



**Untersuchungen zur
Fehlerquellenidentifikation an Stahlproben
durch Nutzung des SILENOS-Prüfsystems**

Masterarbeit

eingereicht von

Zacharias Klußmann

am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie an der Montanuniversität Leoben
zur Erlangung des akademischen Grades

Diplomingenieur

in der Studienrichtung Eisen- und Stahlmetallurgie





Herrn Zacharias Klußmann wird vom Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie folgendes Masterarbeitsthema S705 gestellt:

Untersuchungen zur Fehlerquellenidentifikation an Stahlproben durch Nutzung des SILENOS-Prüfsystems

Bei den Hüttenwerken Krupp Mannesmann in Duisburg wurde 2015 eine Pilotanlage zur Charakterisierung des Meso- und Makroreinheitsgrads an Brammenproben in Betrieb genommen. Das sogenannte SILENOS Prüfsystem schließt die Lücke zwischen bestehenden, gut etablierten Verfahren zur Bestimmung des Mikroreinheitsgrads und Methoden zur Charakterisierung des Makroreinheitsgrads.

Ziel der Arbeit ist es, die Methodenentwicklung zu begleiten und Potentiale sowie Grenzen des Prüfsystems darzulegen. Im Rahmen der Arbeit sollen Defekte in Stahlproben unter Nutzung des SILENOS-Prüfsystems nicht nur als solche erkannt, sondern auch deren Ursprung identifiziert werden. Dieses Wissen ist die Voraussetzung für die Defektreduzierung oder –vermeidung.

Inhalte der Arbeit:

- Literaturstudium
- die Erstellung von (Re-)Kalibrierproben für definierte Defekte aus der Pfannen- und Gießpulverschlacke unter Berücksichtigung metallurgischer Abweichungen
- der Einsatz der (Re-)Kalibrierproben im Laserspektrometer der SILENOS-Anlage
- die Auswertung der mittels LIBS erzielten Absolutgehalte der Defekte
- zum Vergleich die Einbindung der zugehörigen Spektralergebnisse der Defekte
- die Applikation der Logik auf das LIBS-System
- und abschließend die Verifikation, Interpretation und Zusammenfassung der Ergebnisse

Industriepartner:



Kurzfassung

Mit steigender Zugfestigkeit reagieren Stähle in der Regel empfindlicher auf nichtmetallische Einschlüsse (NME). Deshalb ist es notwendig, die Anzahl, Größe, Form und Zusammensetzung von nichtmetallischen Einschlüssen, den sogenannten Reinheitsgrad, zu kontrollieren. Gängige Qualitätssicherungsmethoden konzentrieren sich vor allem auf Einschlüsse mit einer Größe von weniger als 20 μm und detektieren größere Einschlüsse nurmehr zufällig. Doch gerade Einschlüsse mit einer Größe von mehr als 20 μm haben einen verheerenden Einfluss auf die Verarbeitbarkeit von Stahl und die Lebensdauer des Produkts. Um die Prozesssteuerung und Qualitätssicherung im Hinblick auf den Makro- und Mesoreinheitsgrad zu verbessern, wurde von HKM das SILENOS-Prüfsystem entwickelt. Dazu werden großformatige Brammen- und Rundproben mit definierter Schichtdicke abgefräst und die jeweilige Oberfläche automatisiert auf Einschlüsse untersucht. Ziel dieser Arbeit ist, die Leistungsfähigkeit des Laserspektrometers (LIBS) des SILENOS-Prüfsystems zu charakterisieren sowie die Möglichkeit einer Fehlerquellenidentifikation anhand von einer quantitativen Elementbestimmung zu prüfen und einen Einstieg in diese zu geben. Nach einer kurzen Einleitung und der Vorstellung der Prozessroute der Stahlherstellung bei den Hüttenwerken Krupp Mannesmann (HKM) werden im dritten Kapitel dieser Arbeit nichtmetallische Einschlüsse, ihre Herkunft und Unterscheidung kurz erläutert. Dies geschieht besonders mit Blick auf das SILENOS-Prüfsystem. Es folgt die Vorstellung und Beschreibung von vier etablierten Methoden zur Bestimmung des metallurgischen Reinheitsgrads, woran sich die Erläuterung und ein Vergleich des SILENOS-Prüfsystems, als neue Methode, anschließt. Auch der Stereometrie ist ein Abschnitt des Kapitels gewidmet, da diese zu den Grundlagen aller Verfahren zählt. Zu Beginn des vierten Kapitels wird die aktuelle Leistungsfähigkeit und mögliche Verbesserungen des Laserspektrometers des erst seit 2015 aufgebauten SILENOS-Prüfsystems umrissen. Dafür wurden verschiedene Versuche durchgeführt, um mögliche Limitierungen und Probleme zu erkennen. Auch auf die Visualisierung der, vom Laserspektrometer generierten, Daten soll in diesem Kapitel eingegangen werden. Im fünften Kapitel dieser Arbeit schließlich werden verschiedene potentielle Fehlerquellen mit SILENOS untersucht und ihre Spektren aufgenommen. Eine Schwierigkeit bestand unter anderem darin, die Proben so aufzubereiten, dass diese im Laserspektrometer zu untersuchen waren. Die aufgenommenen Spektren werden anschließend mit Blick auf ihre Eignung für die Einschlussklassifikation untersucht und verglichen. Die letzten beiden Kapitel geben anschließend eine Übersicht über die Ergebnisse und einen Ausblick auf noch ungelöste Fragestellungen.

Abstract

As tensile strength increases, steels tend to react more sensitive to non-metallic inclusions (NMI). Therefore, it is necessary to control the number, size, shape and composition of non-metallic inclusions, the so-called steel cleanness. Common quality assurance methods are mainly focused on inclusions with a size of less than 20 μm and detect larger inclusions only randomly. But just inclusions with a size of more than 20 μm have a devastating effect on the processability of steel and the life cycle of the product. In order to improve process control and quality assurance with regard to the degree of macroscopic and meso-integration, the SILENOS test system was developed by HKM. For this purpose, large format slab and round samples are milled with a defined layer thickness and the respective surface is examined automatically for inclusions. The aim of this thesis is to characterize the performance of the laser spectrometer (LIBS) of the SILENOS test system as well as to test the possibility of error source identification on the basis of a quantitative element determination. After a short general introduction and the description of the process route of steel production at the Hüttenwerken Krupp Mannesmann (HKM), the third chapter of this work briefly explains nonmetallic inclusions, their origin and distinction. This is done especially with respect to the SILENOS test system. The introduction and description of four established methods for determining the steel cleanness follows. An explanation and a comparison of the SILENOS test system, as a new method, is given in the following section. Stereometry is also a section of the chapter, since it is one of the foundations of all test methods. After a first pilot plant of the SILENOS test system has been built in 2015, the current performance and possible improvements of the laser spectrometer are outlined at the beginning of the fourth chapter. Various attempts were made to recognize possible limitations and problems. The visualization of the data generated by the laser spectrometer is also discussed in this chapter. Finally, in the fifth chapter of this thesis, various potential sources of nonmetallic inclusions are investigated with SILENOS and their spectra recorded. One problem was to prepare the samples in such a way that they had to be examined in the laser spectrometer. The recorded spectra are then examined and compared with regard to their suitability for the inclusion classification. The last two chapters give an overview of the results and an outlook on still unresolved questions.

Eidesstattliche Erklärung

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

Zacharias Klußmann

Inhaltsverzeichnis

Allgemeine Formelzeichen	I
Akronyme	II
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VI
1. Einleitung	1
2. Die Prozessroute der HKM	2
3. Grundlagen zu nichtmetallischen Einschlüssen und ihrer Detektionsmethoden	4
3.1. Entstehung und Klassifizierung von nichtmetallischen Einschlüssen	4
3.2. MIDAS	8
3.2.1. Grundlagen der Ultraschallprüfung	8
3.2.2. MIDAS-Verfahrensablauf	10
3.3. Mikroskopie/Bildauswertung	11
3.3.1. Allgemeines zur Lichtmikroskopie	11
3.3.2. Probenpräparation	13
3.3.3. Bildauswertung nach EN 10247:2016	13
3.4. Optische Emissionsspektroskopie (OES)	17
3.4.1. Grundlagen der OES	18
3.4.2. Aufbau und Funktionsprinzip eines Funkenspektrometers	19
3.4.3. Detektion und Bestimmung von nichtmetallischen Einschlüssen	22
3.5. Rasterelektronenmikroskopie	23
3.5.1. Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops	23
3.5.2. Rückstreu- und Sekundärelektronen	25
3.5.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	26
3.5.4. Einschlusserkennung und -analyse	27
3.6. Quantitative Bildanalyse	28
3.7. SILENOS	30
3.7.1. Aufbau des Prüfsystems	30
3.7.2. Probenbearbeitung, Bildaufnahme und -verarbeitung	31

3.7.3. Aufbau und Funktionsweise des Laserspektrometers	33
3.7.4. Datenauswertung	36
3.8. Methodenvergleich	39
4. Methodenentwicklung	40
4.1. Kalibration des Laserspektrometers	40
4.1.1. Über die Zulässigkeit einer Extrapolation	43
4.1.2. Durchführung von Wiederholmessungen	45
4.1.3. Rekalibration	47
4.2. Untersuchung von Gießpulvern	51
4.2.1. Probenherstellung	51
4.2.2. Untersuchung und Auswertung	52
4.2.3. Probennahme von Gießpulverschlacke	53
4.3. Vergleich LIBS-Messung mit REM-EDX	54
4.4. Darstellung der Messdaten	57
5. Untersuchung zur Fehlerquellenidentifikation	60
5.1. Probennahme und -präparation	61
5.2. Veränderungen im feuerfesten Material	62
5.3. Spektrenvergleich	64
6. Zusammenfassung	71
7. Ausblick	75
Literaturverzeichnis	76
A. Anhang	A-1
A.1. Lichtmikroskop	A-1
A.2. OES	A-2
A.3. Methodenentwicklung	A-3
A.3.1. Kalibration des Laserspektrometers	A-3
A.3.2. Über die Zulässigkeit einer Extrapolation	A-6
A.3.3. Vergleich LIBS-Messung mit REM-EDX	A-8
A.4. Untersuchung zur Fehlerquellenidentifikation	A-10
A.4.1. Probennahme und -präparation	A-10
A.4.2. Veränderungen im feuerfesten Material	A-11
A.4.3. Spektrenvergleich	A-13

