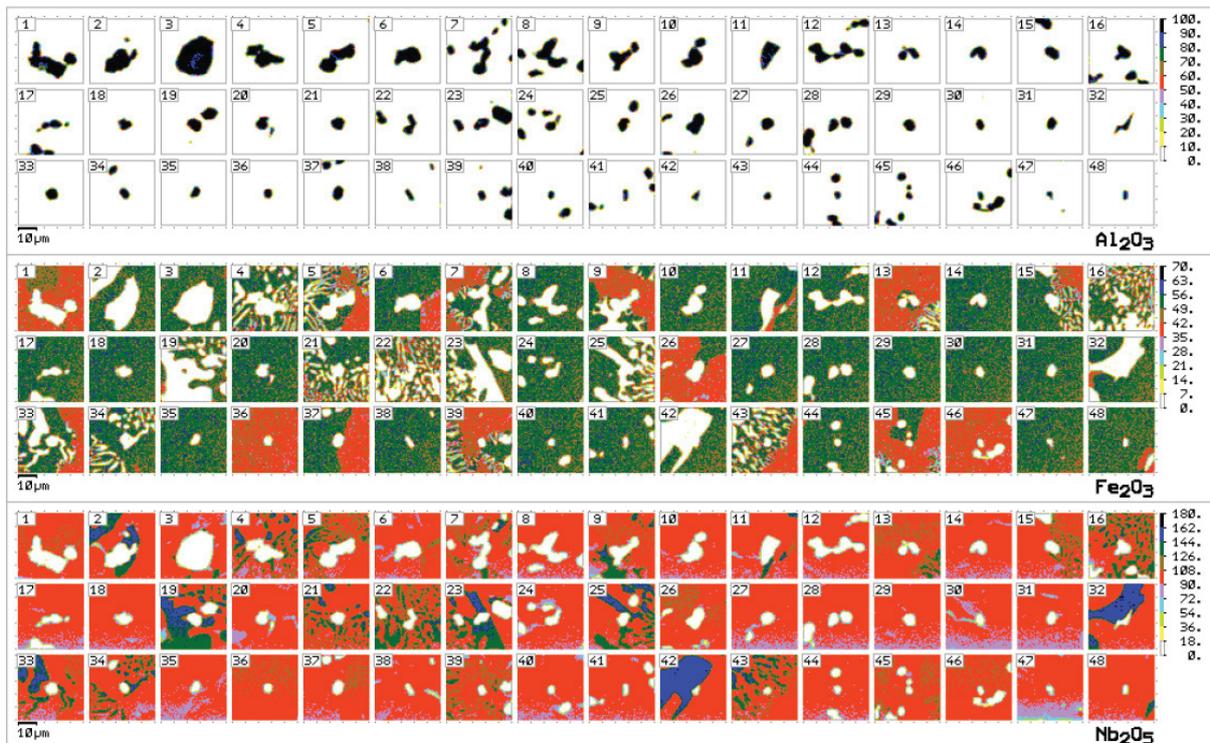


Abbildung 118: Verteilung von Fe₂O₃ und Nb₂O₅, Probe G1-1

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Arbeit konnte dargestellt werden, dass Ferrolegierungen, im speziellen Ferroniob, sehr schwierig zu charakterisieren sind. Dies liegt vor allem daran, dass eine sehr spröde Struktur vorliegt, welche die Probenpräparation erschwert. Dies haben vor allem die lichtmikroskopischen Untersuchungen (siehe Abbildung 20) sowie die Bruchflächenanalysen der Umschmelzproben (Abbildung 15) gezeigt. Damit ist auch belegt, dass sich die Probenstruktur hinsichtlich der Sprödigkeit mit Hilfe von Umschmelzen nicht verbessert.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit Hilfe der automatisierten REM/EDX-Analyse ergaben ein starkes Überwiegen von Tonerdeinschlüssen. Der Grund liegt mit großer Sicherheit im Herstellungsprozess von Ferroniob. Durch die aluminothermische Reduktion wird als Reduktionsprodukt Tonerde in die Schmelze eingebracht. Da die Schmelze nicht raffiniert, sondern lediglich abgegossen und der erstarrte Block anschließend gebrochen wird, verbleibt das Al_2O_3 in der fertigen Legierung. Neben den Tonerdeinschlüssen wurden auch noch Titanoxidpartikel in größeren Mengen gefunden. Diese entstehen aufgrund der Einsatzstoffe, welche speziell durch das Nioberz in die Produktion gelangen.

Die Mikrosondenuntersuchungen zeigten, dass keine Mischoxide, vor allem keine Niob- und Eisenoxide bzw. deren Mischoxide nachweisbar waren. Daher empfiehlt sich als Auswertemethode für weitere Untersuchungen jene ohne Sauerstoffmessung sowie mit Matrixkorrektur. Damit ist es möglich, sowohl das Problem der ungenauen Sauerstoffmessung mit Hilfe der EDX zu umgehen, als auch die Matrixelemente Eisen und Niob zu vernachlässigen, was die Auswerteprozedur vereinfacht.

Die mengenmäßige Auswertung der nichtmetallischen Partikel zeigt, dass der Anteil an Tonerdeinschlüssen pro Tonne Ferroniob zwischen 2 und 3 kg liegt. Andere Einschlusstypen wie TiO_2 liegen unter 0,5 kg pro Tonne Ferroniob.

Dies bedeutet für eine Charge von 160 t und einen geforderten Niobgehalt von 0,05 % einen Eintrag von ca. 530 g Al_2O_3 in die Charge. Abschließend kann festgestellt werden, dass vor allem das Einbringen von Tonerdepartikel über das Ferroniob am markantesten ausfällt.

Für weitere Untersuchungen wäre es sicher interessant festzustellen wie weit das entwickelte Auswertesystem hinsichtlich anderer Ferrolegierungen anwendbar ist.

Ein Beispiel wären die höherfesten phosphorlegierten Stähle, welche durch das Legieren mit Ferrophosphor höhere Festigkeiten erreichen als die klassischen weichen Tiefziehgüten.

Ein weiterer Anwendungsbereich ist im Ferrosilizium zu sehen, welches vor allem in Elektroblechen Verwendung findet.

Ebenso ist eine Untersuchung der Wechselwirkung von Ferrolegierungen mit einer Stahlschmelze im Labormaßstab anzudenken um die Auswirkungen auf die Stahlqualität vollständig abzuklären.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Hulka, K.: Application of Niobium in Europe. Recent Advances of Niobium Containing Materials in Europe, Proc. of the symposium of Niobium Products Company GmbH 20. Mai 2005, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf 2005, 11 - 20.
- [2] Tither, G.: Progress in niobium markets and technology 1981-2001 Niobium Science & Technology, Proc. of the International Symposium Niobium 2001, Orlando, Florida, USA 2001, Niobium 2001 Limited 1 - 25.
- [3] Fischer, H.J. und K.-D. Frank: Vergleich der deutschen mit den internationalen Normen für Ferrolegierungen. GDMB-Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e.V.: Sondermetalle: Gewinnung-Verarbeitung-Anwendung; Vorträge des Fachausschusses Sondermetalle d. GDMB, Freiberg 1982, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1983 135 - 159.
- [4] Hasse, S.: Taschenbuch der Gießerei-Praxis 2003, Fachverlag Schiele & Schön GmbH, Berlin 2003.
- [5] CBMM: Niobium from Pyrochlor, Informations-CD.
- [6] Sattelberger, S. and G. Löber: Production of high purity niobium master alloys. Niobium Science & Technology, Proc. of the International Symposium Niobium 2001, Orlando, Florida, USA 2001, Niobium 2001 Limited 97 - 104.
- [7] Mineralienatlas: www.mineralienatlas.de Abruf: 22.11.2008.
- [8] Guimararaes, H.N. and R.A. Weiss: The complexity of the niobium deposits in the alkaline-ultramafic intrusions Catalao I and II – Brazil. Niobium Science & Technology, Proc. of the International Symposium Niobium 2001, Orlando, Florida, USA 2001, Niobium 2001 Limited 37 - 51.
- [9] Kieffer, R. und H. Braun: Vanadin – Niob – Tantal. Springer Verlag, Berlin 1963.
- [10] Dufresne, C and G. Goyette: The production of ferroniobium at the Niobec Mine. . Niobium Science & Technology, Proc. of the International Symposium Niobium 2001, Orlando, Florida, USA 2001, Niobium 2001 Limited 29 - 35.
- [11] De Faria Sousa C.A.: The evaluation of FeNb manufacturing. Niobium Science & Technology, Proc. of the International Symposium Niobium 2001, Orlando, Florida, USA 2001, Niobium 2001 Limited 89-96.
- [12] Eckert, J. u.a.: Processing of columbite-tantalite ores and concentrates for niobium and niobium compounds in electronic applications. Niobium Science & Technology, Proc. of the International Symposium Niobium 2001, Orlando, Florida, USA 2001, Niobium 2001 Limited 67 - 87.
- [13] Arpe, H.J.: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. 4. Auflage, Band 7, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1974 351 - 361.
- [14] Durrer / Volkert: Metallurgie der Ferrolegierungen. 2. Auflage, Hrsg.: Volkert, G. und K.-D. Frank, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1972.
- [15] Winnacker, K. und L. Küchler: Chemische Technik. Band 6a, 5. Auflage, Hrsg.: Dittmeyer, R., Wiley-VCH-Verlag, Weinheim 2006.
- [16] De Fúccio Jr., R. and C.A. de Faria Sousa: The production of ferro-niobium in an electric arc furnace at CBMM. Tantal-Niobium International Study Center-TIC, International symposium on tantal and niobium, 24.-28.10.1995, Goslar Germany 75 - 83.

- [17] De Fúccio Jr., R., u.a.: A semi-continous autothermic reduction process for the production of ferroniobium. INFACON 6th International Ferroalloys Congress, Cape Town, Volume 1, Johannesburg, SAIMM 1992 279 - 283.
- [18] Staats, G.: Untersuchung von Ferrolegierungen mit Röntgenfluoreszenzanalyse. Archiv Eisenhüttenwesen 45, Nr.10 Oktober 1974.
- [19] Luidold S.: Refraktärmetalle und Ferrolegierungen. Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben WS 2007/2008.
- [20] Prohl, H., T. Sander und I. Klingenberg: RFA-So funktioniert. Fachgebiet Mineralogie, Geochemie und Salzlagerstätten, Institut für Mineralogie, TU Clausthal Quelle: www.immr.tu-clausthal.de/geoch/labs/XRF/RFA/Einleit.html Abruf: 3.12.2008.
- [21] Otto, M.: Analytische Chemie. 2. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2000.
- [22] Schumann, H. und H. Oettel: Metallografie. 14. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2005.

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Produktionskapazität und Weltbedarf an Ferroniob [1].....	2
Abbildung 2: Spezifischer FeNb-Verbrauch und Rohstahlproduktion in der EU-15 [1]	3
Abbildung 3: Spezifischer Ferroniob-Verbrauch nach Ländern in der EU-15 [1].....	3
Abbildung 4: Einsatzgebiete von Ferroniob in der Stahlindustrie [1]	4
Abbildung 5: Preisentwicklung der Ferrolegierungen [1].....	4
Abbildung 6: Hydrometallurgische Herstellung von Niob- und Tantalpentoxid [12].....	11
Abbildung 7: Schmelzkurven binärer Tonerdeschlacken [13].....	13
Abbildung 8: Aufbau eines Spektrometers zur Röntgenfluoreszenzanalyse [21]	15
Abbildung 9: Vakuuminduktionsofen	22
Abbildung 10: Glühende FeNb-Probe im Vakuuminduktionsofen.....	23
Abbildung 11: Hochfrequenz-Ofenanlage	23
Abbildung 12: Ausgangsprobe für Hochfrequenzofen	24
Abbildung 13: Geschmolzenes FeNb	24
Abbildung 14: Bruchfläche einer Umschmelzprobe	25
Abbildung 15: REM-Aufnahme einer Bruchprobe	25
Abbildung 16: Dendritisches Erstarrungsgefüge.....	26
Abbildung 17: Nichtmetallische Einschlüsse an den Dentritenästen	26
Abbildung 18: Überblick über eine Probe im Lichtmikroskop.....	27
Abbildung 19: Beurteilung der Phasen im Lichtmikroskop.....	28
Abbildung 20: Typisches Bild einer FeNb-Probe im Lichtmikroskop.....	28
Abbildung 21: Nichtmetallische Einschlüsse (NME) im LiMi	29
Abbildung 22: Wichtigste Elemente aus der RFA-Untersuchung neben Eisen und Niob.....	30
Abbildung 23: Sekundärelektronenbild.....	32
Abbildung 24: Rückstreuelektronenbild.....	32
Abbildung 25: Probe mit hohem Kohlenstoffgehalt.....	33
Abbildung 26: Mittlere Elementgehalte der 90 vermessenen Einschlüsse	34
Abbildung 27: Gemessene Elemente in Abhängigkeit vom Sauerstoff.....	35
Abbildung 28: Richardson-Ellingham Diagramm für Oxide.....	38

Abbildung 29: Bereich der Al_2O_3 -Einschlüsse der im REM untersuchten Proben	39
Abbildung 30: Durchschnittlicher Elementgehalt der Al_2O_3 -Einschlüsse	42
Abbildung 31: Durchschnittliche Elementgehalte der Al_2O_3 -XXX-Einschlüsse	42
Abbildung 32: Zusammenfassung der im REM gefundenen Einschlüsse	43
Abbildung 33: Durchschnittliche Elementgehalte der 329 Partikel.....	45
Abbildung 34: Übersicht über die 329 ausgewerteten Partikel in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt	46
Abbildung 35: Durchschnittliche Elementgehalte der identifizierten Al_2O_3 -Einschlüsse	47
Abbildung 36: Mittlerer Einschlussdurchmesser in Abhängigkeit des Gehalts an Matrixelementen von Al_2O_3	48
Abbildung 37: Anzahl der Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	48
Abbildung 38: Bereich der Al_2O_3 - Nb_2O_5 -Einschlüsse in den PSEM-Vorversuchen	49
Abbildung 39: Anzahl der Al_2O_3 - Nb_2O_5 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	50
Abbildung 40: Mittlerer Einschlussdurchmesser von Al_2O_3 - Nb_2O_5 in Abhängigkeit des Gehalts an Matrixelementen	50
Abbildung 41: Klassifizierung der in den PSEM-Vorversuchen gefundenen Einschlüsse	51
Abbildung 42: Übersicht über die 329 ausgewerteten Partikel in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt	52
Abbildung 43: Durchschnittliche Elementgehalte der 329 Partikel.....	53
Abbildung 44: Durchschnittliche Elementgehalte der Al_2O_3 -Einschlüsse	54
Abbildung 45: Bereich der Al_2O_3 -XXX-Einschlüsse in den PSEM-Vorversuchen	55
Abbildung 46: Durchschnittliche Elementgehalte der Al_2O_3 -XXX-Einschlüsse	56
Abbildung 47: Zusammenfassung der in den PSEM-Vorversuchen gefundenen Einschlüsse	56
Abbildung 48: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom Sauerstoff, Probe G1-1, ohne Matrixkorrektur	58
Abbildung 49: Bereich der Al_2O_3 -Einschlüsse, Probe G1-1, ohne Matrixkorrektur	59
Abbildung 50: Anzahl der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	60
Abbildung 51: Einschlussgröße in Abhängigkeit der Matrix von reinen Al_2O_3 -Einschlüssen in Abhängigkeit ihres Gehaltes an Matrixelementen	61
Abbildung 52: Anzahl der komplexen Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße.....	62
Abbildung 53: Gemessene Elemente in Abhängigkeit vom Sauerstoff, nicht klassifizierte Einschlüsse	63
Abbildung 54: Anzahl der nicht klassifizierten Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße.....	63
Abbildung 55: Zusammenfassung der in der Probe G1-1 gefundenen Einschlüsse, ohne Matrixkorr.	64

Abbildung 56: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration, Probe G1-1 mit Matrixkorrektur	65
Abbildung 57: Bereich der Al_2O_3 -Einschlüsse, Probe G1-1, mit Matrixkorrektur	66
Abbildung 58: Anzahl der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	67
Abbildung 59: Gemessene nicht klassifizierte Partikel mit $\text{O} > 25 \%$, Probe G1-1 mit Matrixkorrektur	67
Abbildung 60: Durchschnittliche Elementgehalte der Gruppe $(\text{Al}+\text{Ti}) > 80 \%$	68
Abbildung 61: Zusammenfassung der in der Probe G1-1 gefundenen Einschlüsse, mit Matrixkorr. ...	69
Abbildung 62: Auswertesystem für reine Oxide ohne Sauerstoffmessung	70
Abbildung 63: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G1-1, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur	72
Abbildung 64: Anzahl der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	73
Abbildung 65: Gemessene $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur	74
Abbildung 66: Anzahl der $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	74
Abbildung 67: Gemessene $\text{TiO}_2\cdot\text{XXX}$ - Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur.	75
Abbildung 68: Anzahl der $\text{TiO}_2\cdot\text{XXX}$ -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße.....	76
Abbildung 69: Identifizierte nicht klassifizierte Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur	76
Abbildung 70: Zusammenfassung der in der Probe G1-1 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung sowie ohne Matrixkorrektur	77
Abbildung 71: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G1-1, ohne Sauerstoffmessung, mit Matrixkorrektur	78
Abbildung 72: Anzahl der Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	79
Abbildung 73: Anzahl der TiO_2 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	79
Abbildung 74: Zusammenfassung der in der Probe G1-1 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung aber mit Matrixkorrektur.....	80
Abbildung 75: Analysierte Fläche der Probe G1-1 mithilfe der REM-EDX-Analyse	81
Abbildung 76: Anteile der einzelnen Einschlusstypen bezogen auf 1 cm^3 Probenvolumen, Probe G1-1	83
Abbildung 77: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, Probe G4-1, ohne Matrixkorrektur	84
Abbildung 78: Bereich der Al_2O_3 -Einschlüsse, Probe G4-1, ohne Matrixkorrektur	85
Abbildung 79: Bereich der $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einschlüsse, Probe G4-1, ohne Matrixkorrektur	86
Abbildung 80: Anzahl der $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	87
Abbildung 81: Anzahl der $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	87

Abbildung 82: Zusammenfassung der in der Probe G4-1 gefundenen Einschlüsse, ohne Matrixkorr.	88
Abbildung 83: Gemessene Elemente in Abhängigkeit vom Sauerstoff, Probe G4-1, mit Matrixkorr. ...	89
Abbildung 84: Anzahl der $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	90
Abbildung 85: Bereich der $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ -Einschlüsse, Probe G4-1, mit Matrixkorrektur	90
Abbildung 86: Anzahl der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	91
Abbildung 87: Anzahl der $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	92
Abbildung 88: Durchschnittliche Elementgehalte undefinierter Einschlüsse mit $\text{O} \geq 25\%$	93
Abbildung 89: Zusammenfassung der in der Probe G4-1 gefundenen Einschlüsse, mit Matrixkorrektur	94
Abbildung 90: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G4-1, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur	95
Abbildung 91: Anzahl der Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	96
Abbildung 92: Gemessene $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ -Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur	96
Abbildung 93: Gemessene $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur	97
Abbildung 94: Zusammenfassung der in der Probe G4-1 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur	98
Abbildung 95: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G4-1, ohne Sauerstoffmessung, mit Matrixkorrektur	99
Abbildung 96: Anzahl der Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit der Einschlussgröße	100
Abbildung 97: Zusammenfassung der in der Probe G4-1 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur	101
Abbildung 98: Analysierte Fläche der Probe G4-1 mithilfe der REM/EDX-Analyse	102
Abbildung 99: Anteile der einzelnen Einschlusstypen, Probe G4-1	103
Abbildung 100: Überblick über die Einschlüsse der Probe G1-1	105
Abbildung 101: Überblick über die Einschlüsse der Probe G4-1	106
Abbildung 102: Konzentrationsmapping der Probe G1-1	107
Abbildung 103: Beispiel für einen reinen Al_2O_3 -Einschluss	108
Abbildung 104: Zu Abbildung 103 zugehöriges REM-Bild	108
Abbildung 105: Identifizierter TiO_2 -Einschluss	109
Abbildung 106: Beispiel für einen von Ti_2O_3 umgebenen Tonerdeinschluss	109
Abbildung 107: Gefundene Einschlüsse in Probe G1-1 im quartären System $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe-Nb}$	110
Abbildung 108: Zusammensetzungsbereich der einzelnen identifizierten Phasen, Probe G1-1	111

Abbildung 109: Phasenmapping der Probe G1-1	112
Abbildung 110: REM-Aufnahme zur Phasenverteilung in Messung 10	112
Abbildung 111: Verteilung von Fe_2O_3 und Nb_2O_5 , Probe G1-1	113
Abbildung 112: Konzentrationsmapping der Probe G4-2.....	114
Abbildung 113: Beispiel für einen Al_2O_3 -Einschluss in der Probe G4-1	115
Abbildung 114: REM-Aufnahme zu Abbildung 113.....	115
Abbildung 115: Ternäres System Al_2O_3 -Fe-Nb für Probe G4-1	115
Abbildung 116: Zusammensetzungsbereiche der einzelnen identifizierten Phasen, Probe G4-1	116
Abbildung 117: Phasenmapping der Probe G4-1	117
Abbildung 118: Verteilung von Fe_2O_3 und Nb_2O_5 , Probe G1-1	117

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wichtigste Ferroniob-Hersteller [2]	2
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von Ferroniob nach ISO 5453 – DIN 17 569 [3]	5
Tabelle 3: Genormte Korngrößenbereiche von FeNb nach DIN 17 569 [4]	5
Tabelle 4: Standard FeNb bei CBMM [5]	6
Tabelle 5: Vacuum Grade FeNb bei CBMM [5]	6
Tabelle 6: Typische chemische Zusammensetzung von FeNb hochrein (Vacuum Grade) [6]	7
Tabelle 7: Chemische Analyse eines Pyrochlor-Erzes vor und nach der zweistufigen Flotation [8]	8
Tabelle 8: Chemische Analyse eines Pyrochlor-Endkonzentrates [8]	9
Tabelle 9: Reaktionsmischung im Elektroofen bei CBMM [13]	14
Tabelle 10: Übersicht über die Probenbezeichnungen	18
Tabelle 11: Angewandte Untersuchungsmethoden	19
Tabelle 12: Trennbedingungen der FeNb-Proben	20
Tabelle 13: Arbeitsparameter für das Einbetten der Proben	20
Tabelle 14: Bedingungen für das Vorschleifen der Proben	21
Tabelle 15: Einstellungen und Messmethode am REM	31
Tabelle 16: Analysen zu Abbildung 23	32
Tabelle 17: Analysen zu Abbildung 24	33
Tabelle 18: Oxidationsstufen und Oxide der einzelnen Elemente	36
Tabelle 19: Molmasse für Al_2O_3	36
Tabelle 20: Stöchiometrische Punkte der Oxide	37
Tabelle 21: Existenzbereiche der Oxide mit Sauerstoffmessung	41
Tabelle 22: Existenzbereiche der Oxide ohne Sauerstoffmessung	71
Tabelle 23: Zusammenfassung der vermessenen Flächen in Probe G1-1	81
Tabelle 24: Prozentuelle Aufteilung der Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse, Probe G1-1	82

Tabelle 25: Dichte der einzelnen Verbindungen	83
Tabelle 26: Oxidmengen pro Tonne FeNb	83
Tabelle 27: Zusammenfassung der vermessenen Flächen in Probe G4-1	102
Tabelle 28: Prozentuelle Aufteilung der Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse, Probe G4-1	103
Tabelle 29: Oxidmengen pro Tonne FeNb	104

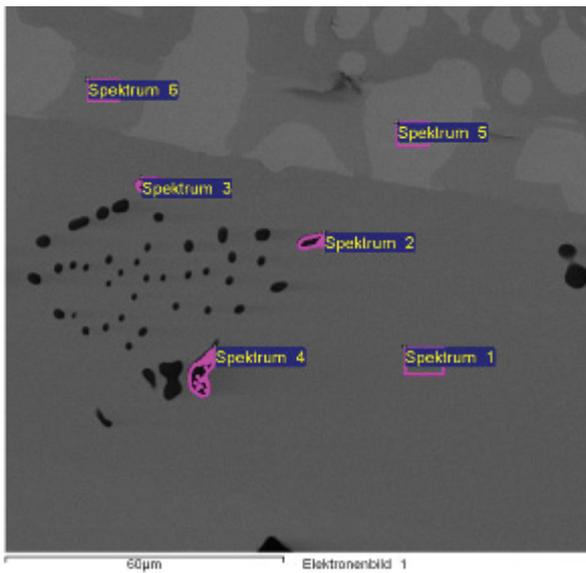
10. Anhang

Anhang A: RFA-Untersuchungen

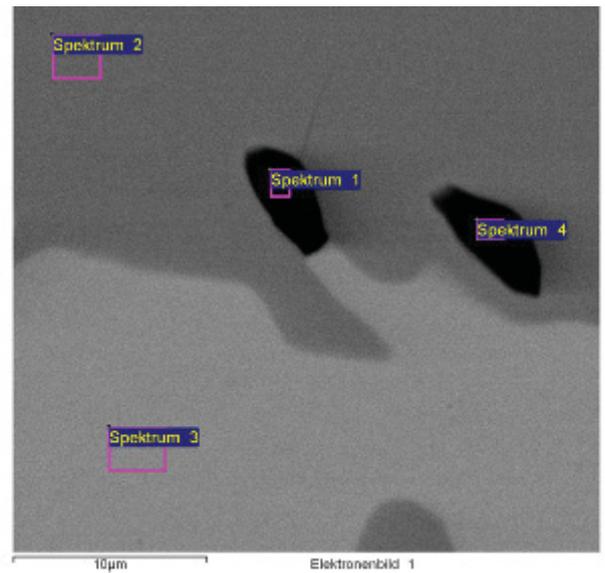
Tabelle A-1: Ergebnisse der RFA-Analyse

Probe	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Al	% Cr	% Ni	% Mo	% Cu	% V	% Nb	% Ti	% Sn	% Zr	% As	% Co	% Ca	% Ta	% Pb	% Zn	% Fe	% Mg
G2-3	0,12	2,96	0,1	0,14	0,036	0,47	0,017	0,01	0,05	0,024	0,01	68,7	0,25	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,18	0,03	0,01	27,9	0,01
G4-3	0,12	2,94	0,08	0,16	0,043	0,4	0,016	0,01	0,04	0,019	0,01	68,8	0,27	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,17	0,03	0,01	27,5	0,01
G5-3	0,1	1,64	0,37	0,18	0,010	1,76	0,035	0,01	0,05	0,063	0,02	67,4	0,6	0,06	0,02	0,01	0,01	0,03	0,18	0,07	0,01	28,5	0,01
G6-3	0,12	2,55	0,54	0,09	0,044	1,11	0,023	0,01	0,05	0,1	0,07	68,1	0,27	0,07	0,02	0,01	0,01	0,05	0,48	0,01	0,01	27,2	0,01
P1-1	0,07	1,35	0,29	0,29	0,009	1,46	0,049	0,02	0,05	0,039	0,02	67,2	0,56	0,05	0,02	0,01	0,01	0,02	0,2	0,07	0,01	28,2	0,01
P2-1	0,11	2,77	0,1	0,14	0,035	0,48	0,021	0,01	0,05	0,018	0,01	68,9	0,24	0,05	0,02	0,01	0,01	0,02	0,18	0,03	0,01	27,7	0,01
P3-1	0,12	2,75	0,07	0,14	0,035	0,38	0,019	0,01	0,04	0,017	0,01	68,9	0,24	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,16	0,03	0,01	27,6	0,01
P4-1	0,12	2,8	0,06	0,15	0,045	0,45	0,025	0,01	0,04	0,019	0,01	69	0,23	0,05	0,02	0,01	0,01	0,02	0,15	0,03	0,01	27,3	0,01
P5-1	0,1	1,24	0,42	0,2	0,007	2	0,051	0,01	0,05	0,07	0,02	66,9	0,71	0,04	0,02	0,01	0,01	0,02	0,17	0,08	0,01	28,5	0,01
P6-1	0,12	2,39	0,58	0,09	0,044	1,14	0,03	0,01	0,05	0,11	0,07	68,1	0,29	0,06	0,02	0,01	0,01	0,05	0,51	0,01	0,01	27,2	0,01
P7-1	0,08	1,36	0,39	0,21	0,009	1,42	0,045	0,01	0,05	0,054	0,02	67,7	0,6	0,05	0,02	0,01	0,01	0,03	0,2	0,08	0,01	27,9	0,01
Mittelwert	0,11	2,25	0,27	0,16	0,03	1,01	0,03	0,01	0,05	0,048	0,02	68,2	0,39	0,05	0,02	0,01	0,01	0,02	0,235	0,04	0,01	27,8	0,01

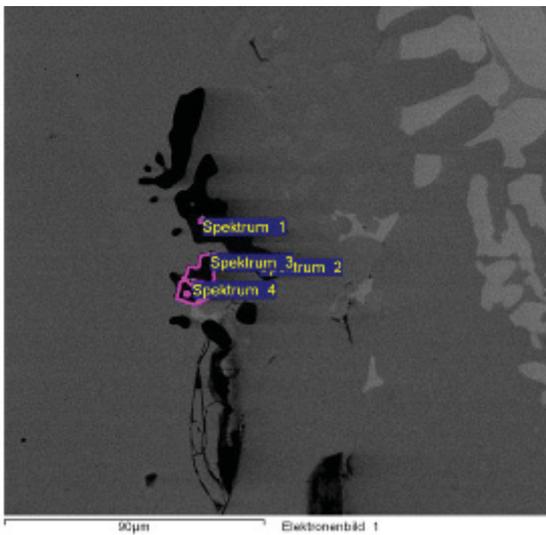
Anhang B: REM-Untersuchungen



Spektrum	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1			3,23		31,06	65,71
Spektrum 2	23,89	1,76	1,15	41,03	10,85	21,32
Spektrum 3	25,27	1,07		43,87	10,31	19,49
Spektrum 4	27,47			52,6	7,16	12,78
Spektrum 5					2,32	97,68
Spektrum 6			2,22		26,49	71,29

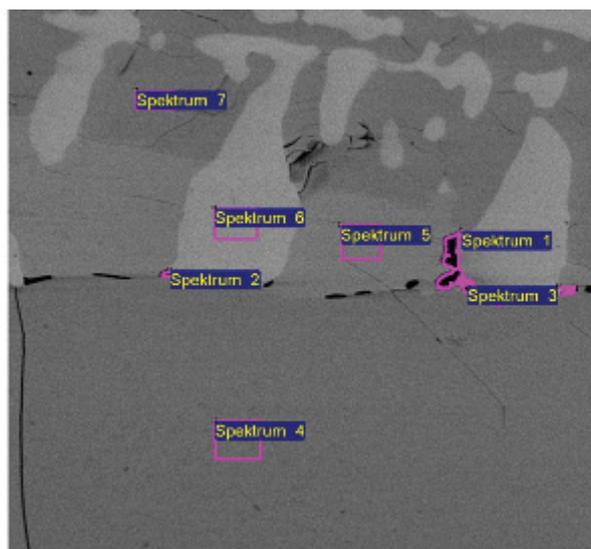


Spektrum	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1	37,98	5,78		45,78	3,88	6,58
Spektrum 2			3,34		32,02	64,65
Spektrum 3					2,13	97,87
Spektrum 4	32,62	0,72		49,99	5,94	10,74

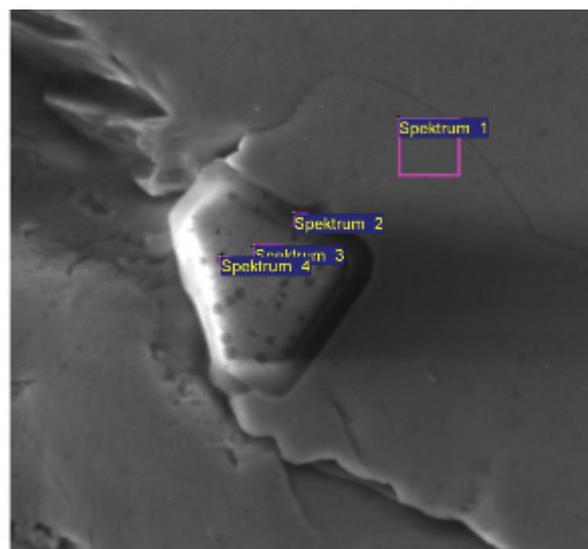


Spektrum	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1	20,12	7,91	1,98	1,69	23,20	45,09
Spektrum 2	34,75	0,78		62,75		1,71
Spektrum 3	48,85	33,19		12,28	1,66	4,30
Spektrum 4	37,48	15,22		16,17	5,22	25,91

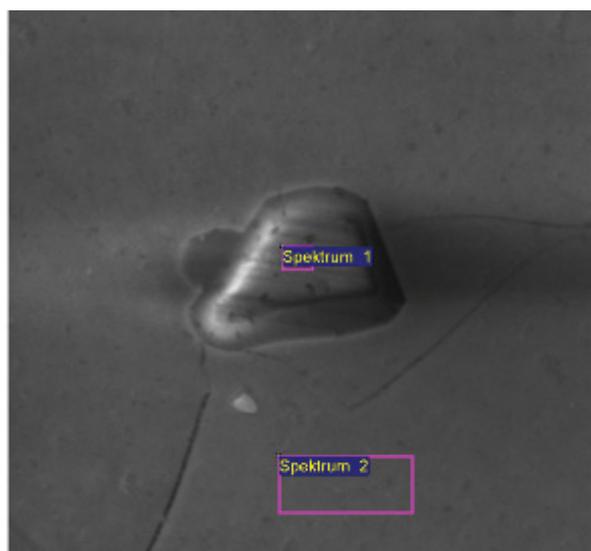
Abbildung B-1: REM-Aufnahmen der Probe G1-1



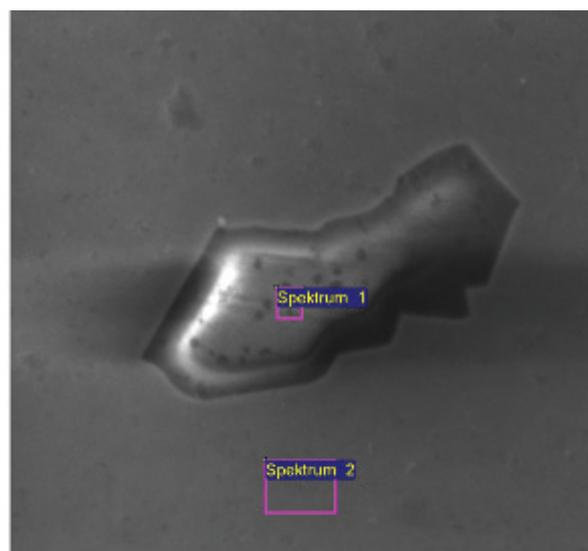
Spektrum	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1	29,78	2,16		52,38	2,98	12,70
Spektrum 2	22,73	1,44		46,11	4,60	25,11
Spektrum 3	23,70	1,87		45,48	9,77	19,81
Spektrum 4			3,33		31,93	64,74
Spektrum 5			1,77		27,72	70,51
Spektrum 6					4,70	95,30
Spektrum 7			2,57		31,36	66,07



Spektrum	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1			3,55	31,41	65,04
Spektrum 2	52,54	40,32		1,74	5,40
Spektrum 3	49,92	50,08			
Spektrum 4	49,59	50,41			

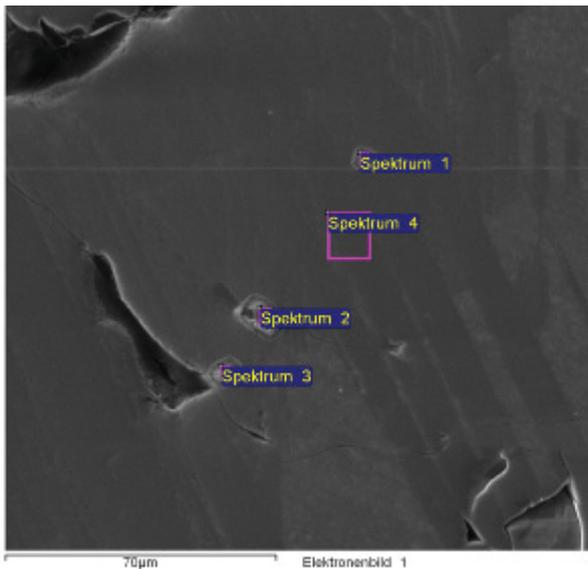


Spektrum	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1	50,06	49,94			
Spektrum 2			3,37	31,22	65,41

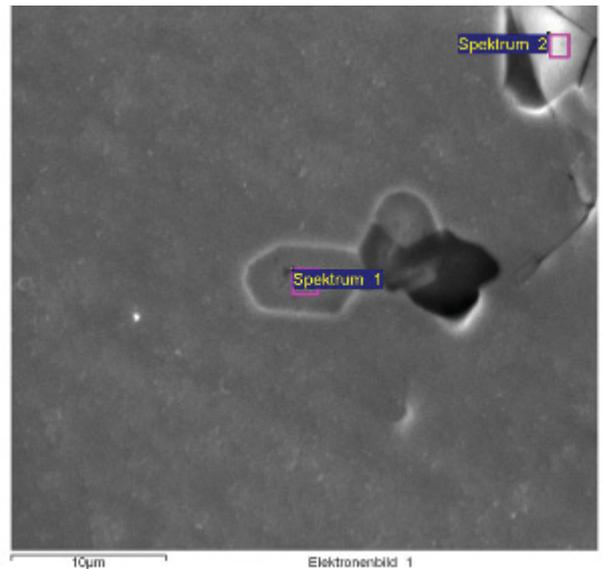


Spektrum	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1	50,06	49,94			
Spektrum 2			3,37	31,22	65,41

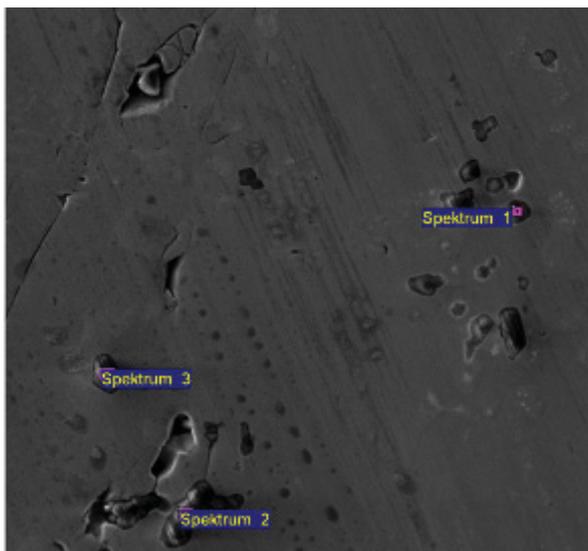
Abbildung B-2: REM-Aufnahmen der Probe G2-1



Spektrum	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1	49,39	46,83		1,02	2,77
Spektrum 2	48,74	51,26			
Spektrum 3	48,94	51,06			
Spektrum 4			3,47	31,76	64,77

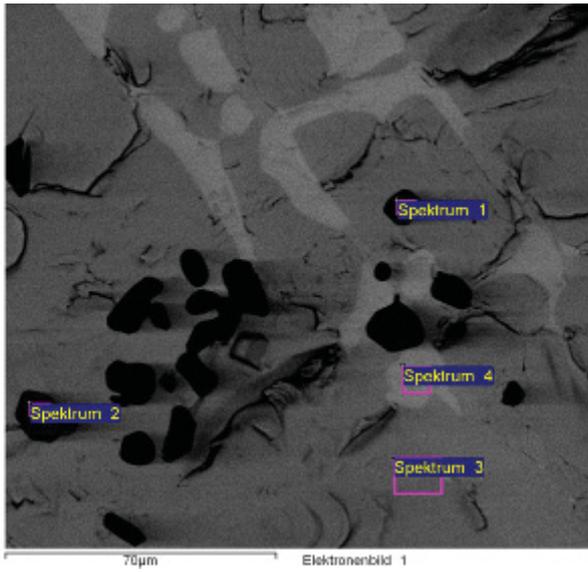


Spektrum	O	Al	Fe	Nb
Spektrum 1	48,52	46,32	1,08	4,07
Spektrum 2	48,18	45,39	2,64	3,78

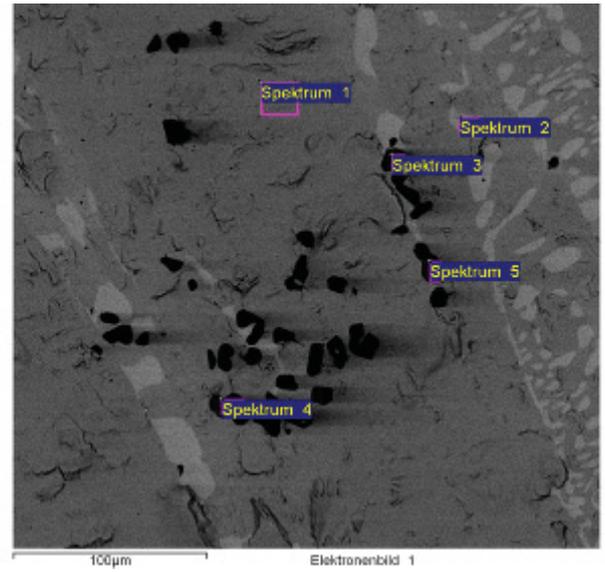


Spektrum	O	Al
Spektrum 1	47,53	52,47
Spektrum 2	48,25	51,75
Spektrum 3	49,95	50,05

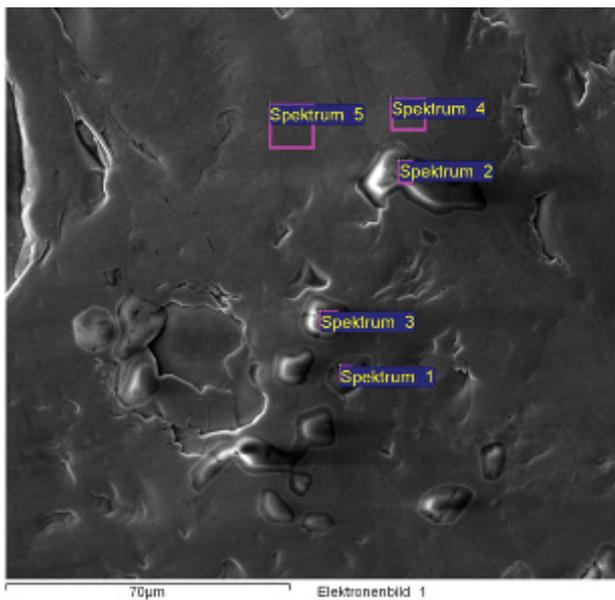
Abbildung B-3: REM-Aufnahmen der Proben G4-1



Spektrum	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1	50,00	50,00				
Spektrum 2	49,69	50,31				
Spektrum 3		0,96	1,17	1,28	31,37	65,22
Spektrum 4					4,33	95,67

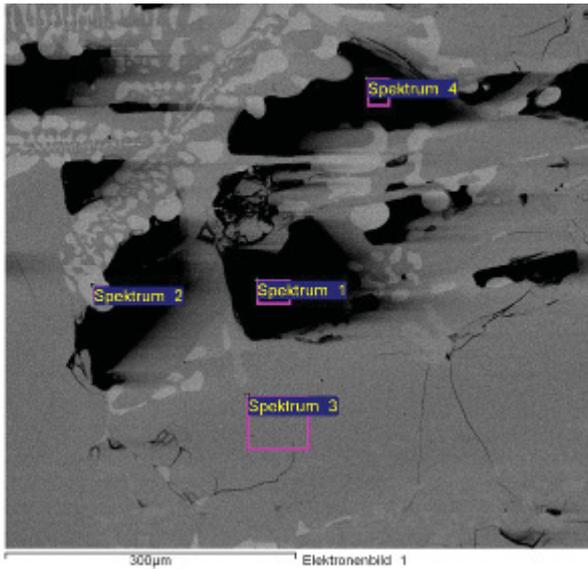


Spektrum	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1			2,20	33,91	63,89
Spektrum 2				3,80	96,20
Spektrum 3	48,87	51,13			
Spektrum 4	48,98	50,05		0,97	
Spektrum 5	49,58	48,35			2,07

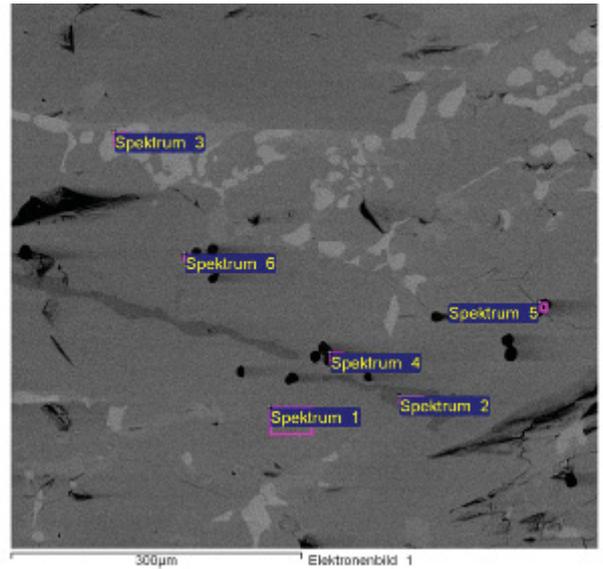


Spektrum	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1	49,48	50,52			
Spektrum 2	48,83	51,17			
Spektrum 3	50,12	49,88			
Spektrum 4				3,89	96,11
Spektrum 5		0,98	1,39	33,88	63,75

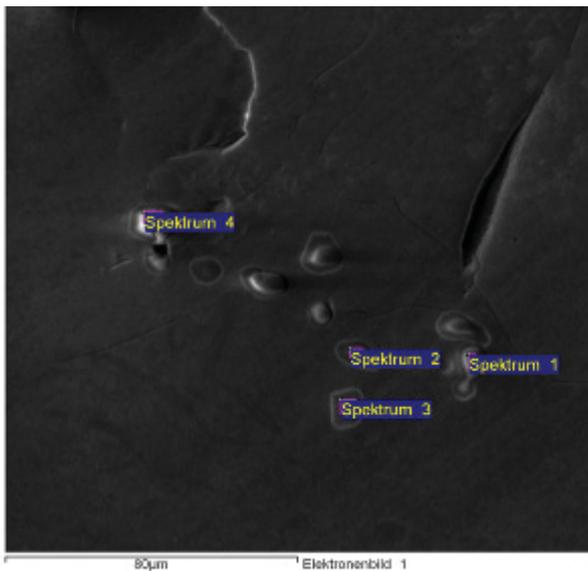
Abbildung B-4: REM-Aufnahmen der Probe G5-1



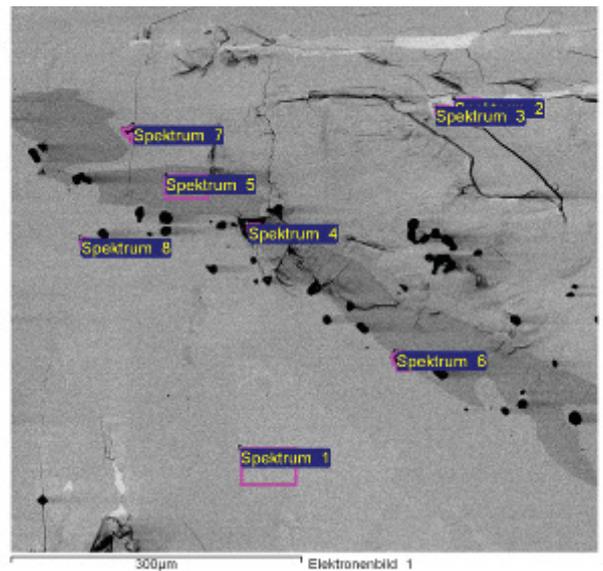
Spektrum	C	O	Si	Fe	Nb
Spektrum 1	86,09	13,91			
Spektrum 2				3,89	96,02
Spektrum 3			3,30	31,42	65,27
Spektrum 4	87,24	12,17	0,59		



Spektrum	O	Al	Si	Mn	Fe	Nb
Spektrum 1			3,03		32,84	64,13
Spektrum 2			4,51	1,13	44,07	50,30
Spektrum 3					3,27	96,73
Spektrum 4	47,87	45,27			2,22	4,64
Spektrum 5	49,01	49,94			1,05	
Spektrum 6	47,88	44,60			2,39	5,12

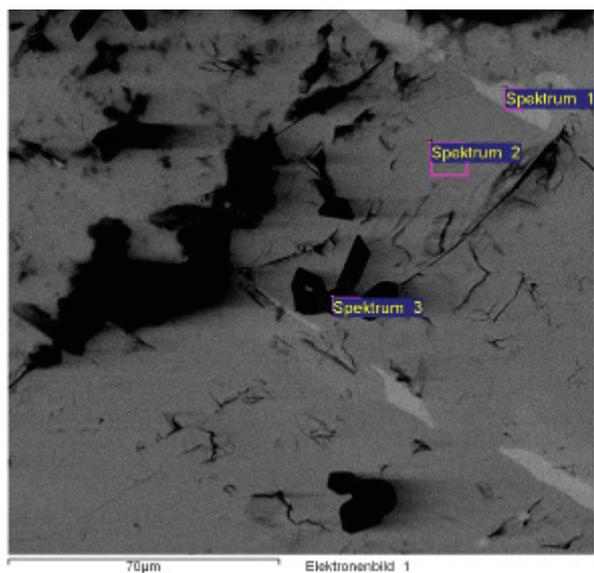


Spektrum	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1	48,96	51,04			
Spektrum 2	48,99	51,01			
Spektrum 3	49,29	50,71			
Spektrum 4	36,20	23,19	1,22	11,96	27,43

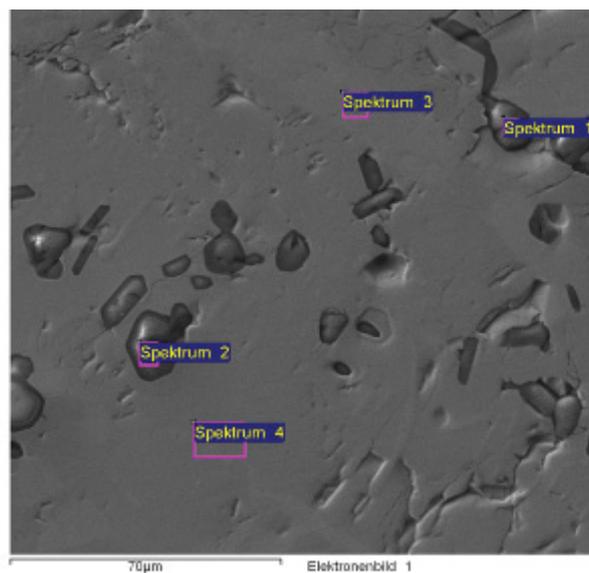


Spektrum	C	O	Al	Si	Mn	Fe	Nb
Spektrum 1			0,89	2,24		26,22	70,66
Spektrum 2						3,60	96,40
Spektrum 3				1,96	1,15	31,58	65,31
Spektrum 4	11,26	15,53	2,96	3,71		25,52	41,02
Spektrum 5				4,76	1,17	43,63	50,44
Spektrum 6		46,31	43,78			3,35	6,55
Spektrum 7		46,76	43,68			2,88	6,68
Spektrum 8		46,14	44,17			3,01	6,68

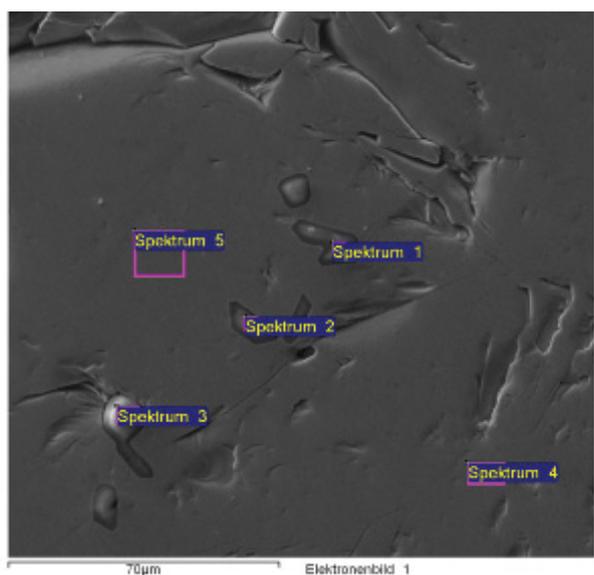
Abbildung B-5: REM-Aufnahmen der Probe G6-1



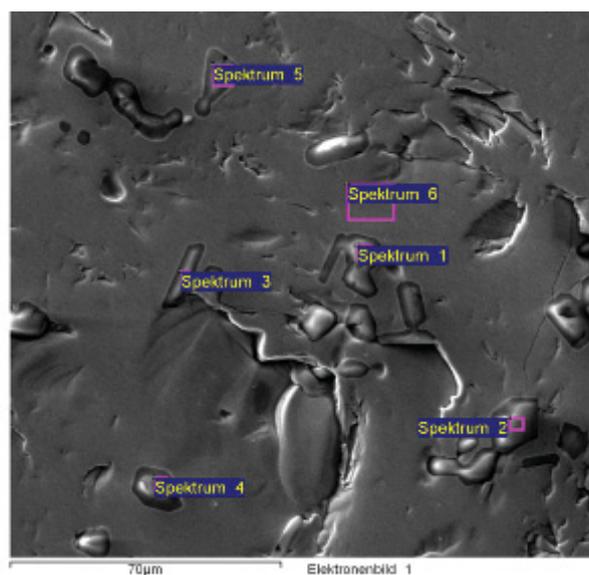
Spektrum	O	Al	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1			1,25	3,78	94,97
Spektrum 2		1,42		33,32	65,26
Spektrum 3	48,35	51,65			



Spektrum	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1	48,14	51,86				
Spektrum 2	50,58	49,42				
Spektrum 3					3,70	96,30
Spektrum 4		1,45	1,23	0,93	28,27	68,11

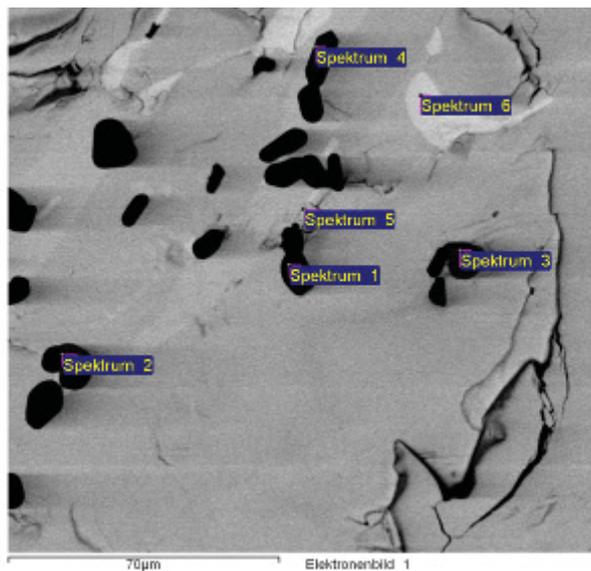


Spektrum	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1	49,29	50,71			
Spektrum 2	49,86	50,14			
Spektrum 3	50,52	49,48			
Spektrum 4				6,92	93,08
Spektrum 5		1,23	1,77	32,07	64,94

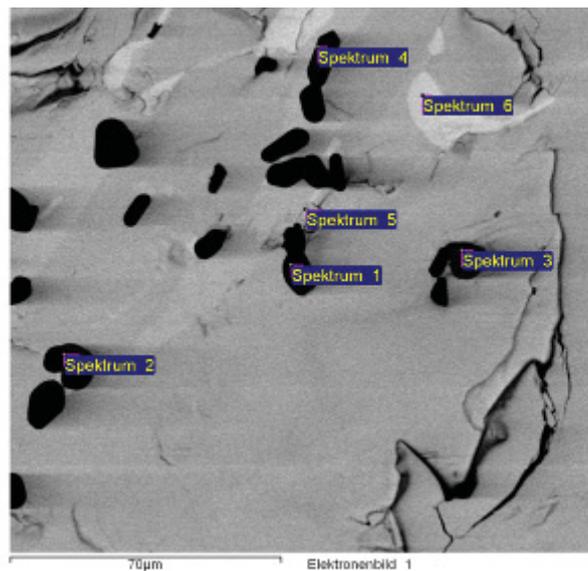


Spektrum	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1	49,10	50,90			
Spektrum 2	48,86	51,14			
Spektrum 3	48,41	51,59			
Spektrum 4	50,17	49,83			
Spektrum 5	48,43	48,59		1,00	1,98
Spektrum 6		1,13	1,67	31,93	65,27

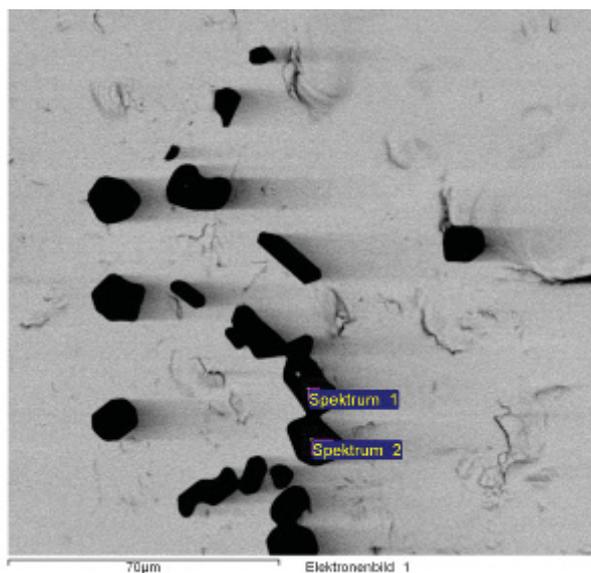
Abbildung B-6: REM-Aufnahmen der Probe G7-1



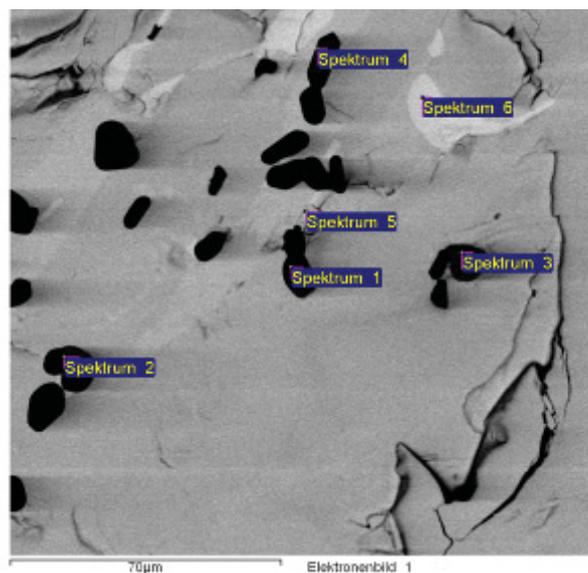
Spektrum	O	Al	P	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1	51,48	48,52				
Spektrum 2	49,40	50,60				
Spektrum 3	52,88	47,12				
Spektrum 4	48,92	51,08				
Spektrum 5		0,88	2,99	1,10	26,20	68,83
Spektrum 6			1,36		4,10	94,54



Spektrum	O	Al	P	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1	51,29	48,71				
Spektrum 2	49,23	50,77				
Spektrum 3	52,74	47,26				
Spektrum 4	48,77	51,23				
Spektrum 5		0,88	2,99	1,10	26,20	68,83
Spektrum 6			1,36		4,10	94,54

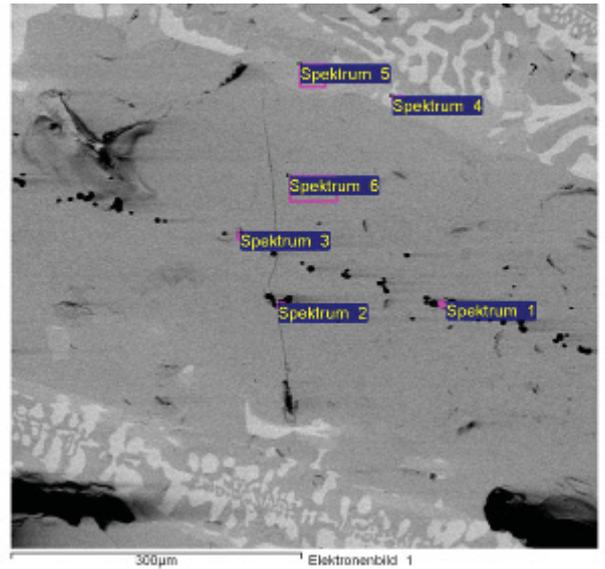
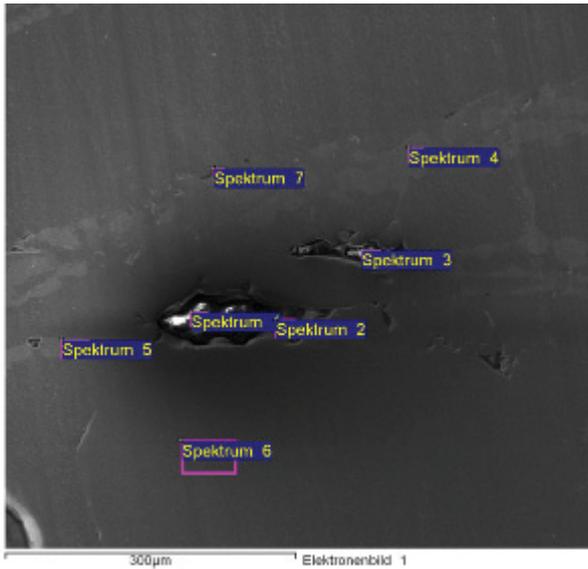


Spektrum	O	Al	Fe	Nb
Spektrum 1	37,92	24,00	12,07	26,01
Spektrum 2	49,18	50,82		



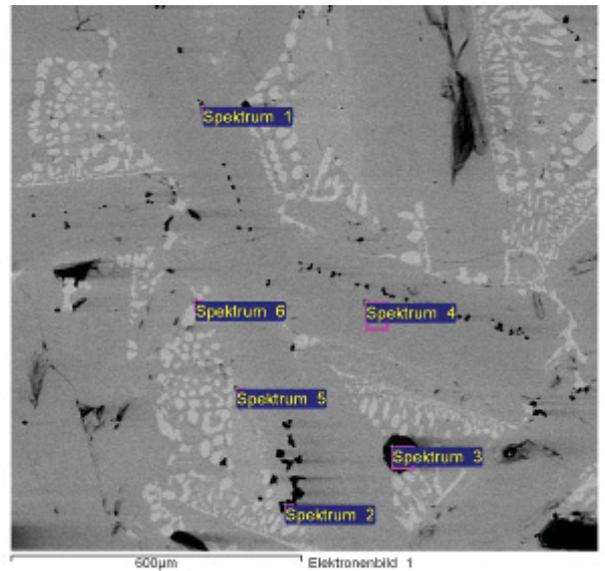
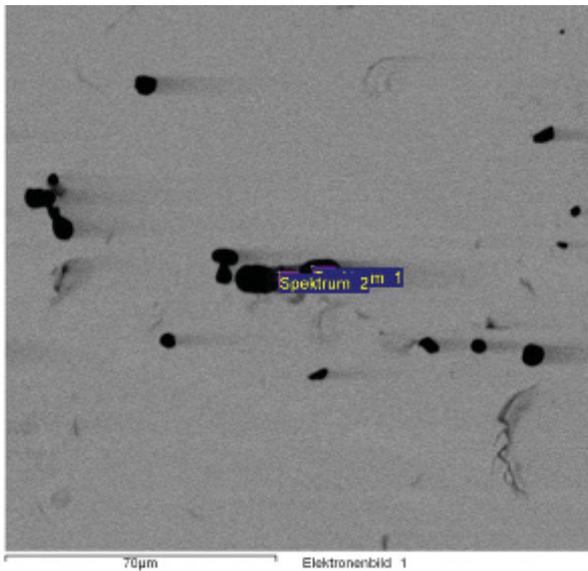
Spektrum	O	Al	P	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1	51,29	48,71				
Spektrum 2	49,23	50,77				
Spektrum 3	52,74	47,26				
Spektrum 4	48,77	51,23				
Spektrum 5		0,88	1,99	1,10	26,20	68,83
Spektrum 6			1,36		4,10	94,54

Abbildung B-7: REM-Aufnahmen der Probe G1-2



Spektrum	C	O	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1	43,87	46,56	0,60	4,63	0,38		1,23	2,73
Spektrum 2	14,72	23,40		2,89			18,54	40,45
Spektrum 3	43,99	41,20	1,17	6,60	0,72		1,62	4,71
Spektrum 4							4,67	95,33
Spektrum 5							4,33	95,67
Spektrum 6				3,42			32,54	64,03
Spektrum 7		32,87	4,12			51,13	2,95	8,92

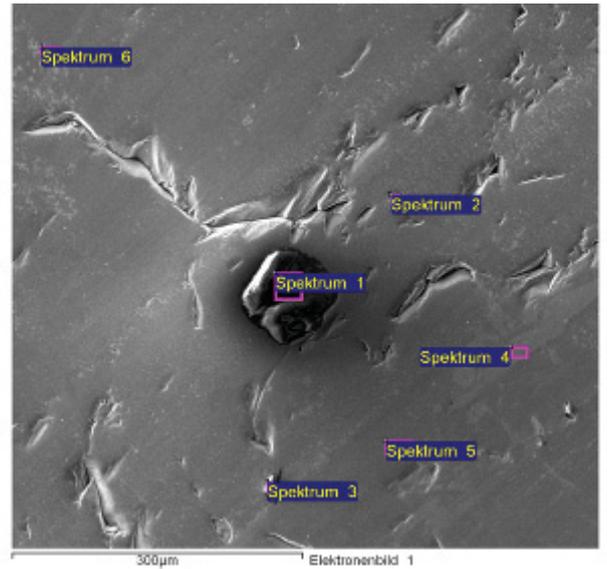
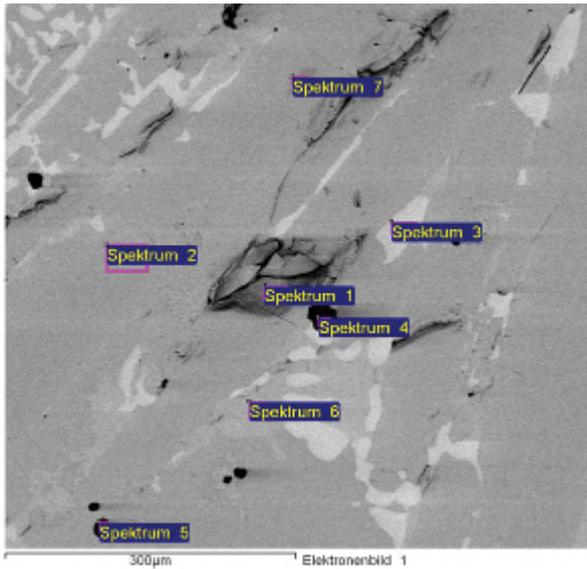
Spektrum	C	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1	13,53	24,28	5,11	4,42	23,00	29,68
Spektrum 2		44,68	40,01	0,80	5,20	9,31
Spektrum 3		46,78	43,34		3,17	1,70
Spektrum 4					4,07	95,93
Spektrum 5				2,16	24,01	73,83
Spektrum 6				3,49	32,66	63,85



Spektrum	C	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1		48,18	51,82			
Spektrum 2	12,72	23,91	1,59	4,51	21,38	35,89

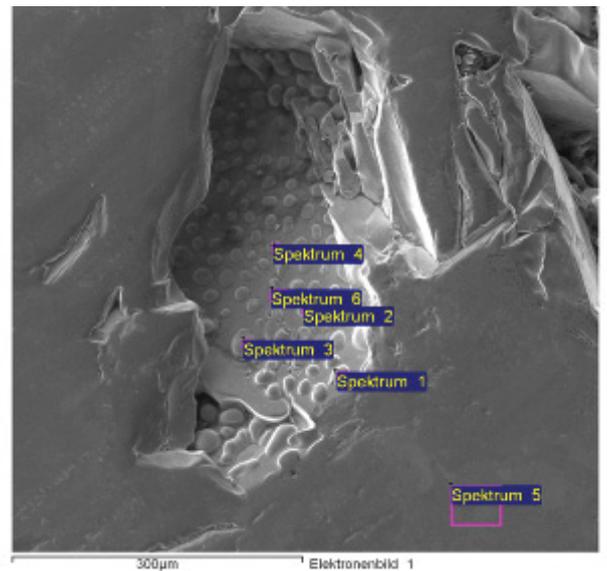
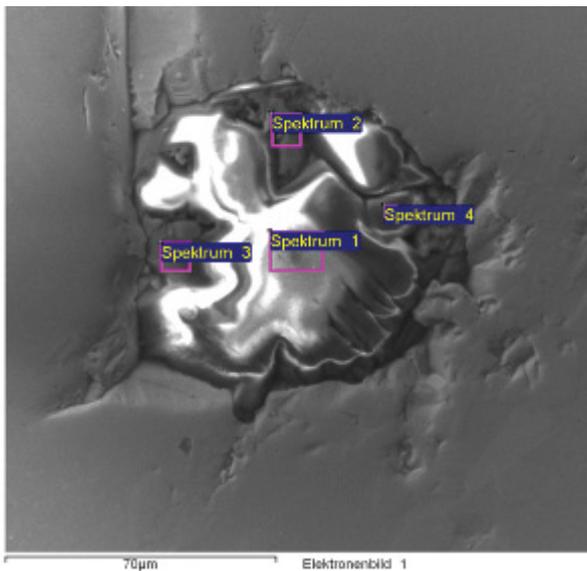
Spektrum	C	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1		41,15	31,49	0,94	8,50	17,92
Spektrum 2		49,22	50,78			
Spektrum 3	46,44	42,40	0,71	3,99	1,21	5,24
Spektrum 4				3,65	33,06	63,29
Spektrum 5				1,53	28,48	69,99
Spektrum 6					5,58	94,42

Abbildung B-8: REM-Aufnahmen der Probe G2-2



Spektrum	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1			4,02		31,29	64,69
Spektrum 2			3,47		32,55	63,98
Spektrum 3					2,49	97,51
Spektrum 4	48,98	50,53		0,49		
Spektrum 5	48,67	48,22			0,86	2,25
Spektrum 6			3,27		25,05	71,68
Spektrum 7			4,99		44,91	50,10

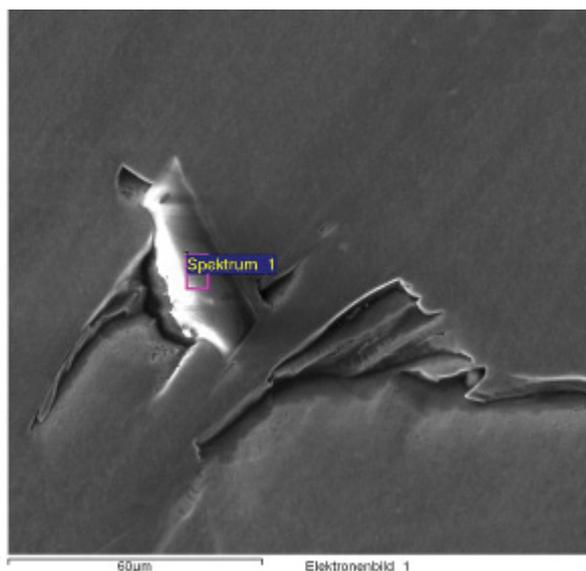
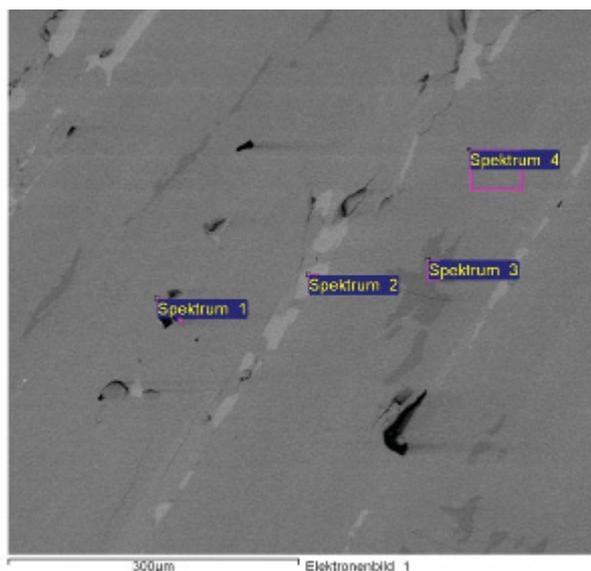
Spektrum	C	O	Na	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1		50,09	0,87	38,87		7,10	3,08		
Spektrum 2	4,78	47,17		37,48	1,02	3,42	0,90	2,29	2,94
Spektrum 3		49,55		49,56			0,89		
Spektrum 4								3,27	96,73
Spektrum 5					3,34			31,59	65,07
Spektrum 6					3,58			30,99	65,43



Spektrum	C	O	Na	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Nb	Ce
Spektrum 1		50,14		43,26		4,44	0,82			1,34
Spektrum 2	6,05	46,26	0,81	4,18	0,88	11,91	25,89	1,28	2,75	
Spektrum 3		46,02		44,21		5,71	4,06			
Spektrum 4		49,97		42,79		4,59	2,65			

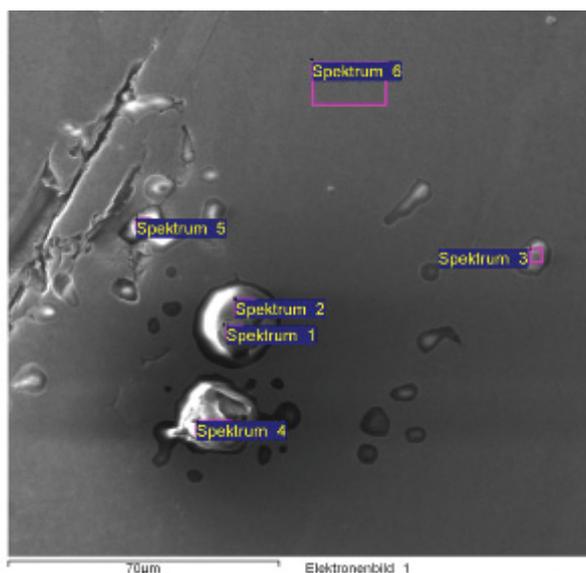
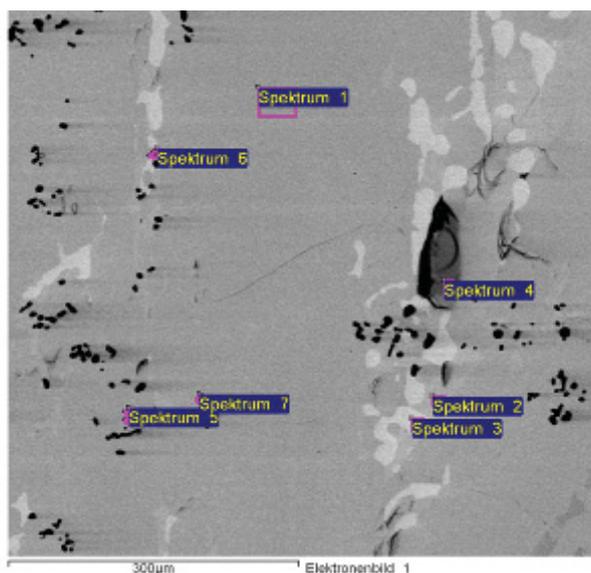
Spektrum	O	Si	Fe	Nb
Spektrum 1			2,71	97,29
Spektrum 2			2,76	97,24
Spektrum 3			2,60	97,40
Spektrum 4	4,52		2,28	93,20
Spektrum 5		3,29	32,23	64,48
Spektrum 6	5,19	2,45	25,37	66,99

Abbildung B-9: REM-Aufnahmen der Probe G4-2



Spektrum	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1	26,67	15,46		0,71	14,57	42,58
Spektrum 2				0,97	3,99	95,03
Spektrum 3		1,59	2,48	0,65	45,14	50,14
Spektrum 4		1,25	1,70		33,39	63,65

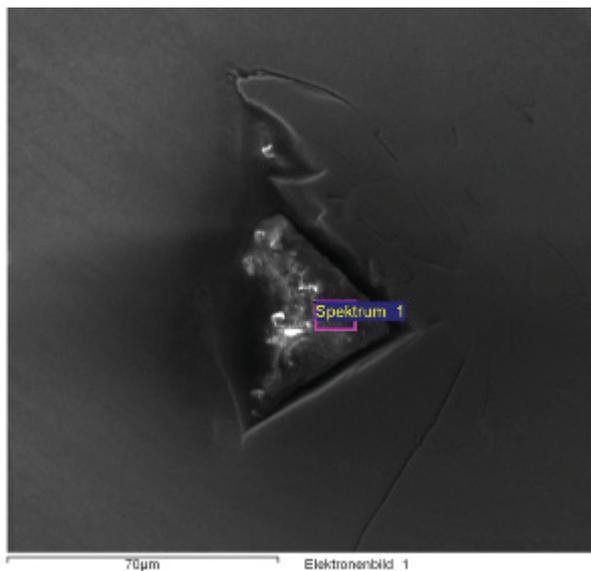
Spektrum	O	Al
Spektrum 1	47,85	52,15



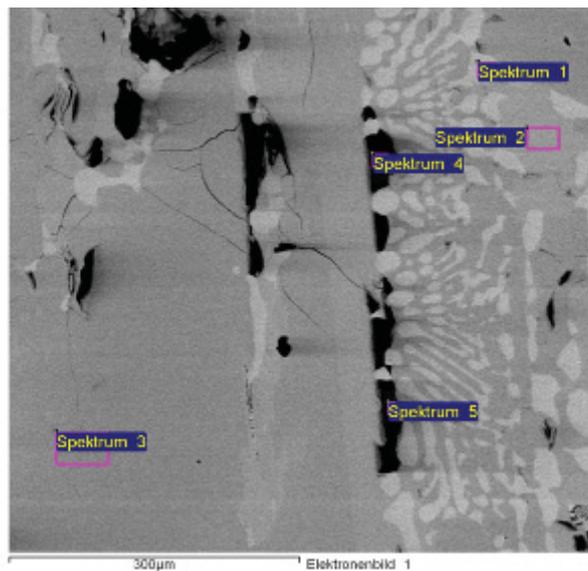
Spektrum	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1		1,30	1,83		34,01	62,86
Spektrum 2		0,95	0,91	1,77	23,69	72,68
Spektrum 3				0,79	3,74	95,47
Spektrum 4	8,45	1,01	0,87	1,50	30,66	57,51
Spektrum 5	46,89	39,92			4,69	8,49
Spektrum 6	45,96	37,97			3,79	12,28
Spektrum 7	39,06	31,85		0,64	9,39	19,07

Spektrum	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1		1,30	1,83		34,01	62,86
Spektrum 2		0,95	0,91	1,77	23,69	72,68
Spektrum 3				0,79	3,74	95,47
Spektrum 4	8,45	1,01	0,87	1,50	30,66	57,51
Spektrum 5	46,89	39,92			4,69	8,49
Spektrum 6	45,96	37,97			3,79	12,28
Spektrum 7	39,06	31,85		0,64	9,39	19,07

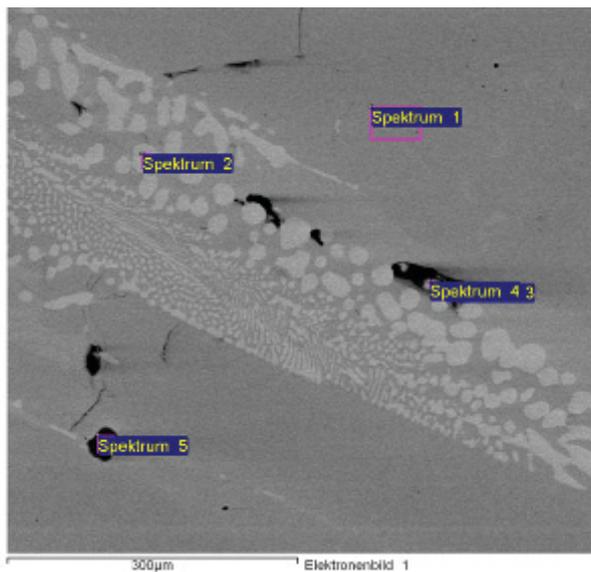
Abbildung B-10: REM-Aufnahmen der Probe G5-2



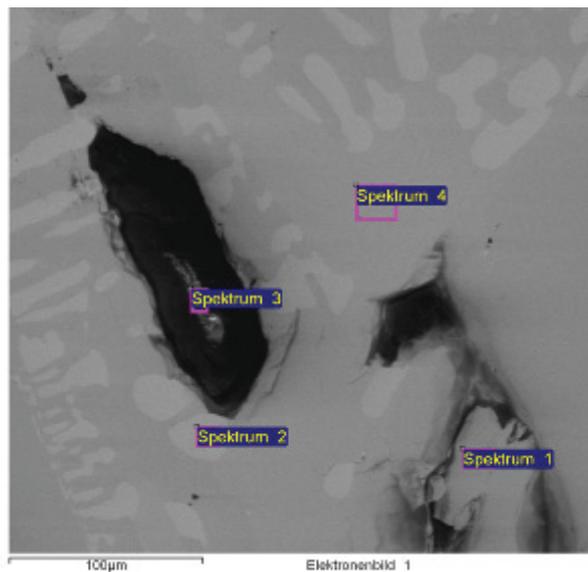
Spektrum	C	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1	41,71	40,40	1,48	9,99	2,17	4,25



Spektrum	C	O	Na	Al	Si	Ca	Fe	Nb
Spektrum 1							3,35	96,65
Spektrum 2					3,13		23,48	73,39
Spektrum 3					3,90		31,53	64,58
Spektrum 4	33,73	38,17	1,25	1,29	8,78	0,85	4,24	7,69
Spektrum 5	38,07	38,10		1,24	8,11		5,81	8,67

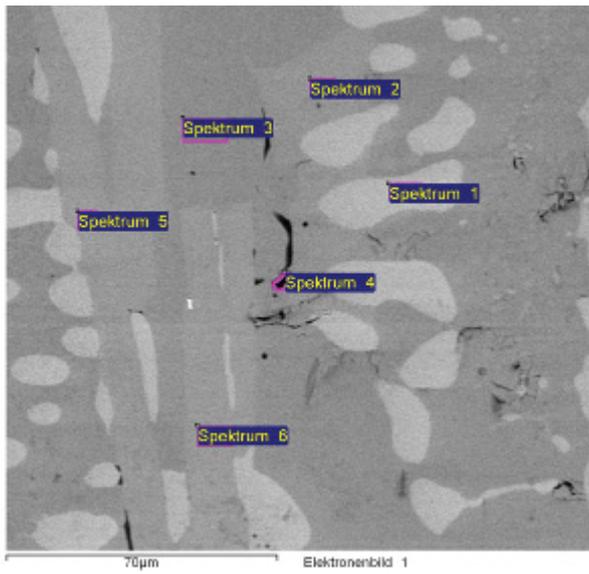


Spektrum	C	O	F	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1						3,30			31,29	65,40
Spektrum 2								0,84	3,67	95,49
Spektrum 3	33,54	41,19			1,83	11,11	0,77		3,84	7,72
Spektrum 4									2,88	97,12
Spektrum 5			37,72	4,46			41,86		5,15	10,80

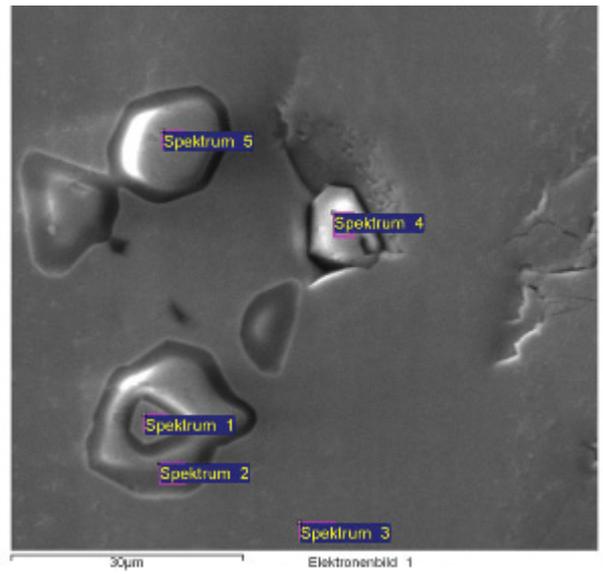


Spektrum	C	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1				3,05	32,03	64,92
Spektrum 2					3,35	96,65
Spektrum 3	46,95	43,21	0,88	5,97	0,81	2,18
Spektrum 4				1,90	26,16	71,94

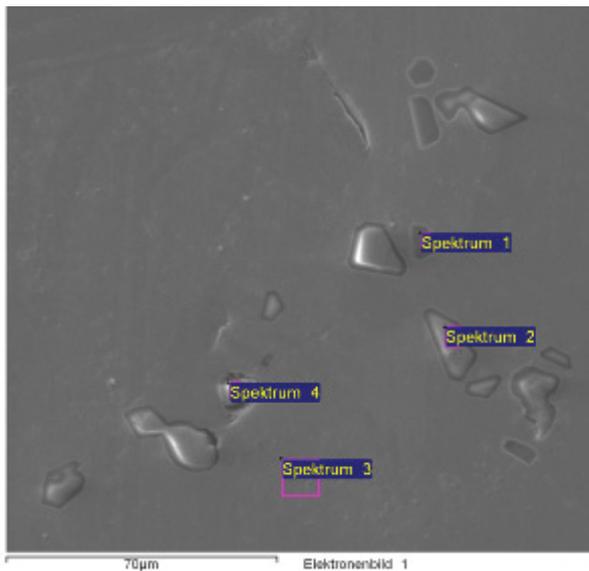
Abbildung B-11: REM-Aufnahmen der Probe G6-2



Spektrum	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1					4,41	95,59
Spektrum 2		0,86		1,41	28,50	69,24
Spektrum 3		1,33	1,04	0,85	32,06	64,71
Spektrum 4	14,92			58,32	5,07	21,69
Spektrum 5		0,65	0,99	1,28	27,25	69,83
Spektrum 6		0,93		1,69	27,58	69,80

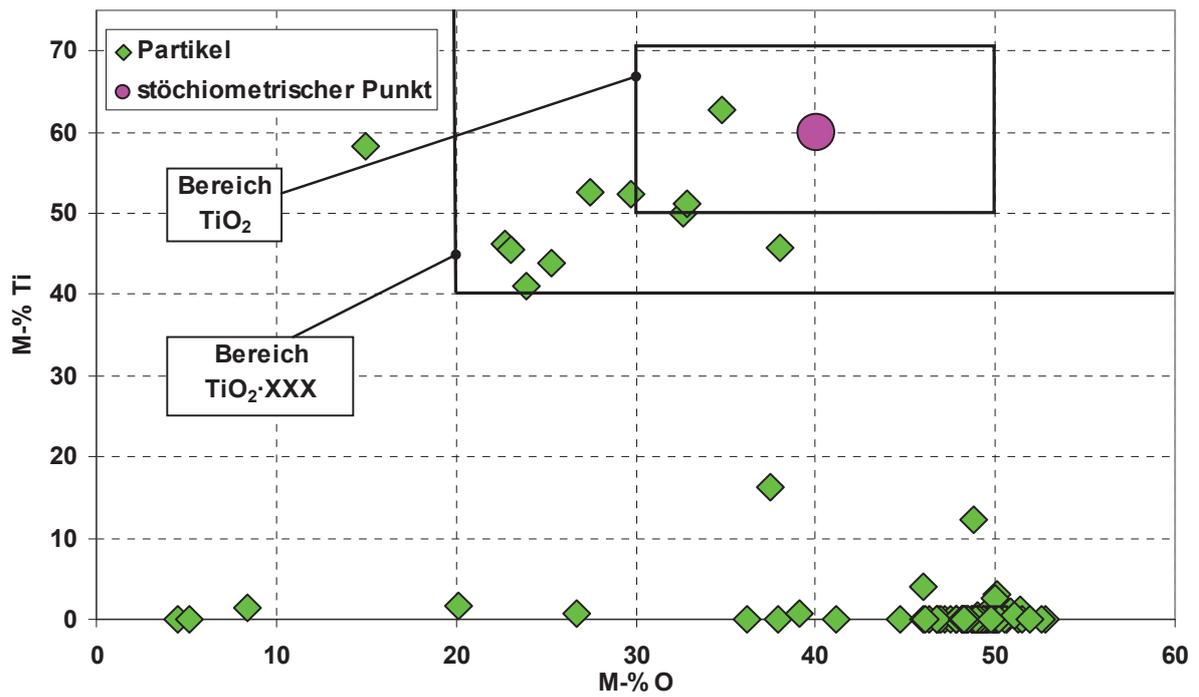
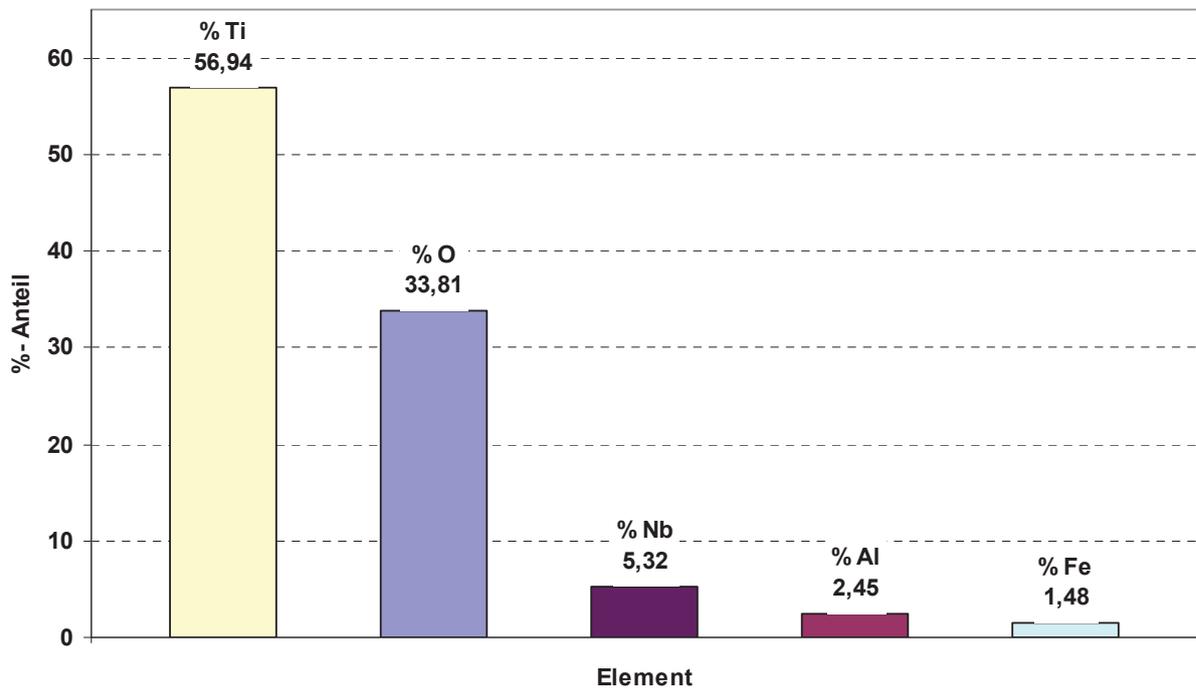


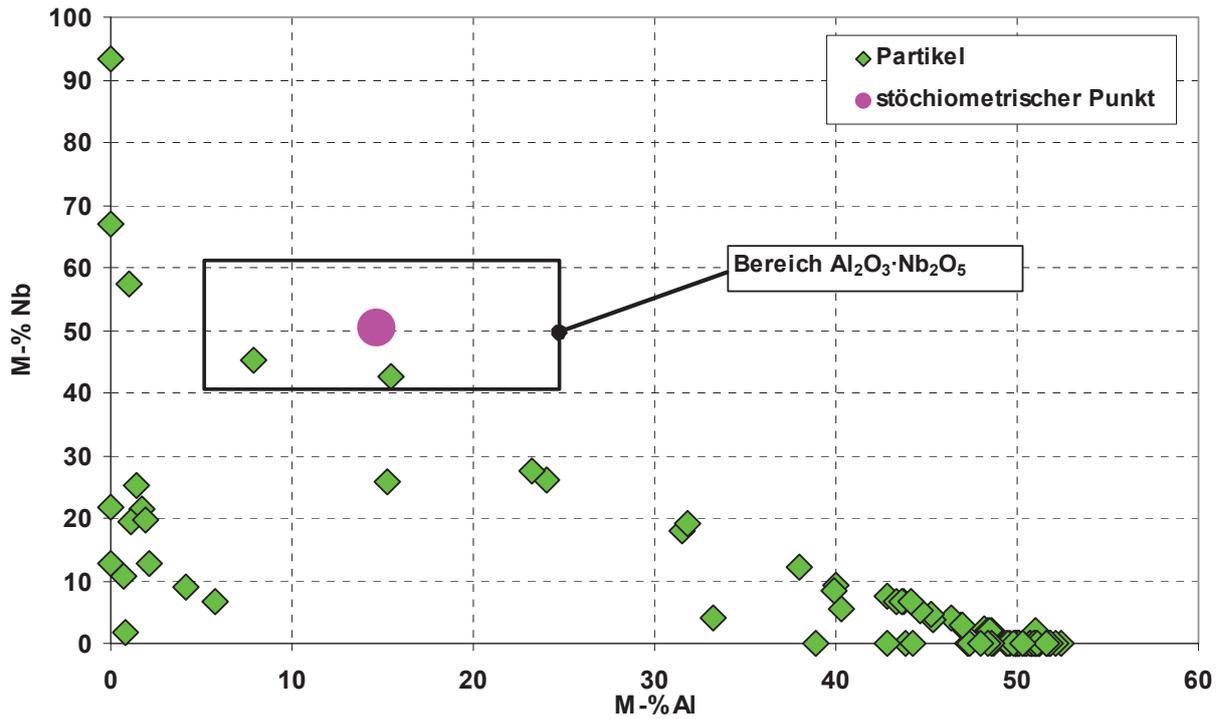
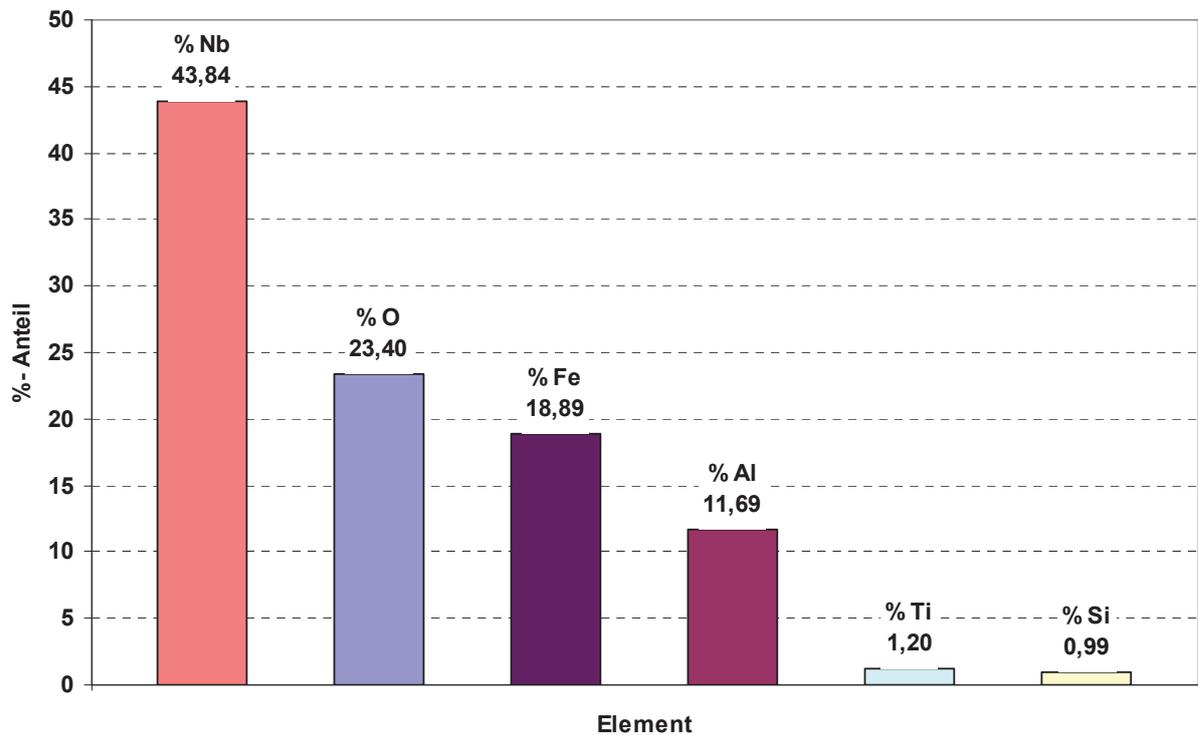
Spektrum	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb
Spektrum 1		1,76	1,79	1,07	31,72	63,68
Spektrum 2	48,22	48,49			1,38	1,91
Spektrum 3		0,91	1,85	0,78	32,64	63,82
Spektrum 4	51,45	48,55				
Spektrum 5	51,09	48,42		0,49		



Spektrum	O	Al	Si	Fe	Nb
Spektrum 1	48,27	46,95		1,76	3,02
Spektrum 2	49,74	50,26			
Spektrum 3		1,01	2,44	32,81	63,74
Spektrum 4	51,97	48,03			

Abbildung B-12: REM-Aufnahmen der Probe G7-2

Abbildung B-13: Bereich der TiO₂-Einschlüsse der im REM untersuchten ProbenAbbildung B-14: Durchschnittliche Elementgehalte der TiO₂-Einschlüsse

Abbildung B-15: Bereich der $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einschlüsse der im REM untersuchten ProbenAbbildung B-16: Durchschnittliche Elementgehalte der $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einschlüsse