Allgemeine Formelzeichen

A	Numerische Apertur
A_A	Flächenanteil
c	Lichtgeschwindigkeit [m/s]
d	Auflösungsvermögen
H_0	t-Test Nullhypothese
H_A	t-Test Alternativhypothese
h	Plancksches Wirkungsquantum [Js]
E	Energie [J]
I	Strom [A]
I_{BSE}	Strom der rückgestreuten Elektronen [A]
I_{PE}	Strom des Primärelektronenstrahls [A]
L	Einschlussgesamtlänge nach EN10247:2016 [m]
m	Masse [g]
n	Anzahl
n_{BSE}	Anzahl der rückgestreuten Elektronen
n_{PE}	Anzahl der Primärelektronen
s	Standardabweichung
t	Zeit [s]
V	Vergrößerung
V_V	Volumenanteil
W	Einschlussgesamtbreite nach EN10247:2016 [m]
x	Emissionsintensität/Signalintensität
Δx	Differenz in der Signalintensität
η	Rückstreukoeffizient
μ_x	Mittelwert der Stichprobe x
ν	Frequenz [Hz]
λ	Wellenlänge [m]
ω	Massenanteil ($0 < \omega < 1$), Massenprozent ($0 < \omega < 100$)

Akronyme

BSE	Back scattered electrons, deutsch: reflektierte Elektronen
CIS	Contact Image Sensor
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
GPS	Gießpulverschlacke
HKM	Hüttenwerke Krupp Mannesmann
LD-Verfahren	Linz-Donawitz-Verfahren
LIBS	Laser induced breakdown spektroskopie (Laserspektroskopie)
MIDAS	Mannesmann Inclusion Detection by Analysing Surfboards
NME	Nichtmetallische Einschlüsse
OES	Optische Emissionsspektroskopie
PDA	Pulsdiskriminationsanalyse
PE	Primärelektronen
PFS	Pfannenschlacke
REM	Rasterelektronenmikroskop
SD-Detektor	Siliziumdriftdetektor
Si(Li)-Detektor	Silizium-Lithium-Detektor
SILENOS	Steel Inclusion Level Evaluation by Numerical Optical Systems
SRV	Signal-Rausch-Verhältnis
VD	Vakuum-Degassing
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie

Abbildungsverzeichnis

2-1. Ablaufschema der Stahlproduktion bei HKM [1].	2
3-1. Beziehung zwischen Herkunft und Größe von Einschlüssen vgl. [5].	5
3-2. Maximal zulässige Größe von Einschlüssen in verschiedenen Güten [6].	6
3-3. Verfahren zur Bestimmung des Reinheitsgrades und Größenbereiche, in denen sie zulässig sind vgl. [9].	7
3-4. Schematische Darstellung des Impulseechoverfahrens [21].	9
3-5. Schematischer Aufbau eines Einschwinger-Senkrechtprüfkopfes vgl. [21]	10
3-6. Schematischer Aufbau eines Lichtmikroskops vgl. [23].	12
3-7. Einschlussarten nach Norm EN10247:2016 vgl. [27].	14
3-8. Klassifikation von Einschlüssen mit Hilfe der Nachbarschaftsbedingungen vgl. [27].	15
3-9. Ausschnitt aus den Richtreihenbildern gem. Norm EN 10247 vgl. [27].	16
3-10. Schematische Darstellung von Energieniveaus eines Atoms vgl. [29].	18
3-11. Auswirkung der Selbstabsorption auf die Kalibrierkurve vgl. [29].	19
3-12. Schemazeichnung eines Funkenspektrometers vgl. [30].	20
3-13. Zeitliche Emissionsverläufe von Aluminium Al 396,15nm und Stickstoff N 149,26 nm vgl. [30].	21
3-14. Auftrittshäufigkeit von Intensitäten für Al 394,4 nm bei 400 ppm gelöstem und 25ppm ungelöstem Aluminium in Eisen [34].	22
3-15. Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops vgl. [39].	24
3-16. Entstehende Strahlungen durch die Wechselwirkung von Primärstrahl und Probe vgl. [39].	25
3-17. Schematische Darstellung des EDX-Detektors [39].	26
3-18. Übersicht über das SILENOS-Prüfsystem vgl. [9].	30
3-19. Lage des Einschlussbandes und der Brammenprobe im gegossenen Strang, sowie Abmessungen der Probe vgl. [9].	31
3-20. Schematische Darstellung des Aufbaus der Zeilenkamera.	32
3-21. Schematische Darstellung des in SILENOS verwendeten Laserspektrometers vgl. [9].	34
3-22. Erreichbare Positionierungsgenauigkeit des Laserspektrometers.	34
3-23. Schematische Darstellung eines vom Laserspektrometer aufgenommenen Spek- trums.	35
3-24. Ergebnis der Bildauswertung für einen Einschluss.	36

3-25. Verschiedene Ausgabebilder der SODES-GUI.	37
4-1. Grafische Darstellung der Kalibrierfunktionen für C ₁₉₃ , Cr ₂₉₈ , Mn ₂₉₃ und Si ₂₈₈ . . .	42
4-2. Lichtmikroskopische Aufnahme des Messfeldes nach fünf Wiederholmessungen. . .	45
4-3. Grafische Darstellung der Kalibrier- und Rekalibrierfunktionen.	50
4-4. Signalintensitäten von a) einer Presstablette und b) Schmelztablette für dasselbe Gießpulver.	53
4-5. Probennehmer für Gießpulverschlacke.	54
4-6. Lichtmikroskopische Ansicht eines untersuchten Einschlusses.	54
4-7. Ortsaufgelöste Signalintensitäten im Laserspektrometer.	56
4-8. Vergleich der Defektlandschaften dreier Stahlgüten anhand von Spektren. Farblich dargestellt ist die Standardabweichung der Signalintensität des Einschlusses von der mittleren Matrixsignalintensität.	57
4-9. Drei verschiedene Einschlussspektren und zwei Stahlspektren im Vergleich. . . .	58
5-1. Probe von einem Tauchguss. Zu sehen sind Schlackenzone und Grundkörper. . . .	61
5-2. Auf einem Probenträger aufgequetschte Gießpulverschlackeprobe.	62
5-3. Die beiden Messstellen beim benutzten Eintauchguss sind Gelb umrandet, die Schlackenzone ist Rot umrandet.	62
5-4. Spektren des Eintauchgussgrundkörpers und der -schlackenzone im unbenutz- ten und benutzen Zustand.	63
5-5. Spektren von sieben sekundärmetallurgischen Schlacken.	65
5-6. Spektren von vier verschiedenen Gießpulvern.	65
5-7. Spektrenmittelwerte für Pfannen- und Gießpulverschlacke, sowie Spektren von Eintauchgussgrundkörper und Eintauchgusschlackenzone.	68
5-8. Spektren von Schlämpspritzmasse, Schlackewehrstein sowie Stopfengrundkörper und -spitze.	68
A-1. Richtreihe gem. EN 10247:2016 [27].	A-1
A-2. Emissionsintensitäten verschiedener Titanlinien über verschiedene Zeitintervalle a) 0-0,5 µs, b) 0,5-5 µs; c) 10-110 µs [31].	A-2
A-3. Grafische Darstellung weiterer Kalibrierfunktionen.	A-4
A-4. Intensitätsabweichungen für Ferromangan und Silikomangan.	A-7
A-5. REM-EDX Untersuchung eines Einschlusses zum Vergleich mit dem LIBS.	A-9
A-6. Querschnitte durch einen a) Tauchguss und b) Stopfen.	A-10
A-7. Vergrößerte Darstellung von Abbildung 5-4.	A-11
A-8. Kohlenstoffspektren von einem benutzten und unbenutzten Tauchguss.	A-12
A-9. Abbildung 5-5 vergrößert dargestellt.	A-13
A-10. Vergrößerte Darstellung von Abbildung 5-6.	A-14
A-11. Vergrößerte Darstellung von Abbildung 5-7.	A-15

A-12. Vergrößerte Darstellung von Abbildung 5-8.	A-16
A-13. Kohlenstoffspektren für verschiedene Feuerfestmaterialien.	A-17
A-14. Ternäres System für MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [50].	A-18

Tabellenverzeichnis

3-I. Ausgewählte Eigenschaften des Si(Li)- und SD-Detektors. Zudem ein Vergleich der Detektoren mit dem WDX-Verfahren [37].	27
3-II. Vergleich von Eigenschaften und Parametern der verschiedenen Einschussdetektionsverfahren.	39
4-I. Kalibrationsbereich der wichtigsten Legierungselemente in Gew.-%.	41
4-II. Umgestellte Kalibrierfunktion und Funktionsgüte für verschiedene Legierungselemente.	42
4-III. Kalibrierfunktion und Funktionsgüte R^2 für die verschiedenen Wiederholmessungen.	46
4-IV. Rekalibrationsbereich für Kupfer, Mangan, Nickel und Silizium in Gew.-%.	47
5-I. Typische Zusammensetzungen von Pflannen- (PFS) und Gießpulverschlacken (GPS) in Gew.-%.	64
A-I. Signifikanzwerte der t-Tests bei Al-Gehalten von 0,031 bis 0,182 Gew.-%.	A-4

1. Einleitung

Die Kunden der Hüttenwerke-Krupp-Mannesmann (HKM) versuchen immer wieder, Stahl durch Leichtmetalle, Kunststoffe oder Verbundwerkstoffe zu substituieren. Um in diesem Wettbewerb Absatzmärkte zu sichern oder zu erschließen, produziert die HKM neue Stähle und verbessert kontinuierlich den Produktionsprozess. Die neu produzierten Stähle lassen dabei einen reduzierten Materialeinsatz zu, reagieren dabei aber in der Regel empfindlicher auf nichtmetallische Einschlüsse als bisherige Stähle. Deshalb ist es notwendig, die Anzahl, Größe, Form und Zusammensetzung von nichtmetallischen Einschlüssen, den sogenannten Reinheitsgrad, zu kontrollieren. Durch das verbesserte Verständnis über die Bildungsmechanismen von nichtmetallischen Einschlüssen ist sowohl die Anzahl als auch die Größe von Einschlüssen in den letzten Dekaden deutlich zurückgegangen. Gängige Qualitätssicherungsmethoden, wie etwa die lichtmikroskopische Untersuchung oder Rasterelektronenmikroskopie, konzentrieren sich deshalb vor allem auf Einschlüsse mit einer Größe von weniger als 20 µm und erfassen größere Einschlüsse nurmehr zufällig. Doch gerade diese Makro- und Mesoeinschlüsse haben einen verheerenden Einfluss auf die Verarbeitbarkeit von Stahl und die Lebenserwartung des Produkts.