Anhang C: REM-/EDX-Untersuchungen

Voruntersuchungen

Auswertung mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

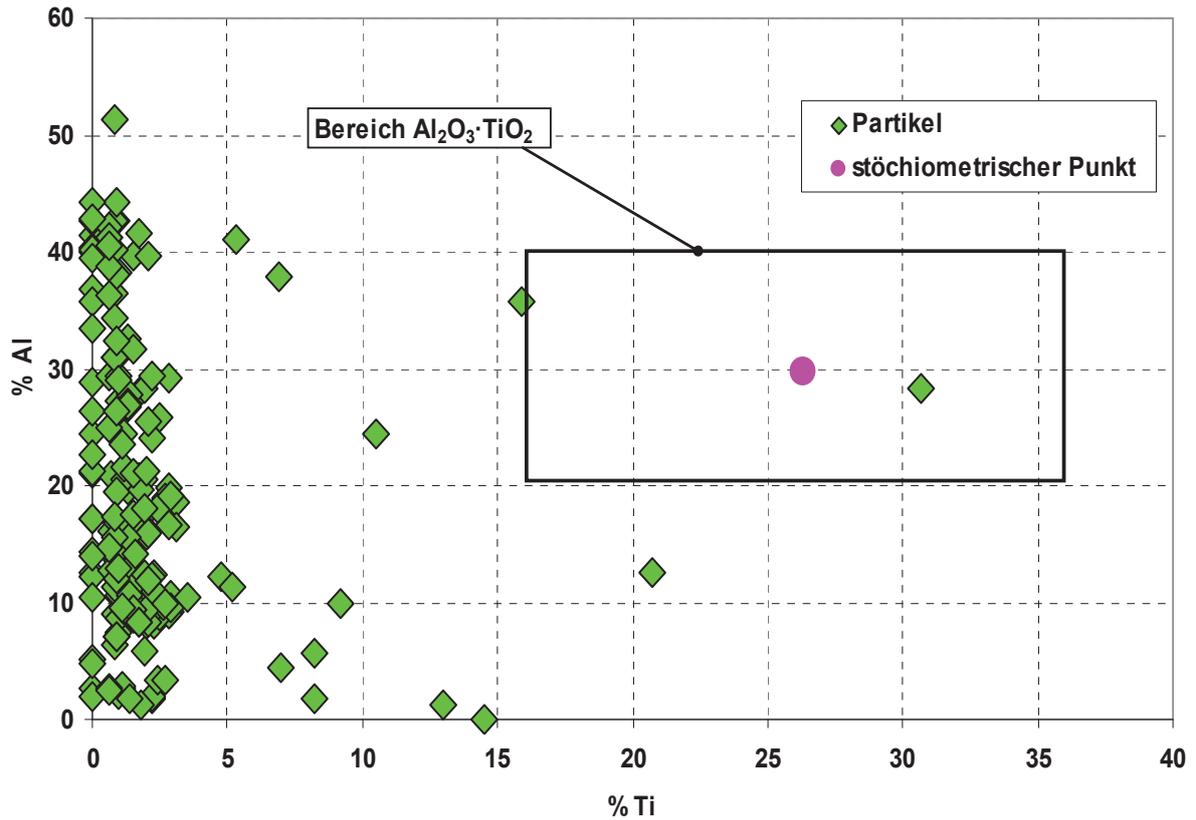
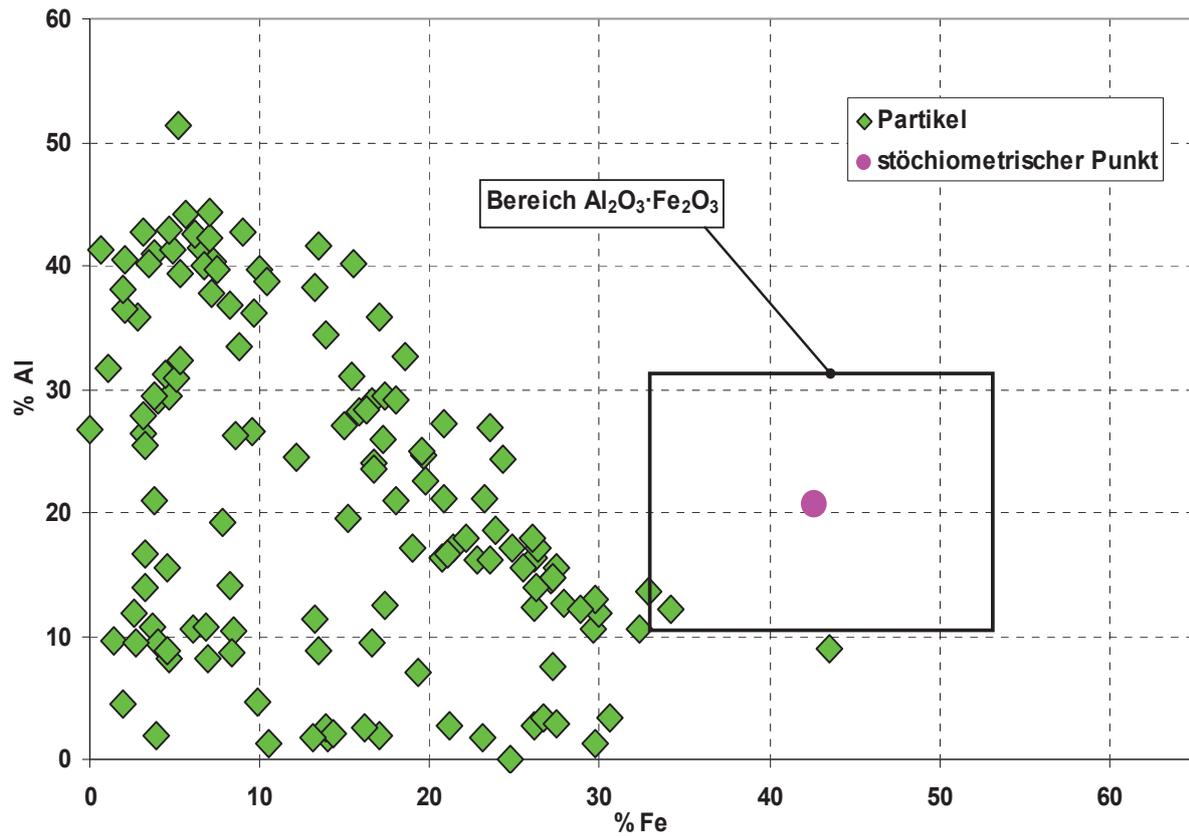
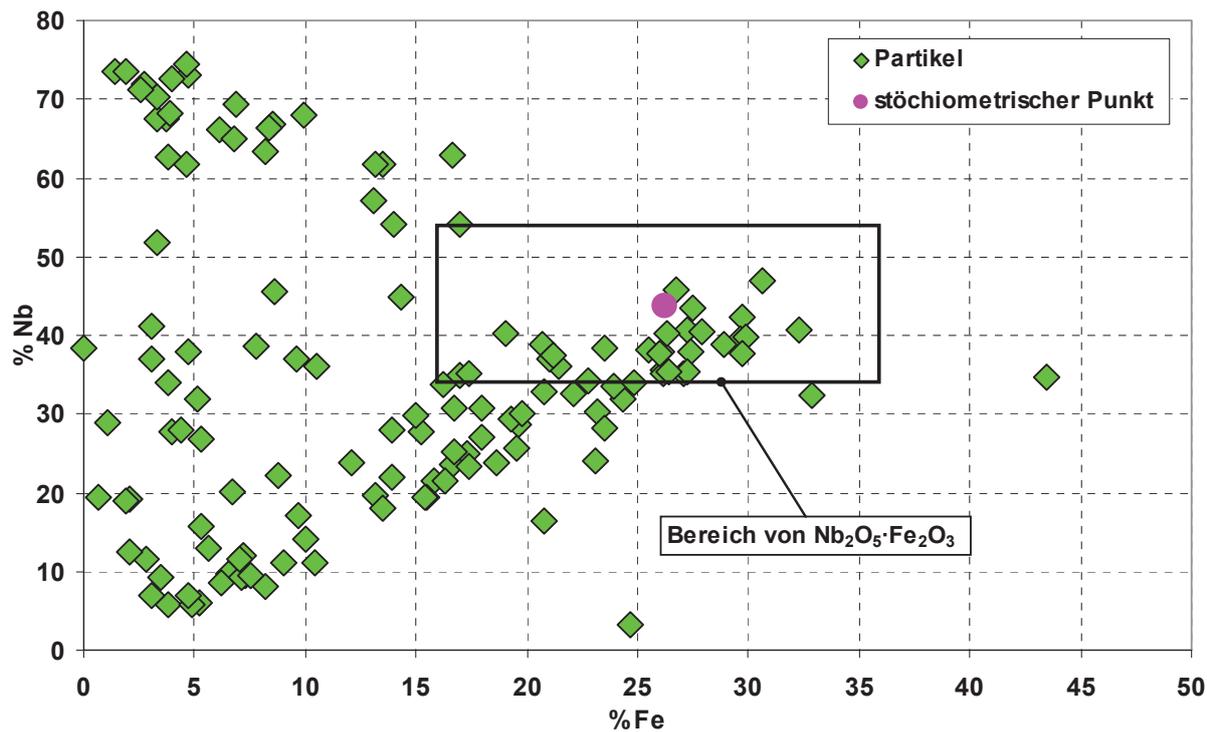
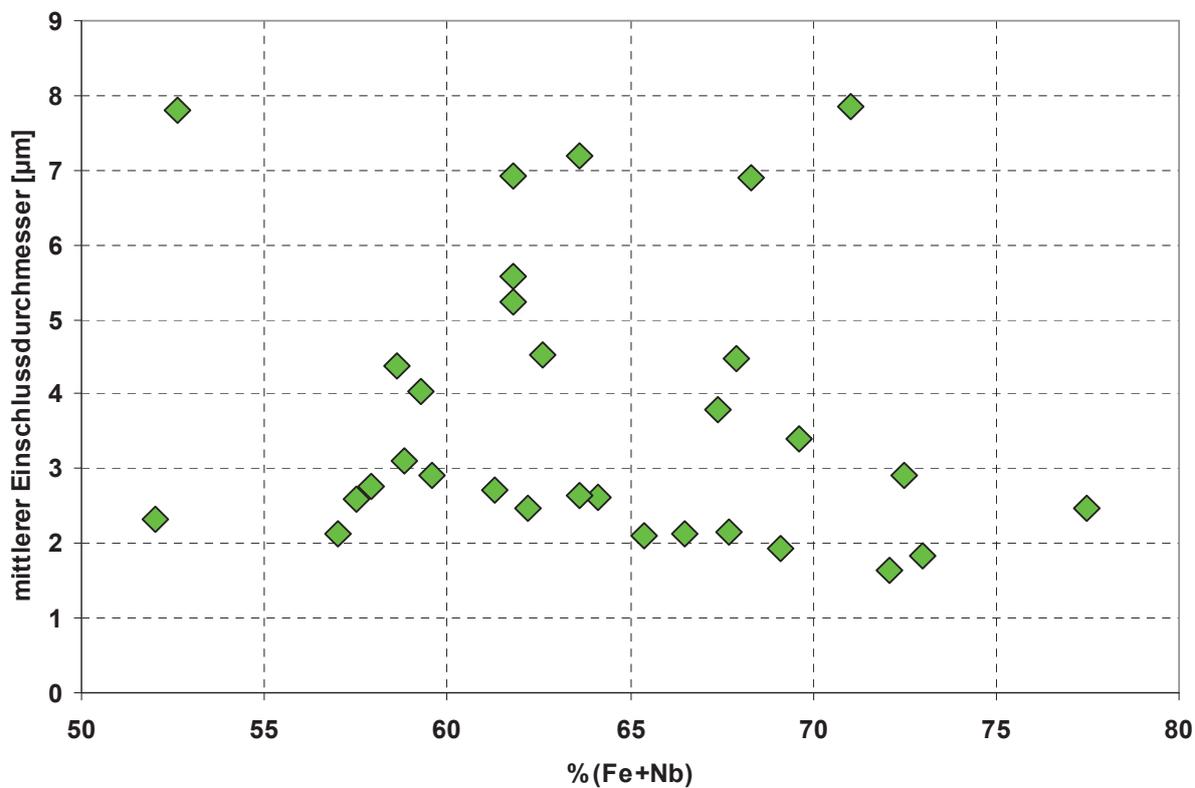


Abbildung C-1: Bereich der Al₂O₃·TiO₂-Einschlüsse in den REM/EDX-Vorversuchen

Abbildung C-2: Bereich der Al₂O₃·Fe₂O₃-Einschlüsse in den REM/EDX-Vorversuchen

Abbildung C-3: Bereich der Nb₂O₅·Fe₂O₃-Einschlüsse in den REM/EDX-VorversuchenAbbildung C-4: Durchmesser der Fe₂O₃·Nb₂O₅-Partikel in Abhängigkeit von der Matrix

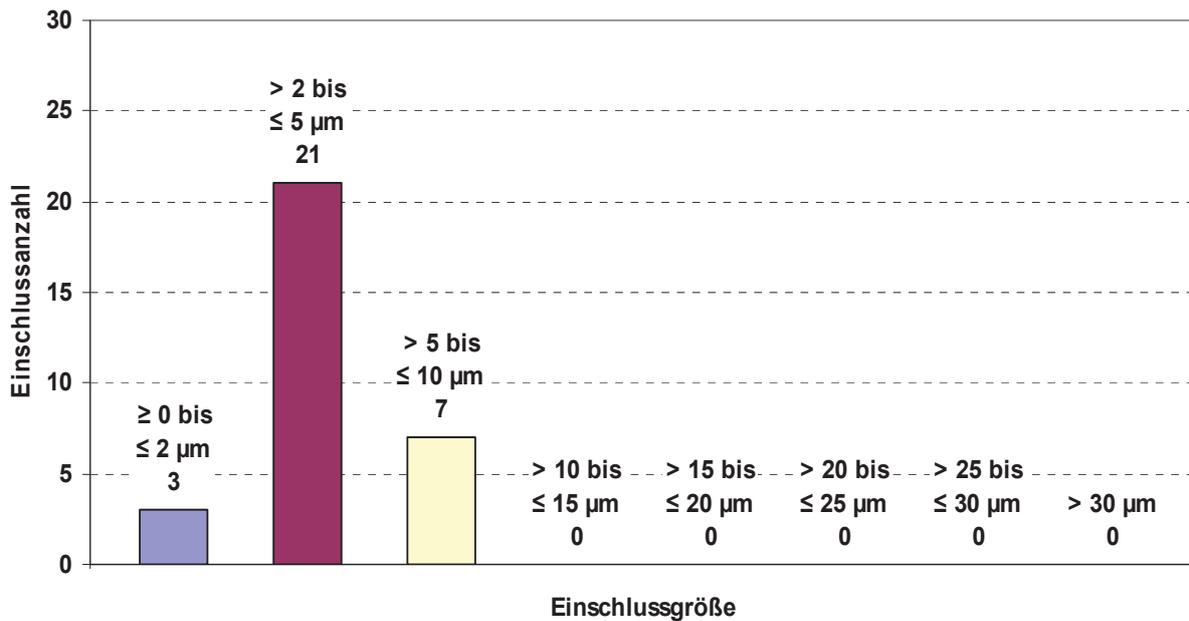


Abbildung C-5: Anzahl der $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Einschlüsse in Abhängigkeit von der Einschlussgröße

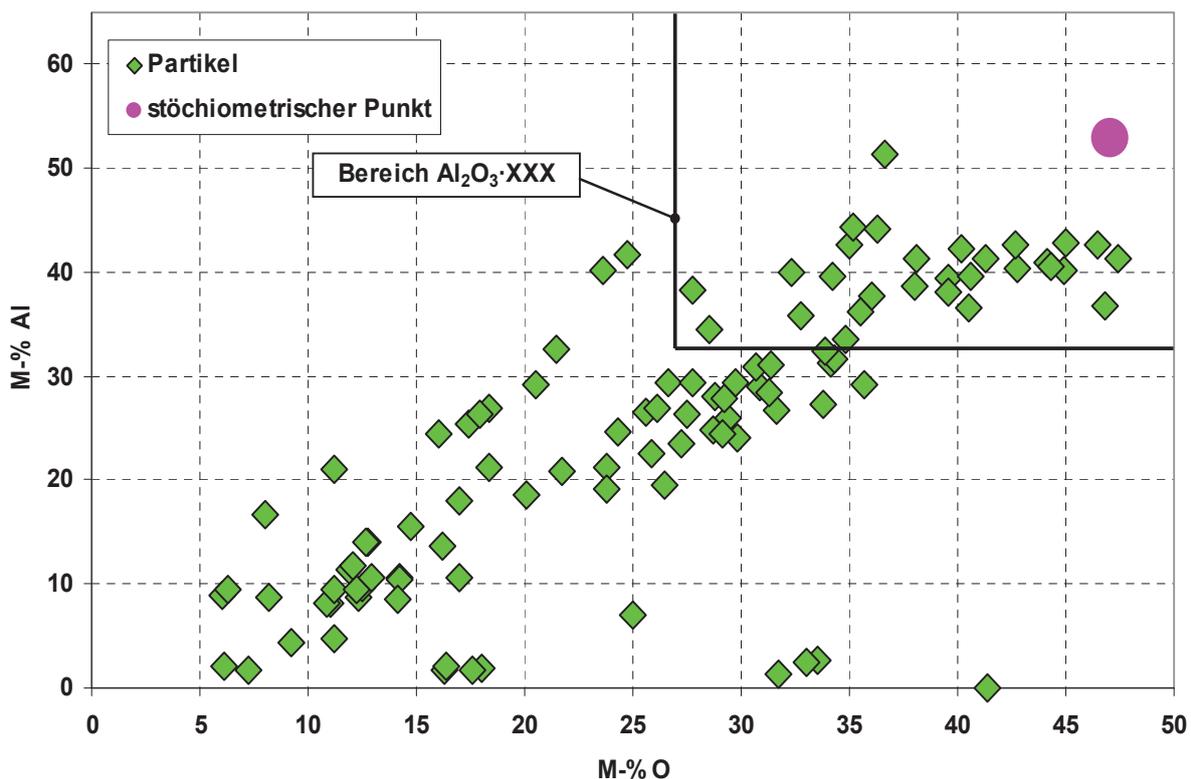


Abbildung C-6: Bereich der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-XXX}$ -Einschlüsse in den REM/EDX-Vorversuchen

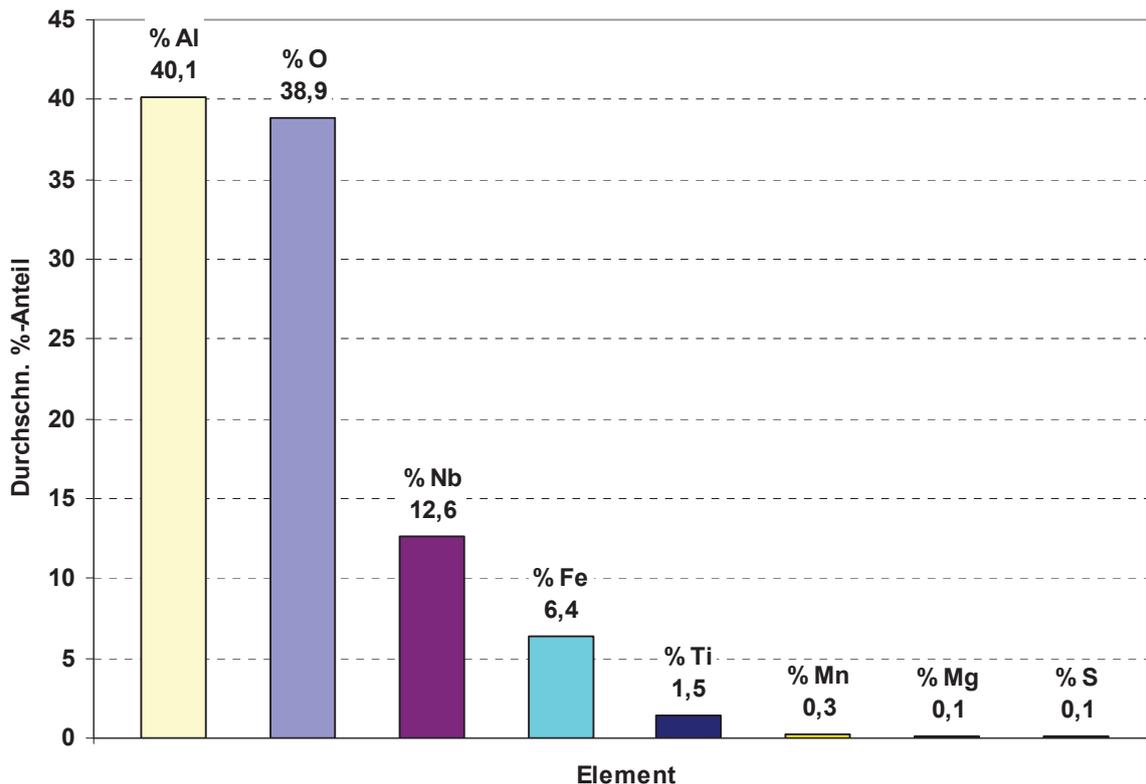


Abbildung C-7: Durchschnittliche Elementgehalte der Einschlussgruppe Al₂O₃·XXX

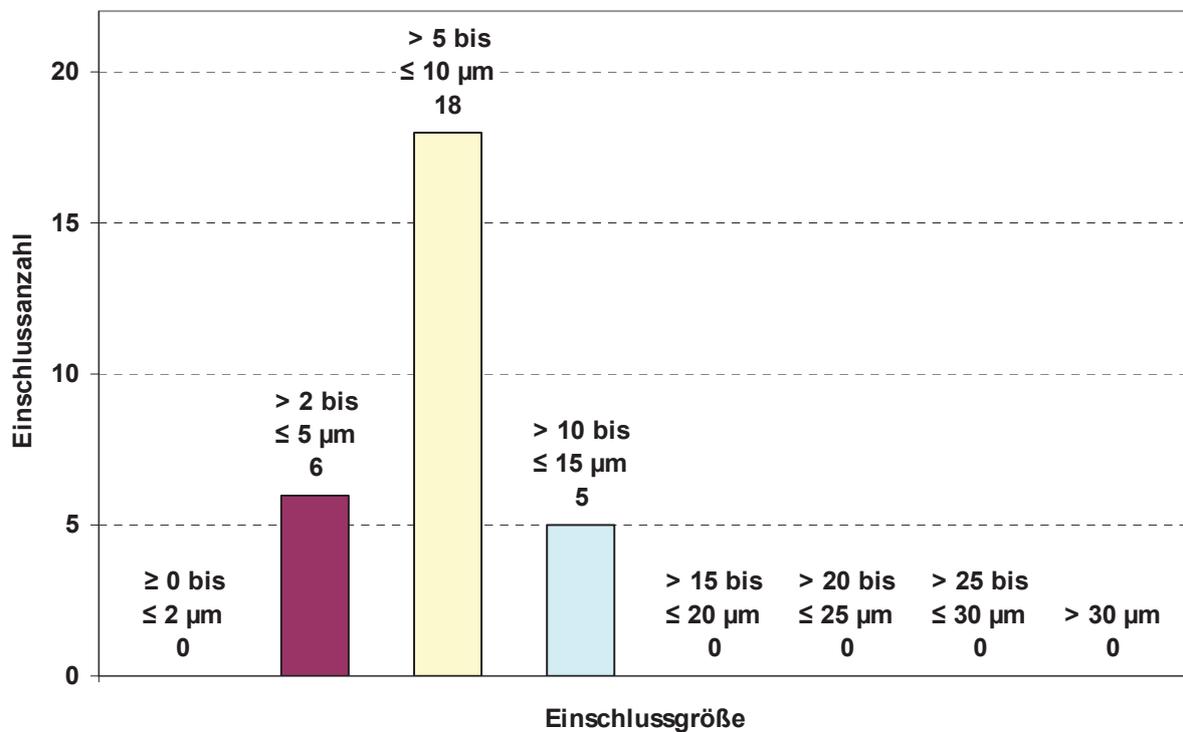
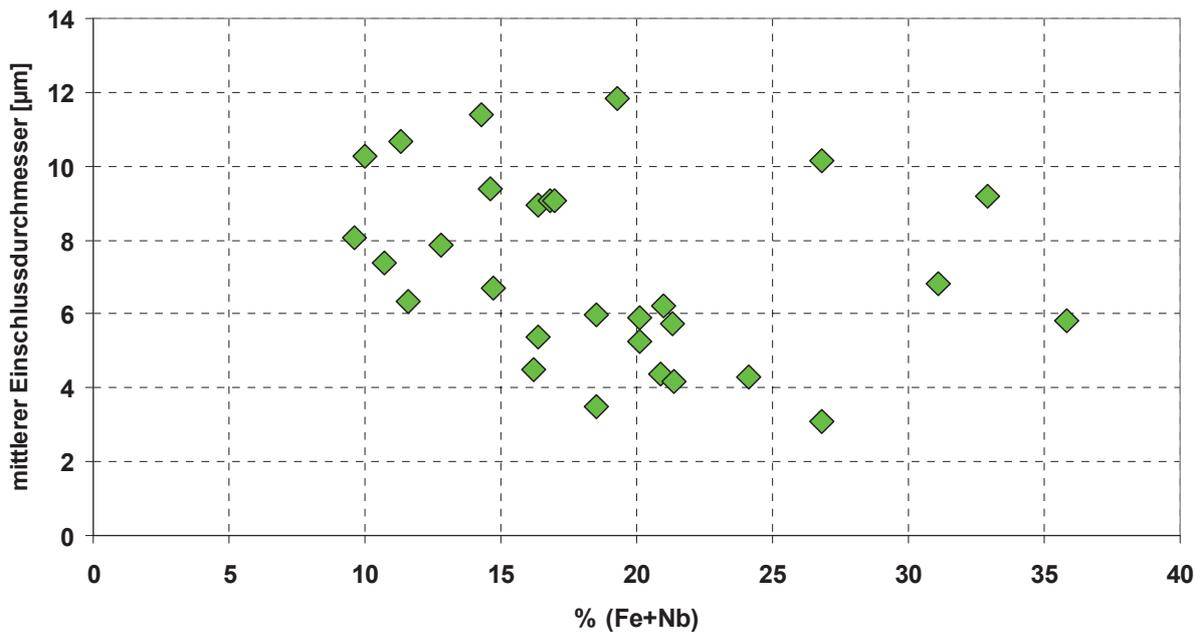
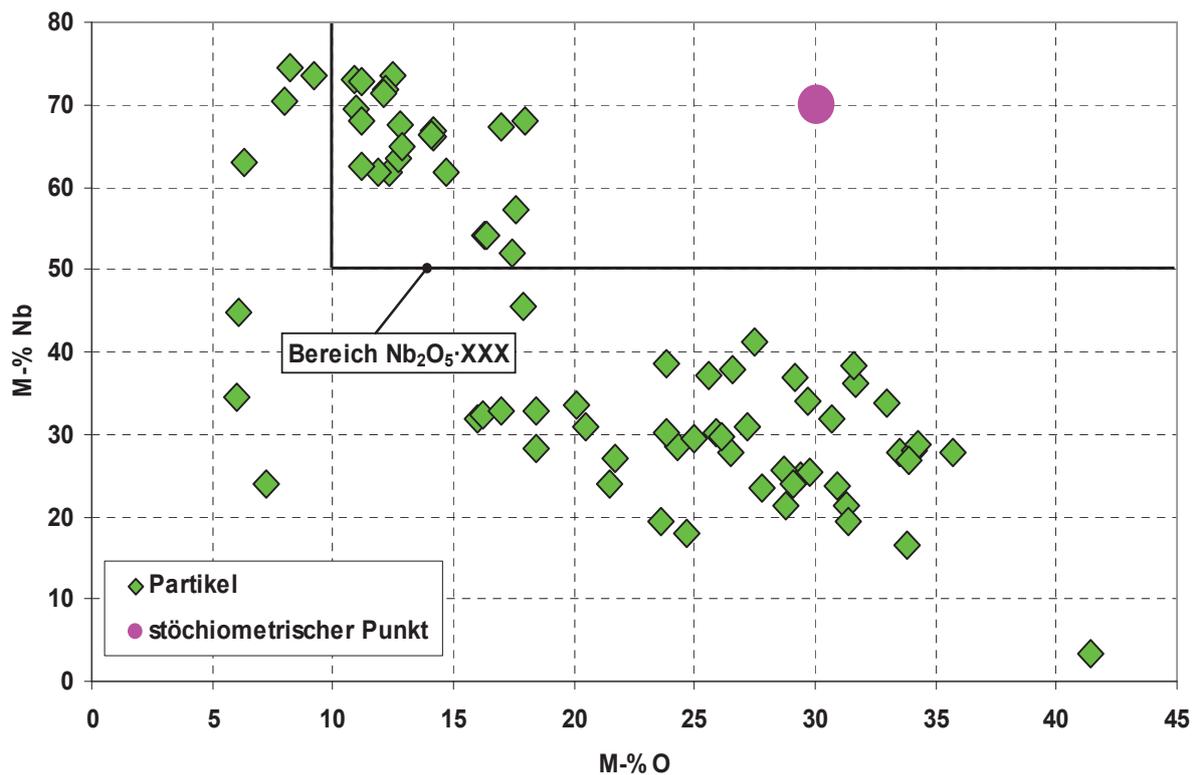


Abbildung C-8: Anzahl der Al₂O₃·XXX-Einschlüsse in Abhängigkeit von der Einschlussgröße

Abbildung C-9: Durchmesser der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:XXX}$ -Partikel in Abhängigkeit von der MatrixAbbildung C-10: Bereich der $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:XXX}$ -Einschlüsse in den REM/EDX-Vorversuchen

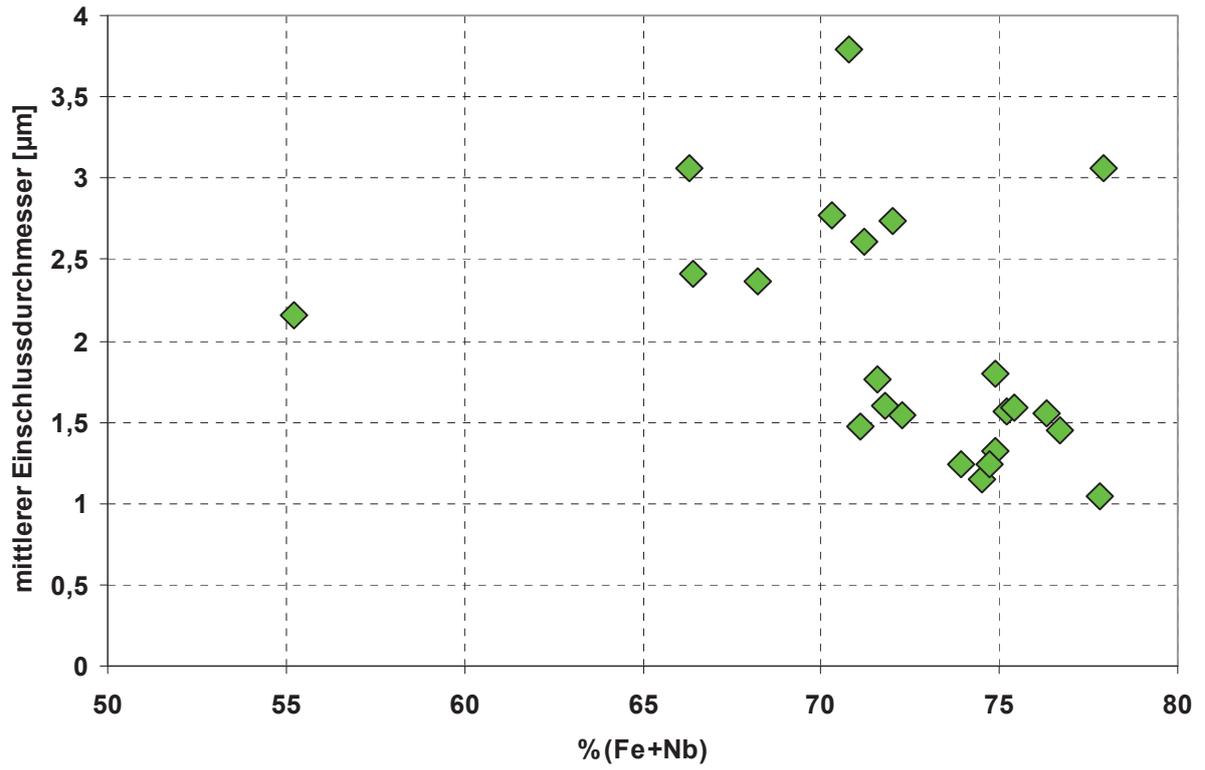


Abbildung C-11: Durchmesser der Nb₂O₅-XXX-Partikel in Abhängigkeit von der Matrix

Auswertung der automatisierten REM-/EDX-Versuche

Auswertung der Probe G2-2

Auswertung mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

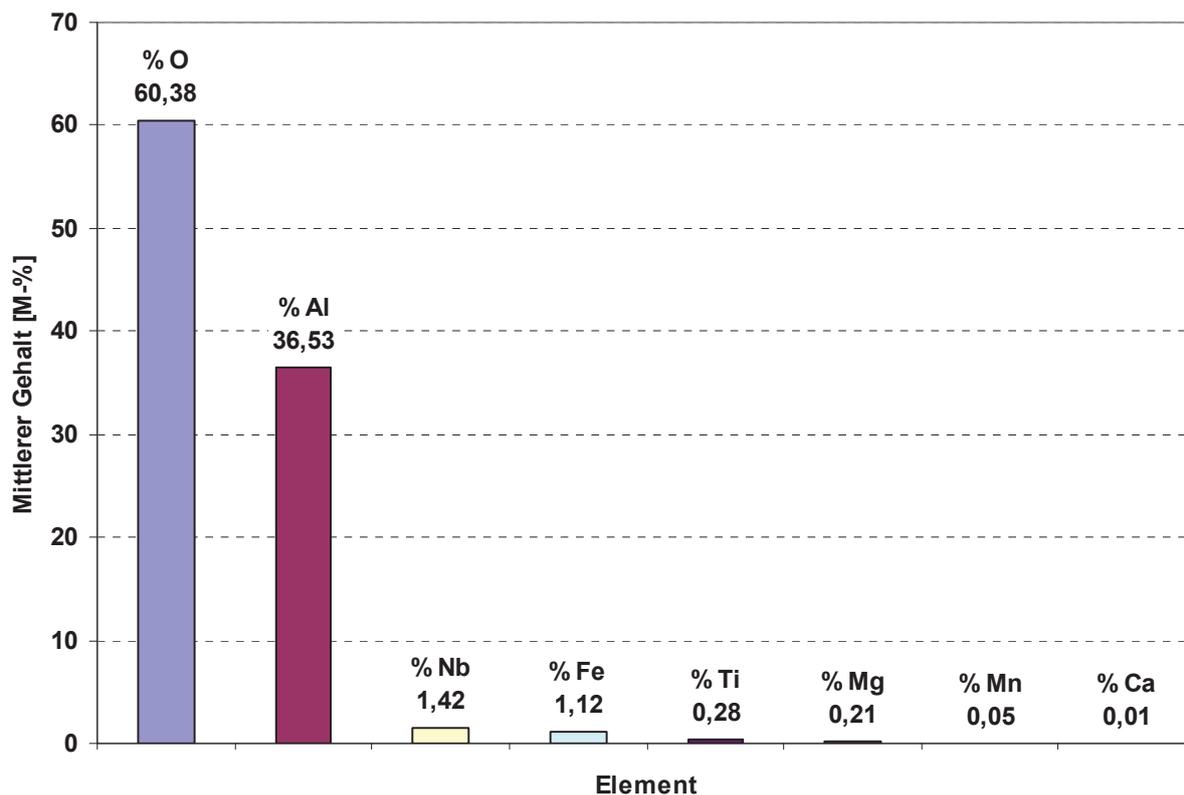
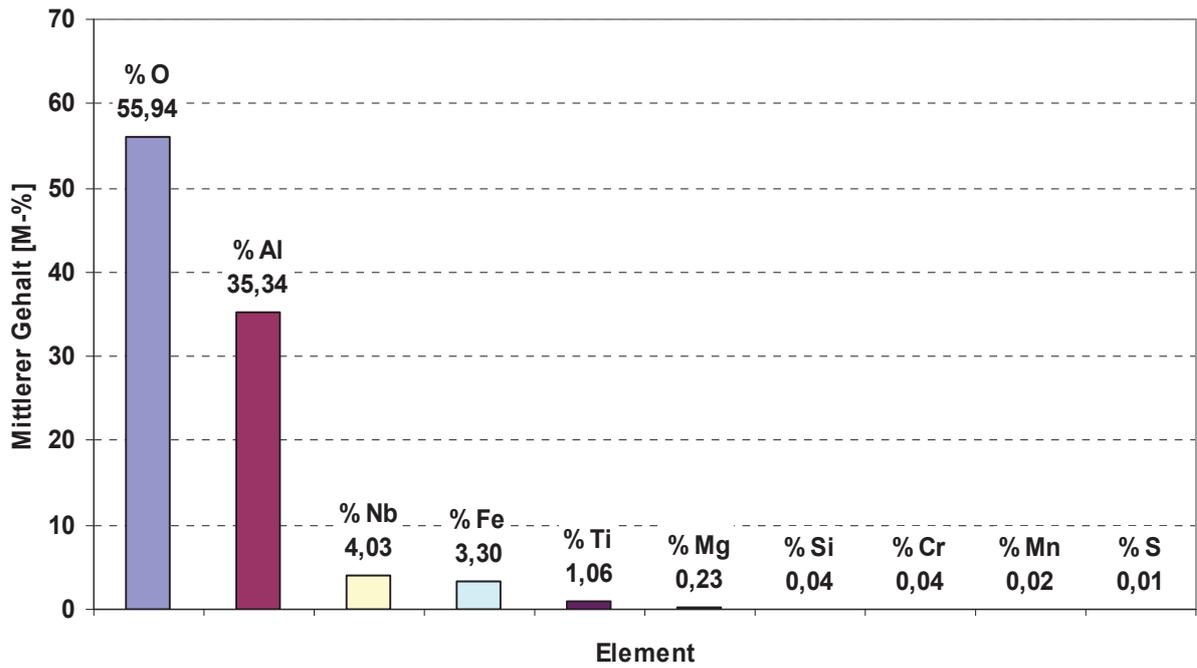
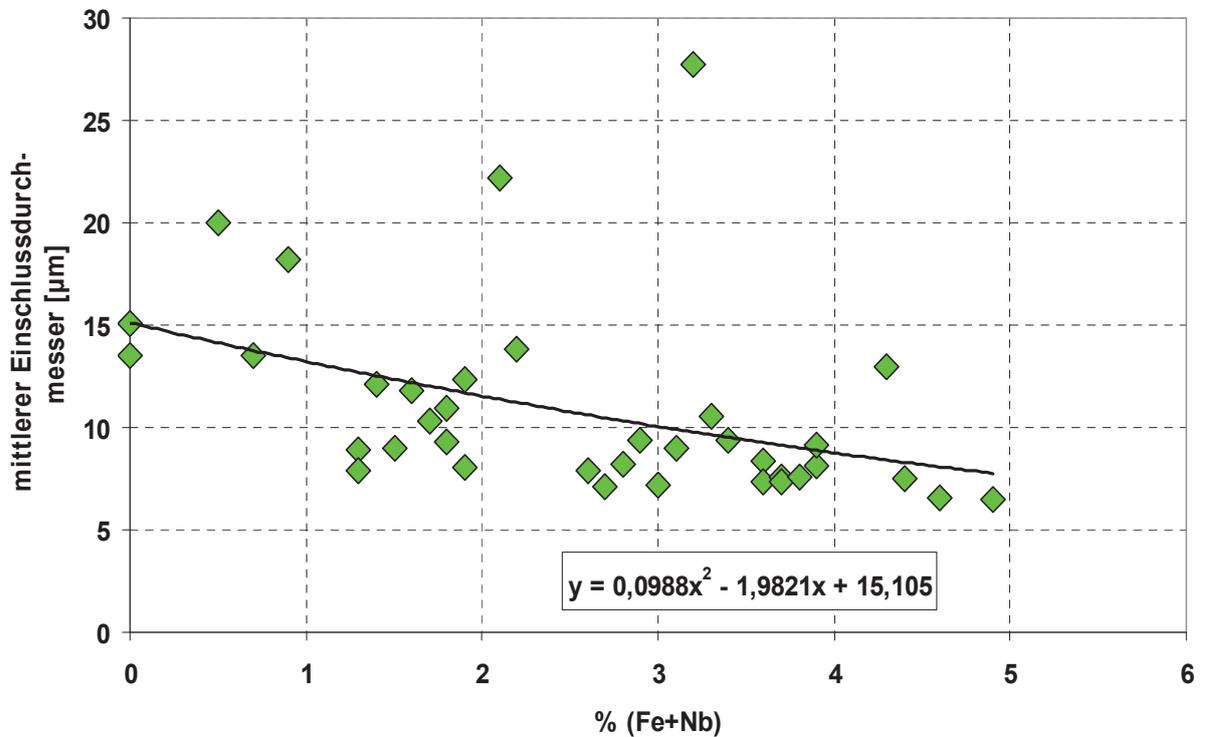
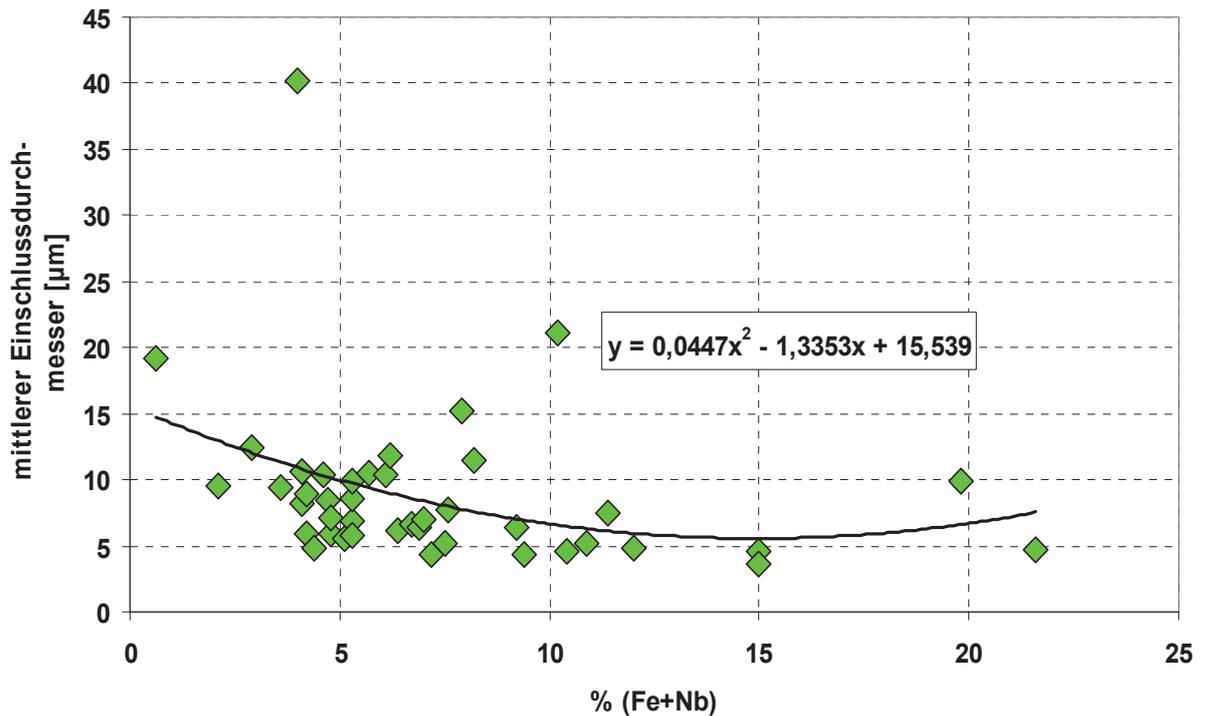
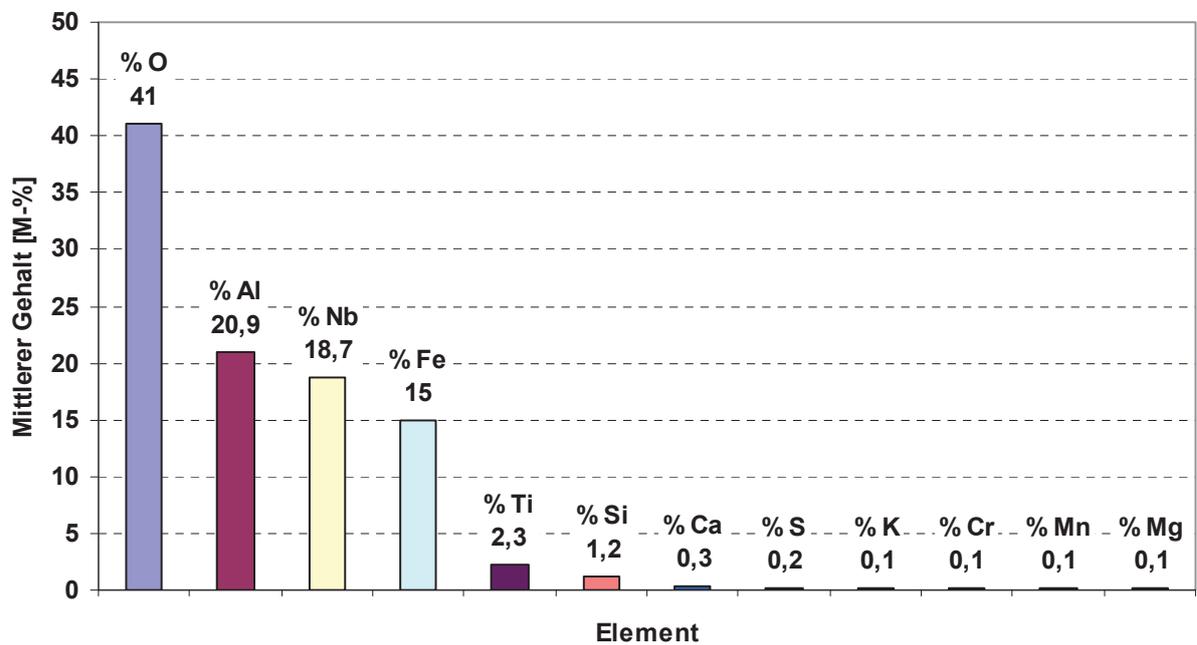


Abbildung C-12: Durchschnittliche Elementgehalte der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse

Abbildung C-13: Durchschnittliche Elementgehalte der reinen Al₂O₃·XXX-EinschlüsseAbbildung C-14: Durchmesser der Al₂O₃-Partikel in Abhängigkeit von der Matrix

Abbildung C-15: Durchmesser der Al_2O_3 -XXX-Partikel in Abhängigkeit von der MatrixAbbildung C-16: Durchschnittliche Elementgehalte der nicht klassifizierten Einschlüsse mit $\text{O} \geq 25\%$

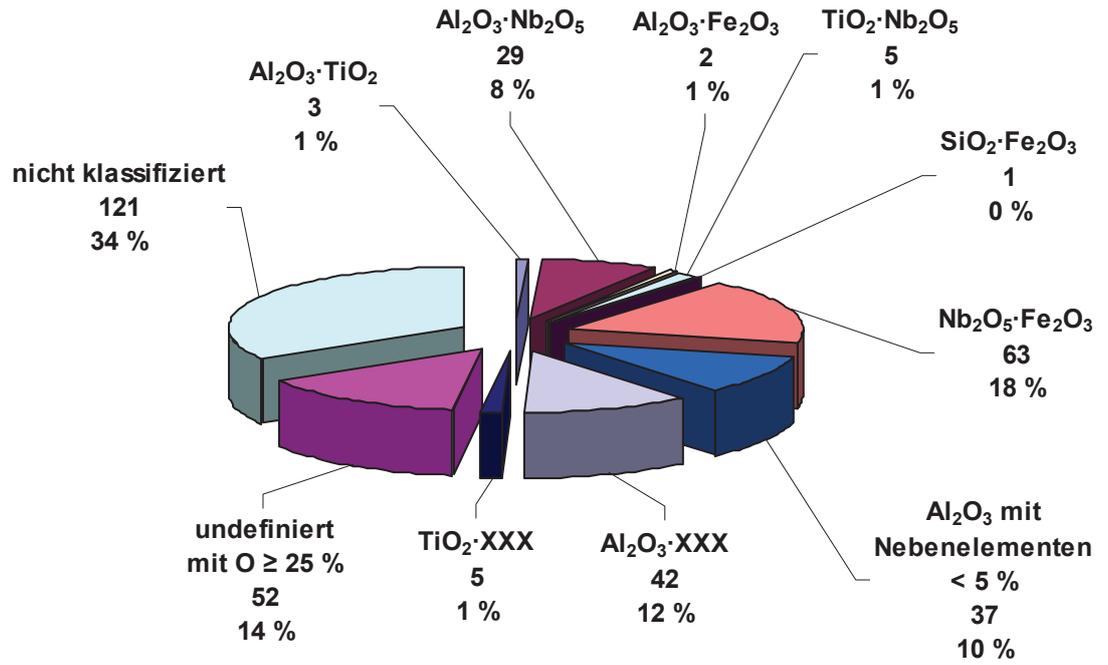
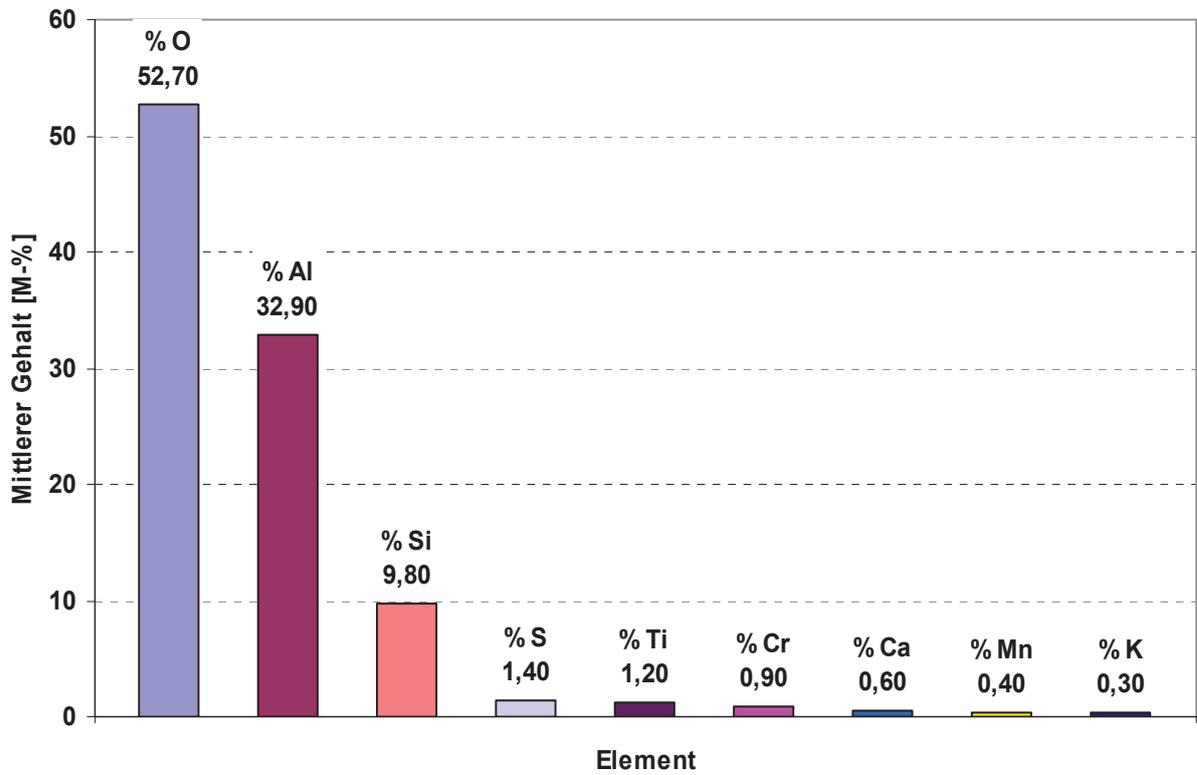
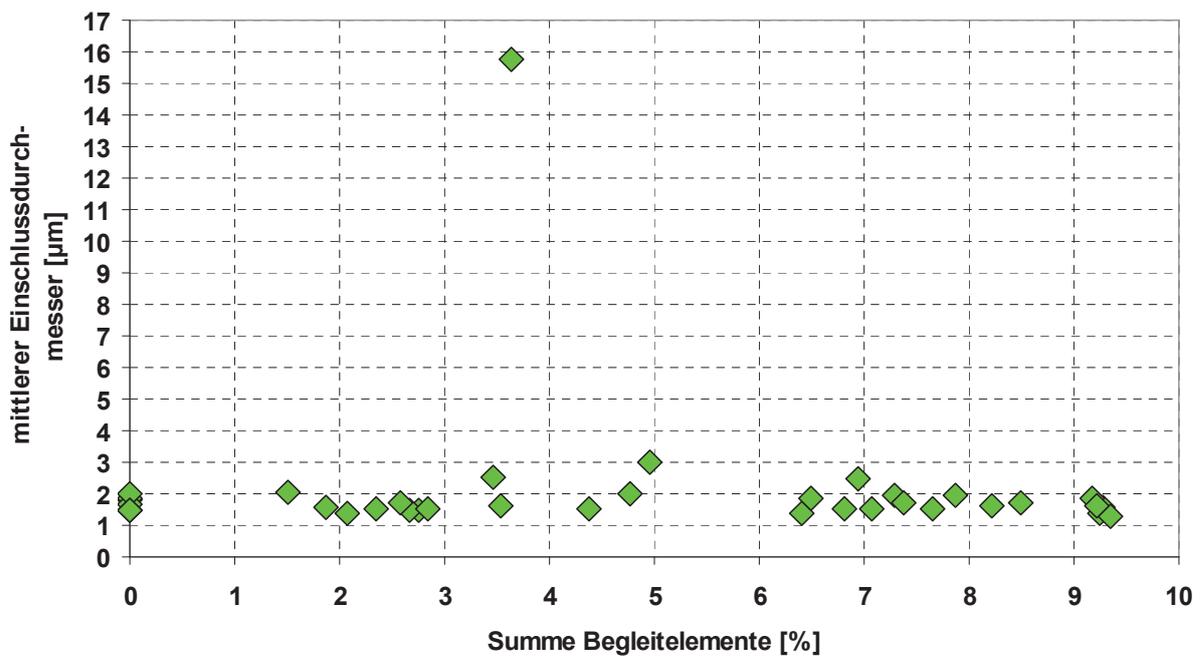
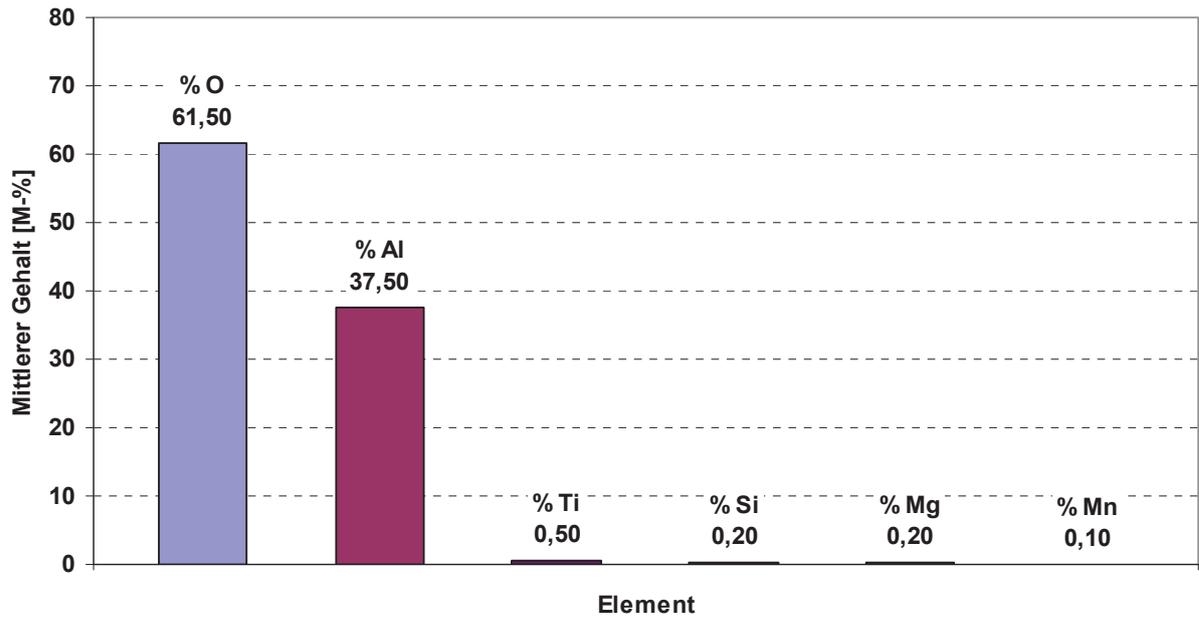
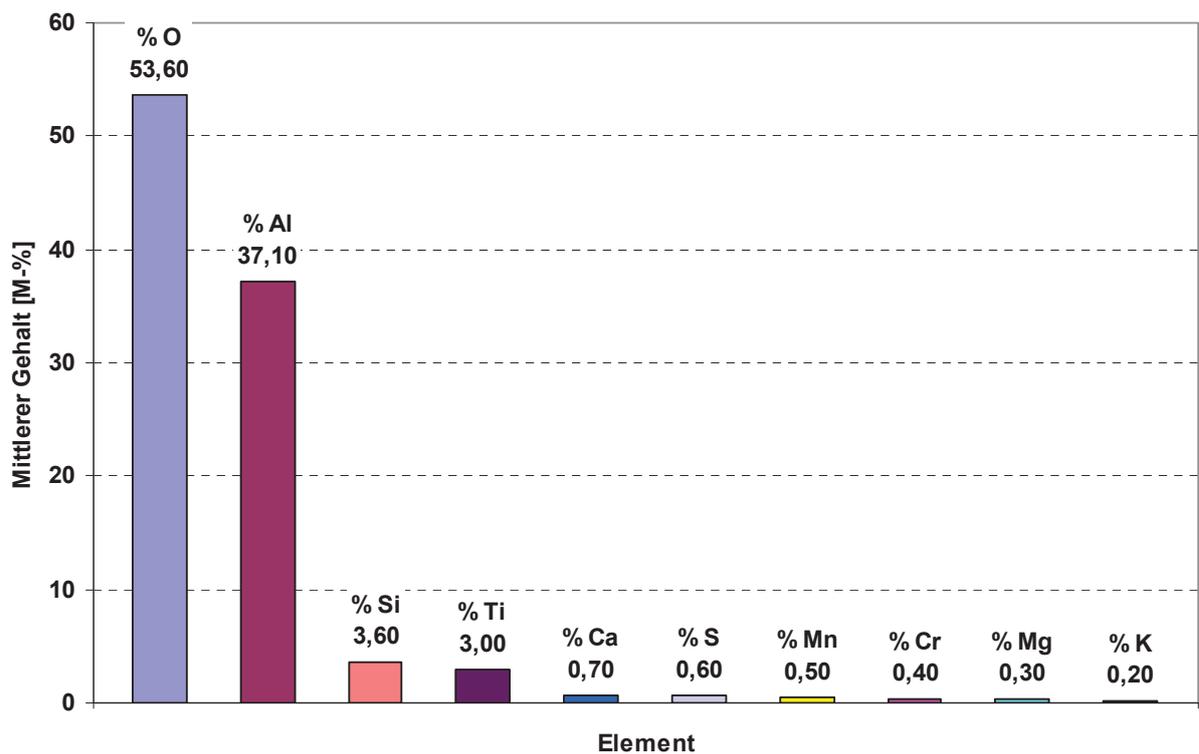


Abbildung C-17: Zusammenfassung der in der Probe G2-2 gefundenen Einschlüsse, mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

Auswertung mit Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Abbildung C-18: Durchschnittliche Elementgehalte der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -EinschlüsseAbbildung C-19: Durchmesser der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Partikel in Abhängigkeit von der Matrix

Abbildung C-20: Durchschnittliche Elementgehalte der reinen Al₂O₃-EinschlüsseAbbildung C-21: Durchschnittliche Elementgehalte der Al₂O₃-XXX-Einschlüsse

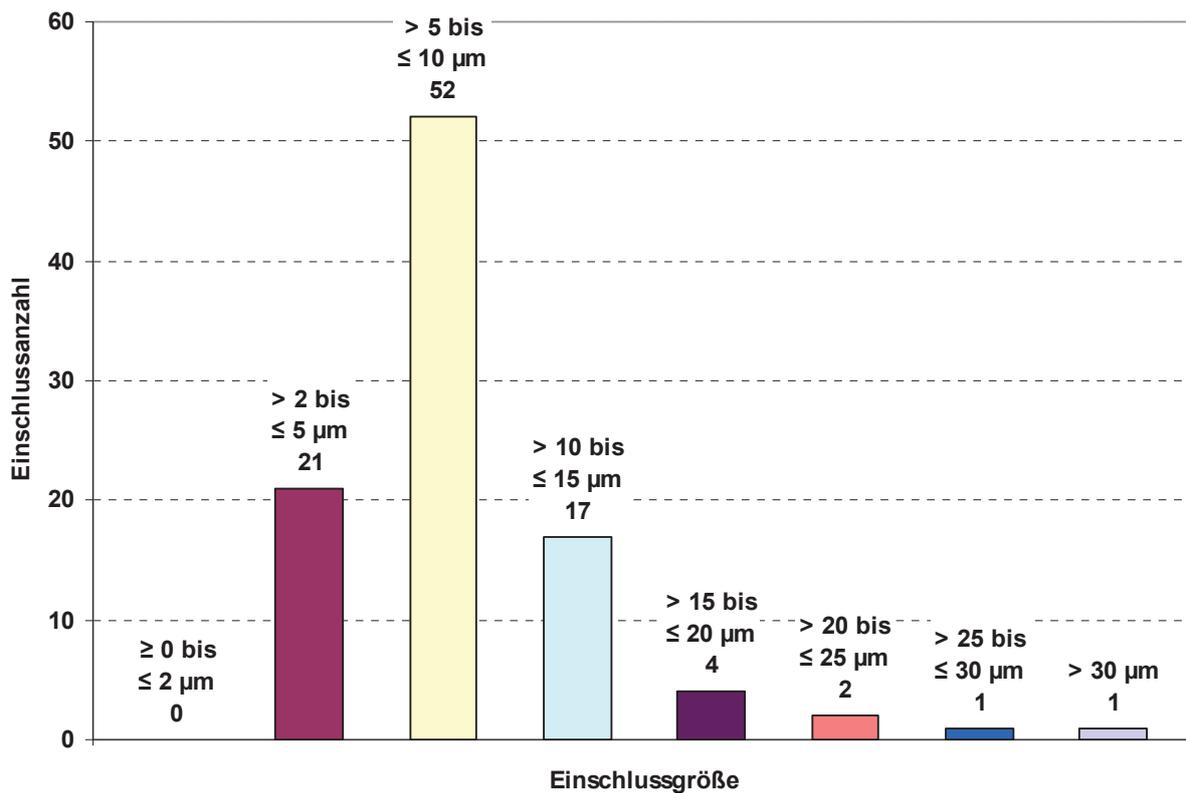


Abbildung C-22: Anzahl der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

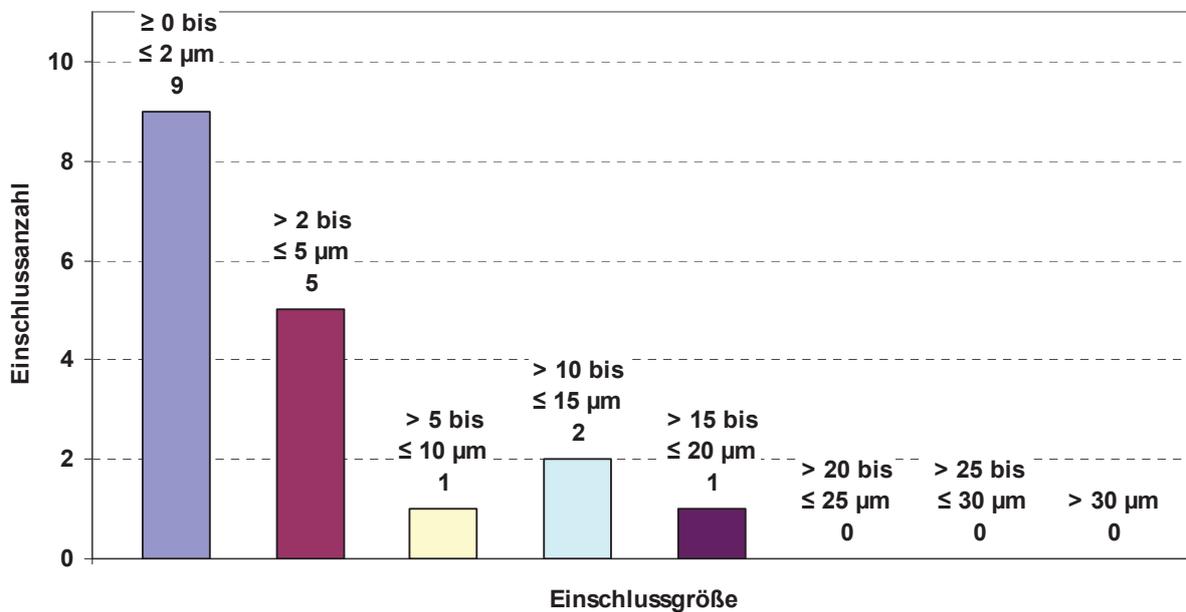
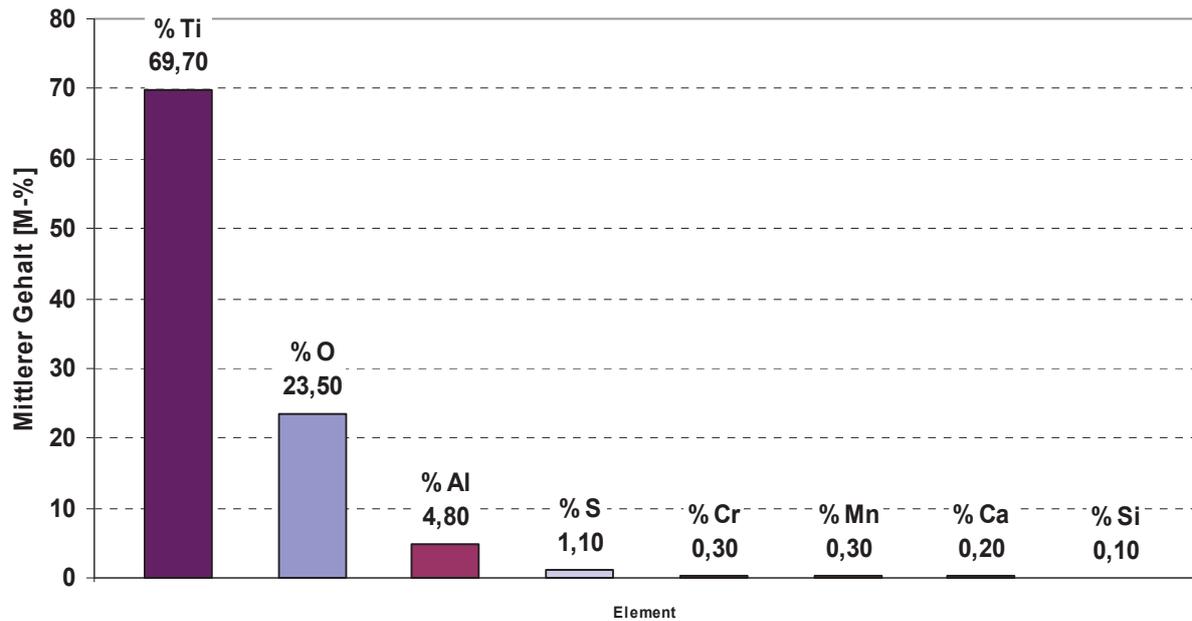
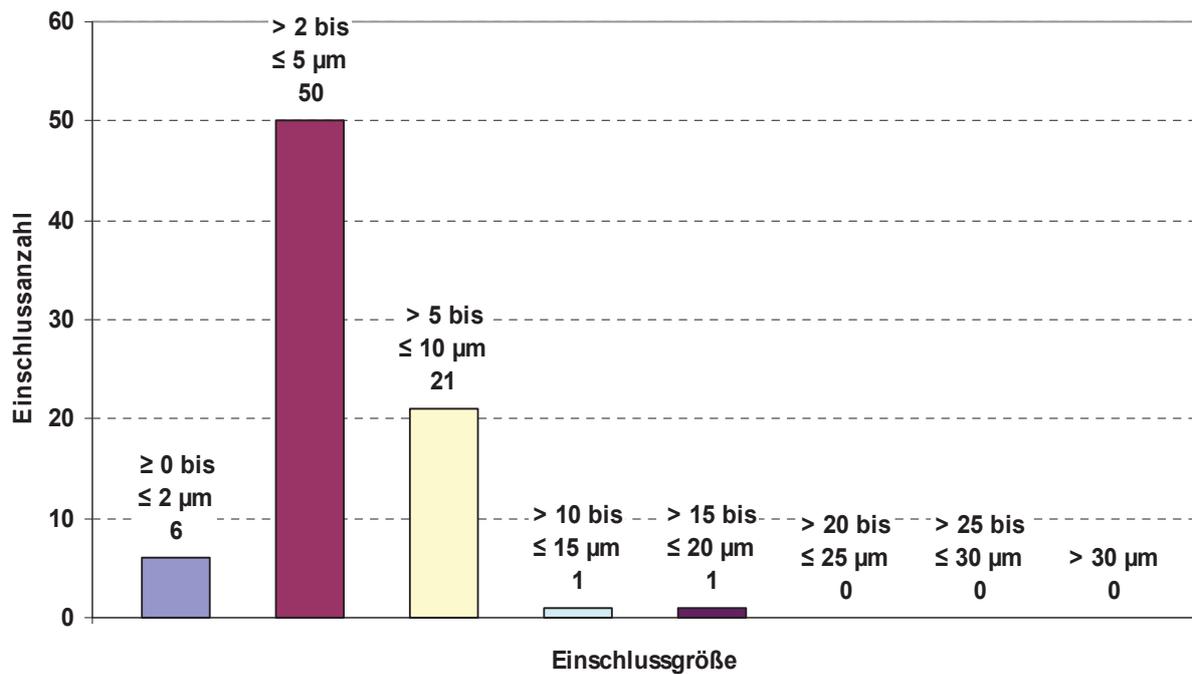


Abbildung C-23: Anzahl der $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}$ -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

Abbildung C-24: Durchschnittliche Elementgehalte der TiO₂·XXX-EinschlüsseAbbildung C-25: Anzahl der TiO₂·XXX-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlusssdurchmessers

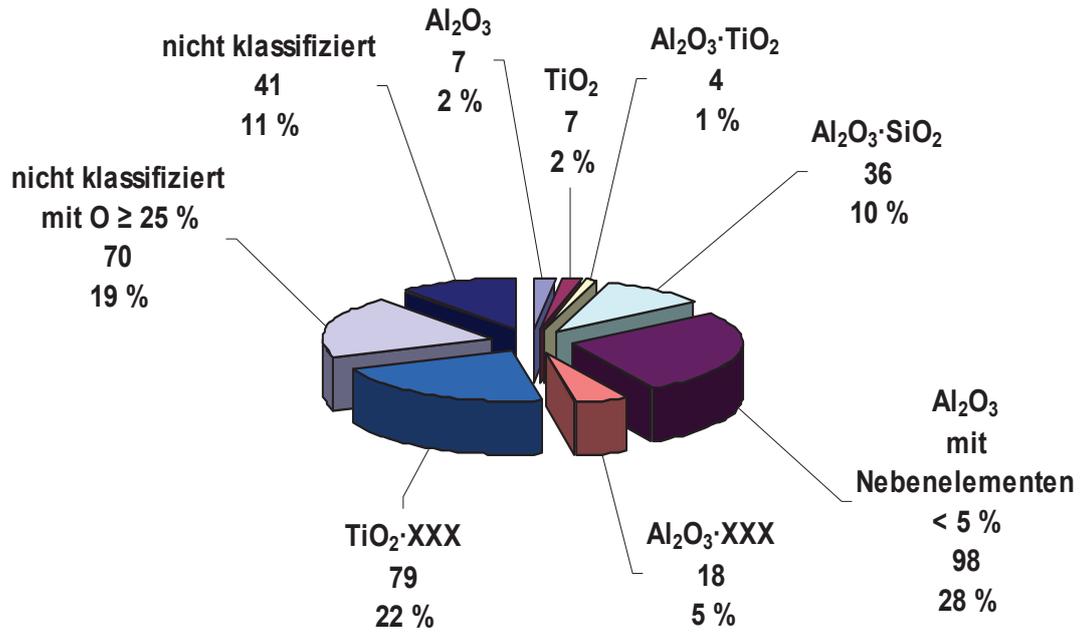


Abbildung C- 26: Zusammenfassung der in der Probe G2-2 gefundenen Einschlüsse, mit Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Auswertung ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

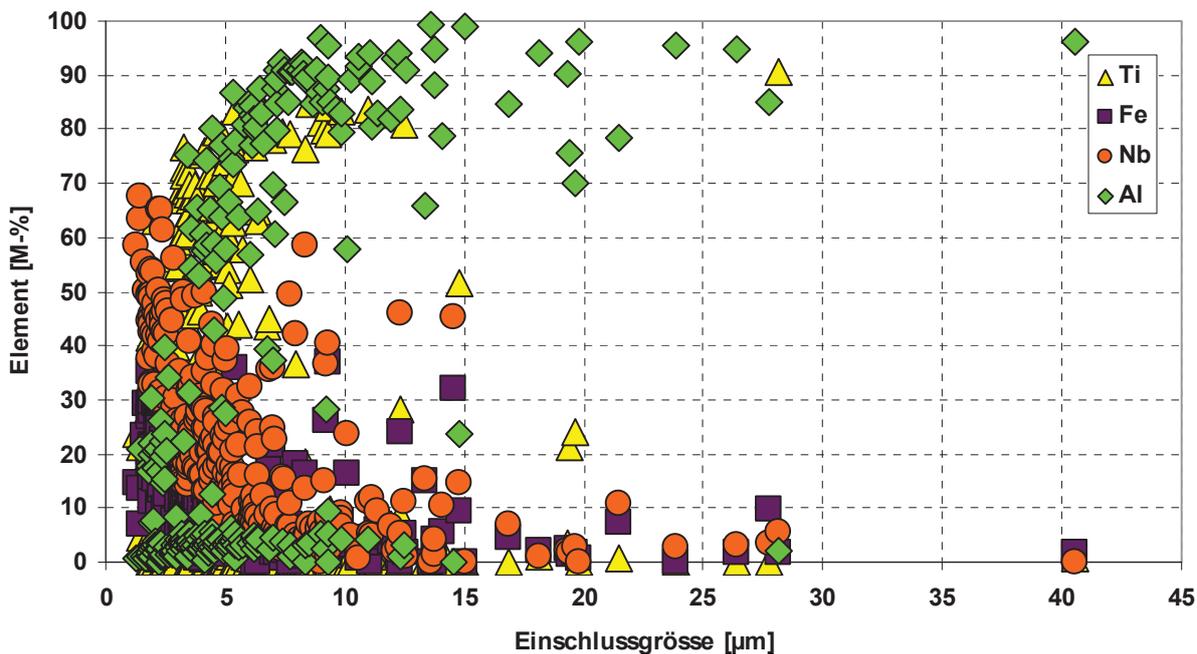


Abbildung C-27: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G2-2, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

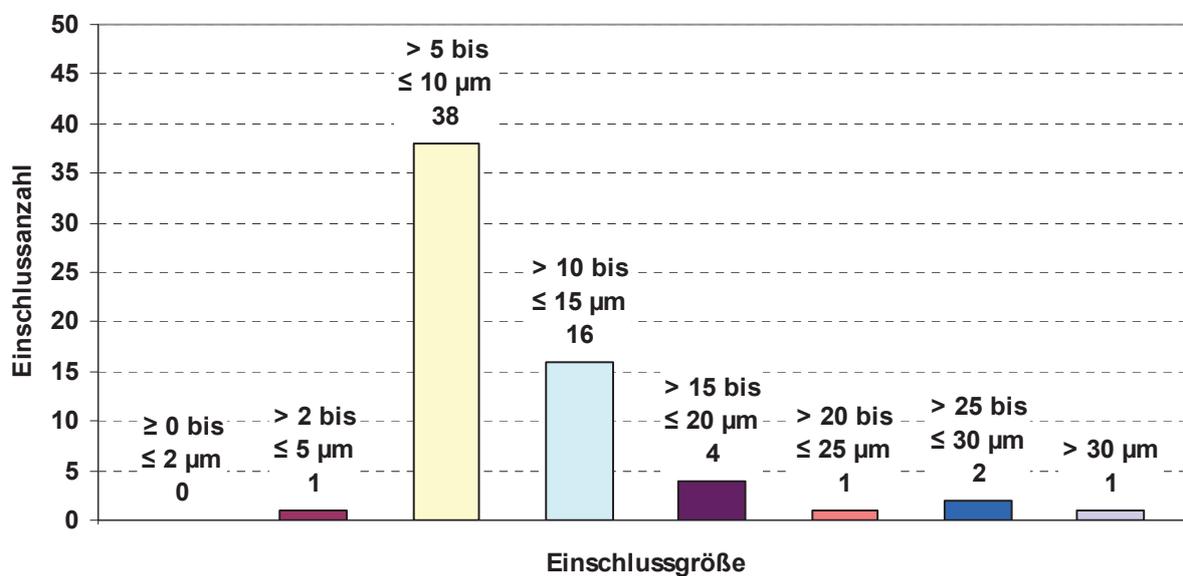
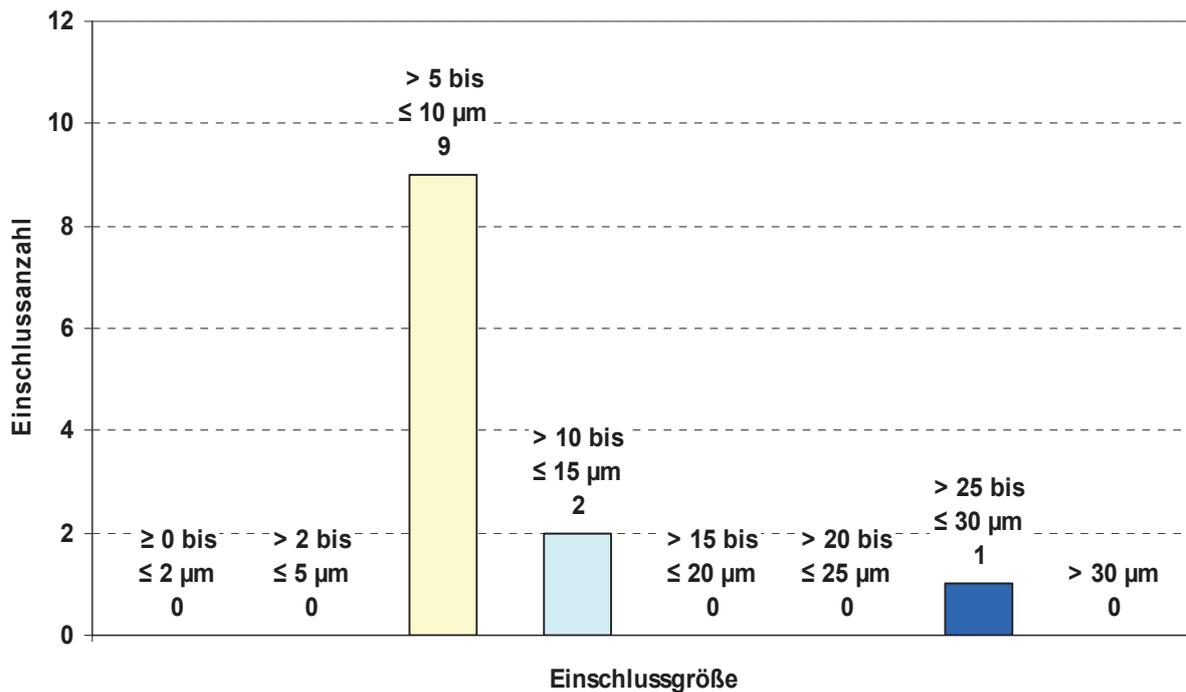
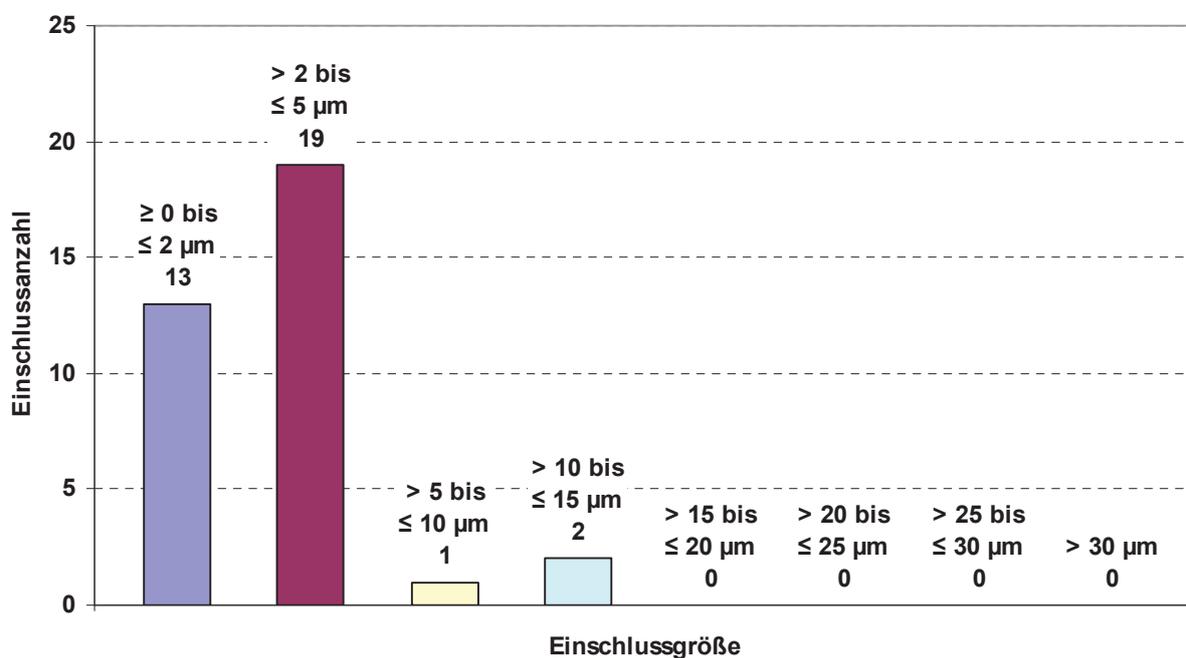


Abbildung C-28: Anzahl der Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

Abbildung C-29: Anzahl der TiO_2 -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren EinschlussdurchmessersAbbildung C-30: Anzahl der $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

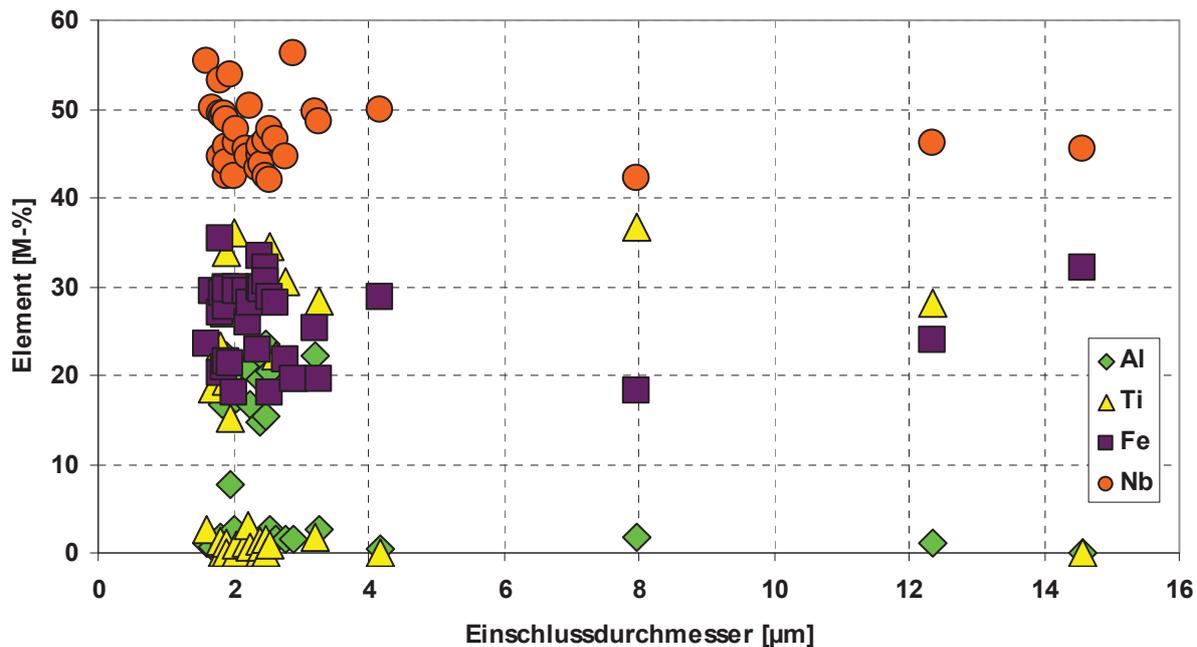


Abbildung C-31: Gemessene $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

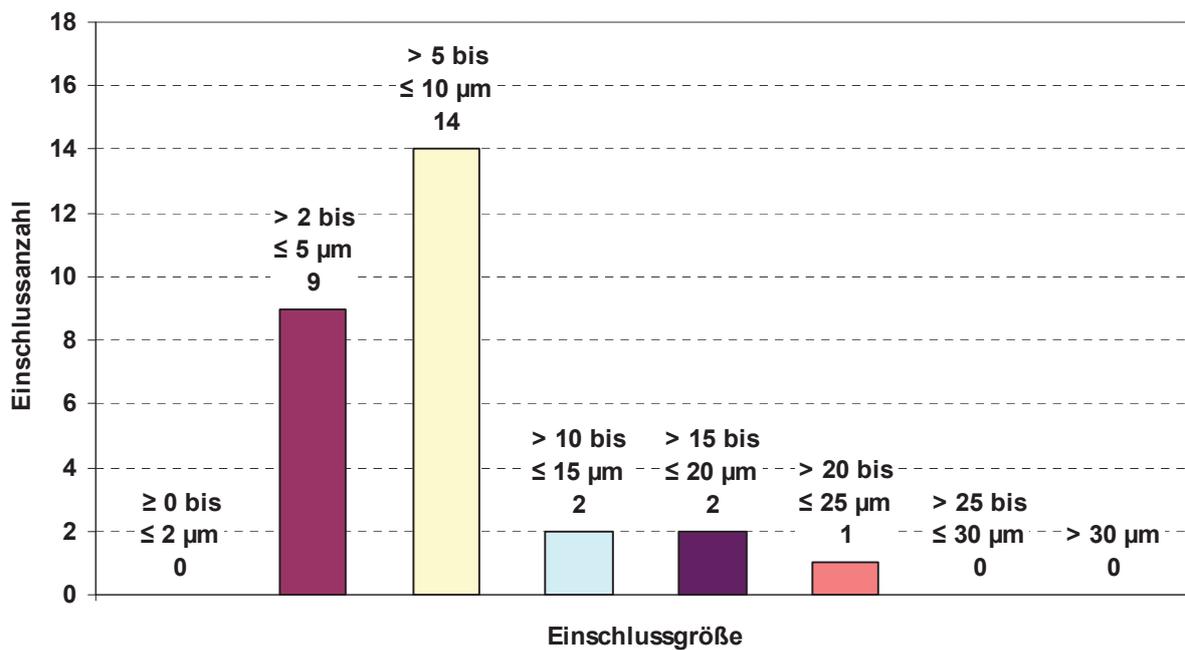


Abbildung C-32: Anzahl der $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}$ -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

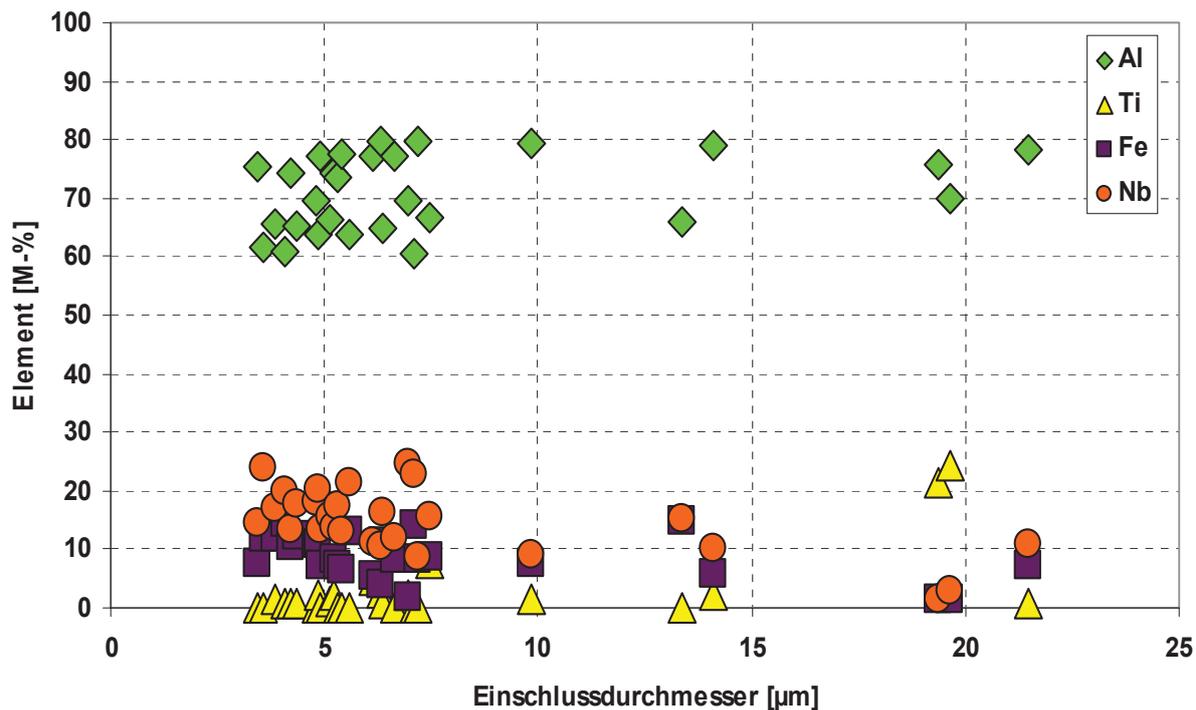


Abbildung C-33: Gemessene $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-XXX}$ -Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

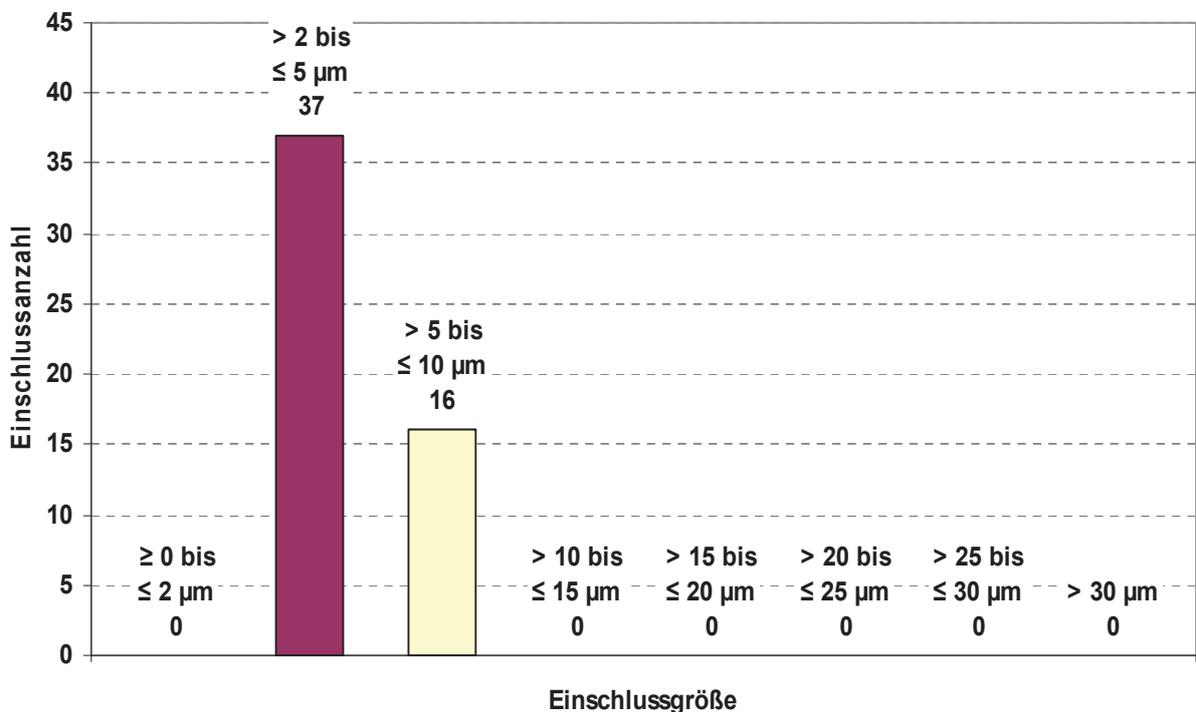


Abbildung C-34: Anzahl der $\text{TiO}_2\text{-XXX}$ -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussthroughmessers

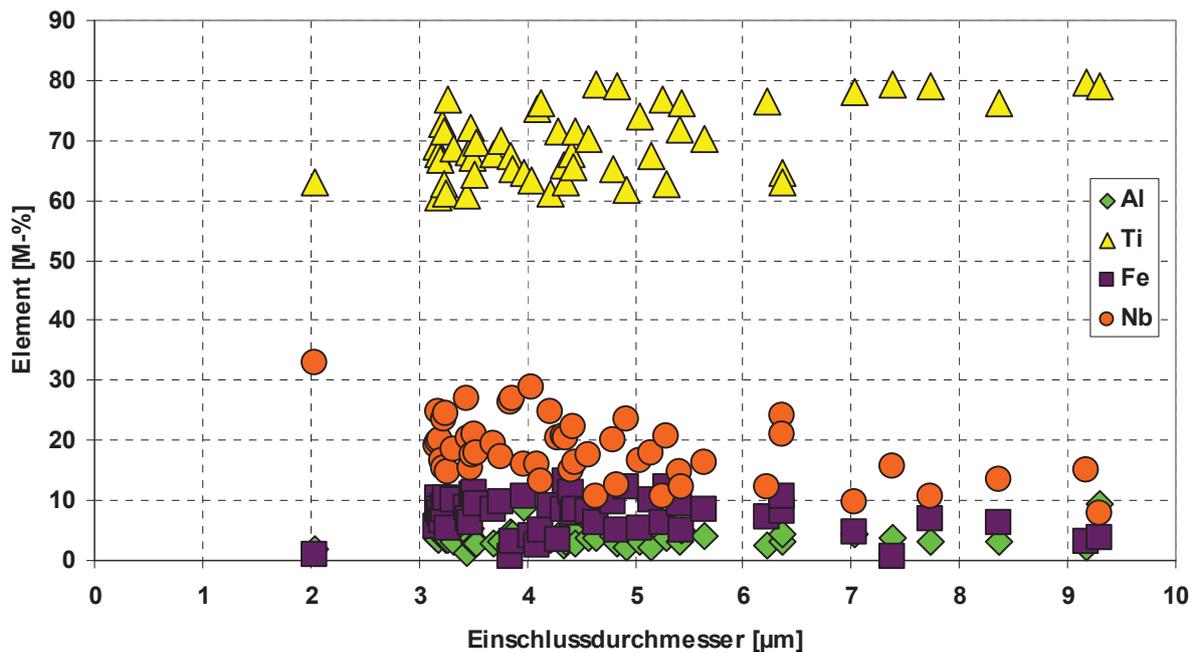


Abbildung C-35: Gemessene $\text{TiO}_2\text{-XXX}$ -Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

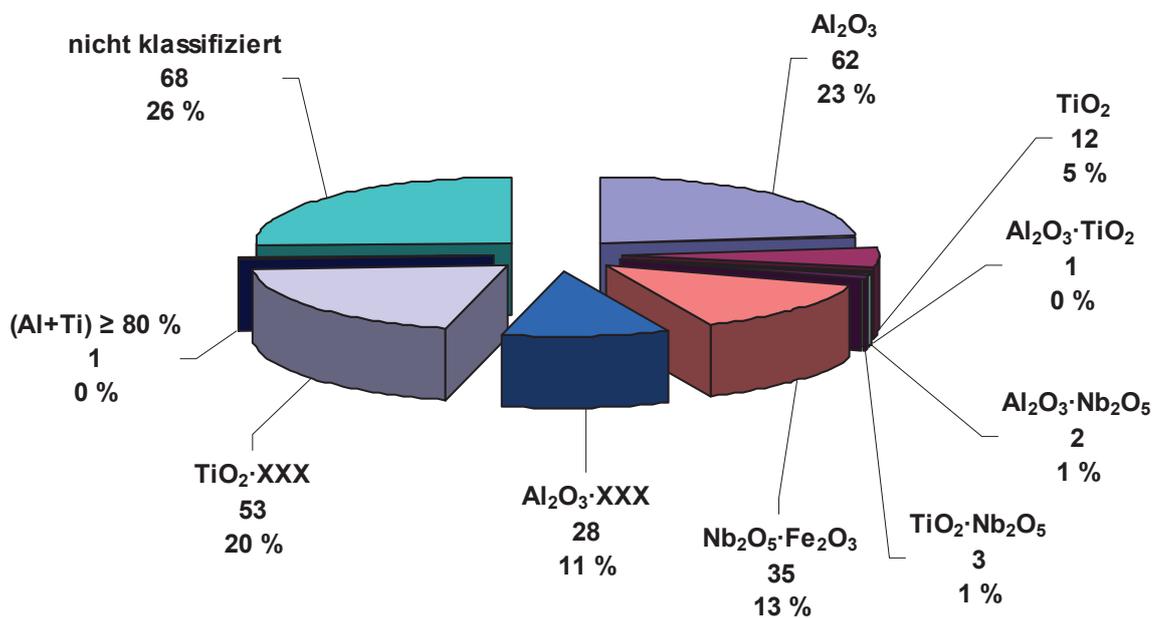


Abbildung C-36: Zusammenfassung der in der Probe G2-2 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

Auswertung ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

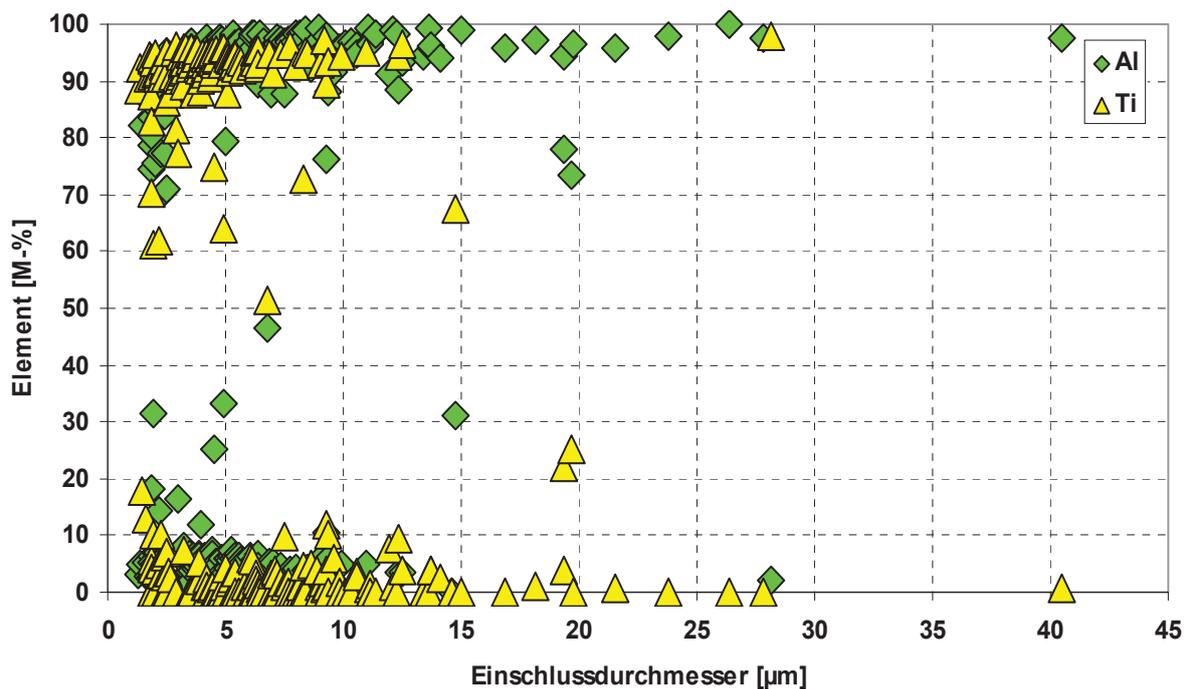


Abbildung C-37: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G2-2, ohne Sauerstoffmessung, mit Matrixkorrektur

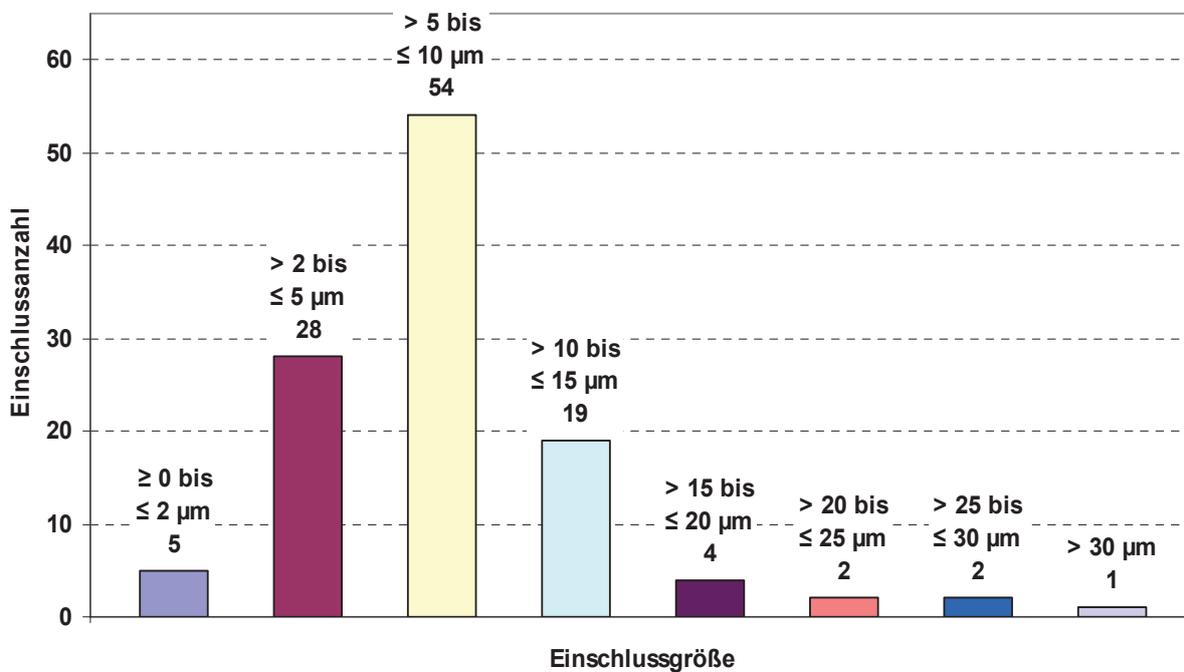


Abbildung C-38: Anzahl der Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

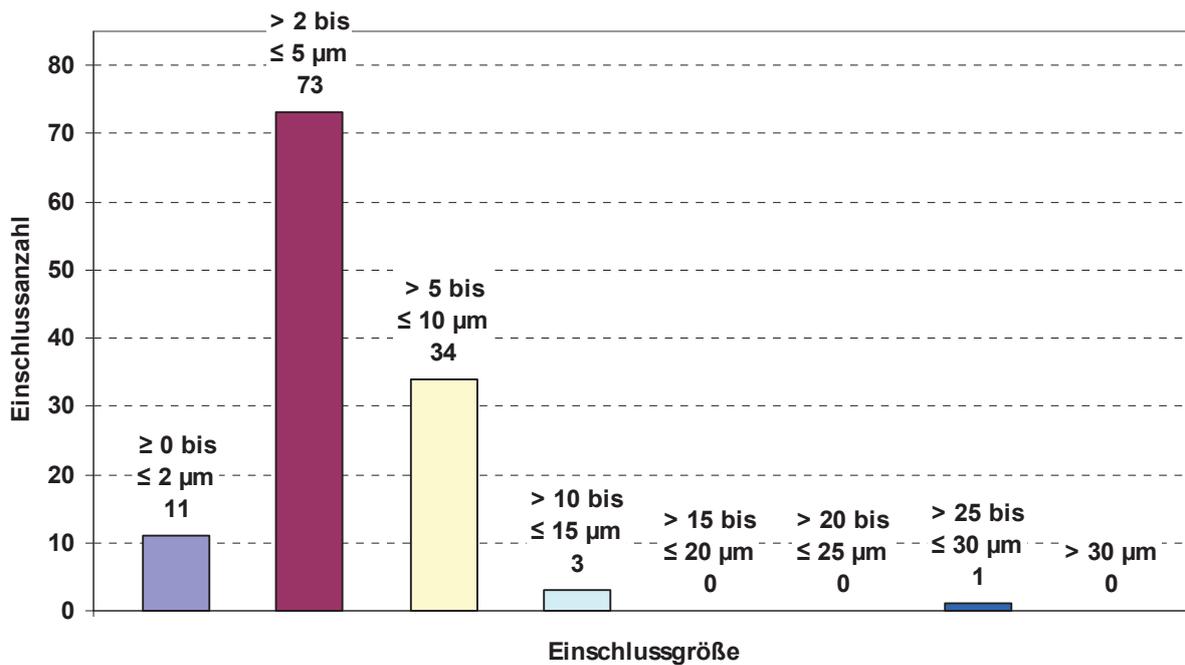


Abbildung C-39: Anzahl der TiO_2 -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