Um die Prozesssteuerung und Qualitätssicherung im Hinblick auf den Makro- und Mesoreinheitsgrad zu verbessern, wurde von HKM das SILENOS-Prüfsystem entwickelt. Bei SILENOS handelt es sich um ein innovatives Verfahren, mit dem eine zeitnahe Bestimmung des Makro- und Mesoreinheitsgrads möglich ist. Dazu werden großformatige Brammen- (250x90x90 mm) und Rundproben (bis 203x406x90 mm) mit definierter Schichtdicke abgefräst und die jeweilige Oberfläche automatisiert auf Einschlüsse untersucht. Durch die, im Vergleich zu etablierten Verfahren, wesentlich gesteigerte Probenfläche und das größere Probenvolumen wird eine statistische Beschreibung der Makroeingusslandschaft erst möglich. Die Prozesssteuerung profitiert dabei vom in der Anlage verbauten Laserspektrometer, da gefundene Einschlüsse somit noch während der Untersuchung auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht werden können. Dadurch wird es möglich, Herkunftsorte von Makroeingüssen zu identifizieren und den Reinheitsgrad zu verbessern.

Am Anfang des Jahres 2015 ist ein Pilotanlage des SILENOS-Prüfsystems bei der HKM in Duisburg installiert und in Betrieb genommen worden. Nachdem die Anlage im Laufe des Jahres auf ihre prinzipielle Funktions- und Leistungsfähigkeit getestet und Fehler behoben wurden, soll in dieser Arbeit zum einen das Laserspektrometer charakterisiert werden und zum anderen die prinzipielle Möglichkeit der Einschlussklassifikation nach Herkunftsort untersucht werden.

2. Die Prozessroute der HKM

Mit einer Produktionskapazität von 5,6 Millionen Jahrestonnen Stahl ist die HKM das zweitgrößte integrierte Hüttenwerk in Deutschland. **Abbildung 2-1** gibt eine Übersicht über den Produktionsablauf und die verwendeten Aggregate [1].

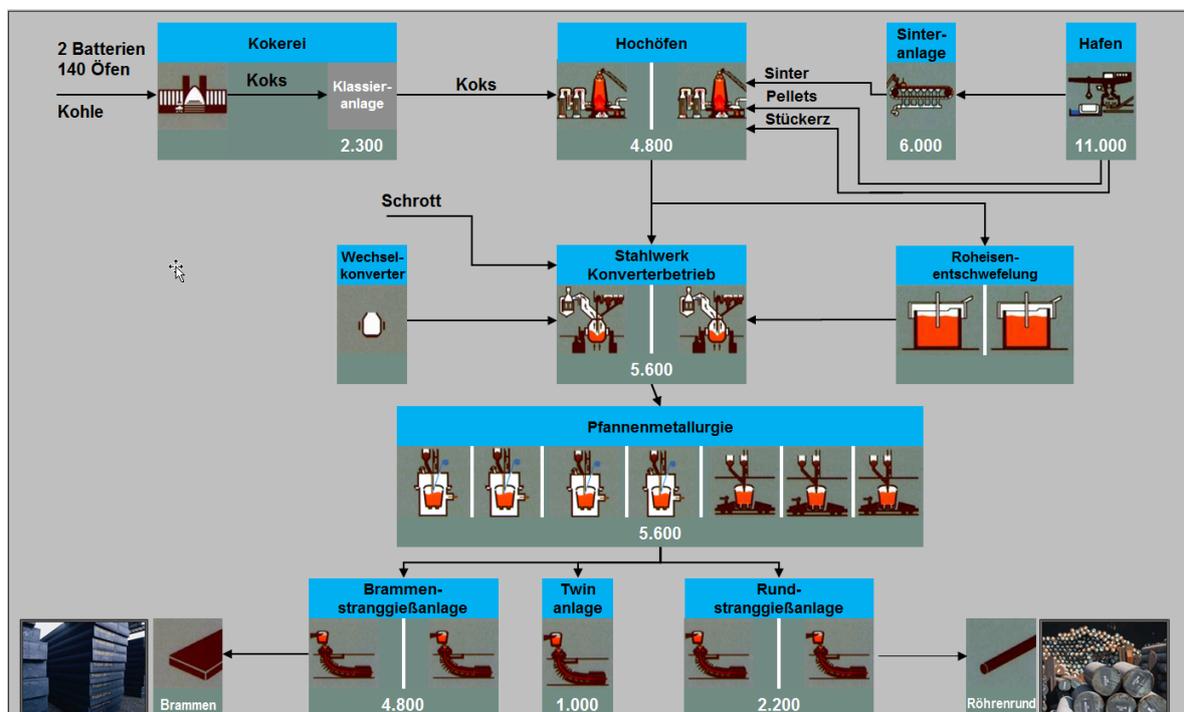


Abbildung 2-1.: Ablaufschema der Stahlproduktion bei HKM [1].

Die jährliche Produktion von etwa 5,2 Millionen Tonnen Stahl erfolgt mit Hilfe zweier Hochöfen und LD-Konverter. Der eigene Hafen sowie die eigene Kokerei und Sinteranlage stellen dabei die Versorgung der Hochöfen mit Einsatzstoffen sicher. Das abgestochene Roheisen wird mit Topfpfannen und Torpedowagen zum Stahlwerk transportiert und dort in zwei, jeweils 2000 Tonnen fassende, Mischer gefüllt. Aus dem Mischer werden die Roheisenpfannen befüllt und anschließend mit Magnesium entschwefelt. Das Herz des Stahlwerks bilden die beiden LD-Konverter mit Wechselgefäß und einem Fassungsvermögen von je 280 Tonnen Rohstahl. Fehlende Pfannenöfen in der Sekundärmetallurgie erfordern vergleichsweise hohe Abstichtemperaturen, um ein Aufschmelzen und Durchmischen der Desoxidations- und Legierungselemente zu gewährleisten und ein Erstarren des flüssigen Stahls bis zum Gießende zu verhindern. Die Sekundärmetallur-

gie besteht aus drei Behandlungständen mit Spül- und Legierungseinrichtungen und zwei VD-Vakuumanlagen. Die Vakuumanlagen verfügen über jeweils zwei Pfannenstände, die sich eine Vakuumpumpe teilen, sodass immer nur ein Stand einer Anlage genutzt werden kann. Neben der Entgasung gehören die Spülbehandlung, die Legierungszugabe, das Draht-Einspulen und die Schrotzugabe zum Einstellen der Gießtemperatur zu den Aufgaben der VD-Anlagen. Das Abgießen der Stähle erfolgt auf fünf Stranggießanlagen, wovon drei Brammen- und zwei Rundformate erzeugen. Die Brammengießanlagen sind zwei und viersträngig ausgelegt und gießen Brammen mit einer Breite von bis zu 2100 mm bei einer Dicke von 260 mm. Die Rundformate können mit einem Durchmesser von 180 bis 406 mm abgegossen werden. Eine Weiterverarbeitung der Brammen und Rundstränge findet bei verschiedenen Mutter- und Schwestergesellschaften der HKM statt [1].

3. Grundlagen zu nichtmetallischen Einschlüssen und ihrer Detektionsmethoden

Das folgende Kapitel soll einen Überblick über die Entstehung und Klassifikation von nichtmetallischen Einschlüssen geben. Im Anschluss daran werden etablierte Verfahren zur Erkennung von NME vorgestellt. Anschließend soll mit Hilfe der Stereometrie eine Abschätzung über notwendige Probenflächen für eine statistisch sichere Aussage zu Auftretshäufigkeiten getroffen werden bevor dann das SILENOS-Prüfsystem beschrieben und mit den anderen Prüfverfahren verglichen wird.

3.1. Entstehung und Klassifizierung von nichtmetallischen Einschlüssen

Alle nichtmetallischen Phasen, die im Stahl enthalten sind, werden als Einschlüsse bezeichnet. Auch Ausscheidungen, die sich im flüssigen oder festen Stahl aufgrund sinkender Löslichkeit während der Abkühlung bilden werden dazu gezählt. Dabei handelt es sich zu meist um Verbindungen zwischen Metallen und Nichtmetallen, wie etwa Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel. NME können dabei nach ihrer Herkunft, Bildungszeitpunkt, Größe oder der chemischen Zusammensetzung unterschieden werden [2, 3].

Es wird zwischen zwei Herkunftsquellen von nichtmetallischen Einschlüssen unterschieden [3, 4]:

- Die Gruppe der *endogenen Einschlüsse* umfasst dabei Einschlüsse, die sich aus in der Schmelze gelösten Elementen aufgrund veränderter Gleichgewichtsbedingungen, beispielsweise durch Temperaturänderung und Legierungszugabe, bilden.
- Als *exogene Einschlüsse* werden Einschlüsse bezeichnet, die aus der Umgebung der Schmelze kommen, wie zum Beispiel aus der Schlacke oder durch erodierendes Feuerfestmaterial.

Endogene Einschlüssen können zudem je einem von 4 möglichen Bildungszeitpunkten zugeordnet werden. Einschlüsse, die unmittelbar nach der Zugabe eines Desoxidationsmittels zum Stahl entstehen, werden als *primäre Einschlüsse* bezeichnet. Durch die sinkende Löslichkeit für Fremdelemente beim Abkühlen des Stahls scheiden sich *sekundäre Einschlüsse* aus der Stahlschmelze

ab. *Tertiäre Einschlüsse* bilden sich bei der Erstarrung des Stahls, da im festen Stahl die Löslichkeit für die Legierungselemente und Sauerstoff im Allgemeinen abnimmt. Dadurch kommt es zu einer Anreicherung der Legierungselemente und des Sauerstoffs in der Restschmelze, weshalb sich bei Überschreiten der Sättigungsgrenze erneut Desoxidationsprodukte bilden können. Auch während der Abkühlung des erstarrten Stahls nimmt die Löslichkeit für Fremdelemente weiter ab, sodass sich *quartäre Einschlüsse* bilden können. Quartäre Einschlüsse bilden sich besonders bei Änderungen in der Kristallstruktur, wie etwa der Phasenumwandlung von δ -Ferrit zu γ -Ferrit [3].

Mit einer durchschnittlichen Größe von einem Mikrometer haben quartäre Einschlüsse keinen nennenswerten Einfluss auf die Stahleigenschaften. Tertiäre Einschlüsse können mit einer Größe von 1 - 10 μm schon einen negativen Einfluss auf die Stahleigenschaften ausüben. Ihre Bildung ist in der Stahlherstellung jedoch nicht vermeidbar, da sie sich bei der Erstarrung von Stahl, etwa durch die abnehmende Löslichkeit von Sauerstoff im festen Stahl, bilden. Primäre und sekundäre Einschlüsse können deutlich größer als 10 μm sein und somit gravierende negative Auswirkungen auf die Materialeigenschaften haben. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen primären, sekundären und tertiären Einschlüssen auf Grund der Morphologie ist nicht möglich. Es gibt aber Vermutungen, dass tertiäre Einschlüsse kleiner sein müssten als die beiden ersten, da sich diese später ausscheiden und somit weniger Zeit für das Wachstum haben. Midroit geht davon aus, dass anhand der Größe auch eine Unterscheidung der Herkunft erfolgen kann. Dieser Zusammenhang wird in **Abbildung 3-1** dargestellt [5].

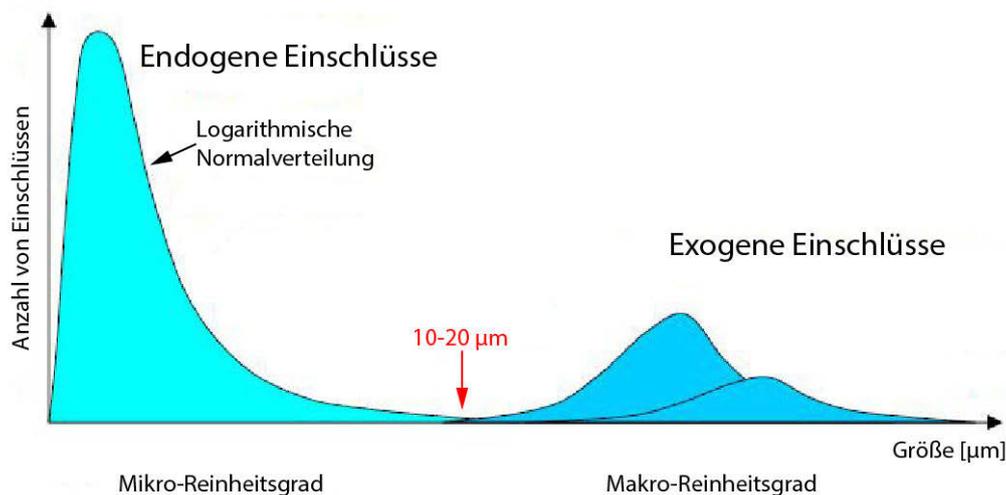


Abbildung 3-1.: Beziehung zwischen Herkunft und Größe von Einschlüssen vgl. [5].

Grundlage für diese Annahme ist die Tatsache, dass primäre und sekundäre Einschlüsse ausreichend Zeit haben um zu vergrößern und sich abzuscheiden und somit im abgegossenen Stahl nicht mehr vorhanden sind. Zudem kann ein Teil dieser Einschlüsse in der Sekundärmetallurgie,

etwa durch Koagulation an Gasblasen, in die Pfannenschlacke abgeschieden werden. Weitere Untersuchungen, bei denen festgestellt wurde, dass es keine Korrelation zwischen dem Sauerstoffgehalt im Rohstahl und dem Reinheitsgrad gibt, stützten ebenfalls die Annahme von Midroit. Demzufolge sind Makroeinschlüsse exogener Herkunft, während Mikroinschlüsse einen endogenen Ursprung haben [3, 5, 6].

Bei der Unterscheidung nichtmetallischer Einschlüsse nach ihrer Größe haben sich keine einheitlichen Größenbereiche etabliert. So werden in einer Publikation von Zhang et al. [7] alle Einschlüsse mit einer Größe von über 20 µm als Makroeinschlüsse bezeichnet. Im Unterschied dazu bezeichnet Ruby-Meyer [8] jene Einschlüsse mit einer Größe von über 100 µm als Makroeinschlüsse. In **Abbildung 3-2** sind von Zhang und Thomas recherchierte maximal zulässige Einschlussgrößen für verschiedenen Stahlgüten dargestellt [6].

Steel product	Maximum impurity fraction	Maximum inclusion size
IF steel	[C]≤30ppm, [N]≤40ppm, T.O.≤40ppm ⁴⁾ , [C]≤10ppm ⁵⁾ , [N]≤50ppm ⁶⁾	
Automotive & deep-drawing Sheet	[C]≤30ppm, [N]≤30ppm ⁸⁾	100µm ^{7, 8)}
Drawn and Ironed cans	[C]≤30ppm, [N]≤30ppm, T.O.≤20ppm ⁸⁾	20µm ⁸⁾
Alloy steel for Pressure vessels	[P]≤70ppm ⁹⁾	
Alloy steel bars	[H]≤2ppm, [N]≤10-20ppm, T.O.≤10ppm ¹⁰⁾	
HIC resistant steel (sour gas tubes)	[P]≤50ppm, [S]≤10ppm ^{9, 11)}	
Line pipe	[S]≤30ppm ⁹⁾ , [N]≤35ppm, T.O.≤30ppm ¹⁰⁾ , [N]≤50ppm ⁶⁾	100µm ⁸⁾
Sheet for continuous annealing	[N]≤20ppm ⁹⁾	
Plate for welding	[H]≤1.5ppm ⁹⁾	
Ball Bearings	T.O.≤10ppm ^{9, 12)}	15µm ^{10, 12)}
Tire cord	[H]≤2ppm, [N]≤40ppm, T.O.≤15ppm ¹⁰⁾	10µm ¹⁰⁾ 20µm ⁷⁾
Non-grain-orientated Magnetic Sheet	[N]≤30ppm ⁶⁾	
Heavy plate steel	[H]≤2ppm, [N]30-40ppm, T.O.≤20ppm ¹⁰⁾	Single inclusion 13µm ⁸⁾ Cluster 200µm ⁸⁾
Wire	[N]≤60ppm, T.O.≤30ppm ¹⁰⁾	20µm ¹⁰⁾

Abbildung 3-2.: Maximal zulässige Größe von Einschlüssen in verschiedenen Güten [6].

Für diese Arbeit wird folgende Größenomenklatur verwendet: Einschlüsse mit einer Größe von mehr als 100 µm werden als *Makroeinschlüsse* bezeichnet. Die *Mesoeinschlüsse* sind dem Größenbereich zwischen 20 und 100 µm zugeordnet. Einschlüsse mit einer Größe kleiner 20 µm werden zu den *Mikroeinschlüssen* gezählt. Für diese Arbeit sind jedoch nur die Makro- und Mesoeinschlüsse von Belang, da das SILENOS-Prüfsystem nur Einschlüsse mit einer Größe von über 20 µm detektieren kann (s. Abschnitt 3.7). Warum das SILENOS-Verfahren eine Ergänzung zu den bisherigen Verfahren darstellt, geht aus der **Abbildung 3-3** hervor. Durch die stetige Verbesserung in der sekundärmetallurgischen Prozessführung reichen bisher etablierte Verfah-

ren zur Bestimmung des Makro- und Mesoreinheitsgrad nicht mehr aus, da die Anzahl von Einschlüssen mit einer Größe von mehr als 20 µm stetig reduziert wurde. Das SILENOS-Prüfsystem ist darauf ausgelegt, trotz der reduzierten Anzahl von Einschlüssen aufgrund des Prüfvolumens eine Kontrolle des Makro- und Mesoreinheitsgrades zu ermöglichen.

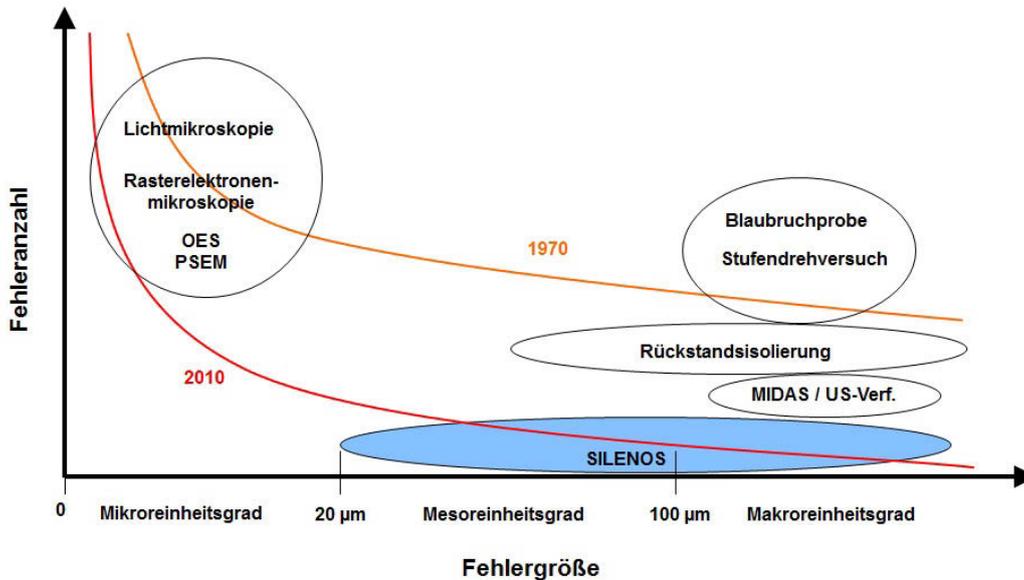


Abbildung 3-3.: Verfahren zur Bestimmung des Reinheitsgrades und Größenbereiche, in denen sie zulässig sind vgl. [9].