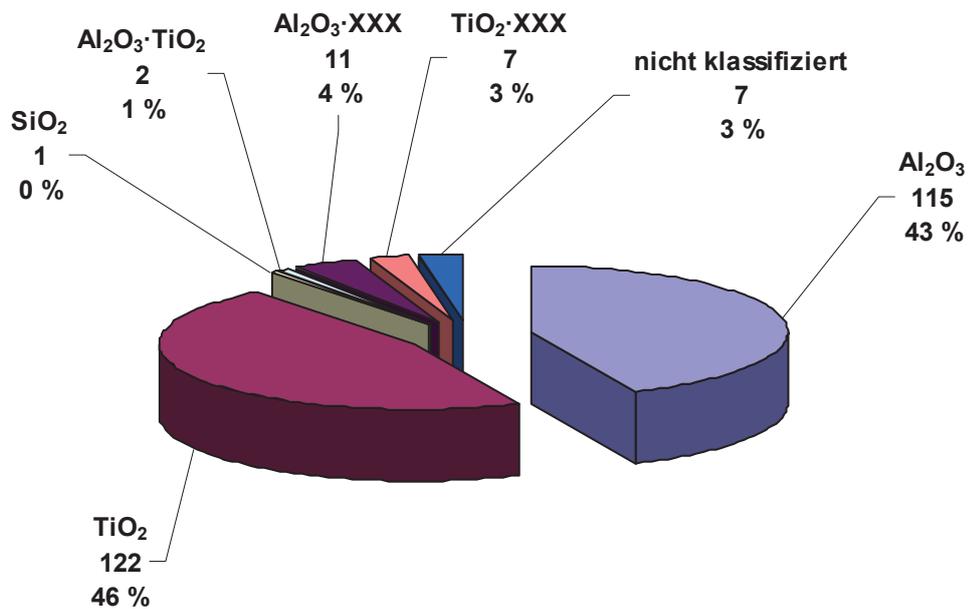


Abbildung C-40: Zusammenfassung der in der Probe G2-2 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Mengenmäßige Auswertung der Einschlüsse

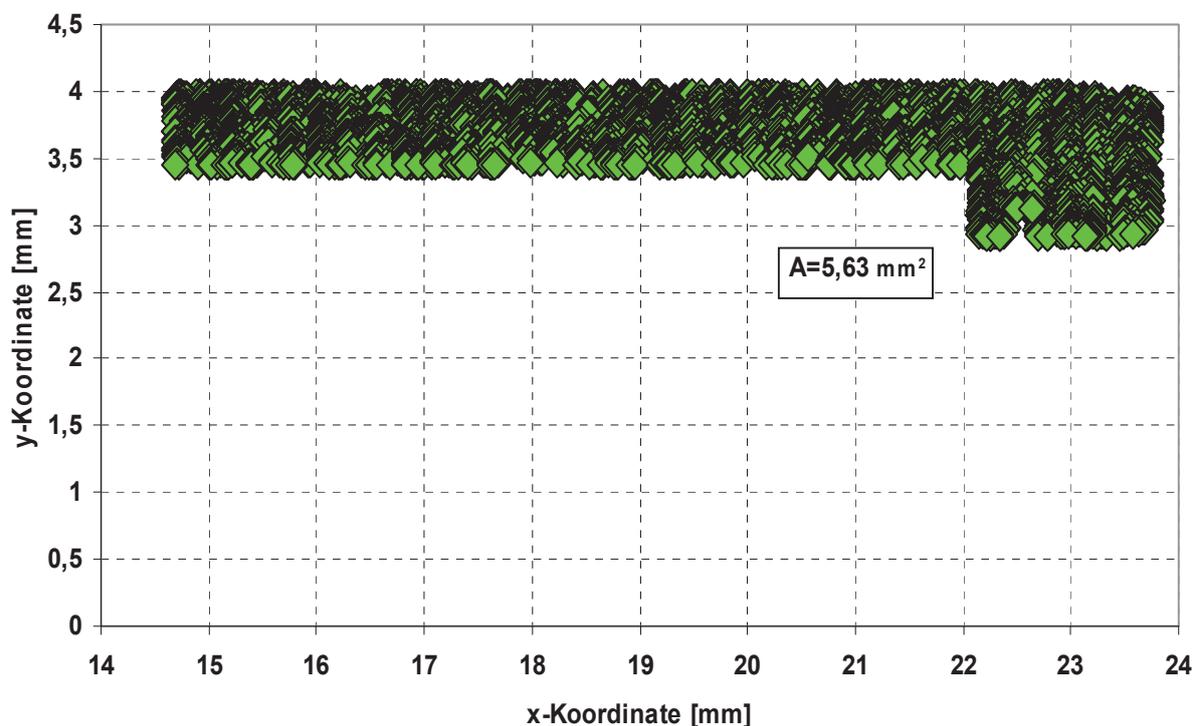


Abbildung C-41: Mittels REM/EDX analysierte Fläche der Probe G2-2

Tabelle C-1: Zusammenfassung der vermessenen Flächen in Probe G2-2

Gesamte vermessene Fläche A_{ges} [mm²]	5,63
Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse $A_{\text{Einschl. ges.}}$ [mm²]	0,0135
$A_{\text{Einschl. ges.}} / A_{\text{ges}} \cdot 100$ [%]	0,24

Tabelle C-2: Prozentuelle Aufteilung der Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse, Probe G2-2

	A_{Typ} [mm²]	$A_{\text{Typ}} / A_{\text{Einschl. ges.}} \cdot 100$ [%]
Gesamtfläche Al_2O_3: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [mm²]	$9,24 \cdot 10^{-3}$	68,21
Gesamtfläche TiO_2: A_{TiO_2} [mm²]	$2,95 \cdot 10^{-3}$	21,82
Gesamtfläche $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}$: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}}$ [mm²]	$7,11 \cdot 10^{-4}$	5,25
Gesamtfläche nicht klassifiziert $A_{\text{n.k.}}$ [mm²]	$2,84 \cdot 10^{-4}$	2,10
Gesamtfläche $\text{TiO}_2 \cdot \text{XXX}$: $A_{\text{TiO}_2 \cdot \text{XXX}}$ [mm²]	$2,58 \cdot 10^{-4}$	1,91
Gesamtfläche $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2}$ [mm²]	$5,47 \cdot 10^{-5}$	0,40
Gesamtfläche SiO_2: A_{SiO_2} [mm²]	$4,64 \cdot 10^{-5}$	0,34

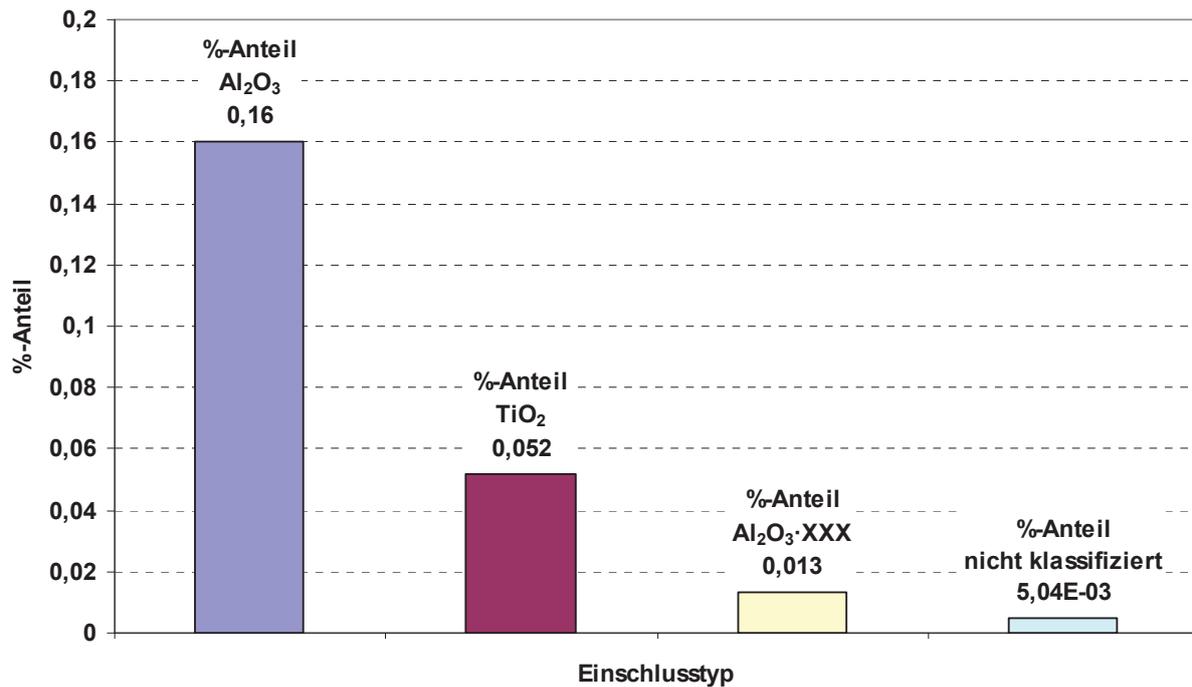


Abbildung C-42: Anteile der einzelnen Einschlusstypen Probe G2-2

Tabelle C-3: Oxidmenge pro Tonne FeNb

Einschlusstyp	Einschlussmenge [kg] / t FeNb	Anteil [%]
Al ₂ O ₃	0,77	0,077
TiO ₂	0,28	0,028

Auswertung der Probe G5-2

Auswertung mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

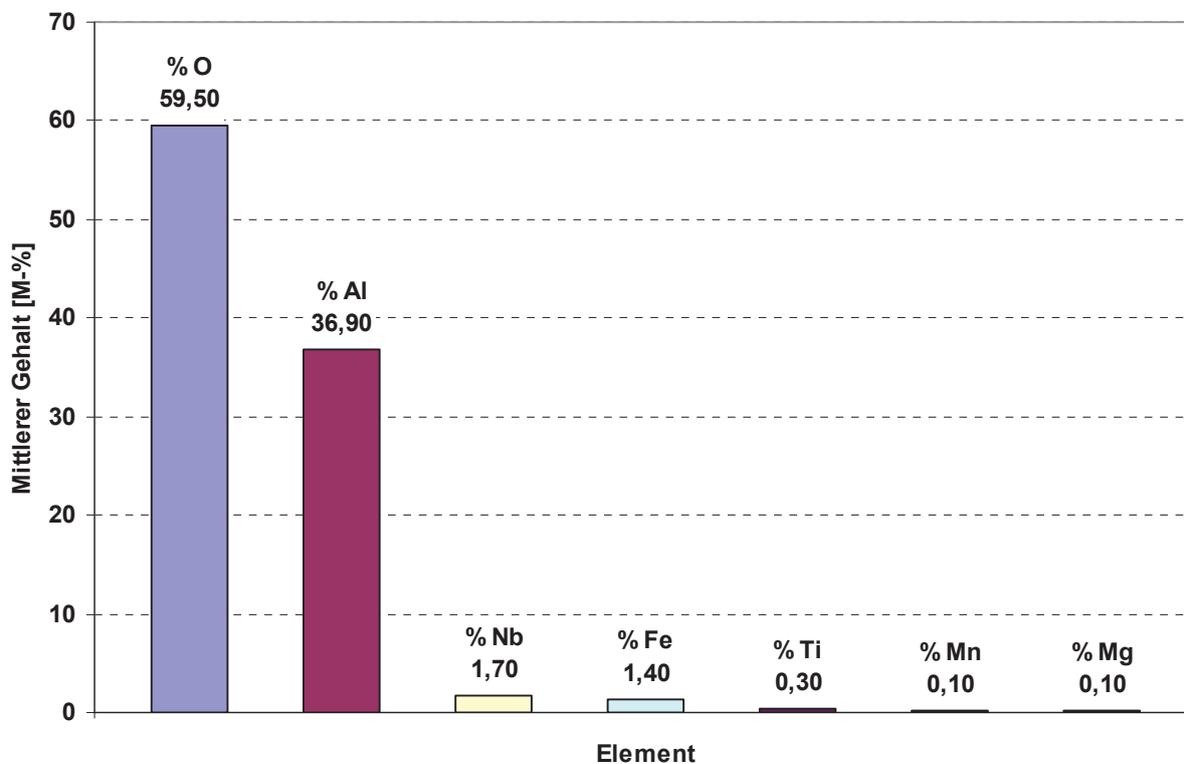


Abbildung C-43: Durchschnittliche Elementgehalte der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse

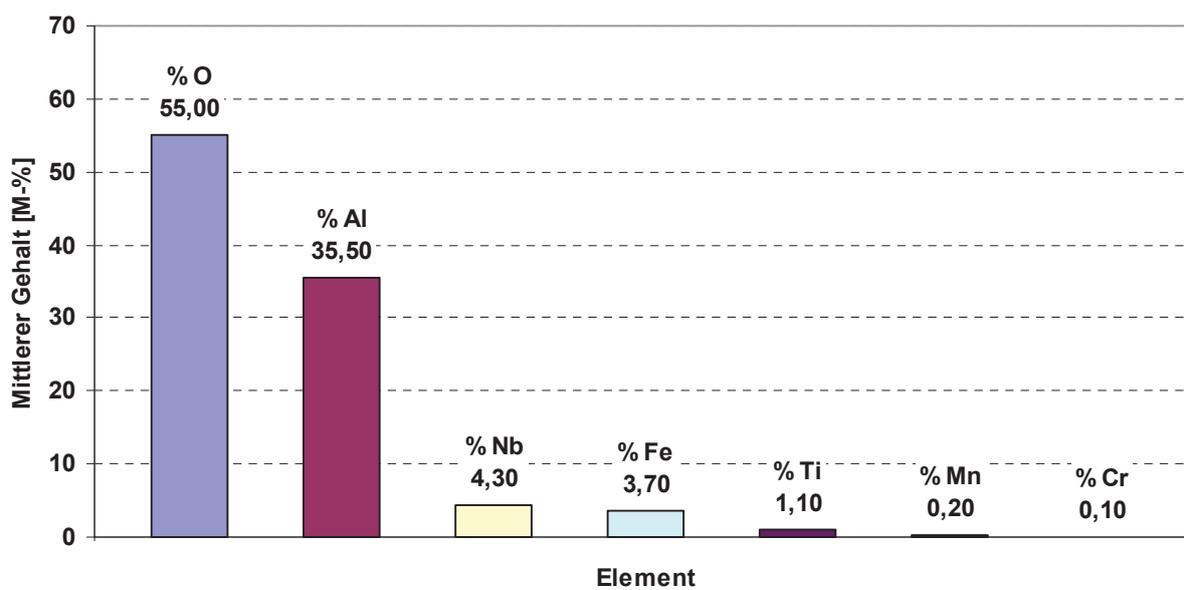
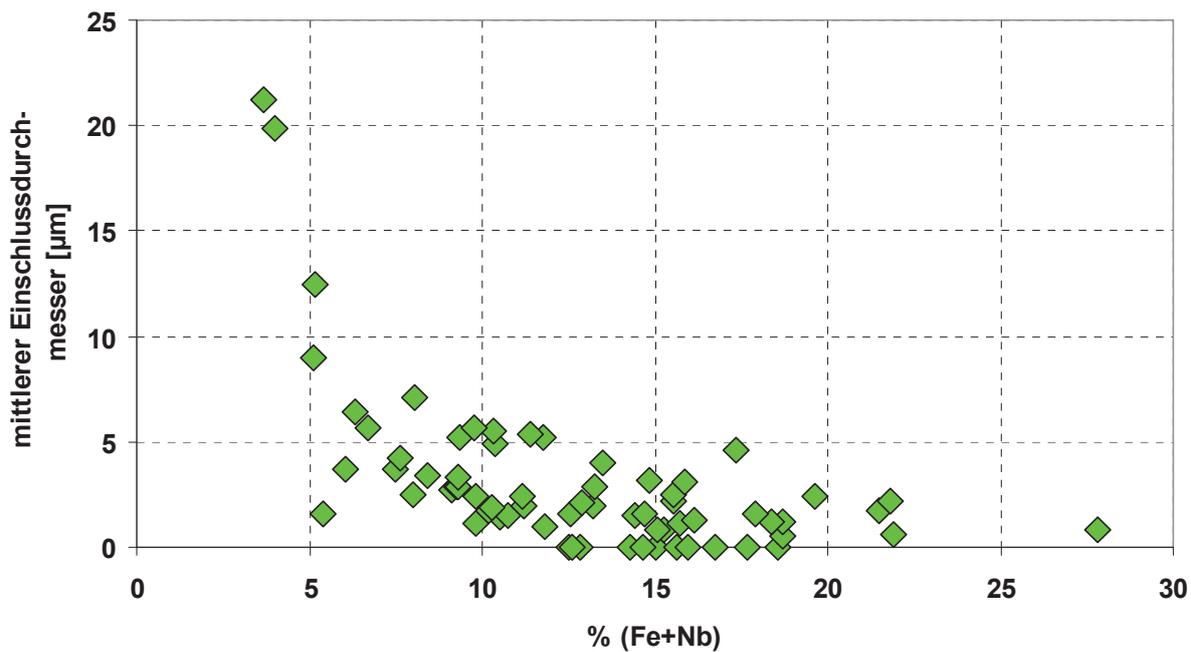
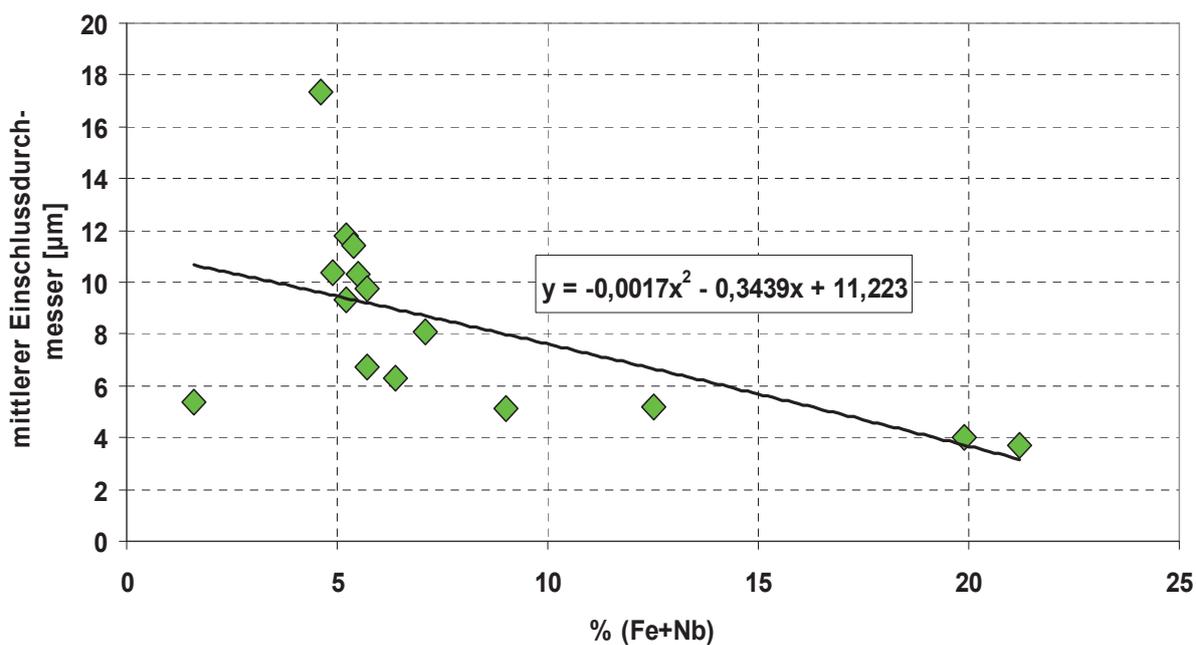


Abbildung C-44: Durchschnittliche Elementgehalte der Al_2O_3 :XXX-Einschlüsse

Abbildung C-45: Durchmesser der reinen Al_2O_3 -Partikel in Abhängigkeit von der MatrixAbbildung C-46: Durchmesser der $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ -Partikel in Abhängigkeit von der Matrix

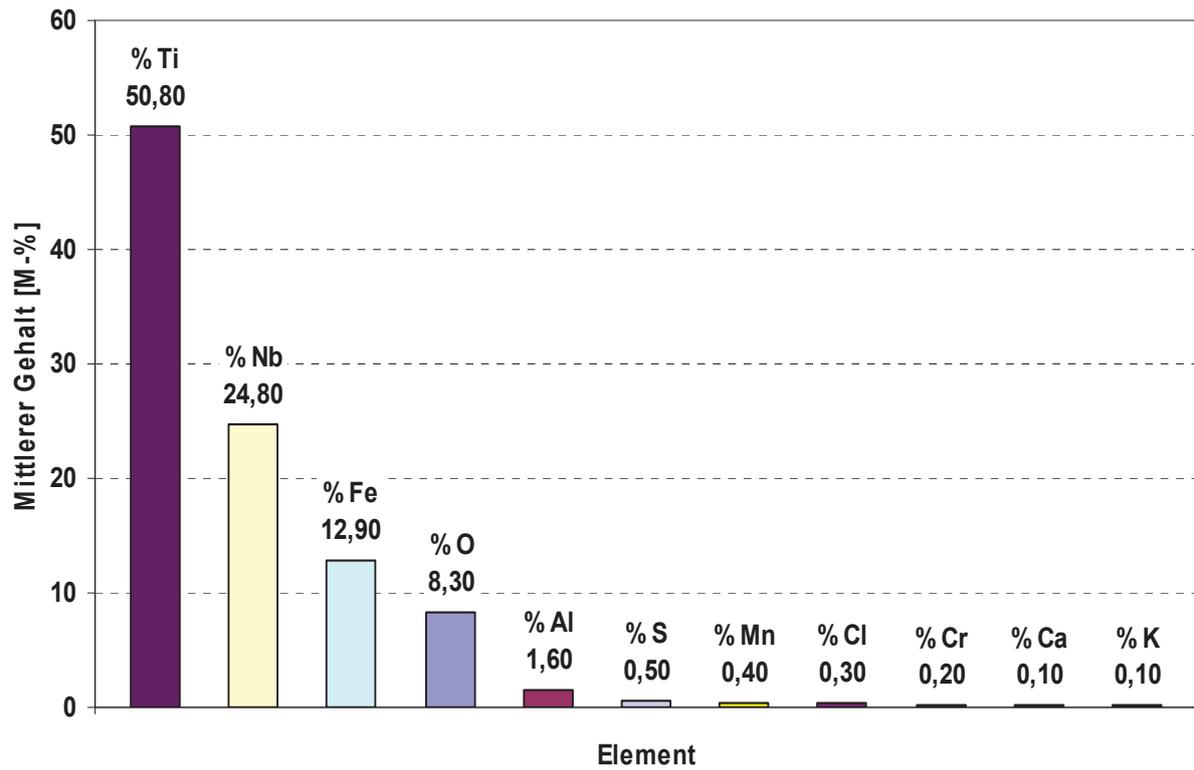


Abbildung C-47: Durchschnittliche Elementgehalte der nicht klassifizierten Einschlüsse

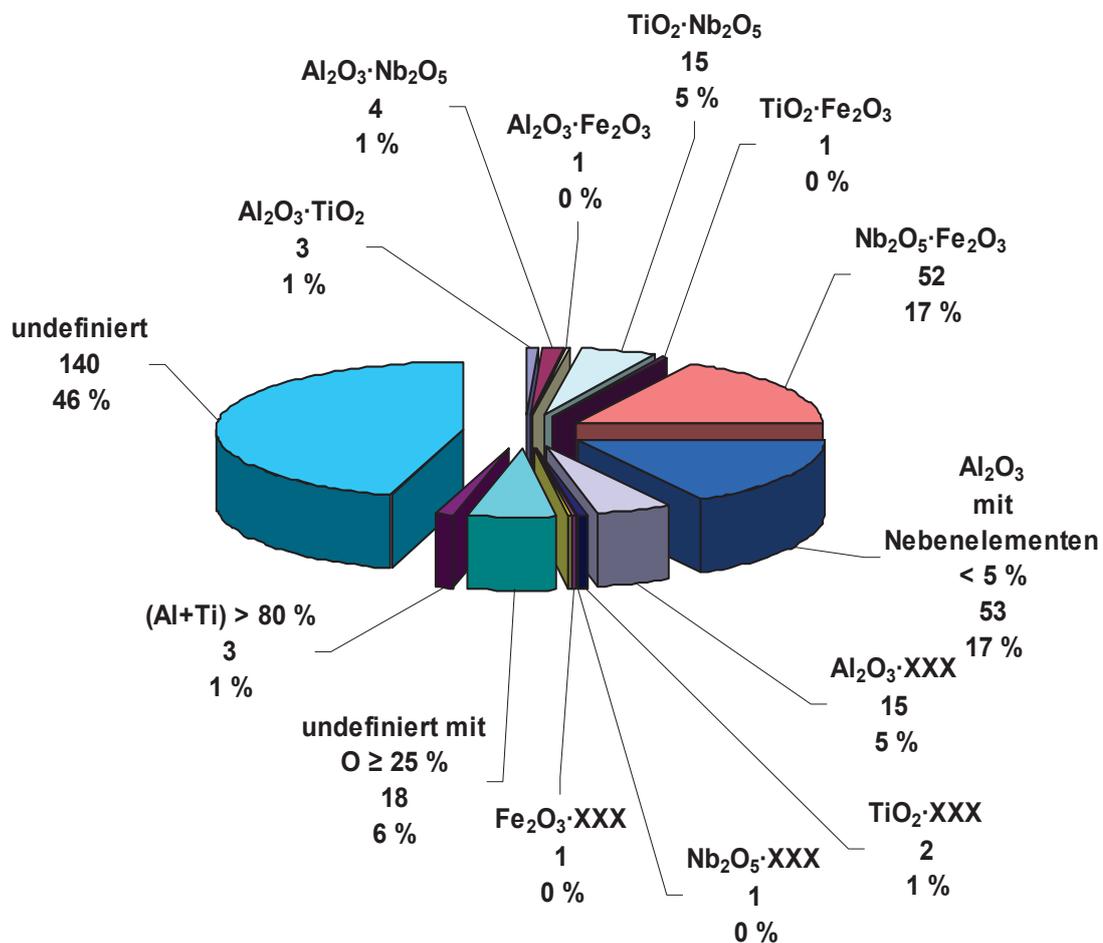
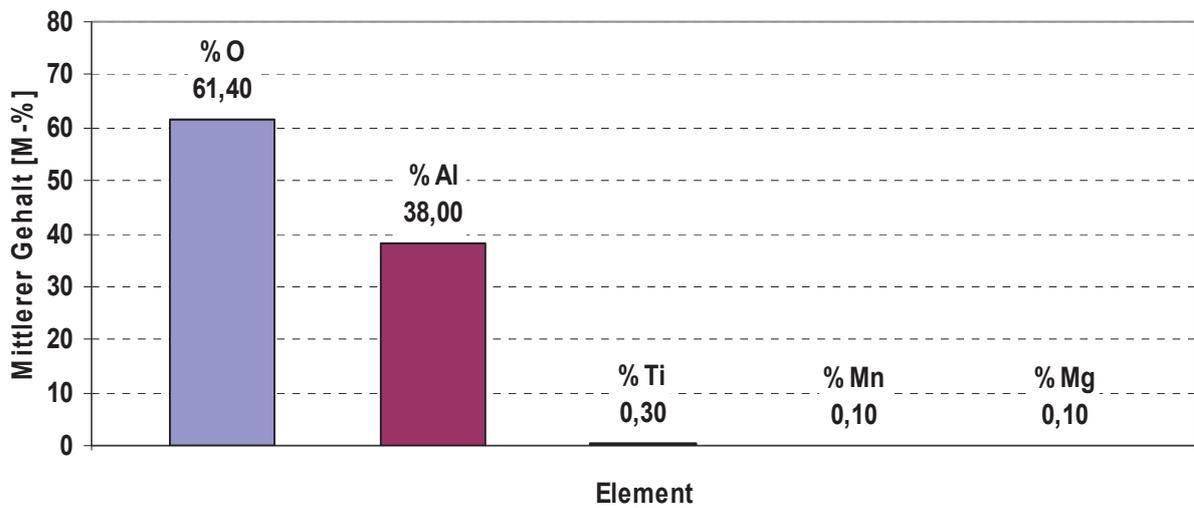
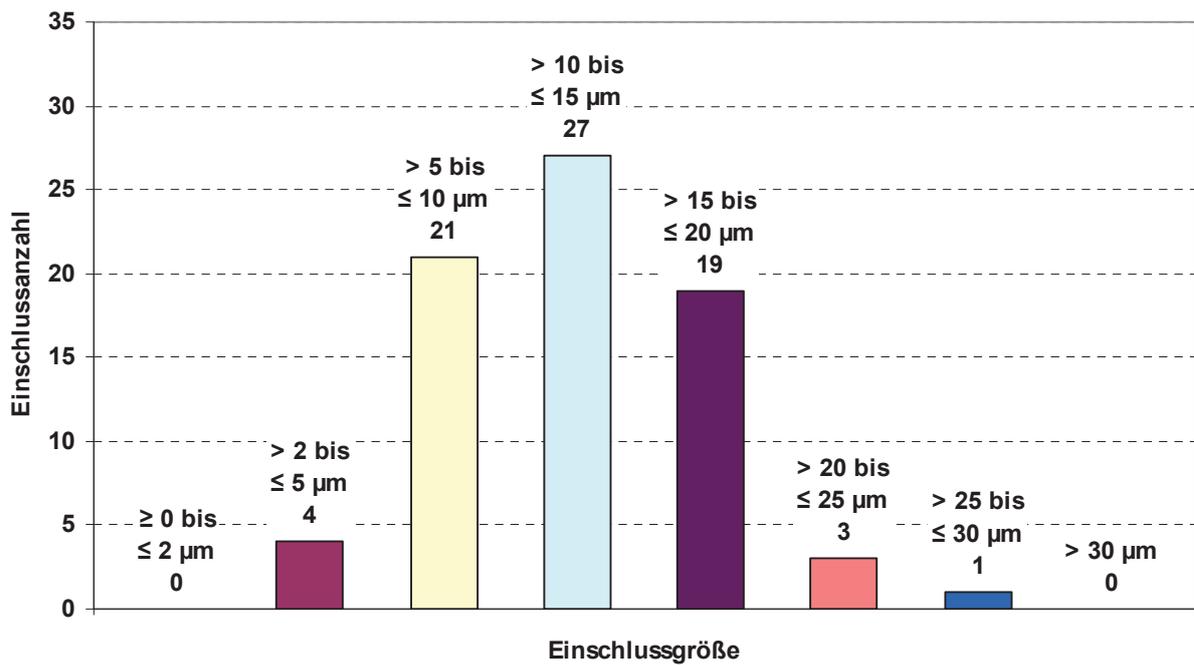


Abbildung C-48: Zusammenfassung der in der Probe G5-2 gefundenen Einschlüsse, mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

Auswertung mit Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Abbildung C-49: Durchschnittliche Elementgehalte der reinen Al_2O_3 -EinschlüsseAbbildung C-50: Anzahl der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

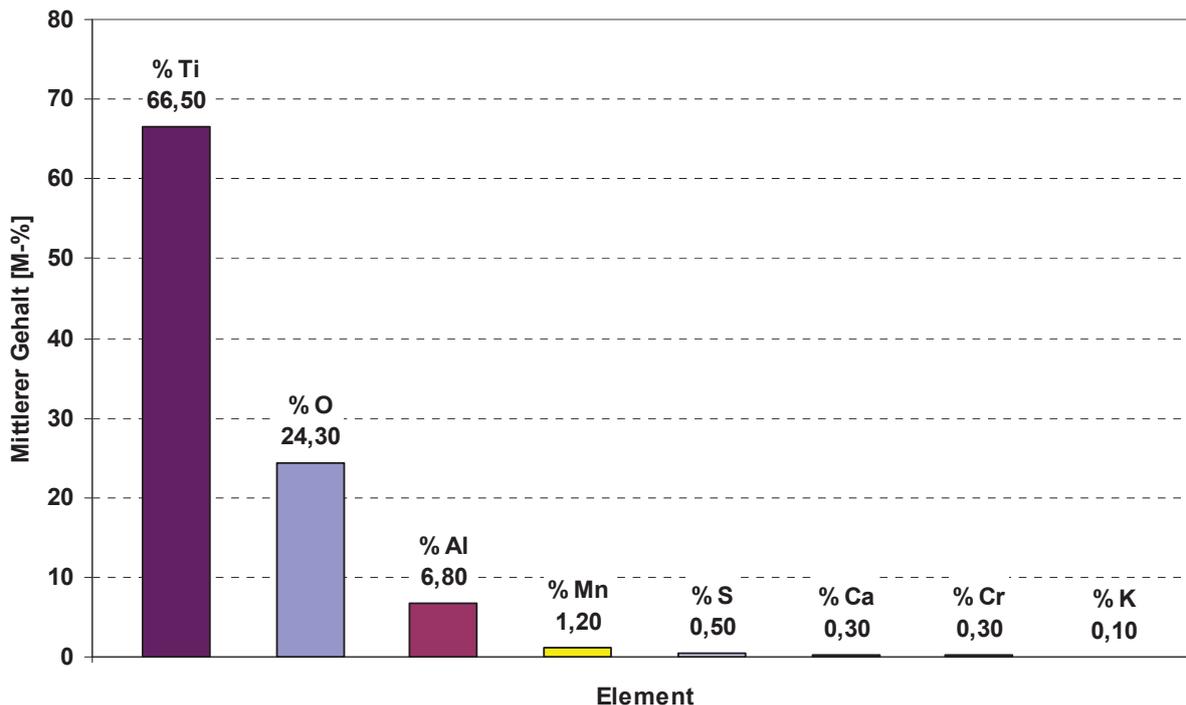


Abbildung C-51: Durchschnittliche Elementgehalte der TiO₂-XXX-Einschlüsse

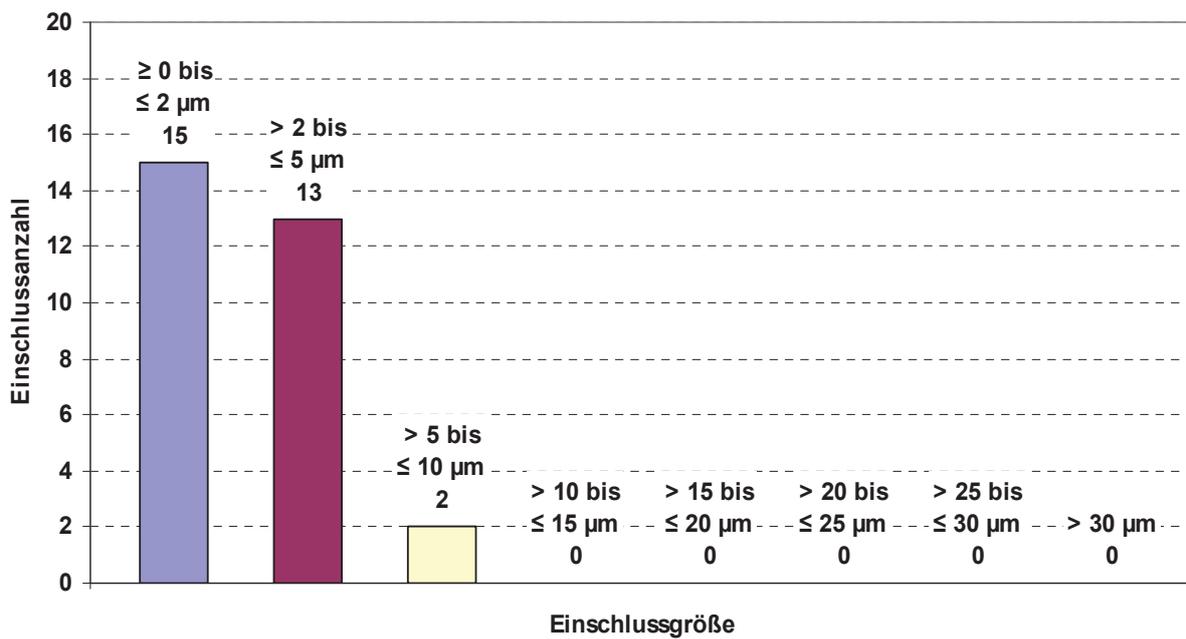


Abbildung C-52: Anzahl der TiO₂-XXX-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

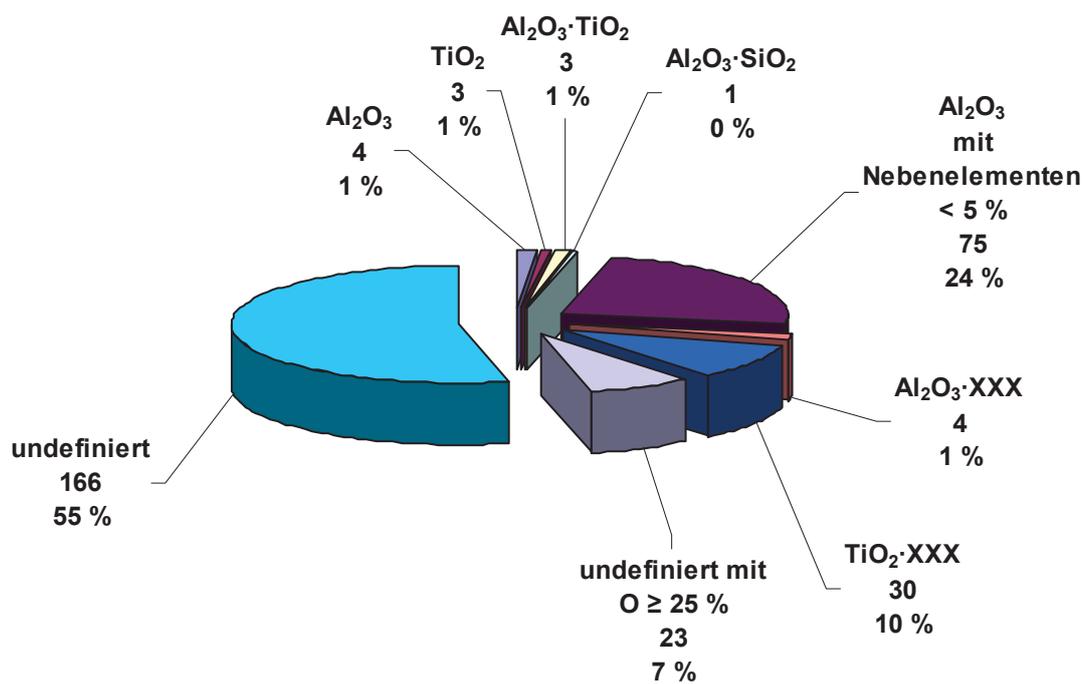


Abbildung C-53: Zusammenfassung der in der Probe G5-2 gefundenen Einschlüsse, mit Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Auswertung ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

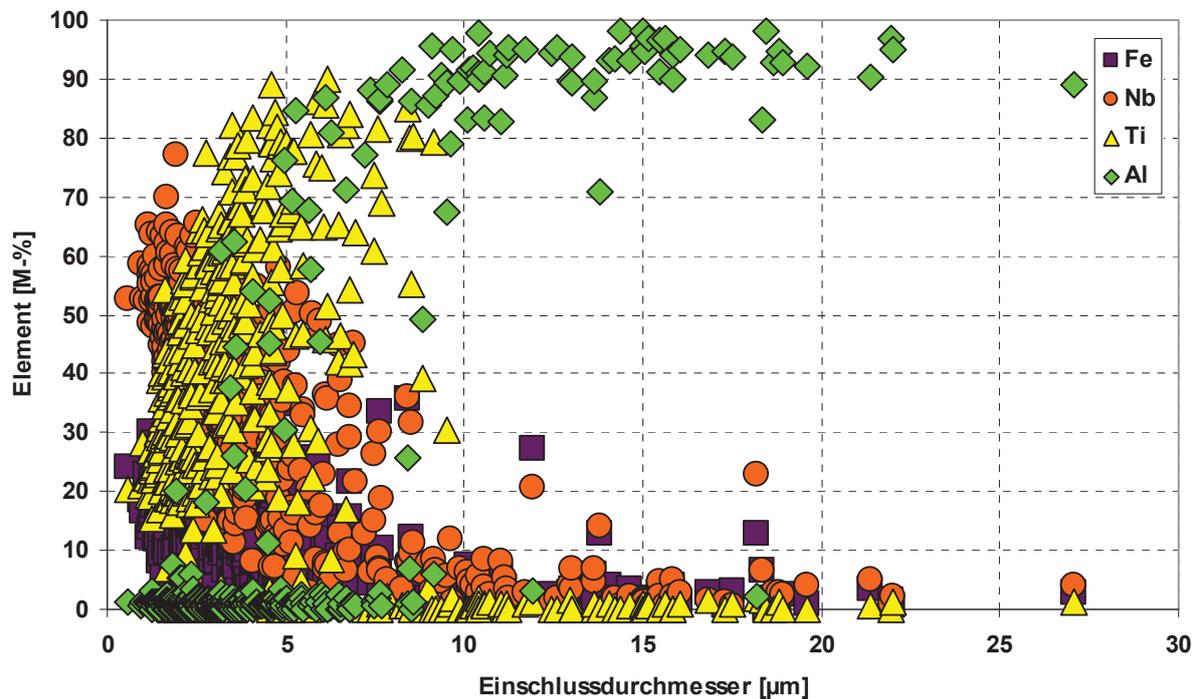
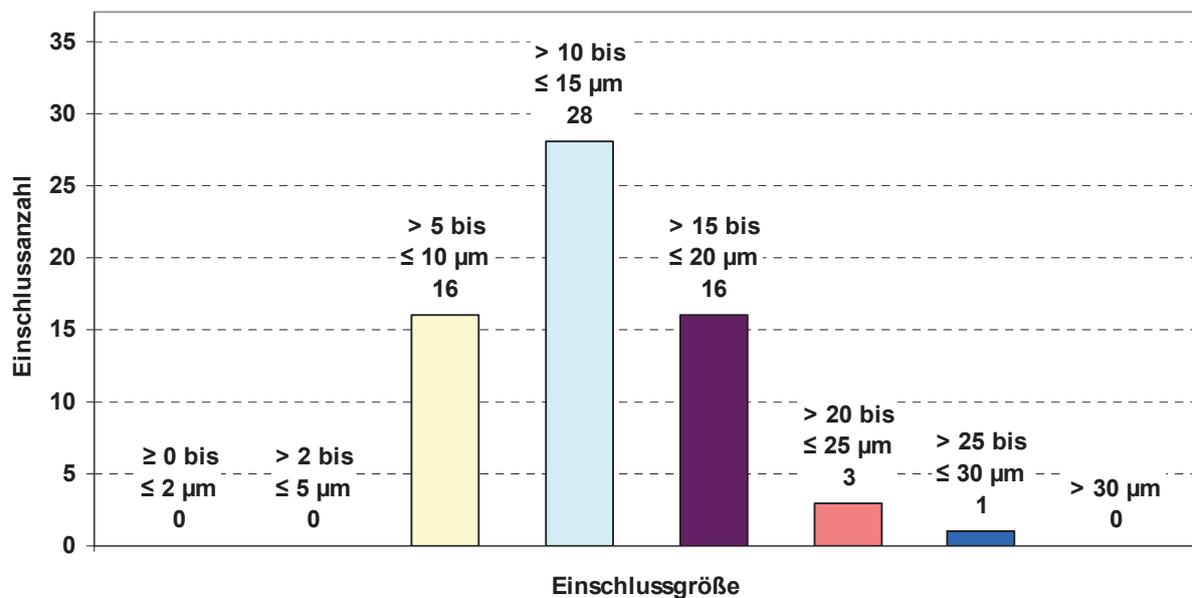


Abbildung C-54: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G5-2, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

Abbildung C-55: Anzahl der Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

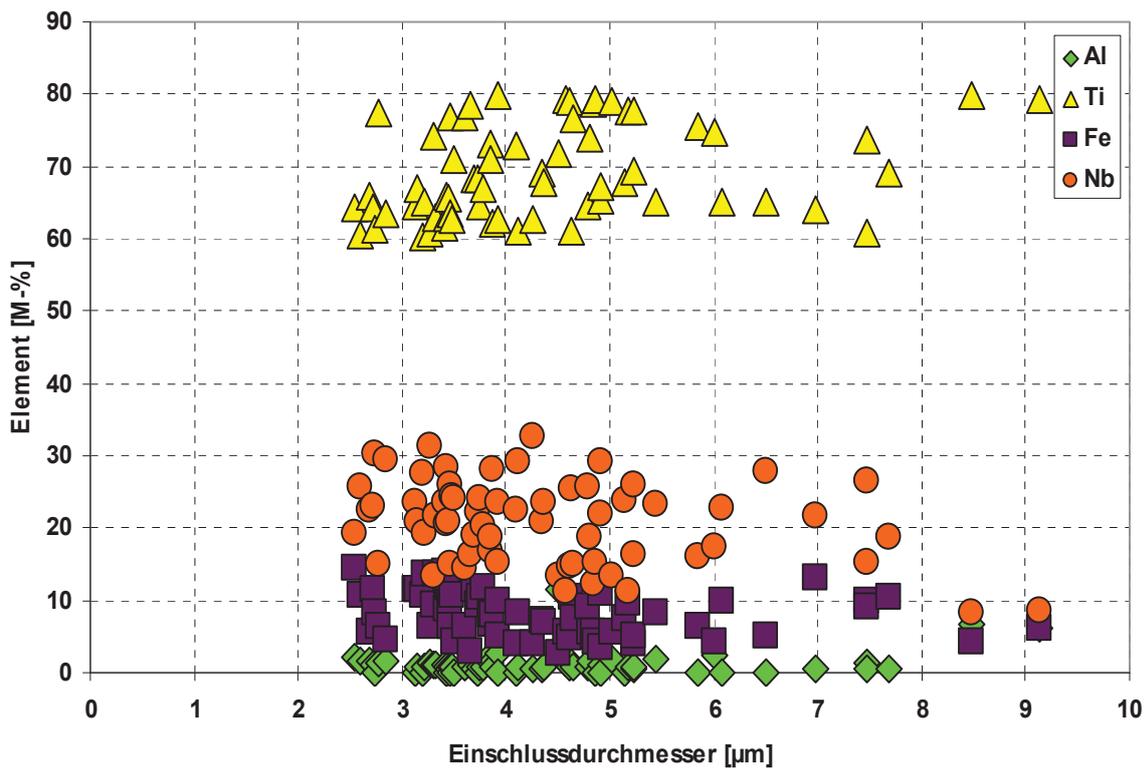


Abbildung C-56: Gemessene TiO₂-XXX- Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

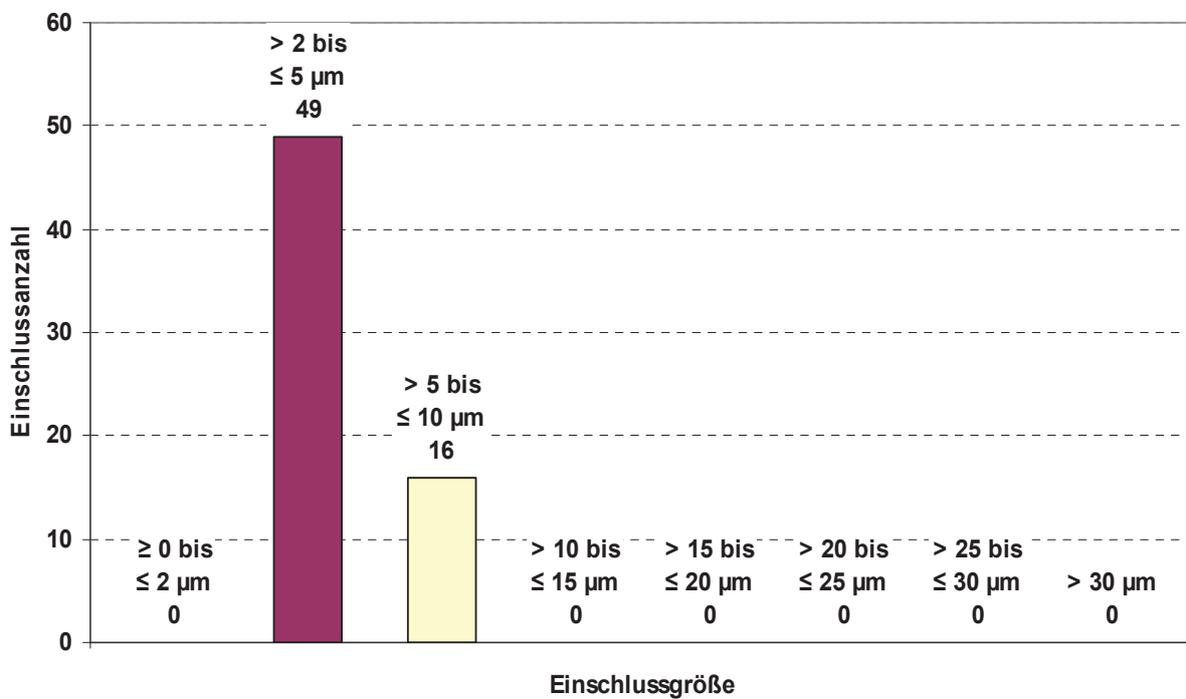


Abbildung C-57: Anzahl der TiO₂-XXX-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