Neben der Herkunft, dem Bildungszeitpunkt und der Größe bietet sich als vierte Möglichkeit der Klassifikation von NME die chemische Zusammensetzung ebenjener an. Auch wenn die chemische Zusammensetzung einzelner Einschlüsse variiert und Mischeinschlüsse, wie etwa Oxisulfide, vorkommen ist es möglich, vier Haupttypen zu unterscheiden [10]:

- Carbide: Im Stahl reagieren die Mikrolegierungselemente Titan, Niob und Vanadium mit Kohlenstoff. Titancarbide bilden sich dabei als erstes gefolgt von Niob- und Vanadiumcarbiden. Titan- und Niobcarbide sind dabei häufig mit Titannitridausscheidungen vergesellschaftet. Die Einschlüsse haben üblicherweise eine Größe von wenigen Nanometern bis einigen Mikrometern, je nach Bildungszeitpunkt und Einschlussaufbau [11–14].
- Nitride: Typische Nitridbildner im Stahl sind Aluminium, Niob und Titan. Während sich Titanitride schon in der flüssigen Schmelze ausscheiden, bilden sich die beiden anderen erst während der Weiterverarbeitung des Stahls, etwa beim Walzen, aus. Die Einschlussgrößen sind vergleichbar mit jenen der Carbide und liegen im Bereich von Nanometern bis wenigen Mikrometern [11, 15–17].
- Oxide: Zur Desoxidation des Stahls nach dem LD-Prozess und zum Schutz vor Reoxidation finden Aluminium, Silizium, Mangan Verwendung. Die Oxide bilden sich in der Schmelze

und können, wie zuvor schon erläutert, während der Sekundärmetallurgie zum Teil abgechieden werden. Auch feuerfestes Material, wie die Ausmauerung oder der Eintauchguss, besteht aus Oxiden, die mit dem Stahl reagieren. Oxidische Einschlüsse können bis zu mehreren hundert Mikrometern groß sein. Legiertes Titan bildet Oxide, die besonders in Verbindung mit Aluminiumoxiden zu Clogging während des Stranggusses führen und auch auf diese Weise den Weg in den Stahl finden können [4, 10, 18].

- Sulfide: Im flüssigen Stahl gelöster Schwefel reagiert mit legiertem Mangan und Calcium zu Sulfiden. Da Mangansulfide bei Walztemperatur duktil sind, bilden sie währenddessen zeitliche Gefüge, die sich negativ auf die Festigkeit des Stahls auswirken. Im Unterschied dazu neigen Calciumsulfide beim Gießen zum Clogging, was die Vergießbarkeit des Stahls deutlich einschränken kann. Daher ist die Bildung von Sulfiden im Stahl durch eine Tiefstentschwefelung gering zu halten [10, 19, 20].

3.2. MIDAS

Die Verwendung von Ultraschall in der Materialprüfung ist seit 1929 möglich. Zuerst im Durchschallungsverfahren eingesetzt, dominiert seit den 1950er Jahren das Impulseechoverfahren, wobei die Nutzung von Schall allgemein in der Materialprüfung schon vorher üblich war. So ist es längst bekannt, dass sich Werkstücke auf interne Fehler durch Anschlagen und den damit verbundenen Klang prüfen lassen. Die Schallprüfung kann deshalb als eins der ältesten Verfahren in der zerstörungsfreien Materialprüfung angesehen werden [21].

3.2.1. Grundlagen der Ultraschallprüfung

Als Ultraschall werden Schallwellen mit einer Frequenz oberhalb des vom Menschen hörbaren Bereichs bezeichnet. Der Ultraschall umfasst somit einen Frequenzbereich von 16 kHz bis zu mehreren Gigahertz. Für die Erzeugung von Ultraschall eignen sich piezoelektrische Materialien. Dies sind in der Regel Keramiken, wie etwa Quarz. Es sind aber auch piezoelektrische Kunststoffe, wie etwa PVDF, bekannt. Der piezoelektrische Effekt bezeichnet dabei das Auftreten einer messbaren Spannung an einem Festkörper, wenn dieser elastisch verformt wird. Die Spannung ist dabei das Ergebnis einer elektrischen Polarisierung, die parallel zur Verformungsrichtung auftritt. Aber auch ein Umkehren des Effekts ist möglich. So verformen sich Materialien mit piezoelektrischen Eigenschaften beim Anlegen einer Spannung parallel zu dieser. Durch das Anlegen einer Wechsellspannung ist es möglich, diese Materialien schwingen zu lassen. Die Schwingungen induzieren longitudinale Wellen gleicher Frequenz in das Umgebungsmedium. Die Resonanzfrequenz (Frequenz, bei der besonders große Amplituden erreicht werden) eines Schwingers aus piezoelektrischem Material ist dabei von seiner Geometrie und Größe abhängig. Welches Material als Schwinger zu verwenden ist, hängt dabei maßgeblich vom angestrebten Verwendungszweck

ab, da die verschiedenen Keramiken unterschiedliche Eigenschaften, wie etwa mechanische Güte oder Schallwiderstand, aufweisen. Alternative Verfahren zur Erzeugung von Ultraschallwellen basieren auf mechanischen oder thermischen Effekten. Sie sind nicht zerstörungsfrei und haben in der Materialprüfung von Stahl keine Bedeutung [21].

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wird in der Ultraschallprüfung zwischen zwei Verfahren unterschieden. Das Durchschallungsverfahren benötigt zwei Prüfköpfe, die an dem selben Ultraschallgerät angeschlossen sind. Der erste Prüfkopf sendet einen Ultraschallimpuls, den der zweite Prüfkopf an der gegenüberliegenden Seite des Prüfstücks empfängt. Durch einen Vergleich der gesendeten und empfangenen Signalintensität lassen sich Einschlüsse, Poren und Risse im Werkstück feststellen. Das gebräuchlichere Impulsechoverfahren basiert darauf, dass Schallwellen an Grenzflächen reflektiert werden, und benötigt nur mehr einen Prüfkopf, da dieser als Sender und Empfänger dient. Dabei wird ein Ultraschallimpuls in das Prüfstück eingeleitet und die Zeit gemessen, die die reflektierten Schallwellen benötigen, um am Prüfkopf wieder anzukommen. Aus der Laufzeit lässt sich die Tiefe des Defektes berechnen, sofern die Dicke des Prüfkörpers und die Laufzeit des Rückwandechos bekannt sind. Eine Abschätzung der Größe ist über die Signalintensität möglich, wobei diese stark von den gewählten Parametern und den Materialeigenschaften des Prüfkörpers abhängt. Durch die Absorption und Streuung der Schallwellen an den Korngrenzen wird hochfrequenter Ultraschall stärker gedämpft als niederfrequenter. Gleichzeitig hat der hochfrequente Ultraschall eine bessere Auflösung, sodass hier ein Kompromiss zwischen Auflösung und Durchdringen gefunden werden muss. Auch die Größe und Verteilung der Einschlüsse hat eine Auswirkung auf das Ergebnis, da kleine Einschlüsse durch große, vorgelagerte Einschlüsse abgeschattet sein können und somit nicht erfasst werden. In **Abbildung 3-4** ist der Verfahrensaufbau sowie die Signalanzeige schematisch dargestellt [21].

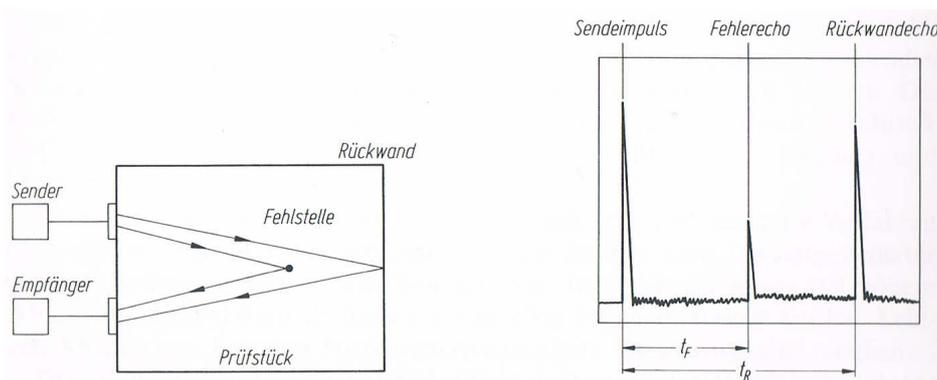


Abbildung 3-4.: Links: Schematische Darstellung des Impulsechoverfahrens. Rechts: Darstellung der Signalintensität über die Signallaufzeit. Die Signallaufzeit für die Fehlstelle (t_F) ist geringer, als die der Rückwand (t_R), da der zurückgelegte Weg kürzer ist. Außerdem ist das Signal schwächer, da nur ein Teil der Wellen reflektiert wird [21].

Beim Impulsechoverfahren wird zwischen zwei Prüfkopfbauarten unterschieden, zum einen den Einschwingerprüfköpfen und zum anderen den SE-Prüfköpfen. Bei den Einschwingerprüfköpfen fungiert ein einzelner Schwinger als Sender und als Empfänger, während bei den SE-Prüfköpfen zwei Schwinger verbaut sind. Ein Schwinger dient dabei als Sender während der andere ausschließlich als Empfänger dient. Der Nachteil von Einschwingerprüfköpfen besteht darin, dass zwischen dem Senden der Impulse und dem Empfangen der Echos gewartet werden muss, bis die Nachschwingungen abgeklungen sind. Daher ist die Nahauflösung der Prüfköpfe limitiert. Eine Verbesserung der Nahauflösung lässt sich durch eine reduzierte Ultraschallfrequenz und einen kleinen Prüfkopfdurchmesser erzielen, was allerdings einen negativen Einfluss auf die Fernauflösung hat. Bei SE-Prüfköpfen ist die Nahauflösung besser, allerdings sind diese aufwendiger aufgebaut und teurer in der Anschaffung [21].

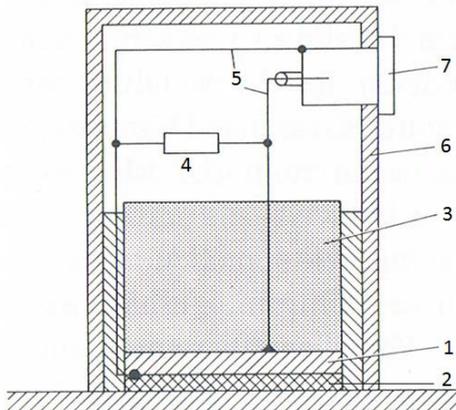


Abbildung 3-5.: Schematischer Prüfkopfaufbau, 1 Schwinger, 2 Schutzschicht, 3 Dämpfungskörper, 4 elektrische Anpassung, 5 Zuleitung, 6 Gehäuse, 7 Anschlussbuchse vgl. [21].