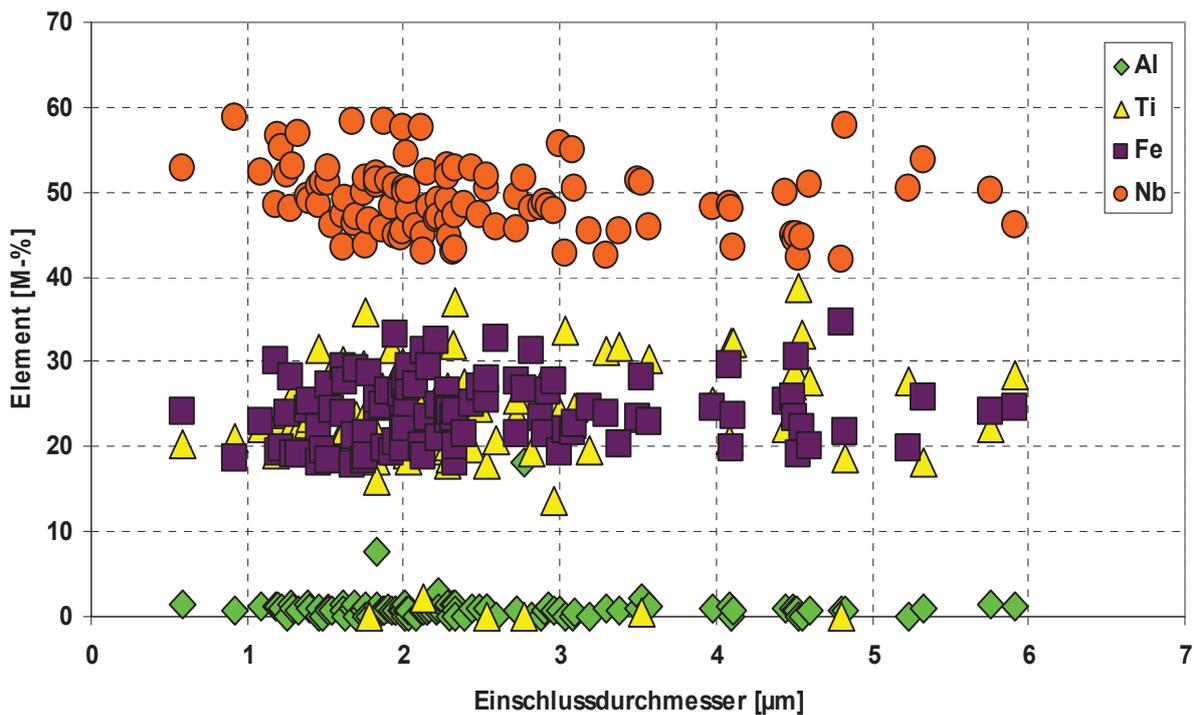


Abbildung C-58: Gemessene Nb₂O₅-Fe₂O₃-Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

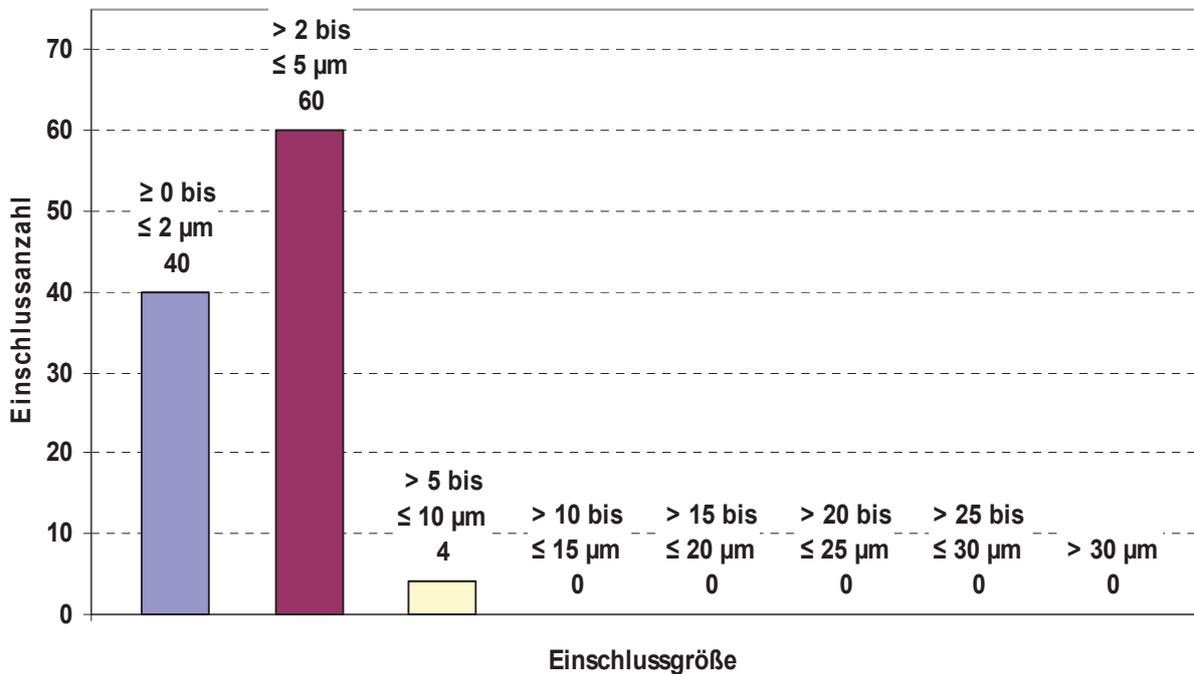


Abbildung C-59: Anzahl der Nb₂O₅-Fe₂O₃-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

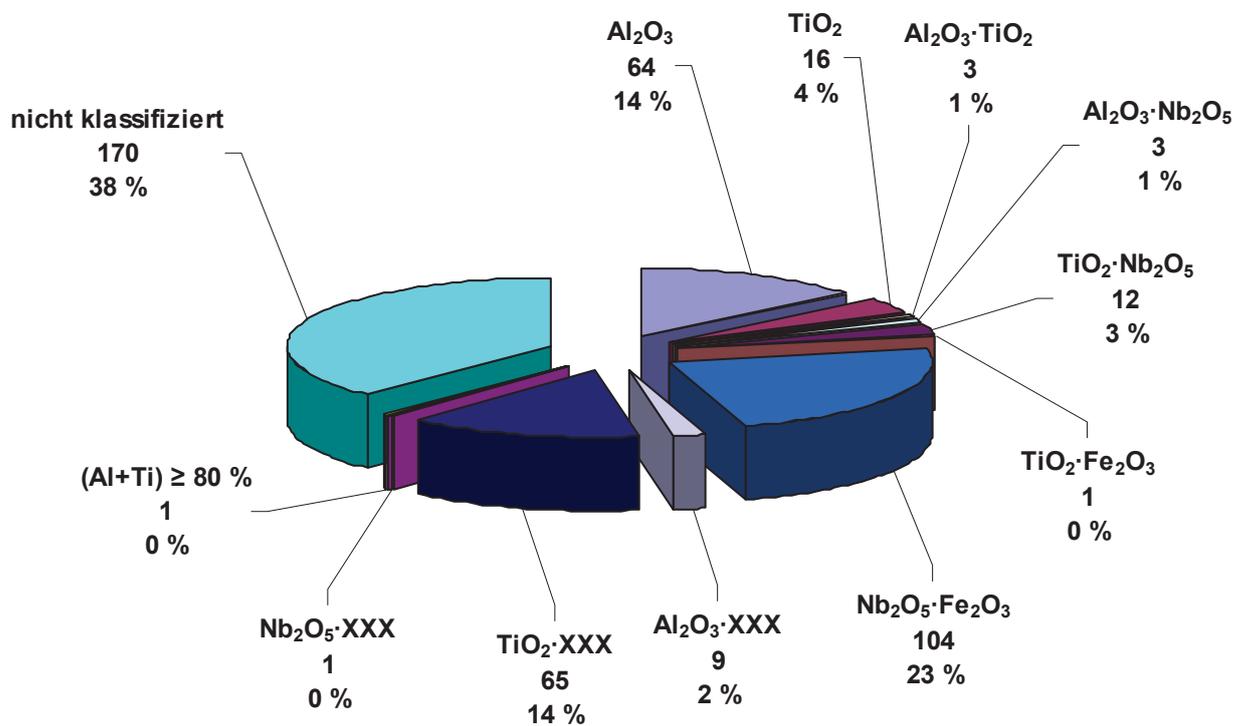


Abbildung C-60: Zusammenfassung der in der Probe G5-2 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

Auswertung ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

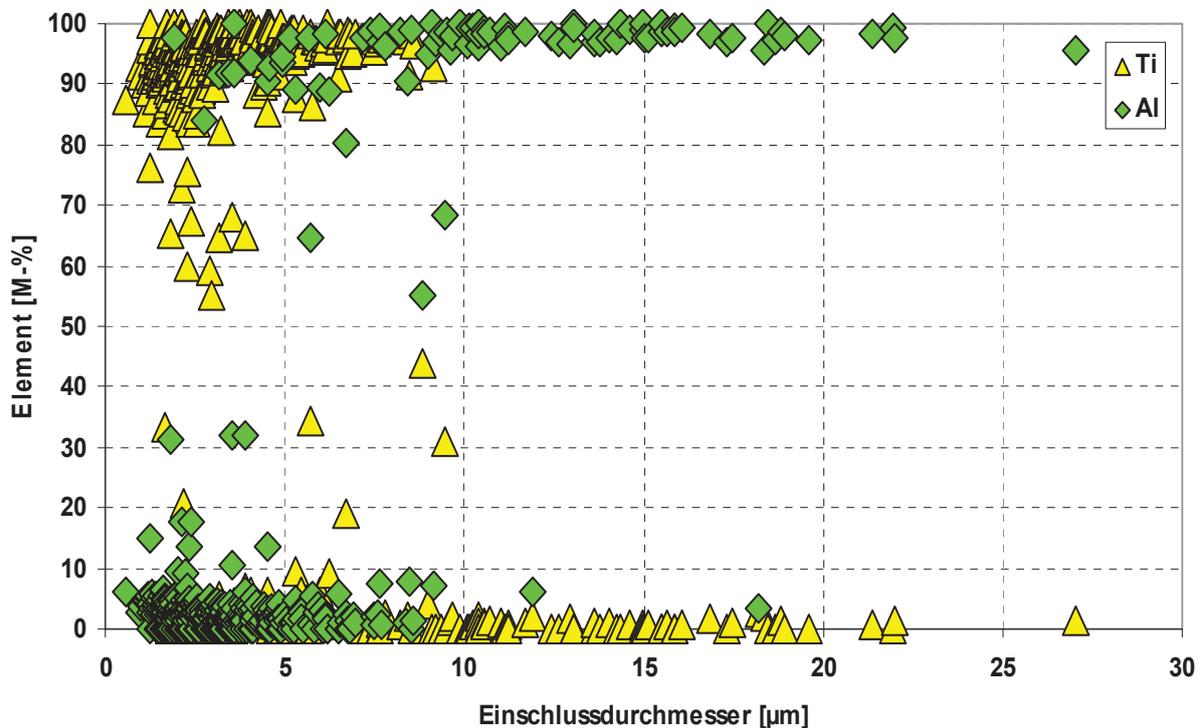


Abbildung C-61: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G5-2, ohne Sauerstoffmessung, mit Matrixkorrektur

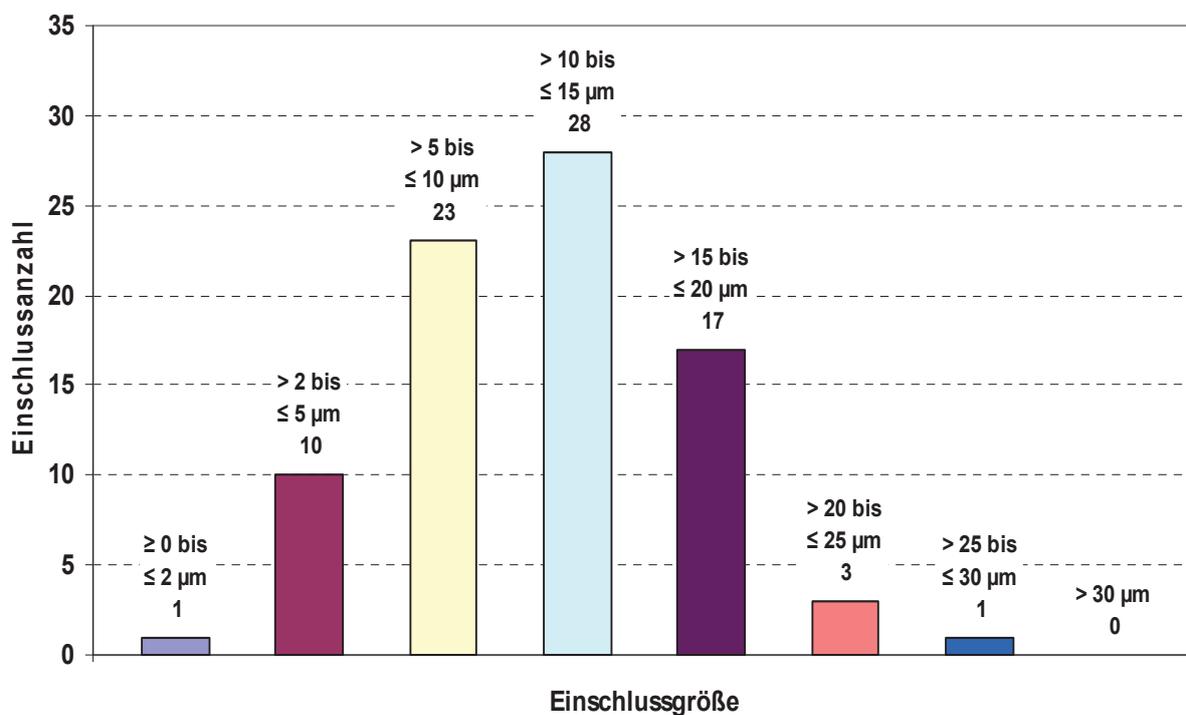


Abbildung C-62: Anzahl der Al₂O₃-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

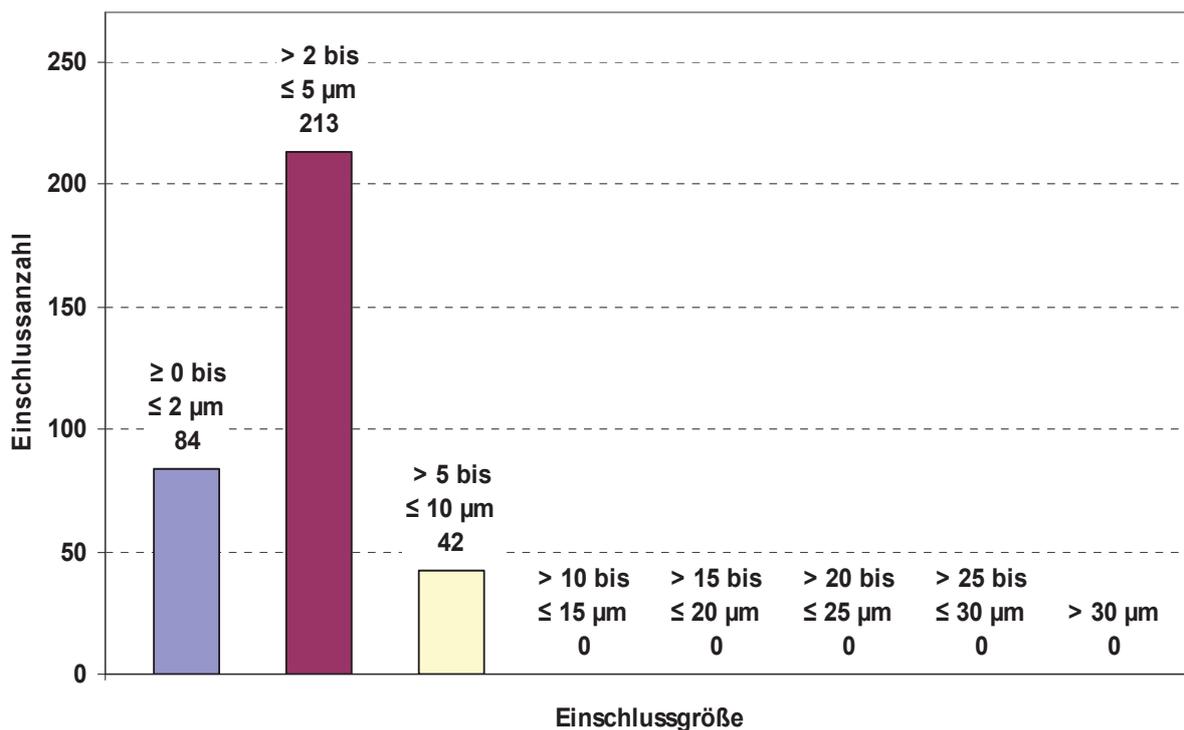


Abbildung C-63: Anzahl der TiO_2 -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

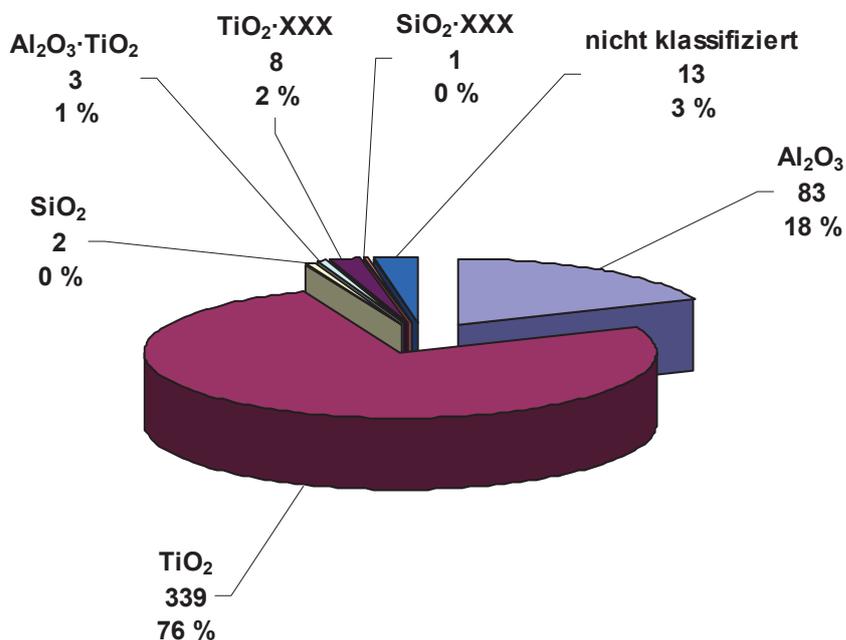


Abbildung C-64: Zusammenfassung der in der Probe G5-2 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Mengenmäßige Auswertung der Einschlüsse

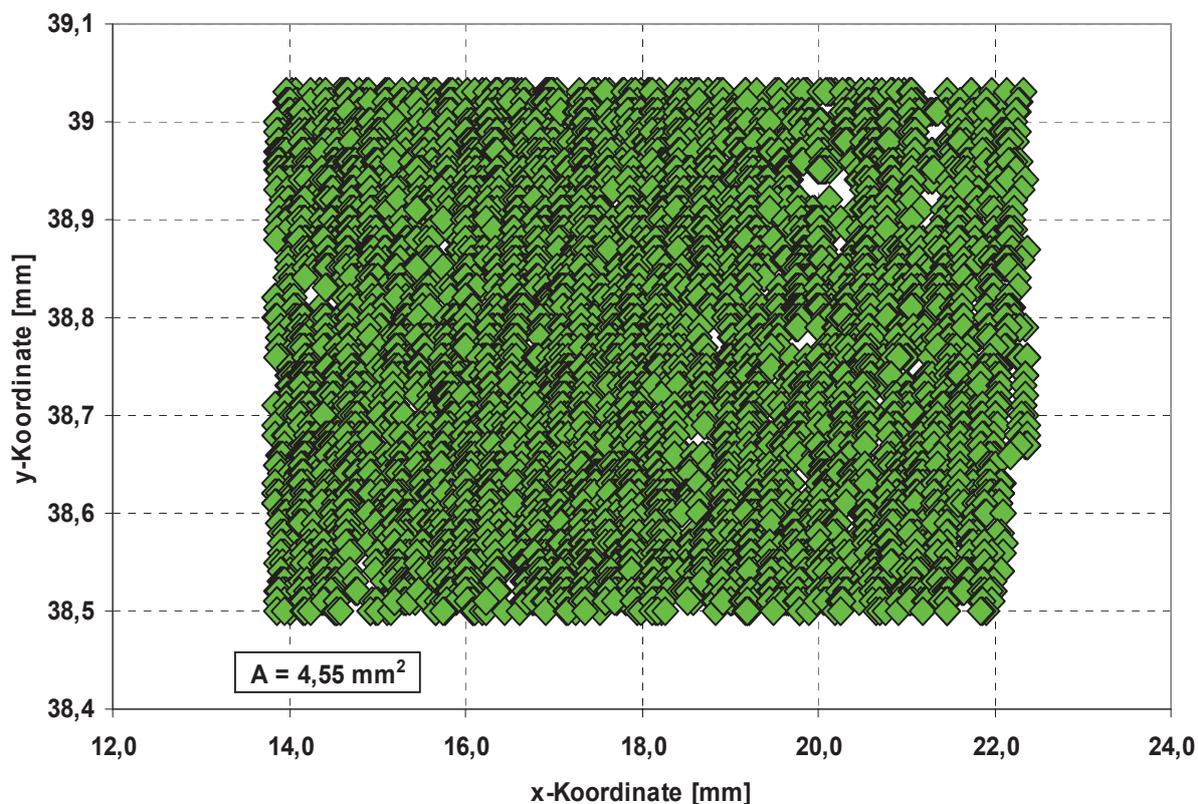


Abbildung C- 65: Miktells REM/EDX analysierte Fläche der Probe G5-2

Tabelle C-4: Zusammenfassung der vermessenen Flächen in Probe G5-2

Gesamte vermessene Fläche A_{ges} [mm²]	4,55
Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse $A_{\text{Einschl. ges.}}$ [mm²]	0,014
$A_{\text{Einschl. ges.}} / A_{\text{ges}} \cdot 100$ [%]	0,31

Tabelle C-5: Prozentuelle Aufteilung der Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse, Probe G5-2

	A_{Typ} [mm²]	$A_{\text{Typ}}/A_{\text{Einschl. ges.}} \cdot 100$ [%]
Gesamtfläche Al₂O₃: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [mm²]	0,010	70,83
Gesamtfläche TiO₂: A_{TiO_2} [mm²]	$3,44 \cdot 10^{-3}$	23,90
Gesamtfläche SiO₂: A_{SiO_2} [mm²]	$2,78 \cdot 10^{-4}$	1,93
Gesamtfläche nicht klassifiziert $A_{\text{n.k.}}$ [mm²]	$2,37 \cdot 10^{-4}$	1,65
Gesamtfläche Al₂O₃·TiO₂: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2}$ [mm²]	$1,58 \cdot 10^{-4}$	1,10
Gesamtfläche TiO₂·XXX: $A_{\text{TiO}_2\text{-XXX}}$ [mm²]	$4,57 \cdot 10^{-5}$	0,32
Gesamtfläche SiO₂·XXX: $A_{\text{SiO}_2\text{-XXX}}$ [mm²]	$9,73 \cdot 10^{-6}$	0,068

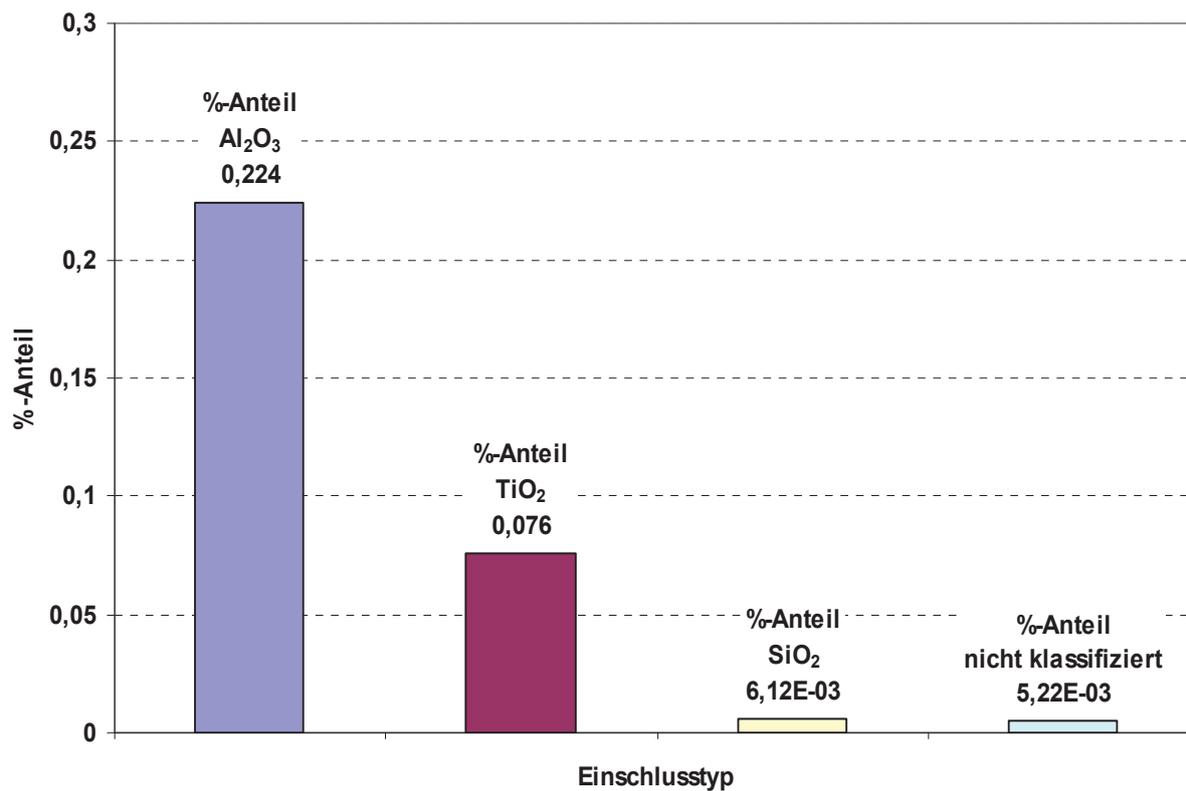


Abbildung C-66: Anteile der einzelnen Einschlusstypen Probe G5-2

Tabelle C-6: Oxidmenge pro Tonne FeNb

Einschlusstyp	Einschlussmenge [kg] / t FeNb	Anteil [%]
Al ₂ O ₃	1,08	0,11
TiO ₂	0,40	0,040

Auswertung der Probe G6-2

Auswertung mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

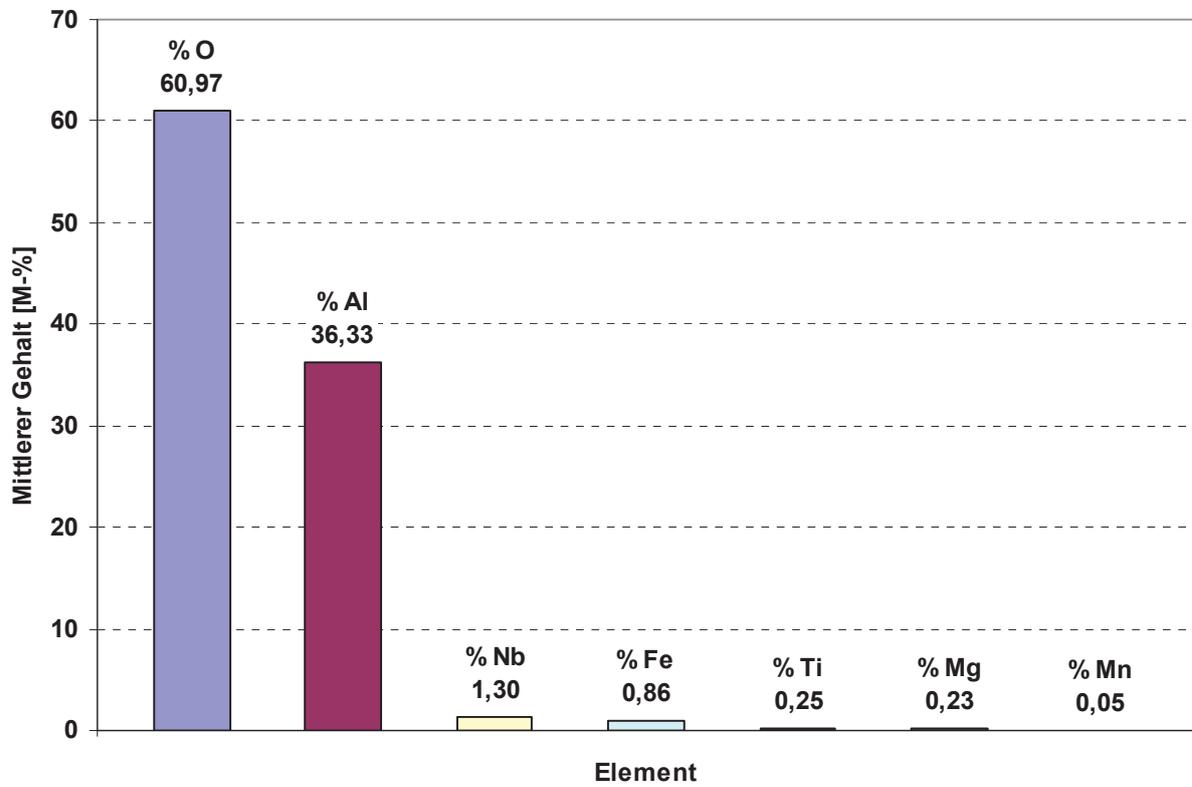
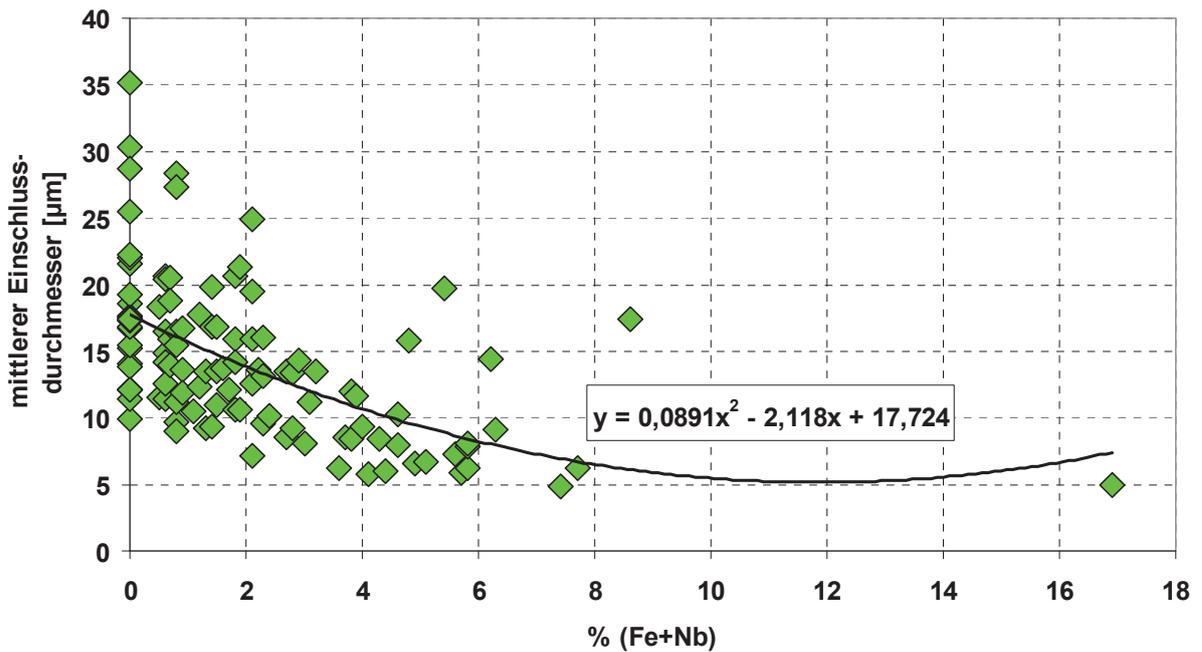
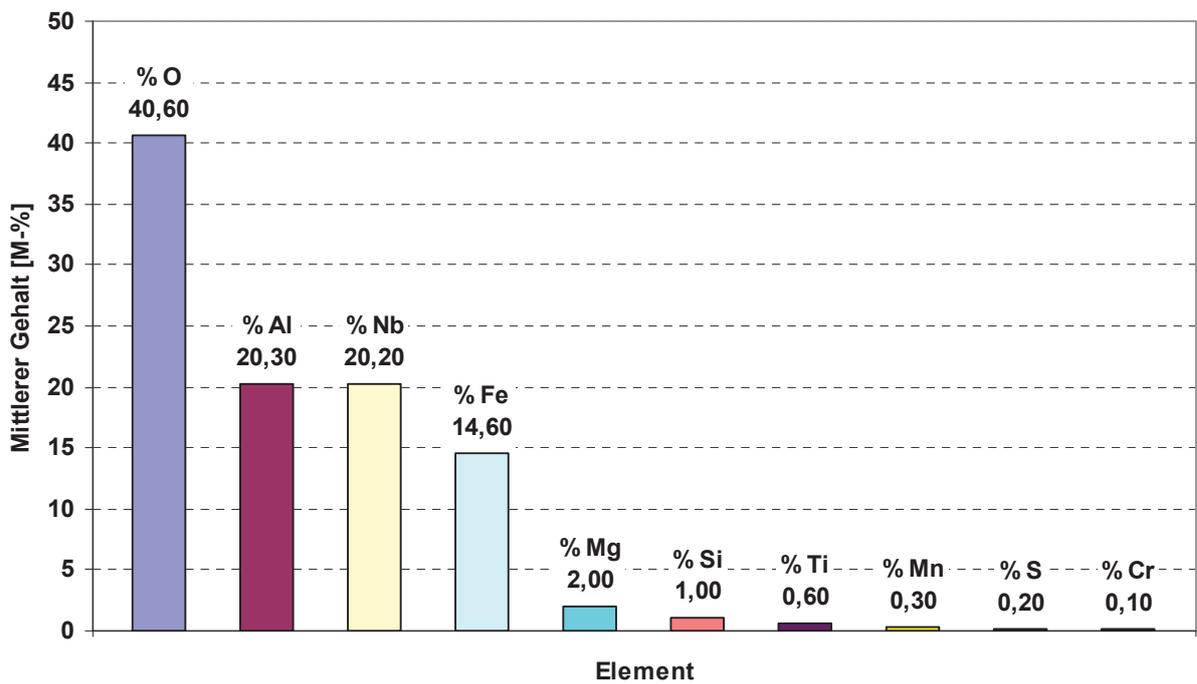


Abbildung C-67: Durchschnittliche Elementgehalte der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse

Abbildung C-68: Durchmesser der reinen Al_2O_3 -Partikel in Abhängigkeit von der MatrixAbbildung C-69: Durchschnittliche Elementgehalte der nicht klassifizierten Einschlüsse mit $\text{O} \geq 25\%$

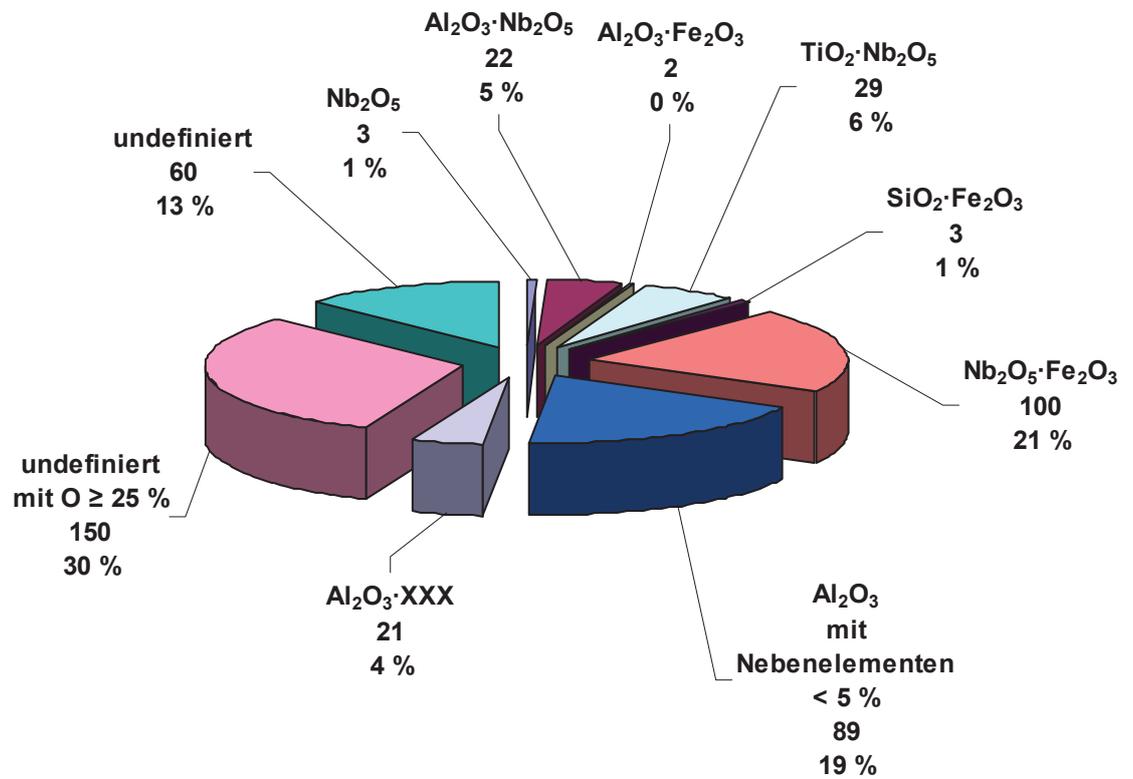
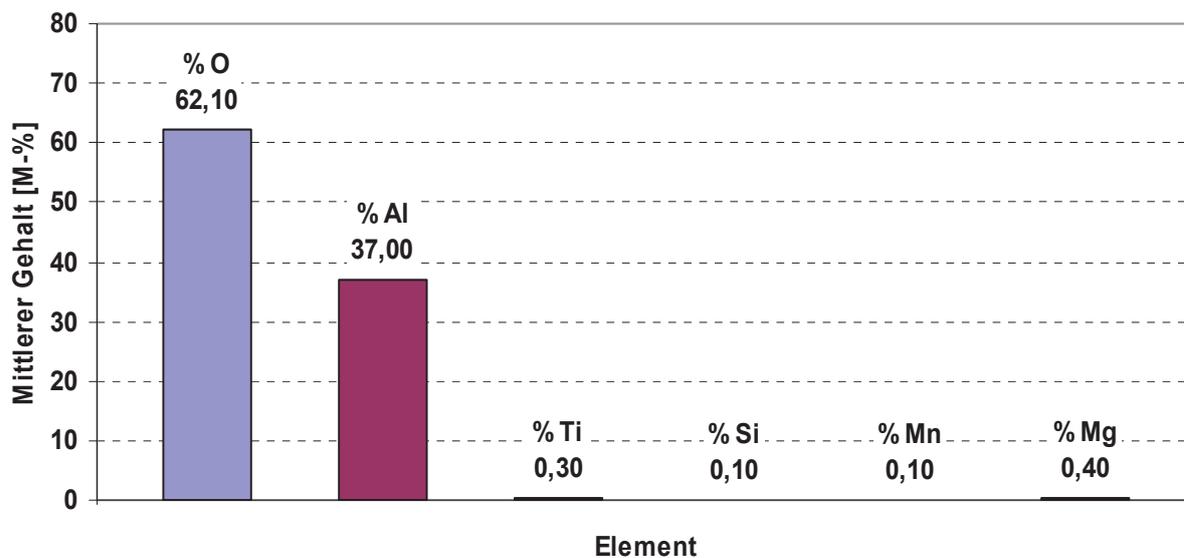
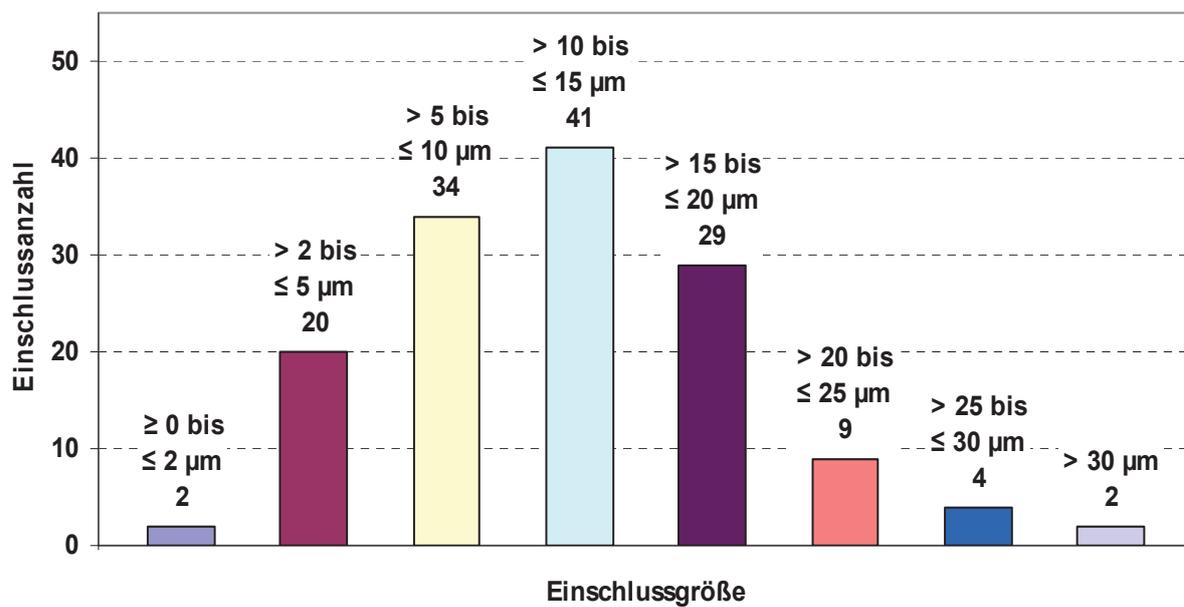


Abbildung C-70: Zusammenfassung der in der Probe G6-2 gefundenen Einschlüsse, mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

Auswertung mit Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Abbildung C-71: Durchschnittliche Elementgehalte der reinen Al_2O_3 -EinschlüsseAbbildung C-72: Anzahl der TiO_2 -XXX-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

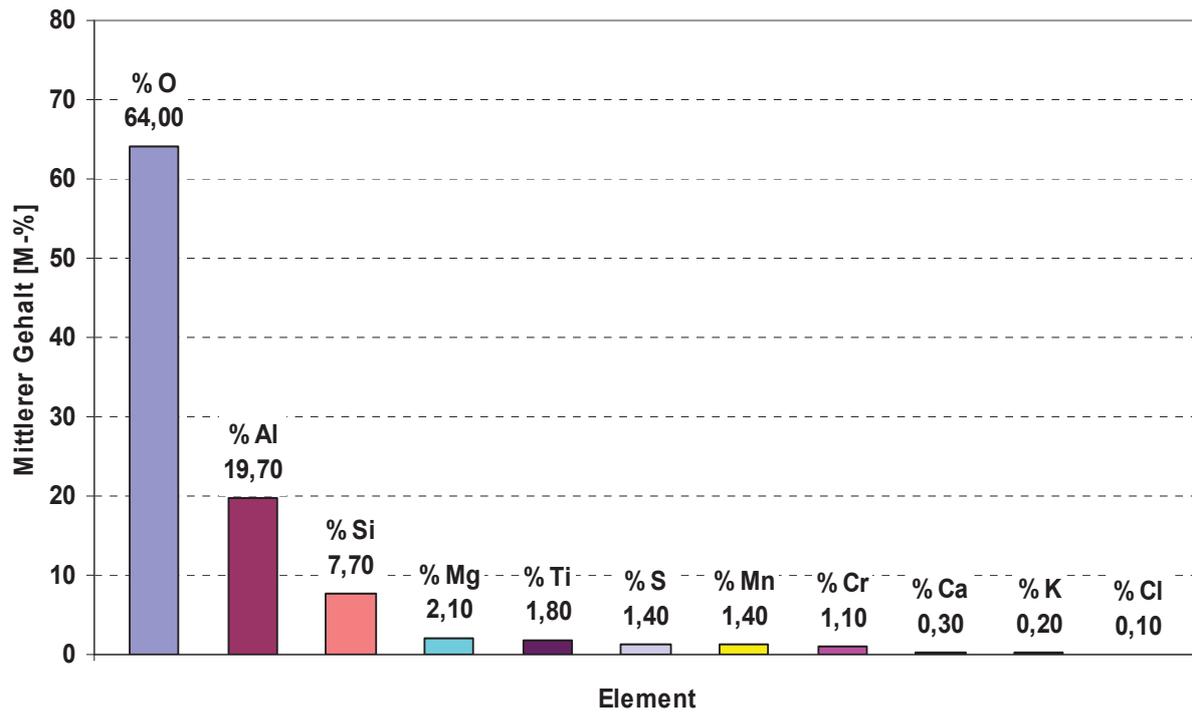


Abbildung C-73: Durchschnittliche Elementgehalte der nicht klassifizierten Einschlüsse mit O \geq 25 %

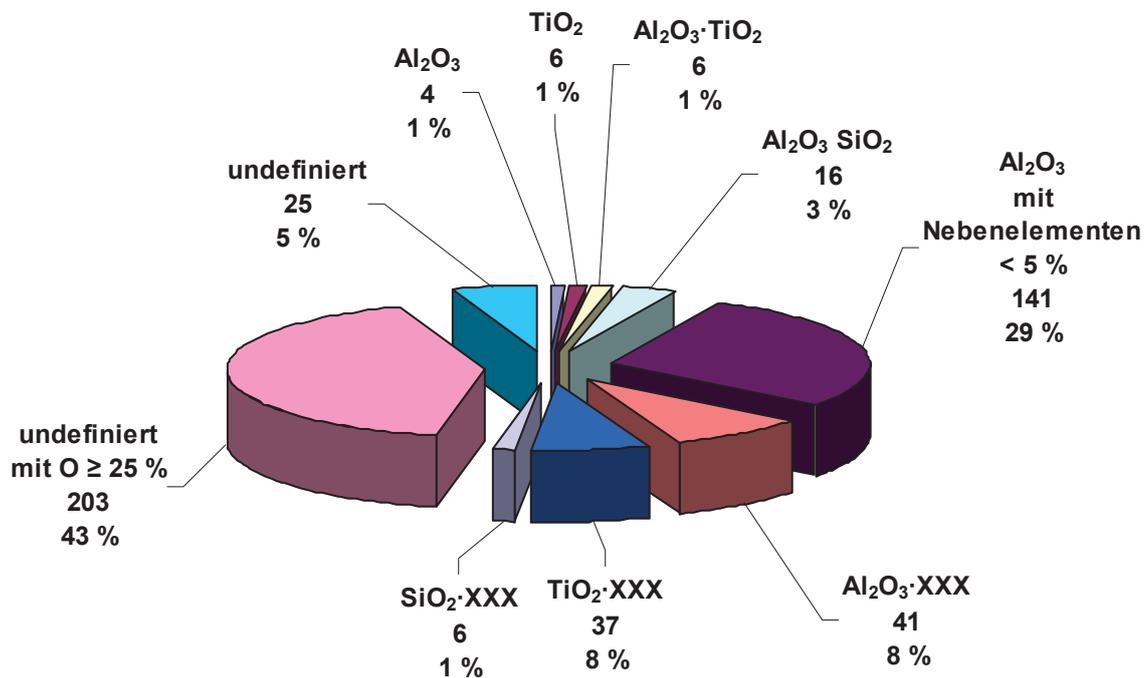


Abbildung C-74: Zusammenfassung der in der Probe G6-2 gefundenen Einschlüsse, mit Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Auswertung ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

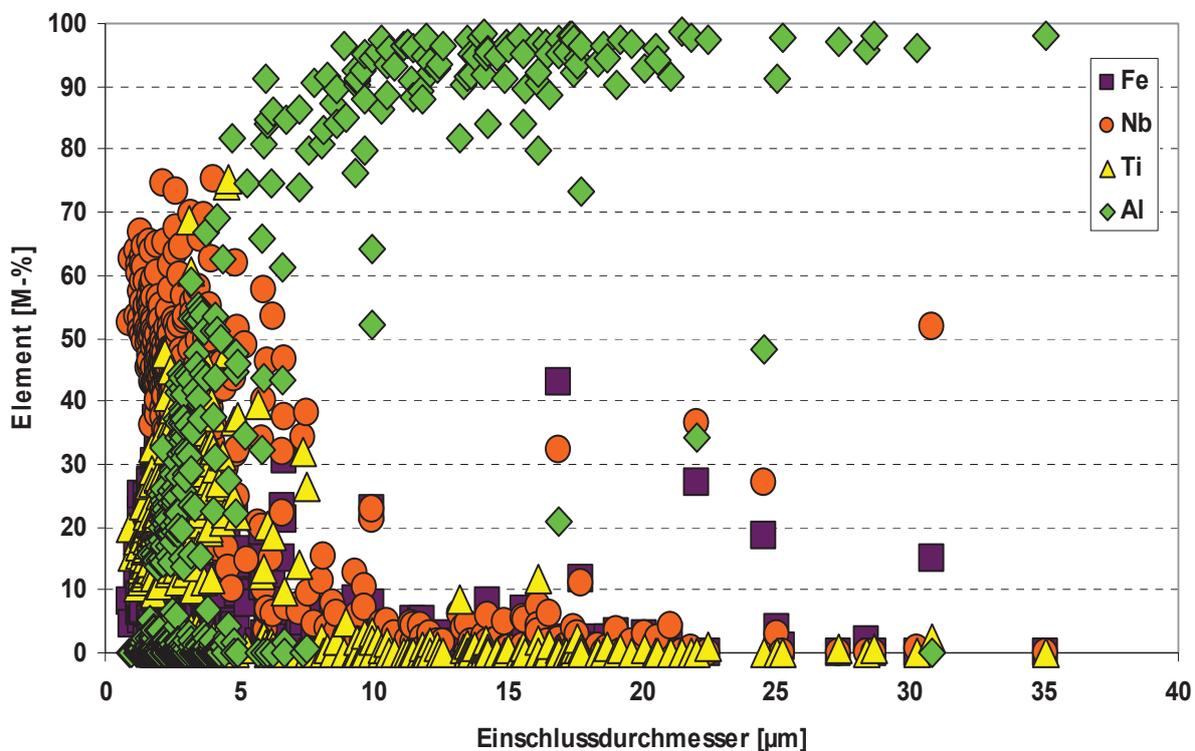


Abbildung C-75: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G6-2, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

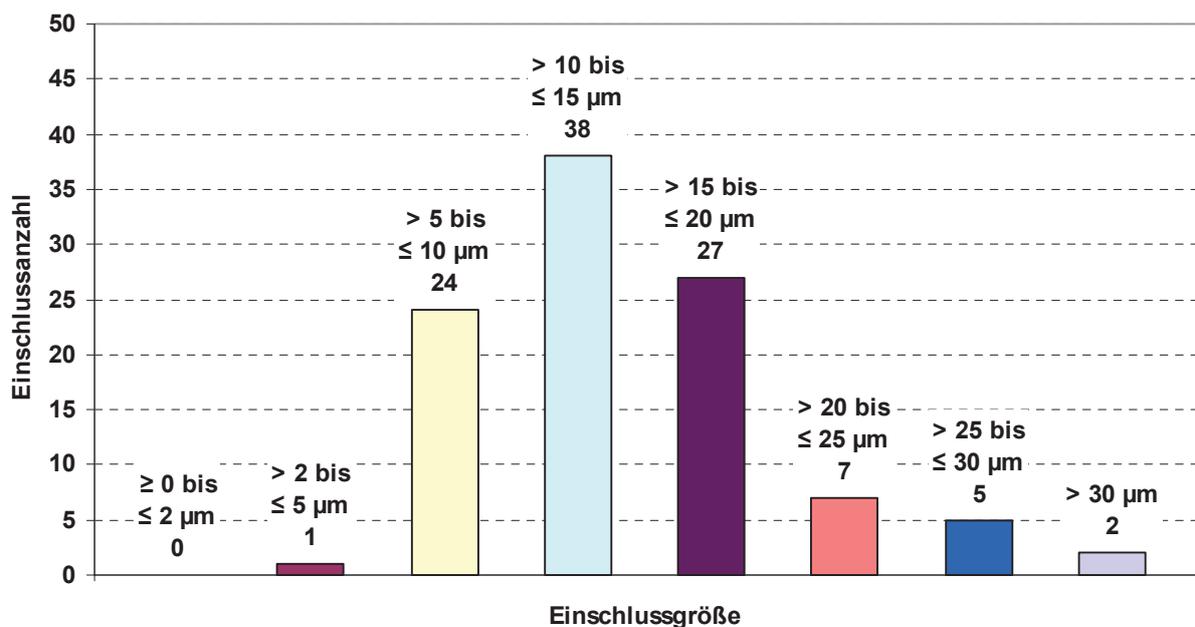


Abbildung C-76: Anzahl der Al₂O₃-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

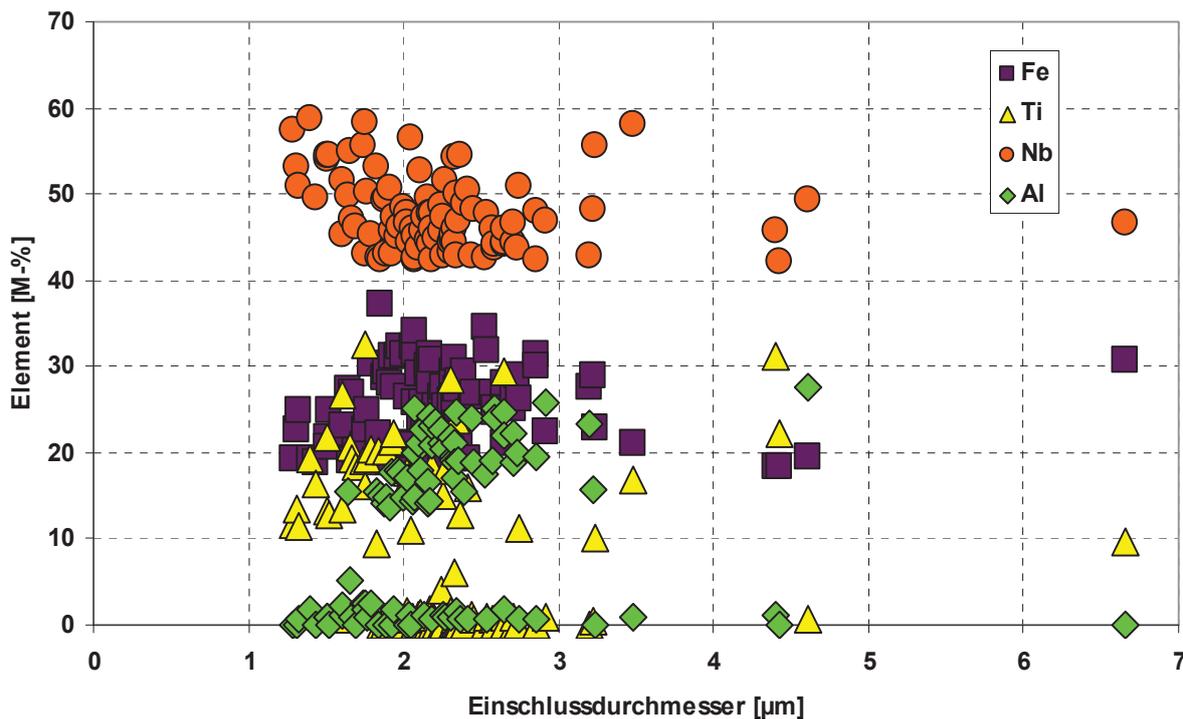


Abbildung C-77: Gemessene Nb₂O₅-Fe₂O₃- Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

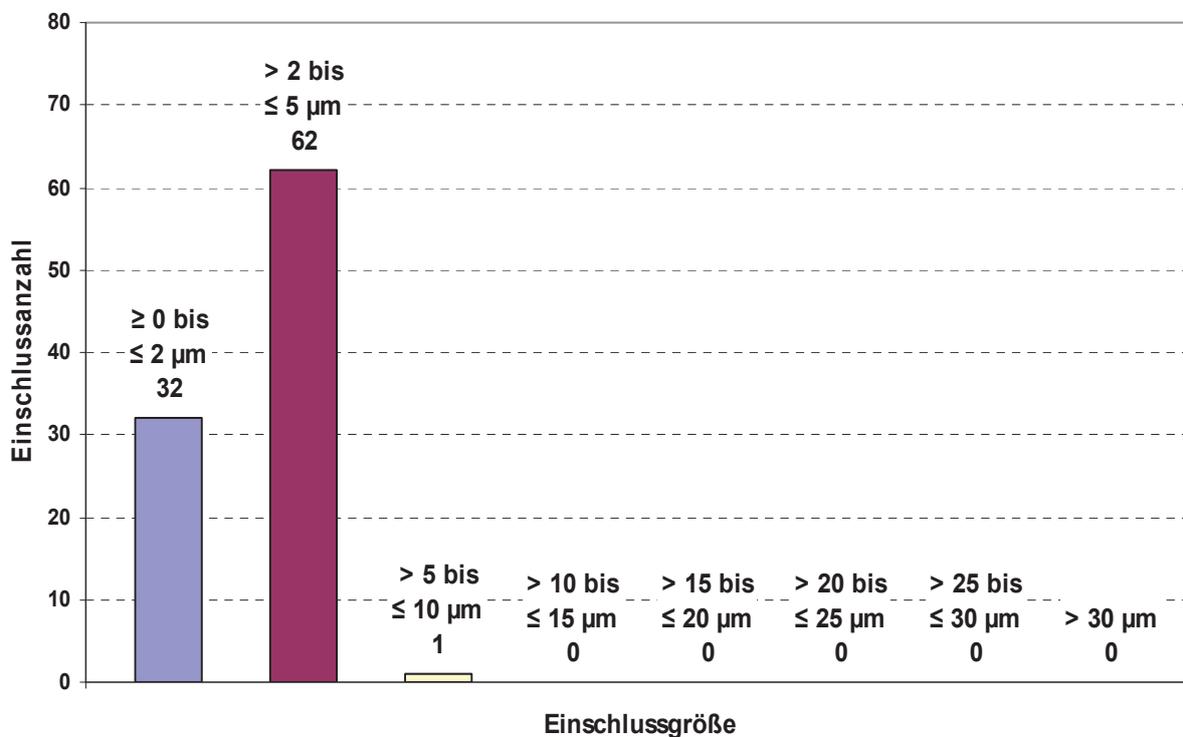


Abbildung C- 78: Anzahl der Nb₂O₅-Fe₂O₃-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

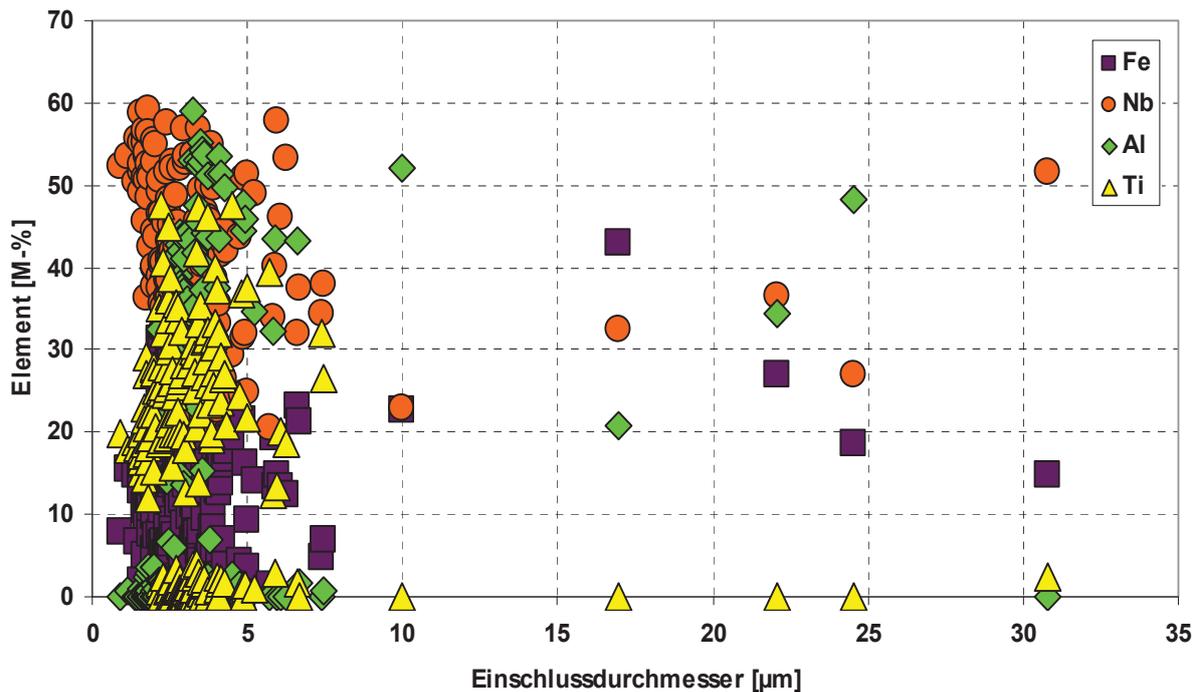


Abbildung C-79: Gemessene nicht klassifizierte Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

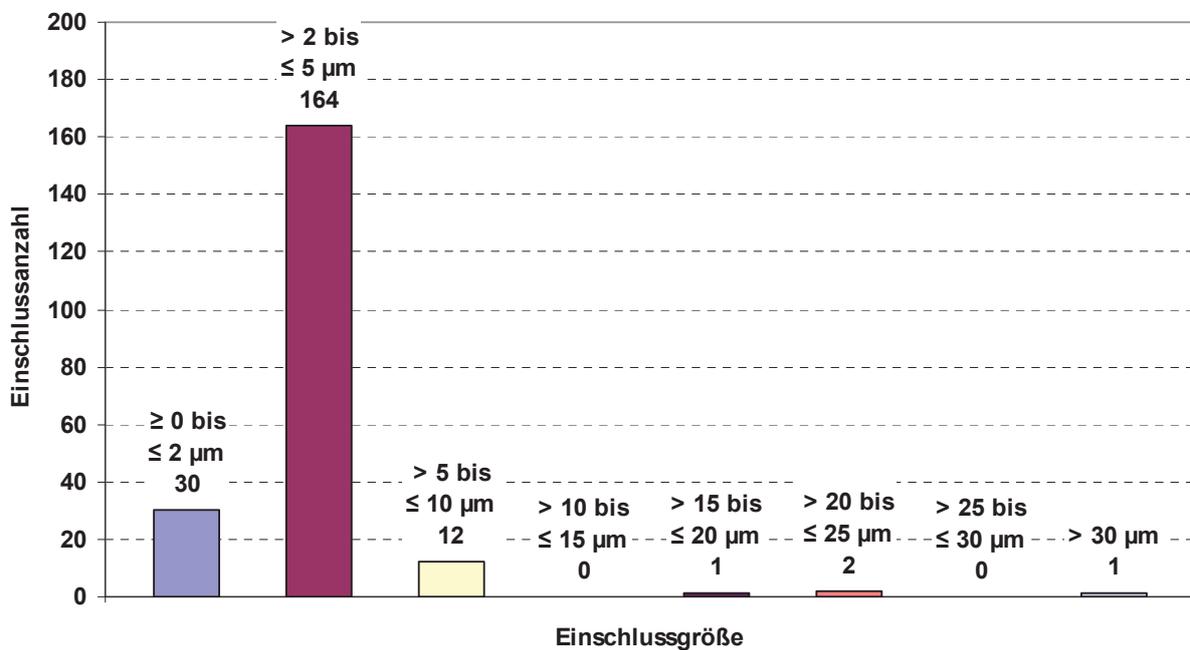


Abbildung C-80: Anzahl der nicht klassifizierten Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

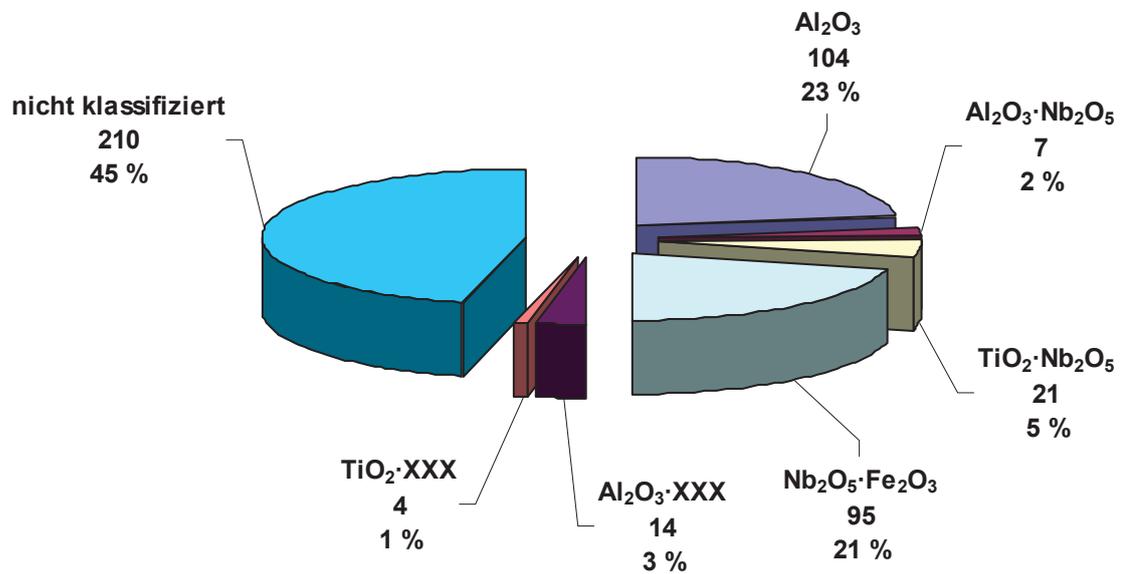


Abbildung C-81: Zusammenfassung der in der Probe G6-2 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

Auswertung ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

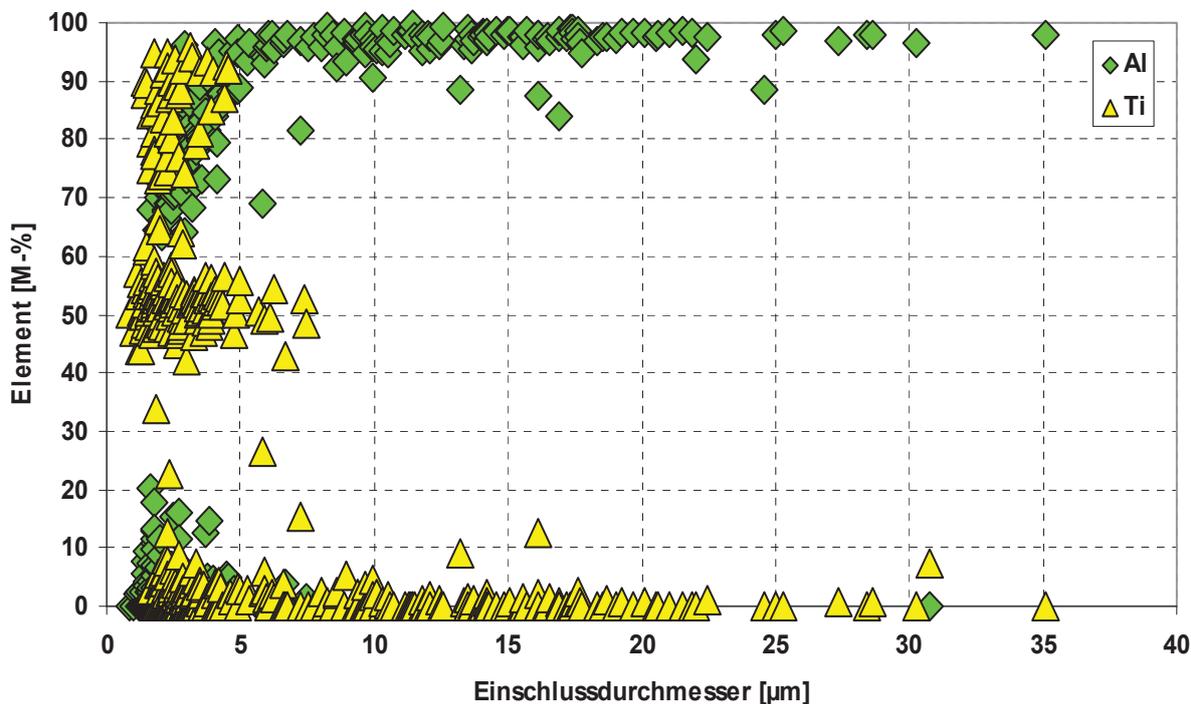


Abbildung C-82: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G6-2, ohne Sauerstoffmessung, mit Matrixkorrektur

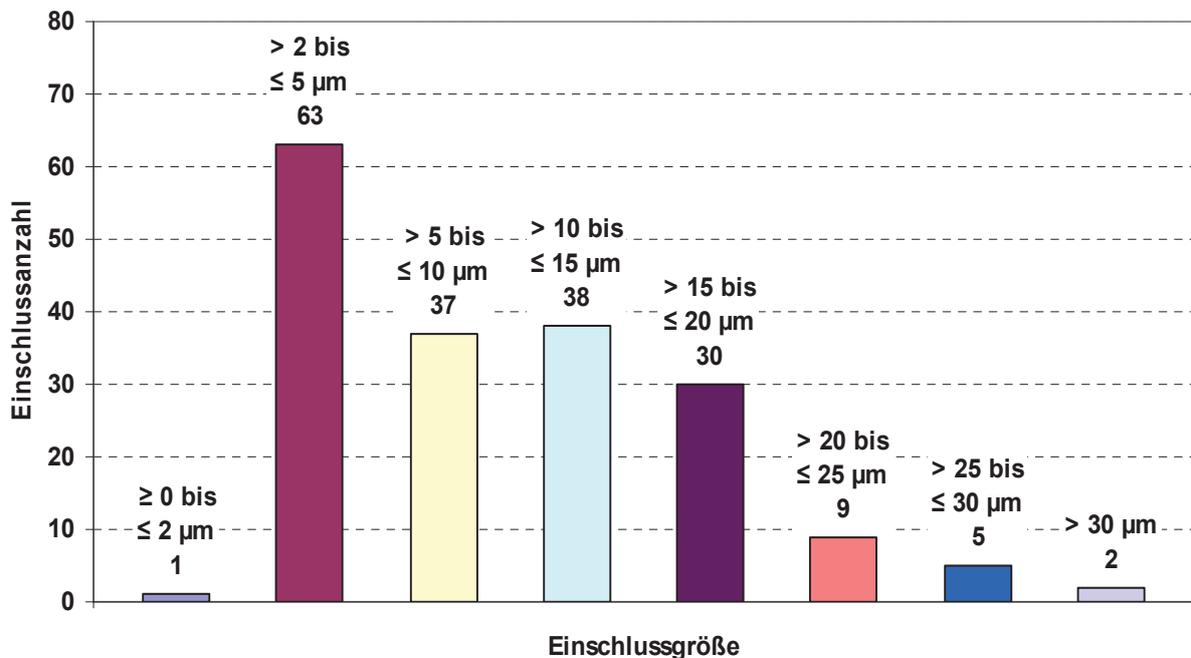


Abbildung C-83: Anzahl der Al₂O₃-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

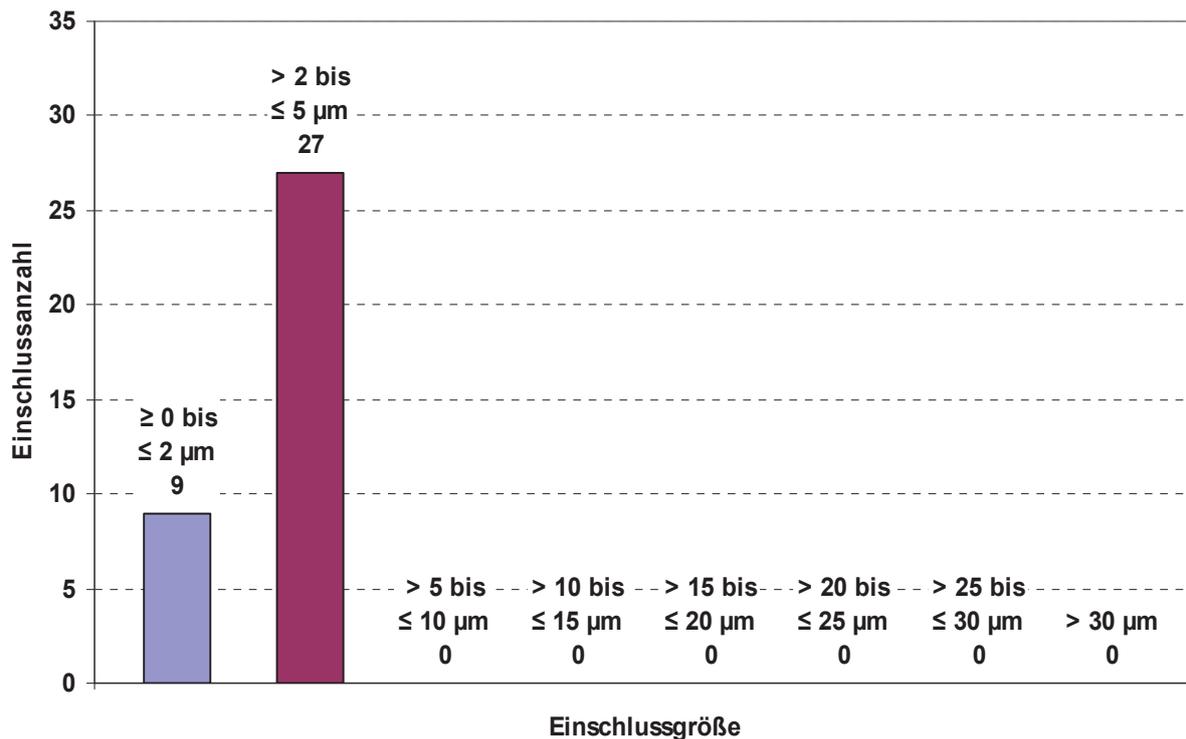


Abbildung C-84: Anzahl der TiO₂-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

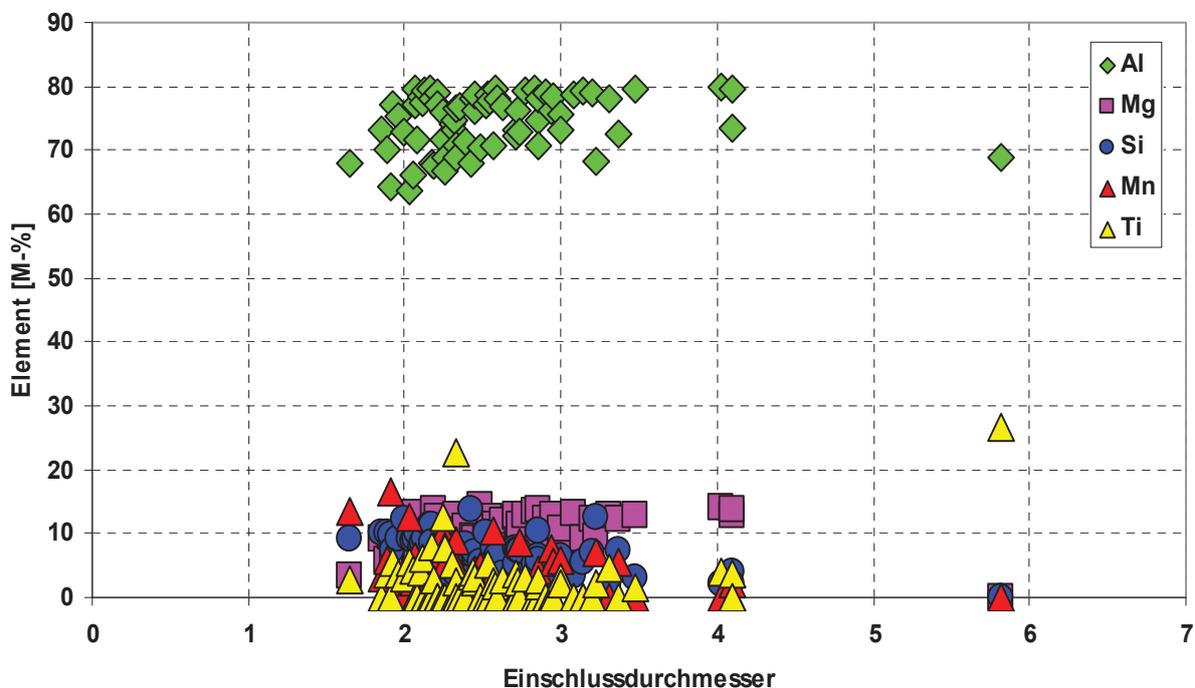


Abbildung C-85: Gemessene Al₂O₃·XXX-Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

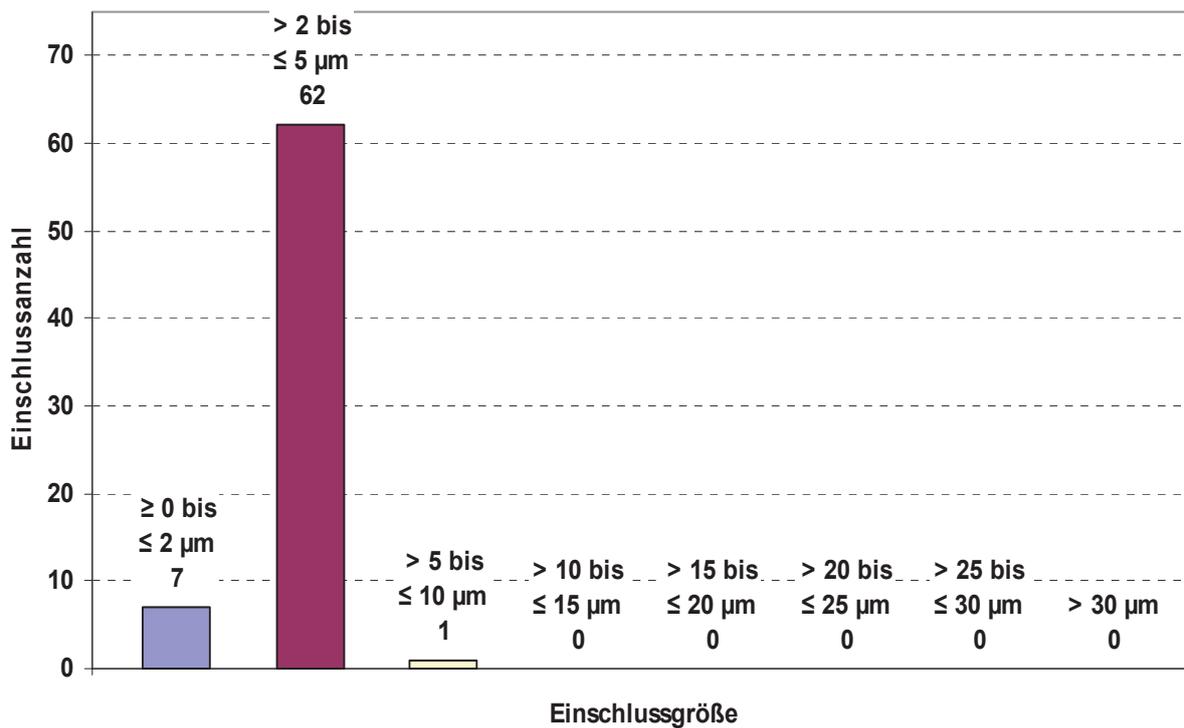


Abbildung C-86: Anzahl der $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XXX}$ -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

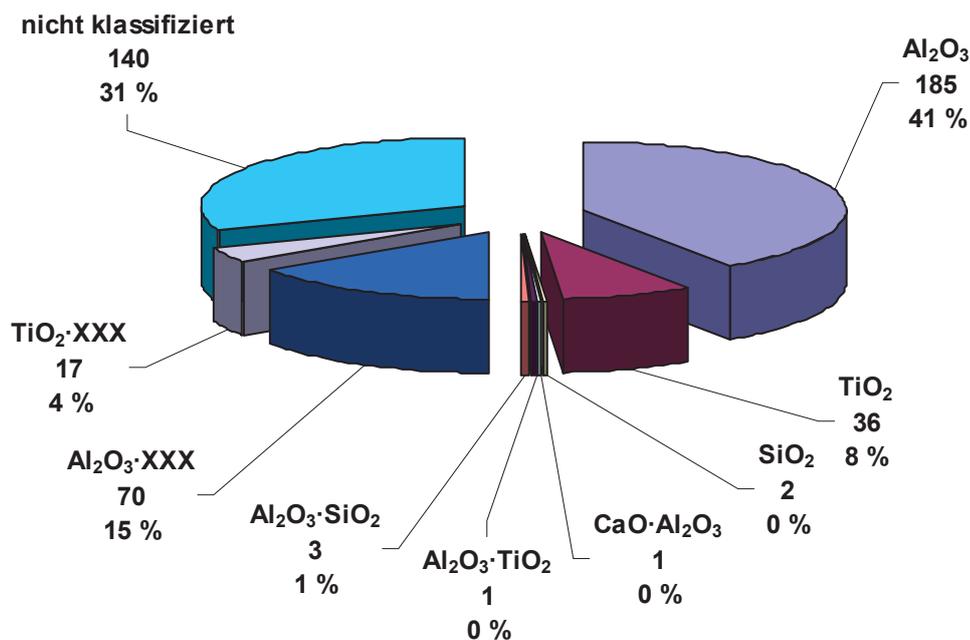


Abbildung C-87: Zusammenfassung der in der Probe G6-2 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Mengenmäßige Auswertung der Einschlüsse

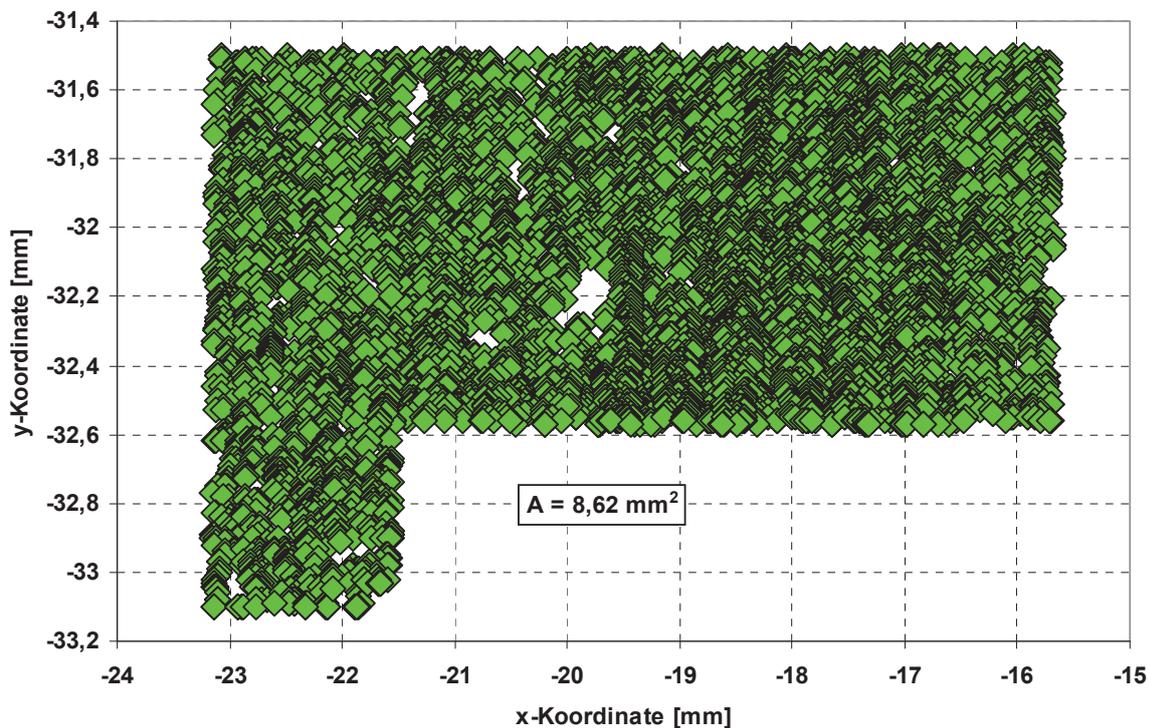


Abbildung C-88: Mittels REM/EDX analysierte Fläche der Probe G6-2

Tabelle C-7: Zusammenfassung der vermessenen Flächen in Probe G6-2

Gesamte vermessene Fläche A_{ges} [mm²]	8,62
Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse $A_{\text{Einschl. ges.}}$ [mm²]	0,025
$A_{\text{Einschl. ges.}} / A_{\text{ges}} \cdot 100$ [%]	0,28

Tabelle C-8: Prozentuelle Aufteilung der Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse, Probe G6-2

	A_{Typ} [mm²]	$A_{\text{Typ}} / A_{\text{Einschl. ges.}} \cdot 100$ [%]
Gesamtfläche Al_2O_3: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [mm²]	0,022	89,8
Gesamtfläche nicht klassifiziert: $A_{\text{n.k.}}$ [mm²]	$1,03 \cdot 10^{-3}$	4,21
Gesamtfläche SiO_2: A_{SiO_2} [mm²]	$7,79 \cdot 10^{-4}$	3,18
Gesamtfläche $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}$: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}}$ [mm²]	$3,92 \cdot 10^{-4}$	1,60
Gesamtfläche TiO_2: A_{TiO_2} [mm²]	$2,28 \cdot 10^{-4}$	0,93
Gesamtfläche $\text{TiO}_2 \cdot \text{XXX}$: $A_{\text{TiO}_2 \cdot \text{XXX}}$ [mm²]	$6,64 \cdot 10^{-5}$	0,27
Gesamtfläche $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2}$ [mm²]	$1,94 \cdot 10^{-5}$	0,079
Gesamtfläche $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$: $A_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$ [mm²]	$3,67 \cdot 10^{-6}$	0,015
Gesamtfläche $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2}$ [mm²]	$2,60 \cdot 10^{-6}$	0,011

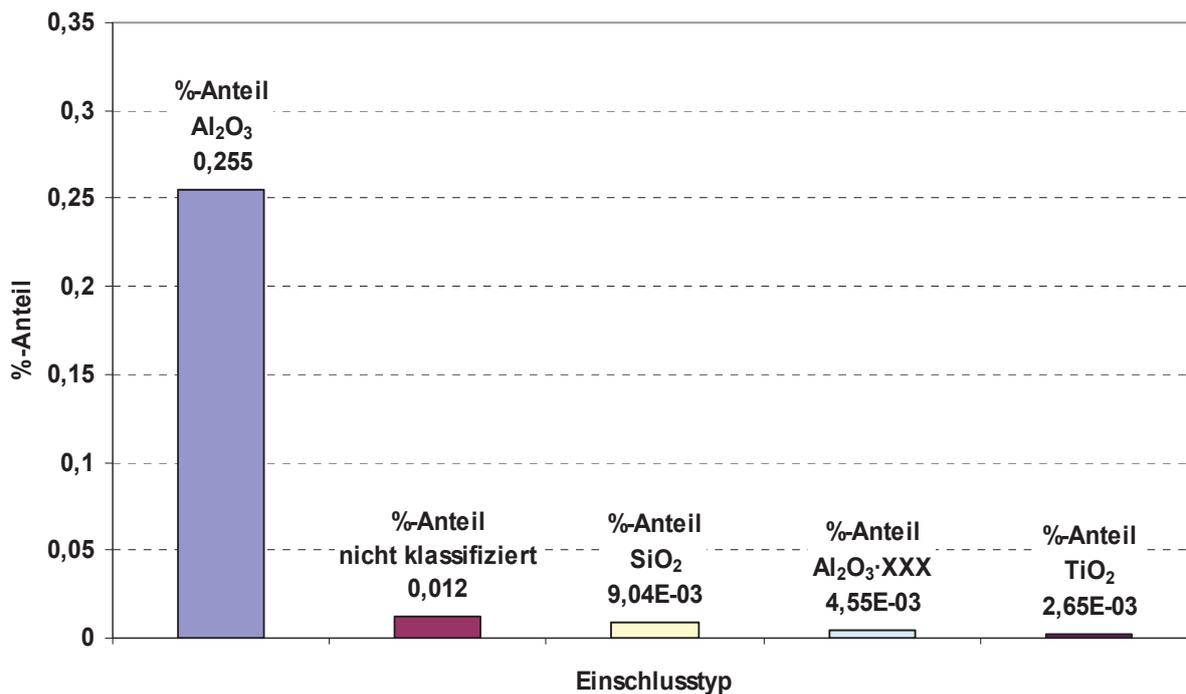


Abbildung C-89: Anteile der einzelnen Einschlusstypen Probe G6-2

Tabelle C-9: Oxidmenge pro Tonne FeNb

Einschlusstyp	Einschlussmenge [kg] / t FeNb	Anteil [%]
Al ₂ O ₃	1,21	0,12
SiO ₂	0,03	0,003
TiO ₂	0,014	0,0014

Auswertung der Probe G7-2

Auswertung mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

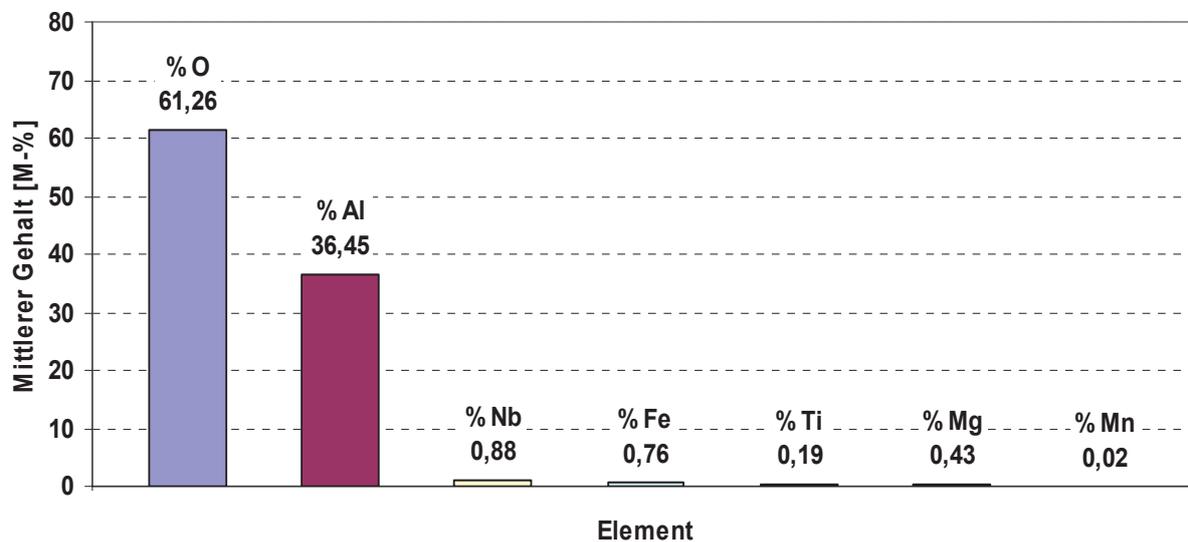


Abbildung C-90: Durchschnittliche Elementgehalte der reinen Al_2O_3 -Einschlüsse

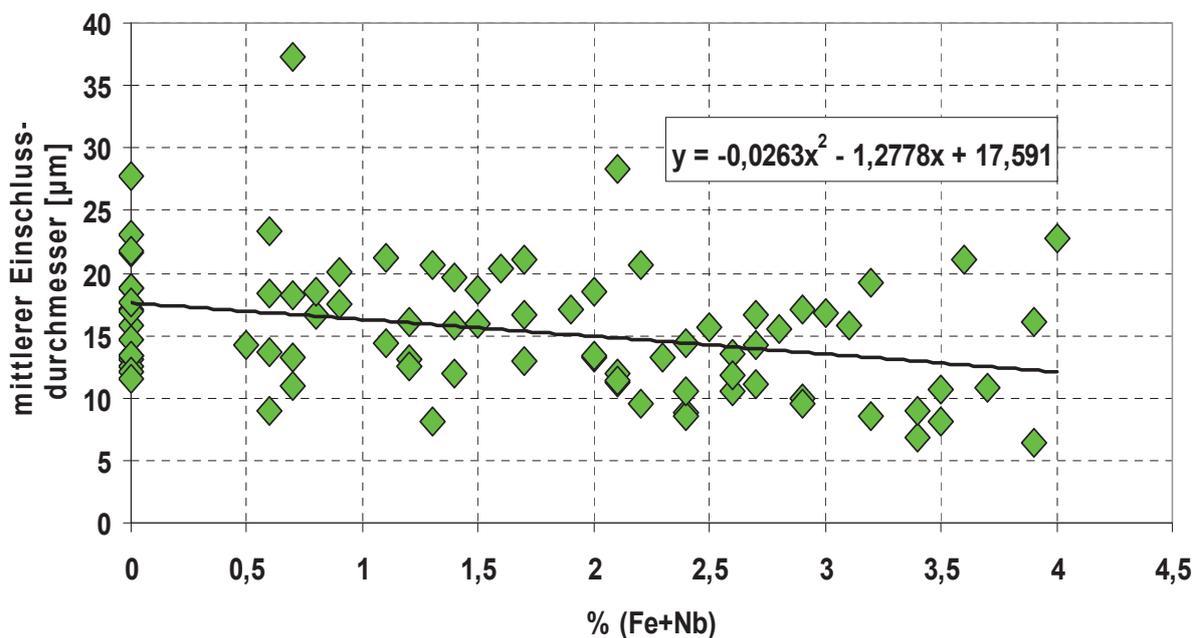


Abbildung C-91: Durchmesser der reinen Al_2O_3 -Partikel in Abhängigkeit von der Matrix

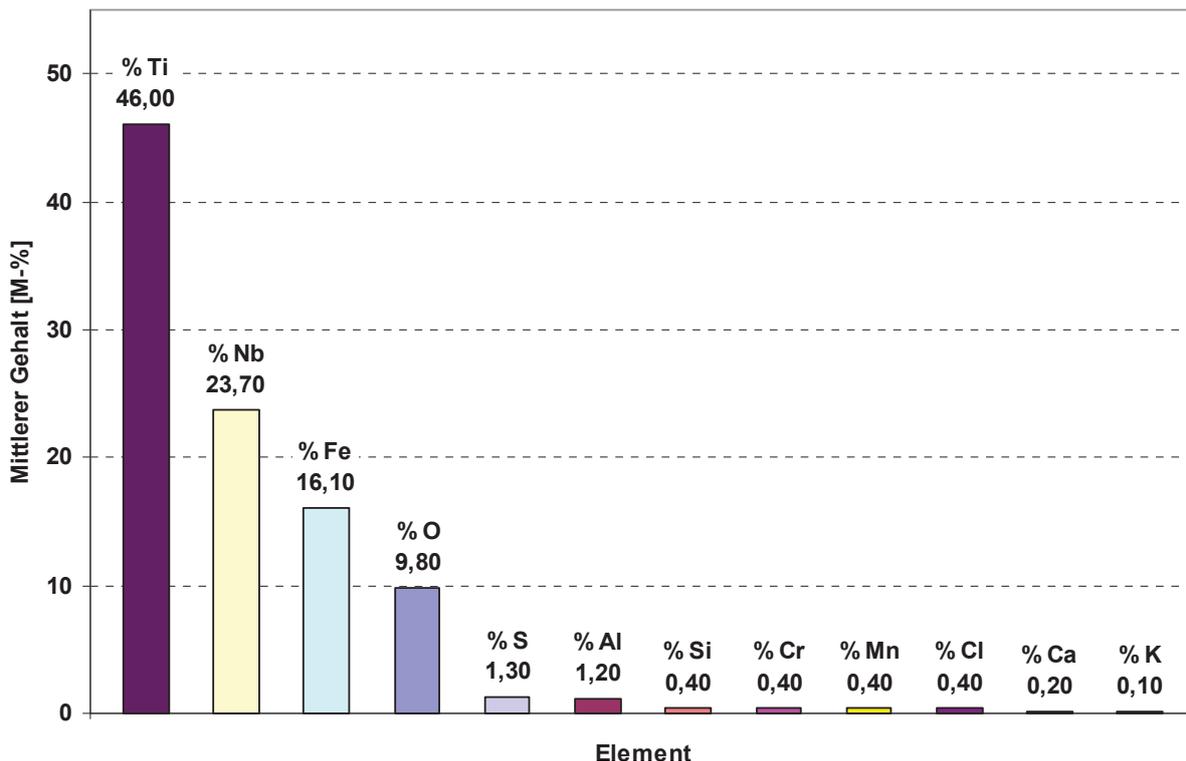


Abbildung C- 92: Durchschnittliche Elementgehalte der nicht klassifizierten Einschlüsse

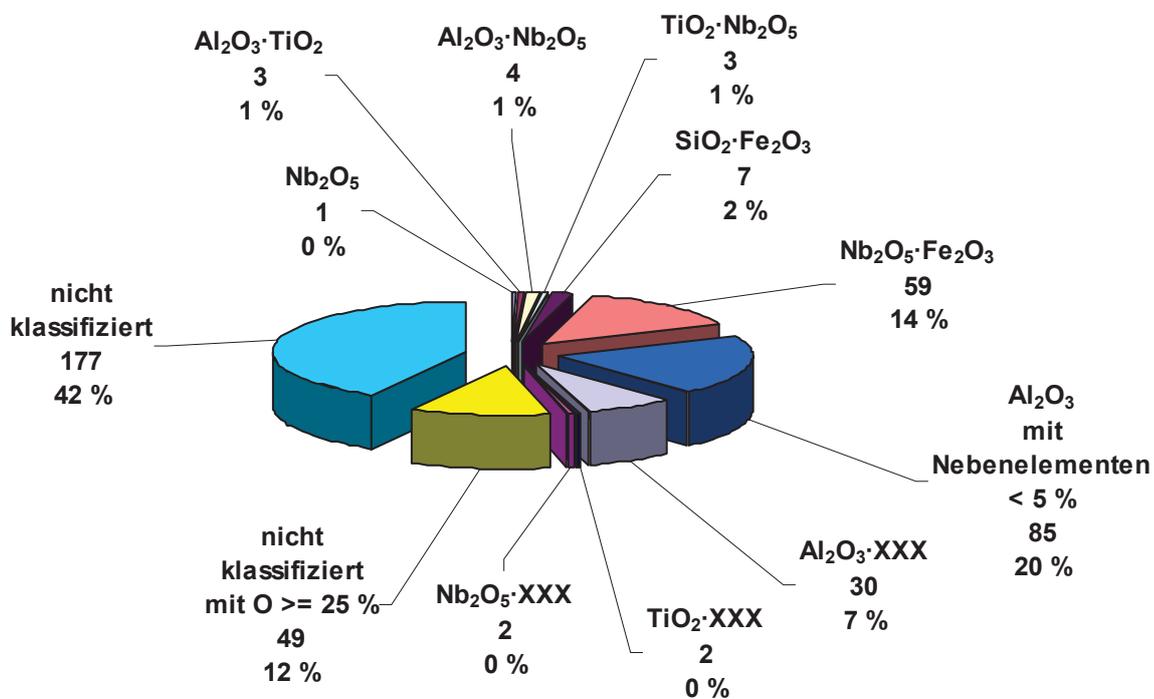
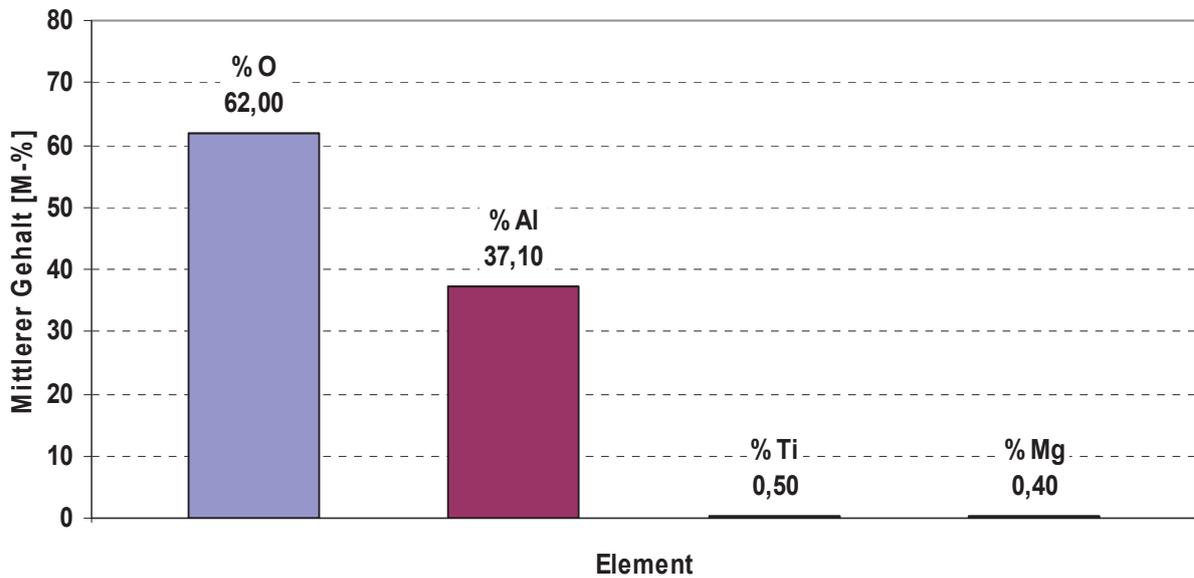
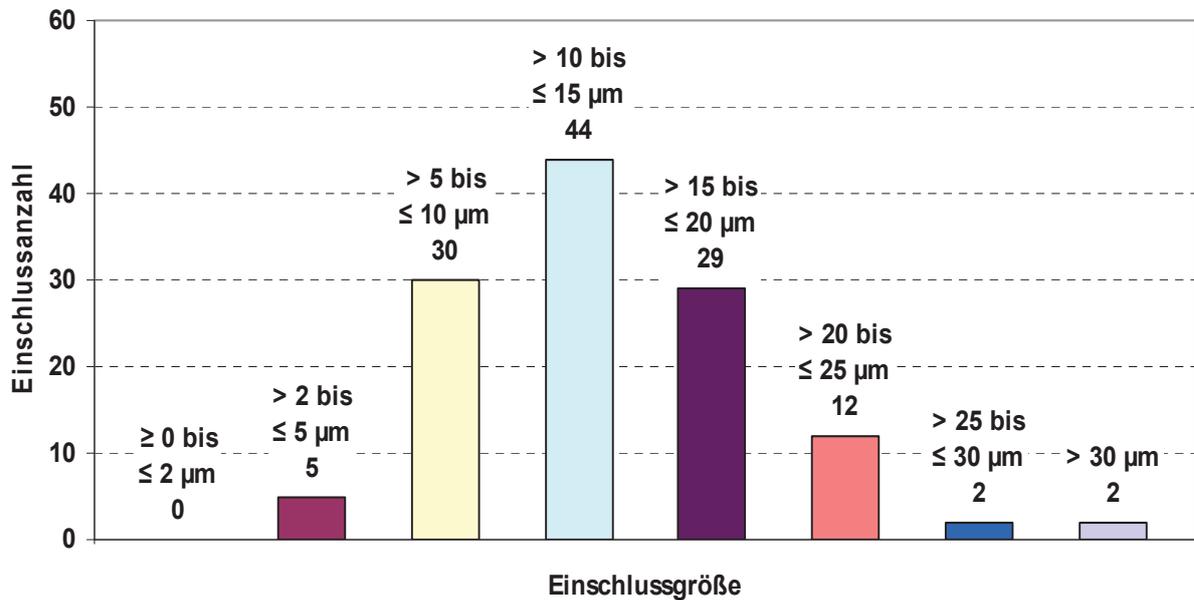