Ein schematischer Tastkopfaufbau für einen Einschwinger-Senkrechtprüfkopf ist in **Abbildung 3-5** dargestellt. Die Dicke des Schwingers (1) ist auf die Prüffrequenz abgestimmt. Auf den Schwinger ist beidseitig eine elektrisch leitfähige Schicht aufgetragen, die als Elektroden dienen. Die Elektroden sind üblicherweise nur wenige Mikrometer dick, um das akustische Verhalten des Schwingers nicht zu beeinflussen. Die Zuleitungen (5) sind an die Elektroden angelötet oder geklebt. Der Schwinger ist eingebettet zwischen einer Schutzschicht (2), die eine Beschädigung des Schwingers durch Prüfoberflächenunebenheiten verhindern soll und einem Dämpfungskörper (3), der die rückseitig abgestrahlte Schallenergie absorbiert. Die Schutzschicht und der Dämpfungskörper sollten vorzugsweise aus vergießbarem Epoxidharz bestehen, damit diese direkt auf den Schwinger vergossen werden können, um störende Klebeschichten zu vermeiden [21].

3.2.2. MIDAS-Verfahrensablauf

Das MIDAS-Verfahren (Abkürzung für: Mannesmann inculsion detection by analysing surfboards) ist ein seit 1987 etabliertes, ultraschallbasiertes Verfahren zur Bestimmung des Makroreinheitsgrads in Stahl. Dafür werden umgeformte, großvolumige Proben untersucht [22].

Bei den Proben für das MIDAS-Verfahren handelt es sich um Brammen- und Rundformatproben, die vor der Untersuchung über Kreuz senkrecht zur Gießrichtung gewalzt werden. Durch das Walzen werden die Einschlüsse in der Probe räumlich konzentriert und ihre Form ändert

sich von globular zu längsgestreckt. Beides ist für die Ultraschalluntersuchung von Vorteil, da es die Detektion von Einschlüssen verbessert. Außerdem lässt sich durch die beim Walzen stattfindende Rekristallisation eine Kornfeinung des Stahls erzielen, was ebenfalls eine Verbesserung für die Untersuchung mit Ultraschall bedingt. Anschließend erfolgt die Ultraschalluntersuchung des „Surfbretts“. Dabei wird eine Fläche von üblicherweise 300 mal 400 mm mit einer Dicke von 13 mm untersucht. Als Tastkopf kommt dabei der SEB10K4 mit einer Frequenz von 10 MHz zum Einsatz. Mit diesem lassen sich Einschlüsse mit einer Größe ab 40 bis 50 μm detektieren. Zur Kalibration der Ultraschallsensitivität wird ein Loch mit einem Durchmesser von einem Millimeter rückseitig in die Probe gebohrt, wobei sich der Lochgrund zehn Millimeter unter der Ultraschalleintrittsfläche befindet. Je nach Stahlgüte wird der Grenzwert der Signalintensität des Echos, ab dem Einschlüsse von dem Stahlgefüge unterschieden werden können, festgelegt. Für ULC-Stähle, die zu Kornvergrößerung neigen, liegt der Grenzwert bei 30 % der maximalen Amplitude. Bei anderen Stahlgüten beträgt der Grenzwert 12 %. Durch den Einsatz von anderen Tastköpfen mit höheren Frequenzen und kleineren Scan-Schritten lässt sich eine höhere Auflösung erzielen, wobei dafür zwischen Kosten und Nutzen abzuwägen ist. Da von gefundenen Einschlüssen die Positionen bekannt sind, ist es möglich, diese anschließend mit gängigen metallografischen Verfahren und Untersuchungen genauer zu charakterisieren, um die Herkunft der Einschlüsse zu klären [6, 22].

3.3. Mikroskopie/Bildauswertung

Die ersten Mikroskope für wissenschaftliche Anwendungen wurden in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts gebaut. In den folgenden Jahrzehnten wurden die Mikroskope stetig verbessert. Mathematisch beschrieben wurde die Mikroskopie aber erst im 19. Jahrhundert, unter anderem von Herrn Dr. Abbe, der mathematische Gleichungen für die Linsenherstellung und das Auflösungsvermögen entwickelte [23, 24].

3.3.1. Allgemeines zur Lichtmikroskopie

Im Unterschied zu einer Lupe bestehen Mikroskope aus zwei vergrößernden Abbildungsstufen. Die erste Stufe stellt das Objektiv dar, welches ein vergrößertes Luftbild der Probe in den Mikroskoptubus projiziert. Dieses Bild wird jedoch nicht auf einem Schirm oder durch ein Auge aufgefangen, sondern durch die zweite Abbildungsstufe, dem Okular, nochmals vergrößert, bevor es durch eine Kamera oder einem Auge wahrgenommen wird. Die Gesamtvergrößerung (V_{Gesamt}) des Mikroskops ergibt sich somit aus dem Produkt der Okularvergrößerung (V_{Okular}) und der Objektivvergrößerung (V_{Objektiv}) [23].

$$V_{\text{Gesamt}} = V_{\text{Okular}} \cdot V_{\text{Objektiv}} \quad (3-1)$$

ein Auflösungsvermögen, also der minimale Abstand zwischen zwei Punkten, von etwa 200 nm erreichen, sofern mit violetterem Licht mikroskopiert wird [23–25].

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot A} \quad (3-2)$$

3.3.2. Probenpräparation

Bevor die Proben unter dem Lichtmikroskop auf nichtmetallische Einschlüsse untersucht werden können, müssen die Proben geschliffen und poliert werden. Um dabei ein einfacheres Handling zu ermöglichen, können die herausgetrennten Proben zuvor eingebettet oder eingefasst werden. Das anschließende Schleifen beginnt mit einer Körnung von 180 und endet nach mehreren Zwischenstufen mit einem Papier der Körnung 800 oder 1000 µm. Bei jedem Papierwechsel ist die Probe um 90° zu drehen, damit Schleifriefen vermieden werden. Als Schleifmedium findet dabei Siliziumkarbid Verwendung. Darauf folgt das Polieren der Probe, bei der letzte Unebenheiten beseitigt werden. Zur Politur wird üblicherweise Diamant- oder Tonerdepolitur verwendet, die eine Körnung von 1-3 µm aufweist. Während des Schleifens und Polierens ist darauf zu achten, dass die Schlieffläche eben ist, die Einschlüsse nicht herausgerissen oder verformt werden oder Fremdschichten auf der Probenoberfläche verbleiben. Zudem ist ein Eindringen von Teilchen aus dem Schleif- und Poliermittel zu vermeiden. Des Weiteren ist das Schmiermittel so zu wählen, dass es Einschlüsse nicht angreift oder verfälscht [26, 27].

3.3.3. Bildauswertung nach EN 10247:2016

Für die Bestimmung des Reinheitsgrades nach EN 10247 sind, minimal sechs Proben mit einer Größe von mindestens 20 mm mal 10 mm vorgegeben. Das Länge-zu-Breite-Verhältnis von 2 zu 1 ist dabei festgelegt. Die Messflächenlängsseite muss parallel zur Hauptverformungsrichtung ausgerichtet sein. Abweichungen von Probengröße und -anzahl sind zulässig, sofern sie in den Produktspezifikationen angegeben oder gesondert vereinbart worden sind. Bei dünnen Produkten sind kleinere Probengrößen zulässig, wobei eine Probe aus mehreren Einzelblechen zusammengesetzt sein darf. Das zu beprobende Material sollte eine Hauptverformungsrichtung mit einem Umformgrad von größer fünf aufweisen. Bei einem Umformgrad kleiner fünf ist eine zuverlässige Unterscheidung zwischen Poren und Einschlüssen nicht gewährleistet. In der Norm ist die Probennahmeposition für Knüppel, Stabstahl sowie Bleche definiert. Bei anderen Formaten ist die Probennahmeposition von den Beteiligten gesondert zu vereinbaren [27].

Nach der Probenpräparation erfolgt die Bestimmung des Reinheitsgrades unter einem Lichtmikroskop. Standardmäßig findet diese bei 100-facher Vergrößerung statt. Sofern die Verwendung der 100-fachen Vergrößerung nicht möglich ist, kann alternativ eine 50- oder 200-fache Vergrößerung genutzt werden. Dies ist jedoch in den Prüfprotokollen zu vermerken. Bei einer manuellen Bestimmung des Reinheitsgrades ist im Okular des Mikroskops ein normgerecht geätztes Glas

zu installieren, welches das Messfeld definiert. Bei der automatisierten bildanalytischen Bestimmung des Reinheitsgrades ist darauf zu achten, dass die Kamera bei 100-facher Vergrößerung eine Auflösung von mindestens 1 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$ aufweist und sich an der optischen Auflösung des Gesamtsystems orientiert [27].

Die DIN EN 10247 beschreibt verschiedene Verfahren zur mikroskopischen Kennzeichnung von nichtmetallischen Einschlüssen hinsichtlich ihrer Morphologie unter Verwendung von Richtreihenbildern. Dabei werden Einschlüsse mit einer Länge bzw. Breite von weniger als 3 μm bzw. 2 μm nicht berücksichtigt. Die Länge wird immer in Hauptverformungsrichtung gemessen, während sich die Breite senkrecht zu dieser befindet. Bei sphärischen Einschlüssen muss der Durchmesser mindestens 3 μm betragen, damit der Einschluss berücksichtigt werden kann. Auch die maximal zulässige Größe ist beschränkt. Einschlüsse mit einer Größe von mehr als 1410 μm werden zwar erfasst, liegen aber außerhalb der Anwendungsgrenzen dieser Norm [27].

Bezüglich ihrer Form gibt es vier verschiedene, in **Abbildung 3-7** dargestellte, Einschlussarten. Die Standardgeometrie für Einschlüsse ist nach Norm entweder ellipsoid oder kreisförmig. Sollten Einschlüsse in Form eines Rechtecks oder Quadrats auftreten, werden diese als Ellipse oder Kreis behandelt, da sich die jeweiligen Flächen nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Zeilenförmige Einschlüsse bestehen dabei zumindest aus 3 einzelnen Einschlüssen, die in der Norm definierte Abstände zueinander unterschreiten. Zwei zusammen liegende Einschlüsse werden entweder getrennt oder als ein Einschluss gezählt. Ausschlaggebend dafür sind die in der Norm beschriebenen Abstände, auch als Nachbarschaftsbedingungen (engl.:proximity conditions) bezeichnet [27].

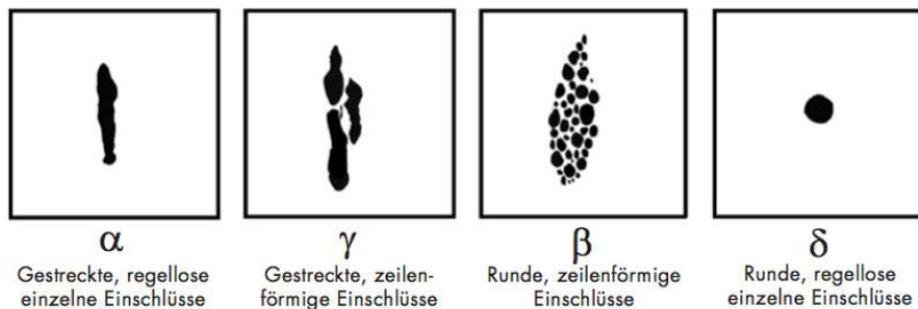


Abbildung 3-7.: Einschlussarten nach Norm EN10247:2016 vgl. [27].

In **Abbildung 3-8** soll das Anwenden der Nachbarschaftsbedingung beispielhaft skizziert werden. Sofern die Hauptachsen zweier Einschlüsse innerhalb von $\pm 10^\circ$ parallel sind, werden zwei Einschlüsse als ein Einschluss mit der Gesamtlänge L und -breite W betrachtet, wenn der Abstand senkrecht zur Hauptverformungsrichtung $t \leq 10 \mu\text{m}$ und der Abstand in Hauptverformungsrichtung $e \leq 40 \mu\text{m}$ ist. Ansonsten liegen zwei unabhängige Einschlüsse vor [27].

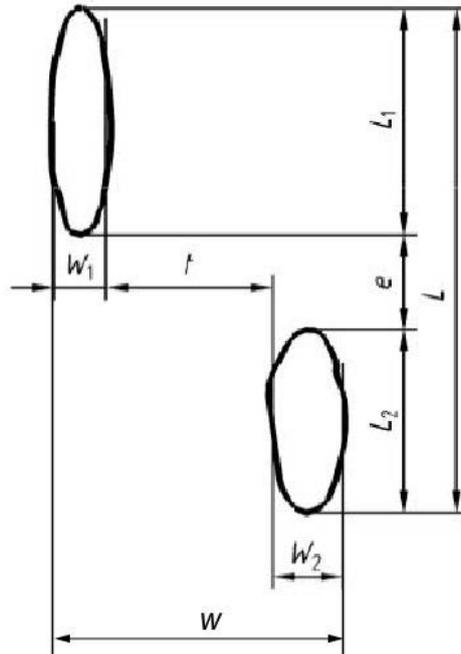


Abbildung 3-8.: Klassifikation von Einschlüssen mit Hilfe der Nachbarschaftsbedingungen vgl. [27].

Wie schon zuvor beschrieben enthält die Norm EN 10247 Richtreihenbilder, um das Klassifizieren der Einschlüsse zu erleichtern. Diese Richtreihenbilder wurden nicht in realen Untersuchungen gewonnen, sondern mit Hilfe mathematischer Gleichungen erstellt. Dadurch ist es möglich, die Richtreihenbilder nicht nur bei der manuellen, sondern auch bei einer automatisierten bildanalytischen Auswertung zu verwenden. Die Richtreihenbilder, schematisch in **Abbildung 3-9** dargestellt, gliedern sich in horizontale Zeilen k und vertikale Spalten q . Langgezogene Einschlüsse des Typs α und γ werden in den Spalten 1 bis 5 dargestellt, während in Spalte 6 globulare Einschlüsse des Typs δ abgebildet werden. Runde, zeilenförmige Einschlüsse des Typs β werden in den Spalten 7 bis 10 wiedergeben. Die Richtreihe ist so aufgebaut, dass die Einschlussbreite innerhalb einer Einschlussart ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) über die Spalten von links nach rechts zunimmt, während sich die Länge von Zeile zu Zeile vergrößert. Wichtig ist dabei, dass die dargestellten Einschlüsse immer die maximale Größe der jeweiligen Klasse darstellen. Liegt also ein Einschluss größenbedingt zwischen zwei Spalten oder zwei Zeilen, so wird immer die größere Spalte oder Zeile zur Klassifizierung benutzt. Wird ein Einschluss einem Vergleichsbild der Richtreihe zugeordnet, erhält dieser die Einschlussklasse $q.k$. In den dick umrandeten Bildern sind Einschlüsse dargestellt, die eine Länge bzw. Breite von $3 \mu\text{m}$ bzw. $2 \mu\text{m}$ aufweisen und somit die Untergrenze darstellen. Daher haben diese auch keine Spalten- bzw. Zeilennummer [27].

Die Spalte 11 fällt aus der bisherigen Nomenklatur heraus. Sie gibt lediglich Vergleichsbilder an, um die Anzahl von Einschlüssen schätzen zu können und nicht jeden Einschluss zählen zu müssen, wenn eine Vielzahl von Einschlüssen sichtbar ist. Eine vollständige Darstellung der

von Tabelle 2 in Abschnitt 10 der EN 10247:2016 bestimmt. Bei diesem Verfahren wird das Ergebnis als mittlere Einschlussfläche jeder Einschlussart über alle Proben in $\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$ angegeben [27].

2. Ermittlung des schlechtesten Messfeldes (Verfahren M)

Für dieses Verfahren ist zusätzlich zur Messfeldgröße auch die Vergrößerung mit 100:1 vorgegeben. Je Probe wird nur das Messfeld mit dem größten Wert des zu untersuchenden Parameters (Anzahl, Länge, Breite oder Fläche) ausgewertet.

Zur Bestimmung von M_n wird das Messfeld mit der größten Anzahl von Einschlüssen je Einschlussart bestimmt. Anschließend wird die Anzahl pro Einschlussart über alle untersuchten Proben gemittelt. Das Ergebnis ist ein Wert mit der Einheit $\text{Anzahl}/\text{mm}^2$. Für M_L und M_d wird nur das Messfeld ausgewertet, das die größte kumulierte Länge aller Einschlüsse einer Einschlussart aufweist. Die kumulierten Längen jeder Probe werden anschließend gemittelt. Das Ergebnis wird in $\mu\text{m}/\text{mm}^2$ angegeben. Auch hier gilt, dass M_d nur für globulare Einschlüsse angegeben werden kann. Bei der Ermittlung von M_a werden die Messfelder mit der größten Flächensumme aller Einschlüsse einer Art ausgewertet. Zur Berechnung der Flächen wird wieder die Tabelle 2 aus Abschnitt 10 der Norm herangezogen. Anschließend wird der Mittelwert über die Flächensummen aller Proben gebildet. Das Ergebnis hat die Einheit $\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$ [27].

3. Ermittlung des mittleren Einschlussgehaltes (Verfahren K)

Bei der Anwendung des Verfahrens K wird die komplette Messfläche, oder zumindest eine statistisch signifikante Anzahl an Messfeldern, untersucht und bei der Kennzahlenermittlung berücksichtigt. Auch leere Messfelder müssen bei diesem Verfahren mit einbezogen werden. Als Ergebnis erhält man einen Mittelwert der Parameter pro Einschlussart. Eine Auswertung nach Anzahl (K_n), Anzahl und Länge (K_n, K_L) oder Anzahl und Fläche (K_n, K_a) ist möglich. Bei globularen Einschlüssen wird zudem noch die Auswertung nach Anzahl und Durchmesser (K_n, K_d) statt Anzahl und Fläche angegeben [27].

3.4. Optische Emissionsspektroskopie (OES)

Die Spektroskopie, als Teilbereich der Chemie, beschäftigt sich mit der Absorption, Emission und Streuung elektromagnetischer Strahlung durch Atome oder Moleküle. Bunsen und Kirchhoff [28] werden als Begründer der Spektroskopie angesehen, da sie 1860 erstmals erkannten, dass sich Elemente anhand ihrer spezifischen Emissionsspektren unterscheiden lassen und auf Grund ihrer Erkenntnisse das erste Prismaspektrometer bauten. Erst 66 Jahre später, mit dem Postulat der Schrödingergleichung 1926, wurde es erstmals möglich, die Spektrometrie theoretisch zu beschreiben [28, 29].

3.4.1. Grundlagen der OES

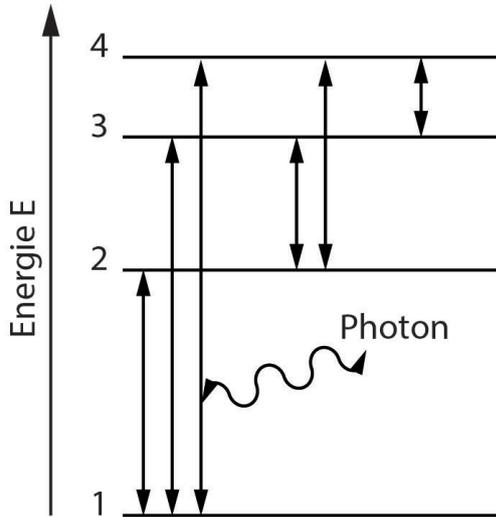


Abbildung 3-10.: Nummerierte Energieniveaus eines Atoms, außerdem mögliche Elektronenübergänge, durch Pfeile dargestellt. Photonen werden absorbiert oder emittiert, je nach Atomzustand vgl. [29].