Abbildung C-93: Zusammenfassung der in der Probe G7-2 gefundenen Einschlüsse, mit Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

Auswertung mit Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Abbildung C-94: Durchschnittliche Elementgehalte der reinen Al₂O₃-EinschlüsseAbbildung C-95: Anzahl der reinen Al₂O₃-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

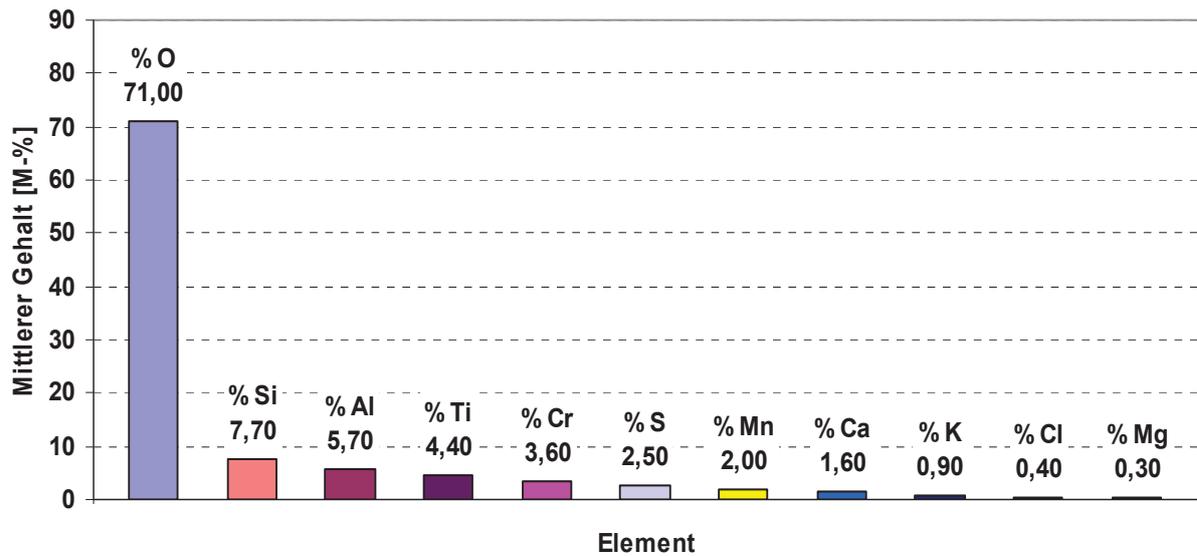
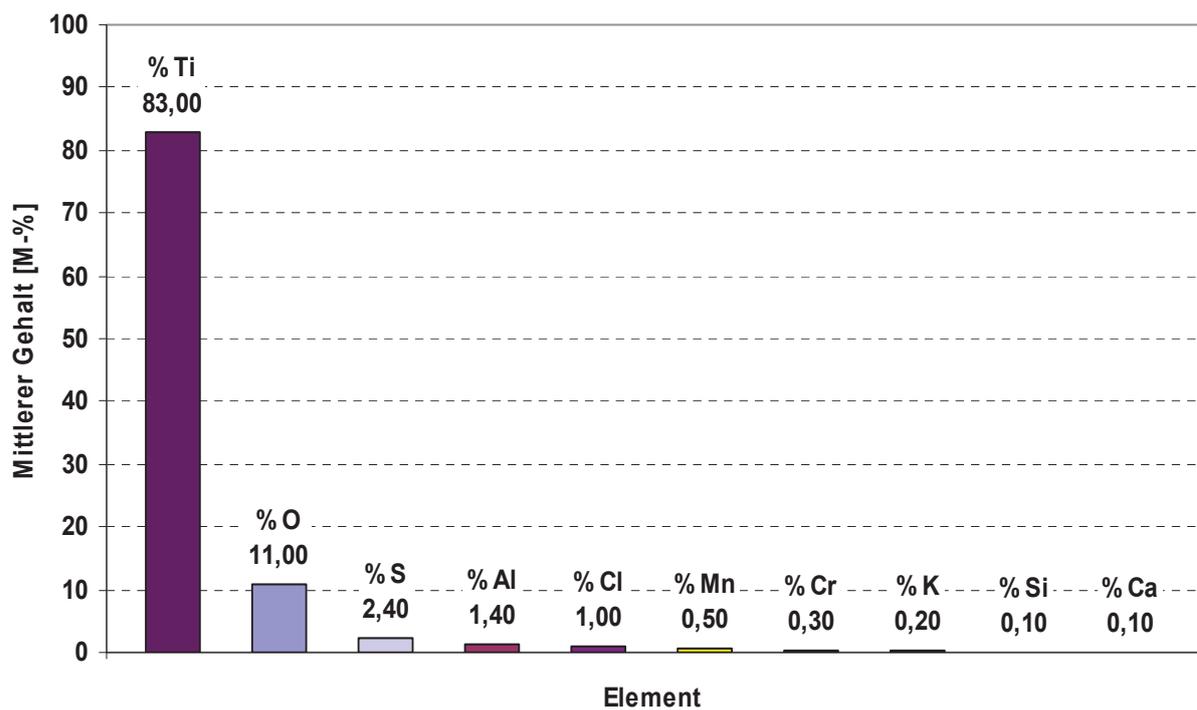
Abbildung C-96: Durchschnittliche Elementgehalte der nicht klassifizierten Einschlüsse mit O \geq 25 %

Abbildung C-97: Durchschnittliche Elementgehalte der nicht klassifizierten Einschlüsse

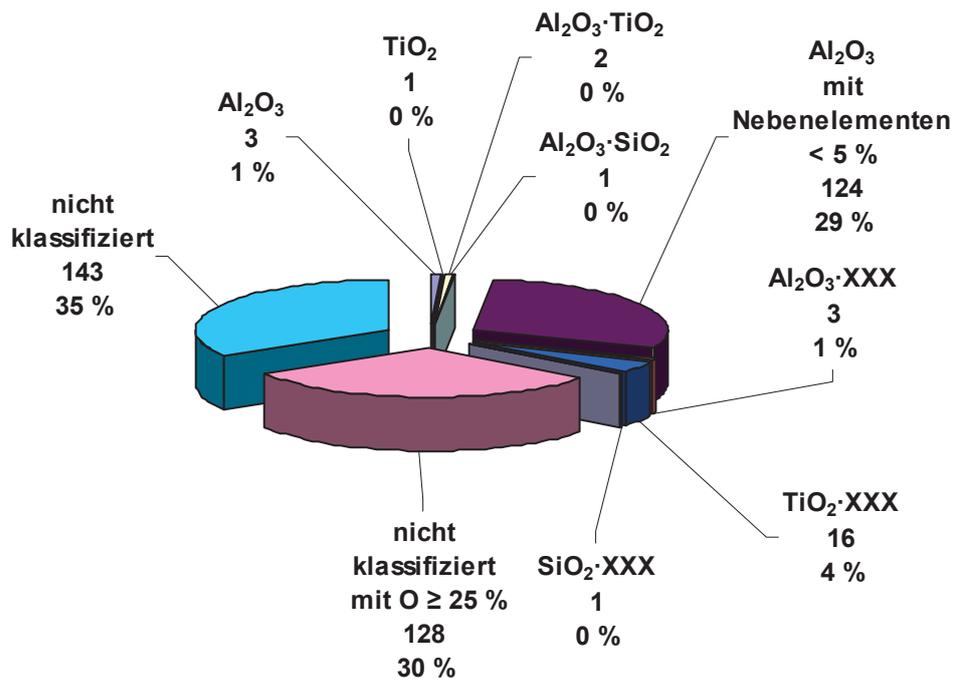


Abbildung C-98: Zusammenfassung der in der Probe G7-2 gefundenen Einschlüsse, mit Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Auswertung ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

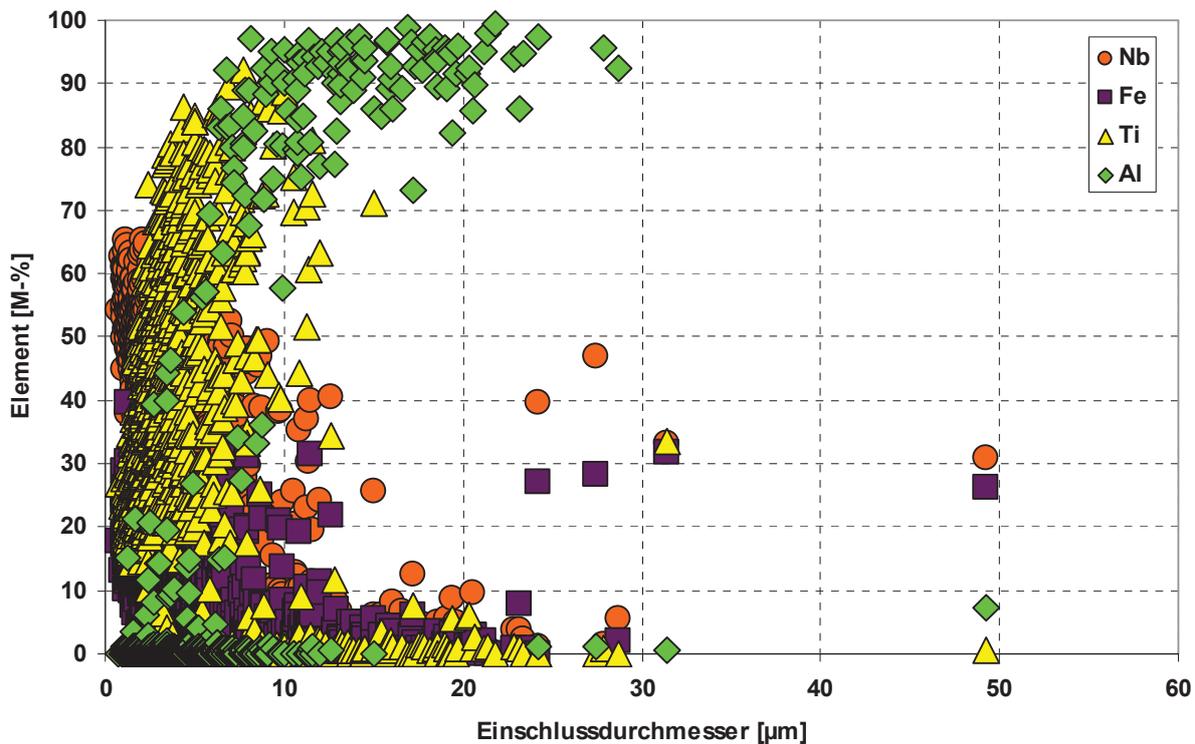


Abbildung C-99: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G7-2, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

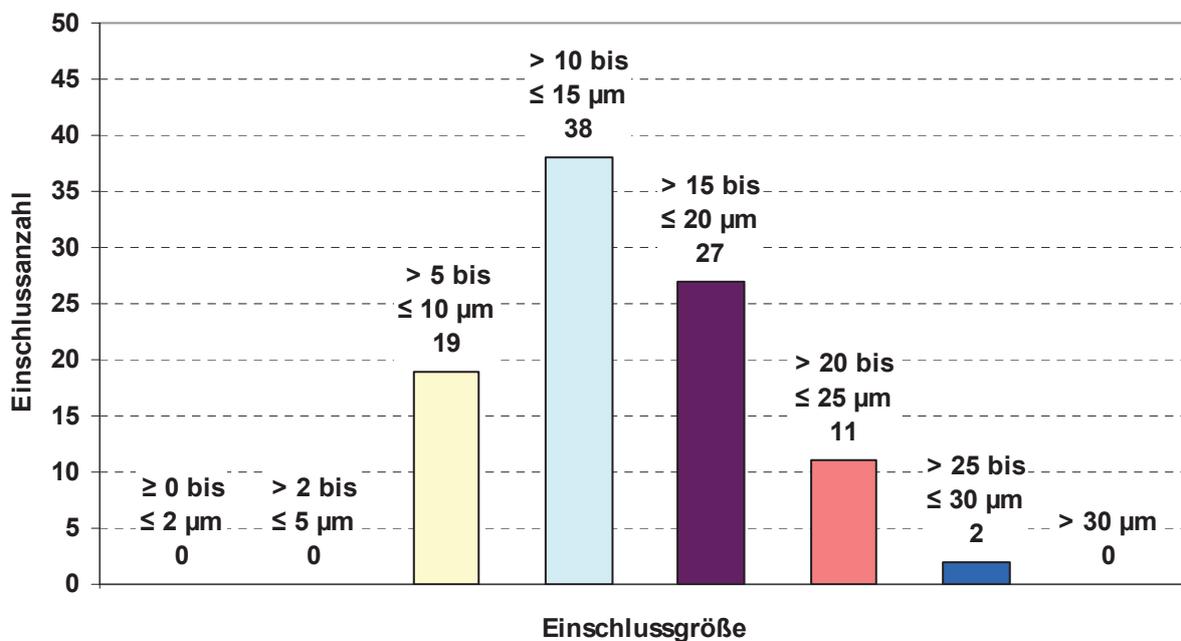


Abbildung C-100: Anzahl der Al₂O₃-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

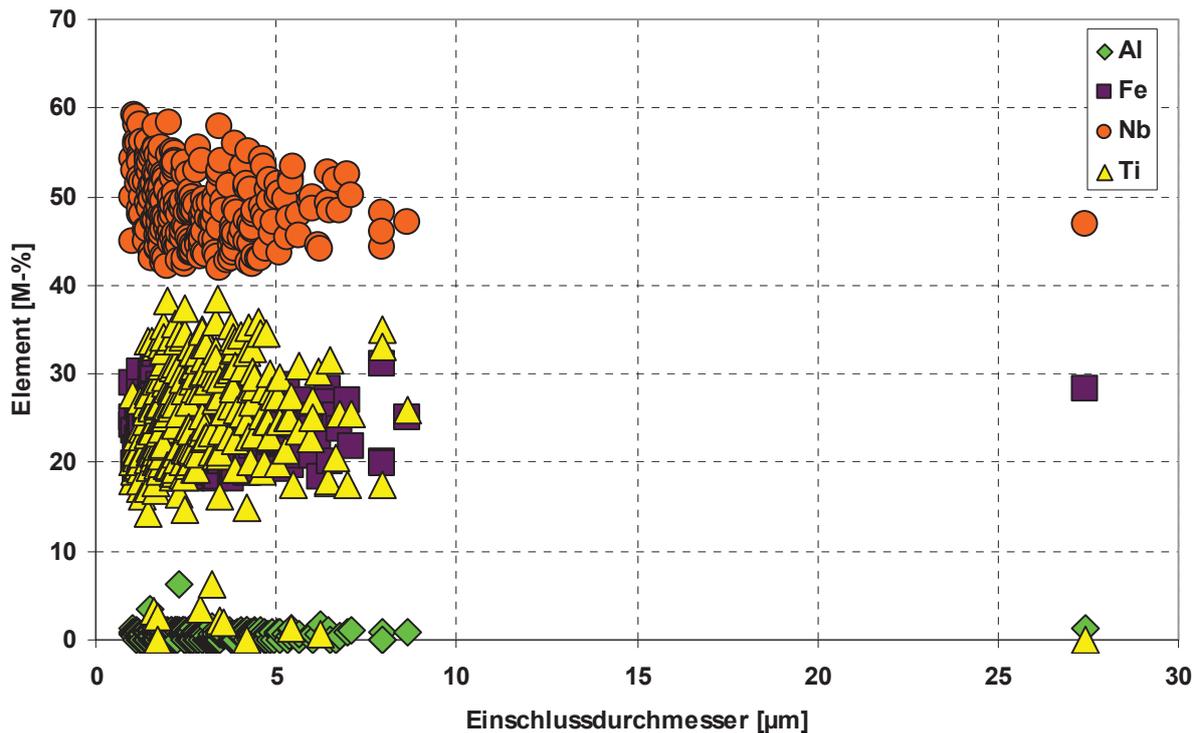


Abbildung C-101: Gemessene Nb₂O₅-Fe₂O₃-Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

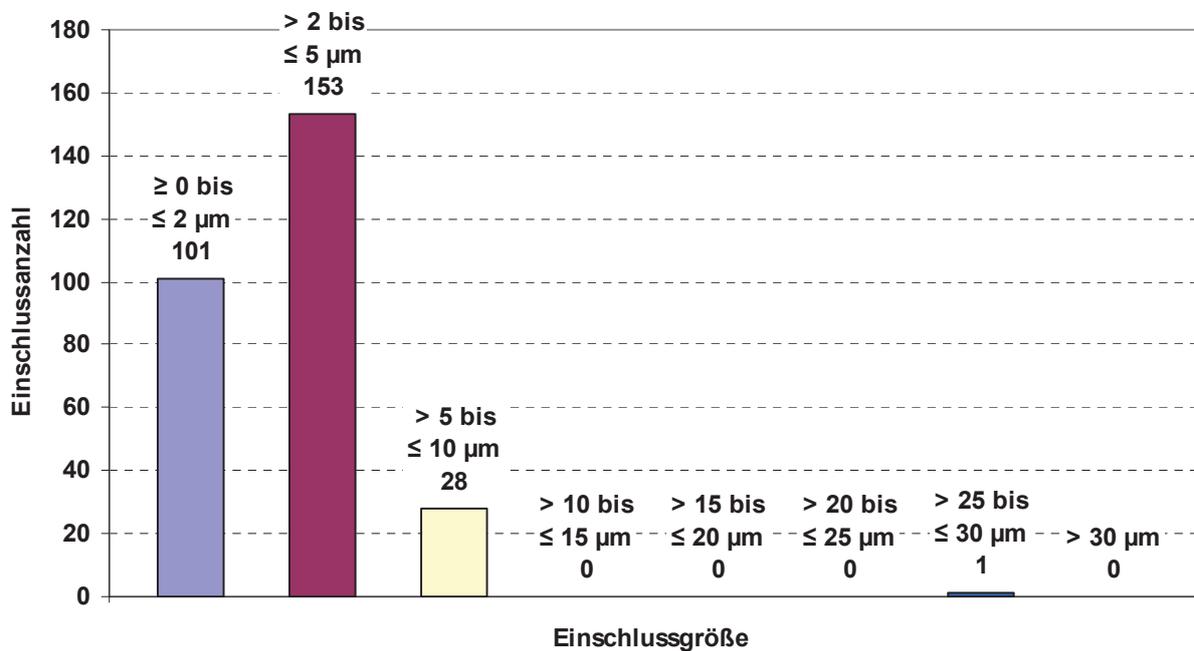


Abbildung C-102: Anzahl der Nb₂O₅-Fe₂O₃-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussthroughmessers

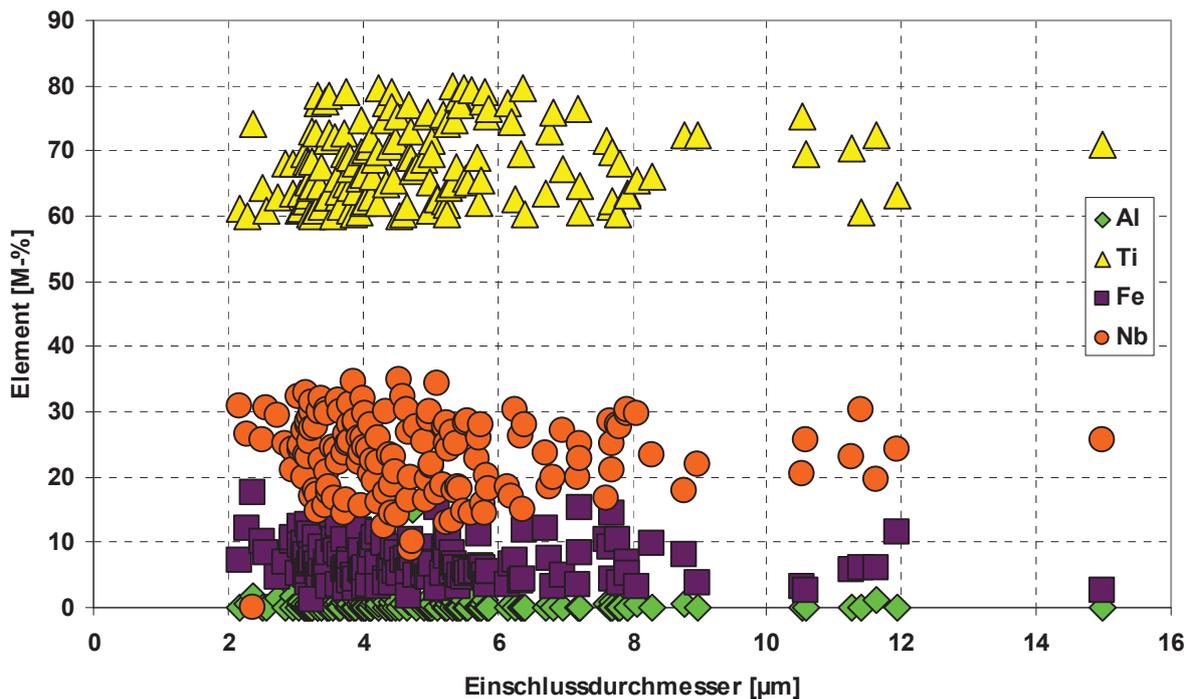


Abbildung C-103: Gemessene TiO_2 -XXX-Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

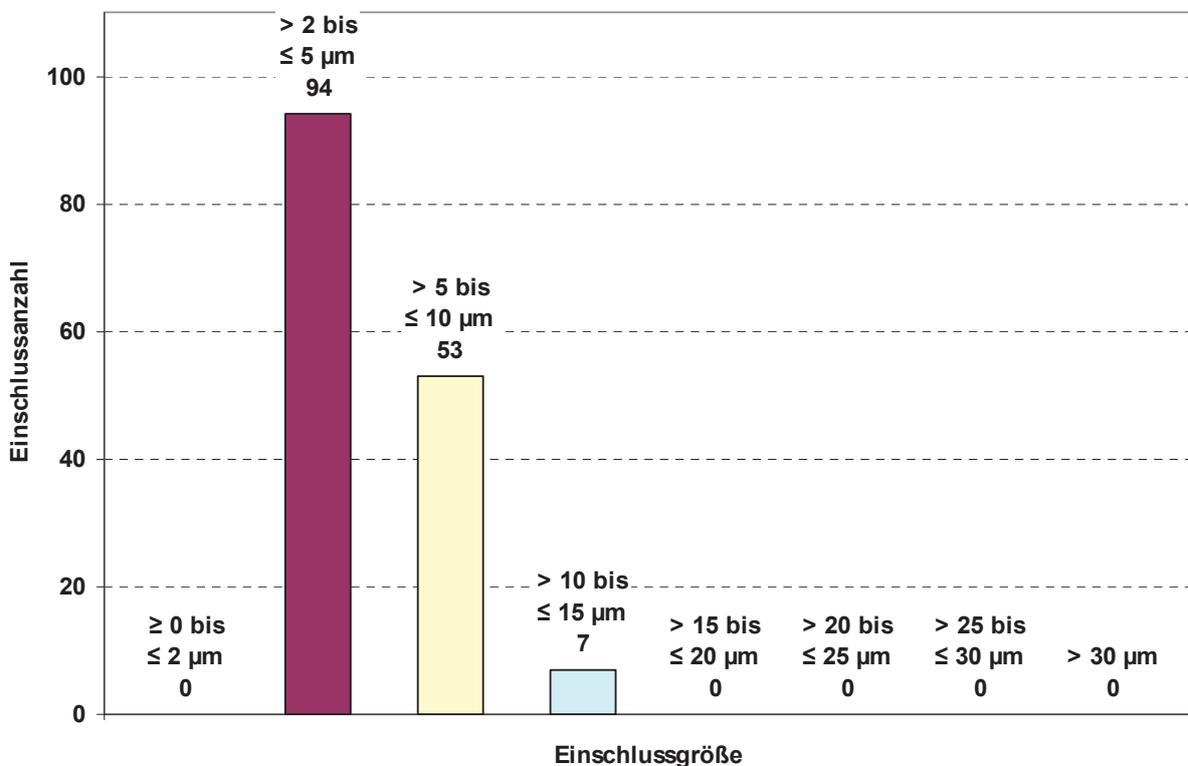


Abbildung C-104: Anzahl der TiO_2 -XXX-Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussthroughmessers

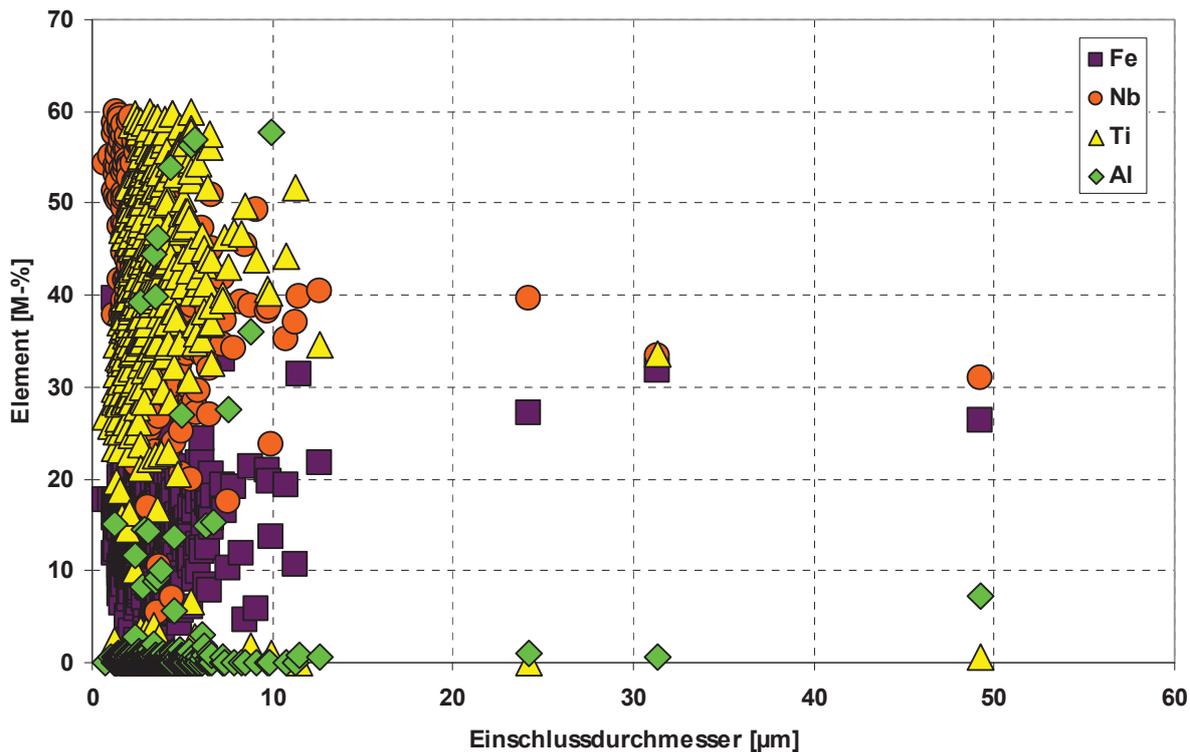


Abbildung C-105: Gemessene nicht klassifizierte Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung, ohne Matrixkorrektur

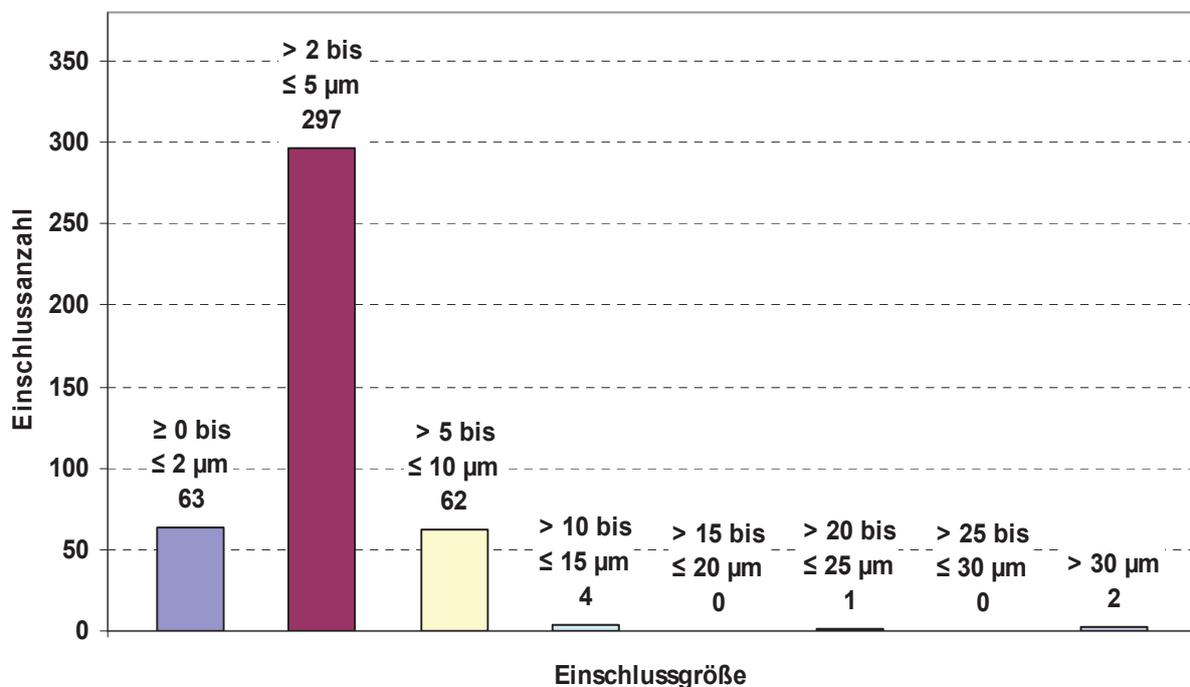


Abbildung C-106: Anzahl der nicht klassifizierten Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

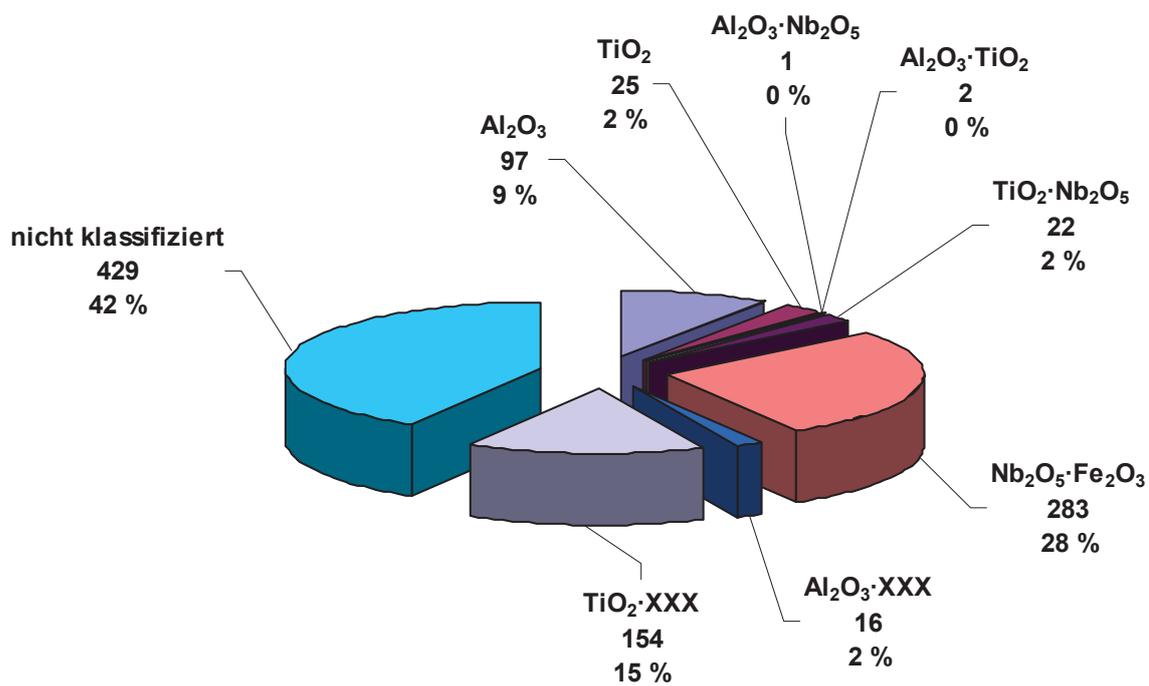


Abbildung C-107: Zusammenfassung der in der Probe G7-2 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung ohne Matrixkorrektur

Auswertung ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

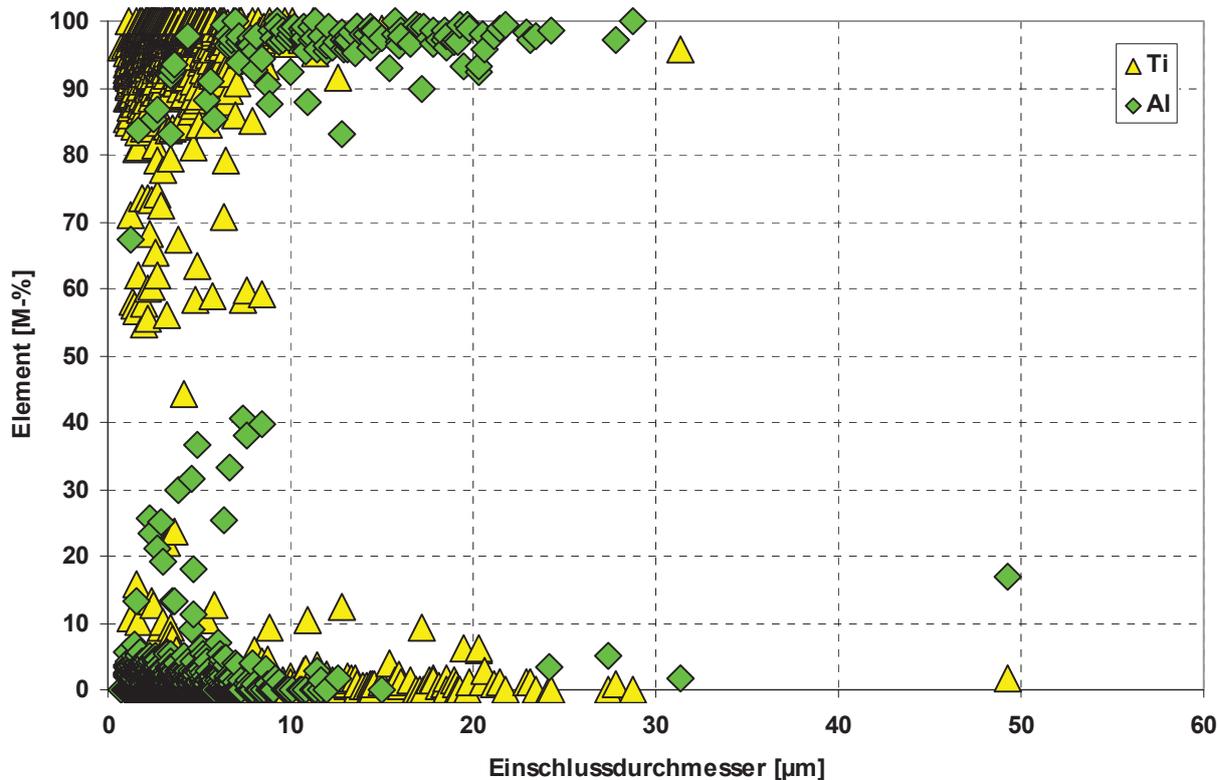
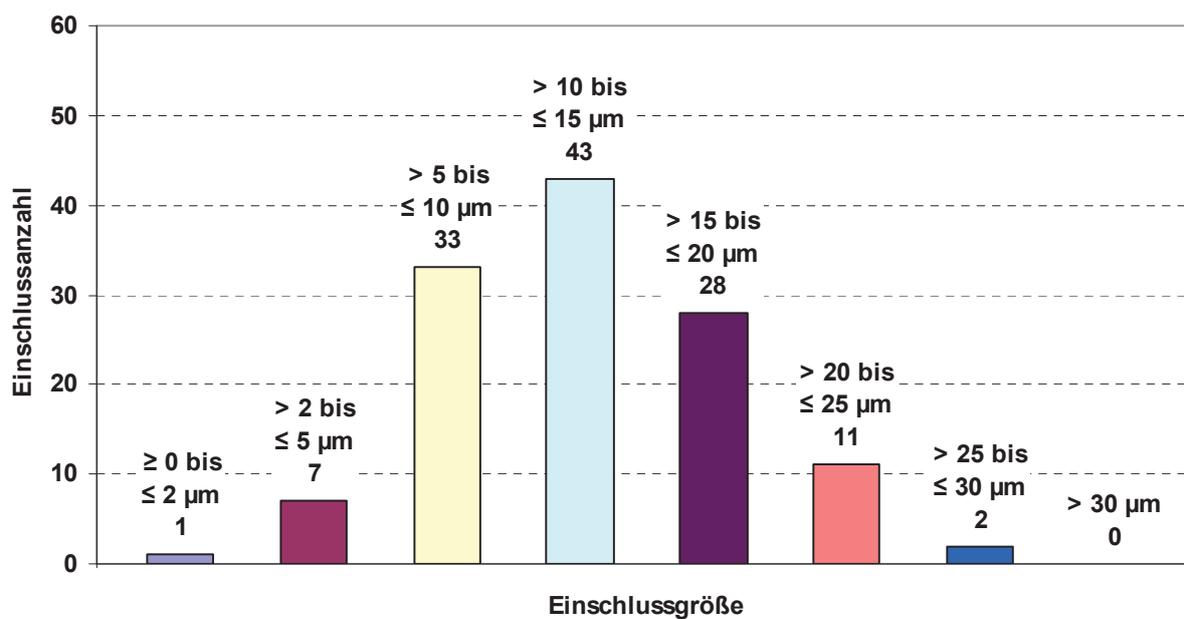


Abbildung C-108: Gemessene Elementgehalte in Abhängigkeit vom mittleren Einschlussdurchmesser, Probe G7-2, ohne Sauerstoffmessung, mit Matrixkorrektur

Abbildung C-109: Anzahl der Al_2O_3 -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

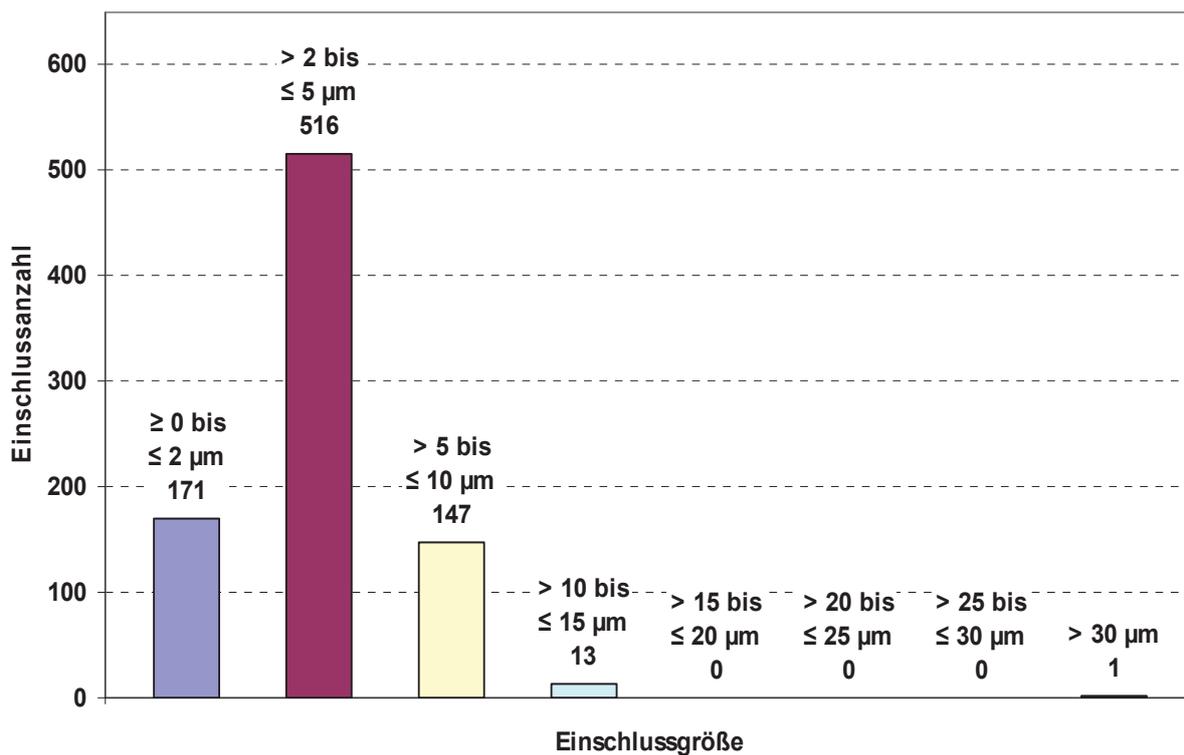
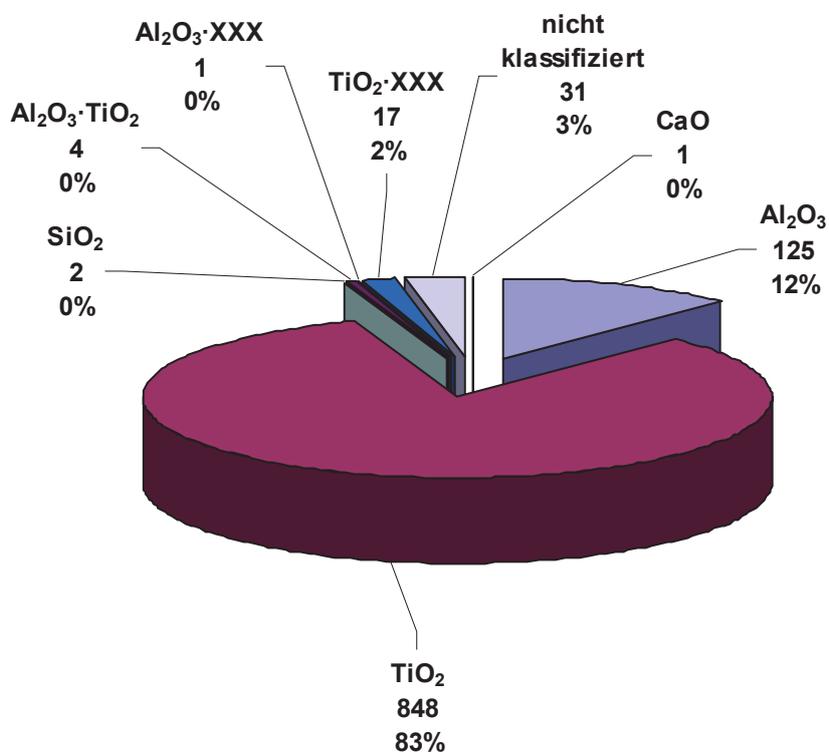
Abbildung C-110: Anzahl der TiO_2 -Einschlüsse in Abhängigkeit des mittleren Einschlussdurchmessers

Abbildung C-111: Zusammenfassung der in der Probe G7-2 gefundenen Einschlüsse, ohne Sauerstoffmessung mit Matrixkorrektur

Mengenmäßige Auswertung der Einschlüsse

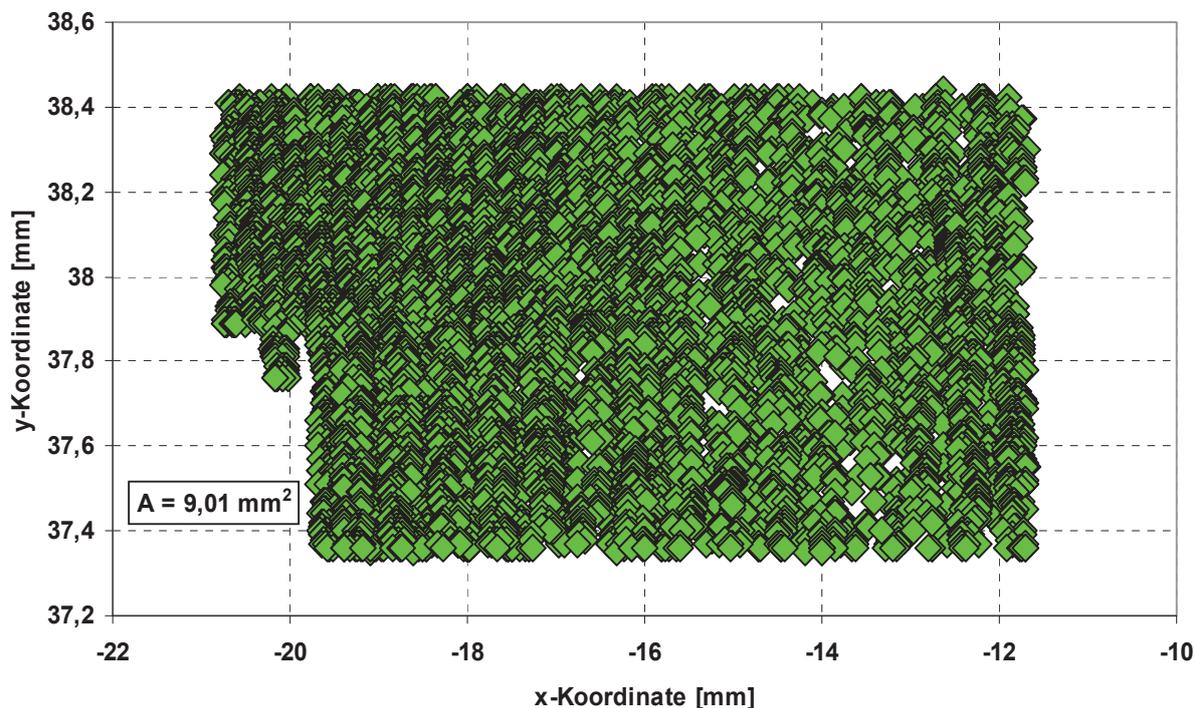


Abbildung C-112: Mittels REM/EDX analysierte Fläche der Probe G7-2

Tabelle C-10: Zusammenfassung der vermessenen Flächen in Probe G7-2

Gesamte vermessene Fläche A_{ges} [mm²]	9,01
Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse $A_{\text{Einschl. ges.}}$ [mm²]	0,035
$A_{\text{Einschl. ges.}} / A_{\text{ges}} \cdot 100$ [%]	0,39

Tabelle C-11: Prozentuelle Aufteilung der Gesamtfläche ausgewerteter Einschlüsse, Probe G7-2

	A_{Typ} [mm²]	$A_{\text{Typ}}/A_{\text{Einschl. ges.}} \cdot 100$ [%]
Gesamtfläche Al_2O_3: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [mm²]	0,019	55,17
Gesamtfläche TiO_2: A_{TiO_2} [mm²]	0,012	34,20
Gesamtfläche nicht klassifiziert: $A_{\text{n.k.}}$ [mm²]	$3,33 \cdot 10^{-3}$	9,58
Gesamtfläche $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2}$ [mm²]	$1,63 \cdot 10^{-4}$	0,47
Gesamtfläche $\text{TiO}_2 \cdot \text{XXX}$: $A_{\text{TiO}_2 \cdot \text{XXX}}$ [mm²]	$1,45 \cdot 10^{-4}$	0,42
Gesamtfläche SiO_2: A_{SiO_2} [mm²]	$5,96 \cdot 10^{-5}$	0,17
Gesamtfläche CaO: A_{CaO} [mm²]	$4,11 \cdot 10^{-5}$	0,12
Gesamtfläche $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}$: $A_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XXX}}$ [mm²]	$1,24 \cdot 10^{-6}$	$3,56 \cdot 10^{-3}$

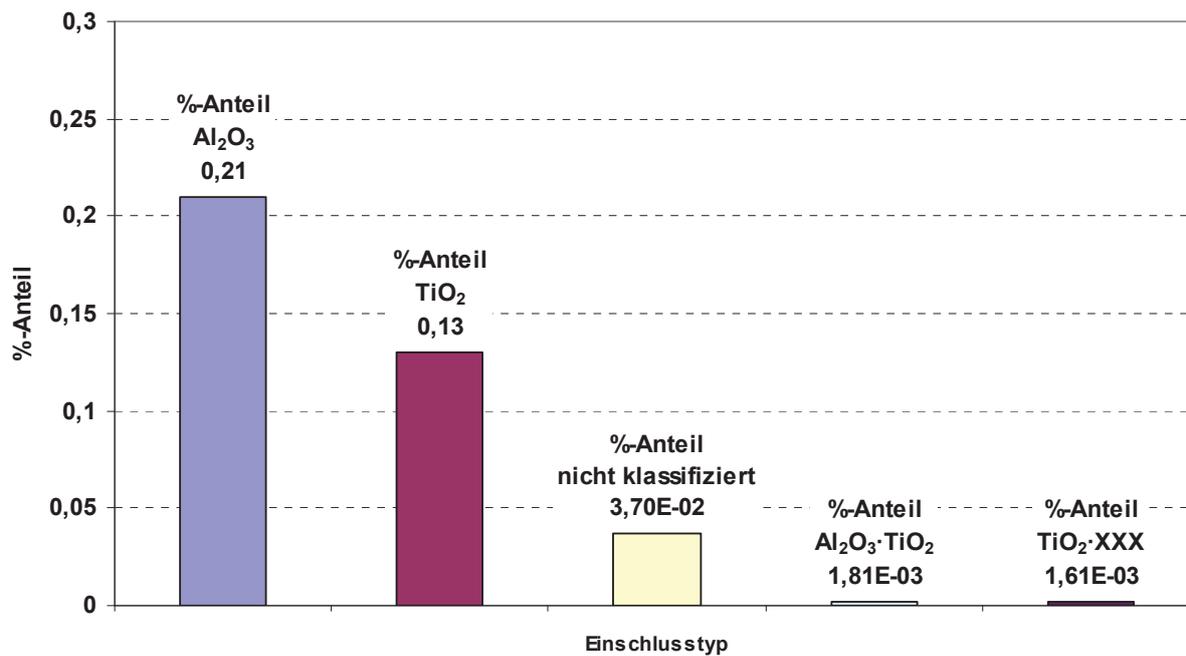


Abbildung C-113: Anteile der einzelnen Einschlusstypen Probe G7-2

Tabelle C-12: Oxidmenge pro Tonne FeNb

Einschlusstyp	Einschlussmenge [kg] / t FeNb	Anteil [%]
Al ₂ O ₃	1,01	0,101
TiO ₂	0,69	0,069