Der Atomkern ist von Elektronen umgeben, die sich in diskreten Orbitalen, auch Schalen genannt, aufhalten. Jede Schale entspricht dabei einem bestimmten Energieniveau, das die Elektronen auf dieser Schale haben. In **Abbildung 3-10** sind verschiedene Energieniveaus eines Atoms schematisch dargestellt. Dabei weisen Elektronen nahe am Atomkern generell ein geringeres Energieniveau auf als Elektronen, die sich in einem größeren Abstand zum Atomkern befinden. Durch die ausreichende Zufuhr von Energie (thermisch, elektrisch oder durch Photonen) ist es möglich, Elektronen von den niedrigeren Energieniveaus in höhere Energieniveaus zu überführen. Sobald das passiert ist, wird das Atom als angeregt bezeichnet. Der angeregte Zustand ist instabil, weshalb das angehobene Elektron wieder auf das niedrigere Energieniveau zurückwechself und die überschüssige Energie in Form eines emittierten Photons abgibt. Die möglichen Übergänge der Elektronen zwischen den verschiedenen Schalen sind dabei elementspezifisch. In **Abbildung 3-10** sind mögliche Übergänge durch Pfeile dargestellt. Die Energie eines emittierten Photons E_{Photon} entspricht dabei exakt der Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus ΔE , zwischen denen ein Elektron wechselt, und lässt sich nach dem Planckschen Strahlungsgesetz (**Gleichung 3-3**) berechnen [28, 29].

$$E_{Photon} = \Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3-3)$$

In dem Strahlungsgesetz steht h für das Plancksche Wirkungsquantum, ν für die Frequenz und λ für die Wellenlänge des Photons, c für die Lichtgeschwindigkeit. In **Abbildung 3-10** zeigen die Pfeile jeweils in beide Richtungen. Dadurch soll der Tatsache Rechnung getragen werden, dass eine Atomanregung auch durch die Absorption von Photonen möglich ist. Diese Selbstabsorption ist besonders bei der quantitativen Elementbestimmung von Bedeutung. Ohne das Auftreten von Selbstabsorption würde die Signalintensität linear mit dem Elementgehalt ansteigen. Durch die Selbstabsorption flacht der Intensitätsverlauf bei hohen Elementgehalten ab. Die Auswirkung der Selbstabsorption auf die Signalintensität ist in **Abbildung 3-11** dargestellt. Der Effekt der Selbstabsorption ist dabei umso ausgeprägter, je mehr Atome des Analyten im Plasma vorhanden sind und je kälter das Plasma ist, da dann viele Atome im Grundzustand sind [29].

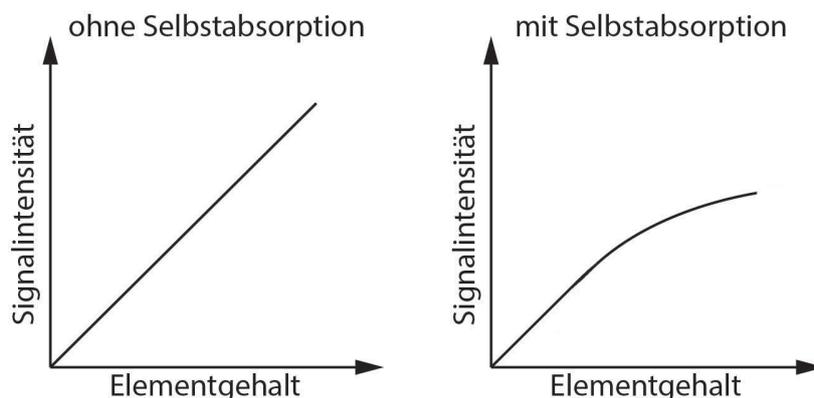


Abbildung 3-11.: Auswirkung der Selbstabsorption auf die Kalibrierkurve vgl. [29].

3.4.2. Aufbau und Funktionsprinzip eines Funkenspektrometers

Auf Grund der guten Automatisierbarkeit, Anlagenzuverlässigkeit und der hohen Analysegeschwindigkeit bei ausreichender Genauigkeit sowie der Möglichkeit, eine Vielzahl von Elementgehalten gleichzeitig bestimmen zu können, hat sich die Funkenspektrometrie, ein auf OES basierendes Verfahren, in der Stahlindustrie als Analyseverfahren in der Sekundärmetallurgie durchgesetzt [29, 30].

In **Abbildung 3-12** ist der Aufbau eines Funkenspektrometers schematisch dargestellt. Um die Spektrallinien mit einer Wellenlänge von 190 nm oder weniger detektieren zu können ist es notwendig, dass der gesamte optische Bereich unter Argonatmosphäre steht oder evakuiert ist. Dafür wird vor der Argoneinspeisung der Druck mit Hilfe von Druckmindern angepasst und das Gas, sofern notwendig, in einem „Gaspurifier“ von Verunreinigungen gereinigt. Die Probe (1) ist vor der Untersuchung abzuschleifen oder abzufräsen, da die Oberfläche evtl. verzündert und verunreinigt ist. Anschließend wird die Probe auf den Funkenstand (2) gelegt und durch den Niederhalter (3) gegen die Funkenstandplatte verspannt. In der Funkenstandplatte ist ein kreisrundes Loch eingearbeitet, das den Weg zur Gegenelektrode (4) freigibt. Die angespitzte Gegenelektrode aus Wolfram befindet sich in der Funkenstandkammer, die während der Messung von Argon durchströmt wird. Vor jeder Messung ist die Gegenelektrode mit einer Drahtbürste zu reinigen. An den Funkenstand schließt sich das Lichtrohr (5) an, durch das das im Funken emittierte Licht zum Spektrometer gelangt. Auch das Lichtrohr wird von Argon durchströmt. An der anderen Seite des Lichtrohres befindet sich ein Eintrittsfenster (6), welches die Argonatmosphäre vom Vakuum im Spektrometer trennt. Das Spektrometer besteht aus einem optischen Rahmen (7), an dem sämtliche Baugruppen des Spektrometers auf dem Rowland-Kreis in der Paschen-Runge Anordnung befestigt sind. Vom Eintrittsfenster kommend gelangt das Licht durch den Eintrittspalt (8) zum reflektierenden Blazegitter (9). Dort wird es gebrochen. In weiterer Folge passiert das gebrochene Licht die Austrittsspalte (10), die so positioniert wurden, dass nur Strahlung mit den gewünschten elementspezifischen Wellenlängen auf die Photomultiplier oder CCD-Sensoren (11) treffen.

Die Signale der Photomultiplier oder CCD-Sensoren werden anschließend durch die Messwert-erfassung aufbereitet, in ein digitales Signal umgewandelt und zur Datenverarbeitung an den Steuercomputer weitergeleitet [30].

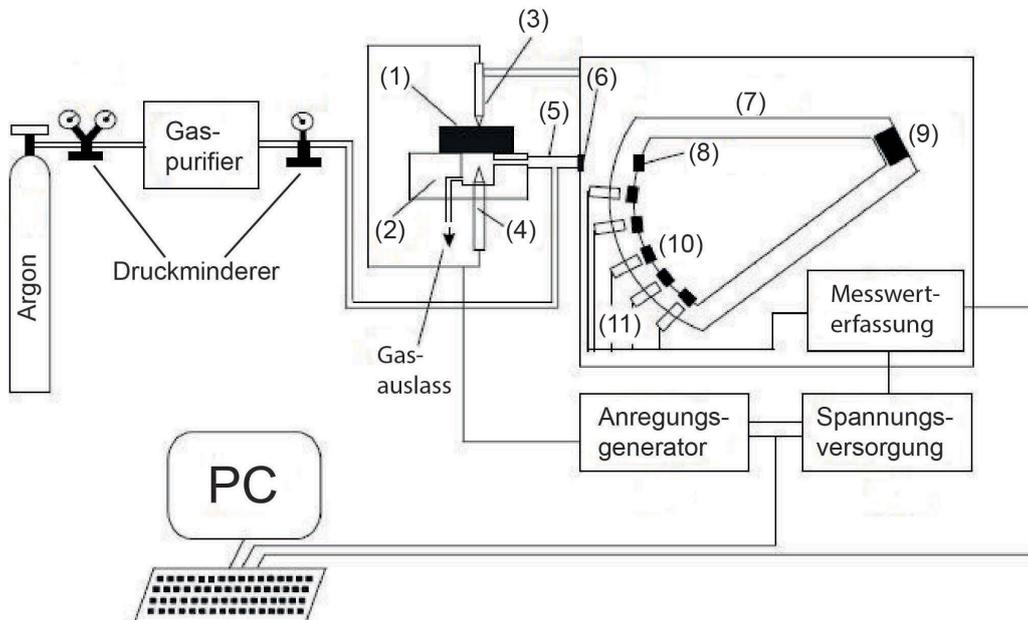


Abbildung 3-12.: Schemazeichnung eines Funkenspektrometers vgl. [30].

Die Datenerfassung und -auswertung ist bei der Funkenspektrometrie nicht trivial, da durch das Verdampfen aller Legierungselemente zur selben Zeit eine starke Matrixabhängigkeit besteht. Für optimale Ergebnisse ist daher eine sorgfältige Kalibrierung unerlässlich. Üblicherweise werden für verschiedene Stahlsorten unabhängige Kalibrierfunktionen aufgestellt, beispielsweise für niedrig- und zusätzlich für hochlegierte Stähle. Außerdem müssen Querempfindlichkeiten zwischen den Legierungselementen berücksichtigt werden, die mit Hilfe sog. „Binärer-Proben“ (Zweistoffproben) bestimmt werden. Die Rekalibrierung zur Korrektur von Änderungen im System, wie etwas die Abnutzung der Gegenelektrode oder das Altern der Photomultiplier, erfolgt anschließend häufig nach der Zwei-Punkt-Methode. Dabei werden zwei Proben, eine mit einem niedrigen und eine mit einem hohen Elementgehalt (bspw. ein C10 und ein C100 Stahl), abgefunkt und die Kalibrationsfunktion korrigiert [30].

Das beste Signal-Rausch-Verhältnis (SRV) wird im Allgemeinen bei einer Messung der Intensität auf dem Elementpeak erreicht. Ausgenommen davon sind nur Elementlinien, die auf einer Matrixlinienflanke liegen. Zusätzlich lässt sich das SRV weiter steigern, in dem die Integrationszeit der Sensoren angepasst wird. Diese Anpassung wird häufig als zeitaufgelöste Spektrometrie bezeichnet (engl.: time resolved spectrometry). In diesem Zusammenhang wird dann auch von Integrationszeitfenstern gesprochen. Die Signalintensität für Elemente, die im kurzwelligen Spek-

trum emittieren, wird dabei in den ersten Mikrosekunden des Funkens bestimmt, während für Elemente mit längerwelligen Spektren die Signalintensität verzögert ermittelt wird. In **Abbildung 3-13** ist der zeitliche Verlauf der Intensität für die Stickstofflinie bei 149,26 nm und für die Aluminiumlinie bei 396,15 nm dargestellt. Es ist ersichtlich, dass sich das Intensitätsmaximum für Aluminium später ausbildet als für Stickstoff. Durch eine Verzögerung der Integrationszeit für Aluminium lässt sich deshalb das SRV für das Aluminiumsignal verbessern. Für ein besseres Verständnis der Problematik ist im Anhang A-2 der zeitliche Intensitätsverlauf für verschiedene Titanlinien abgebildet [30, 31].

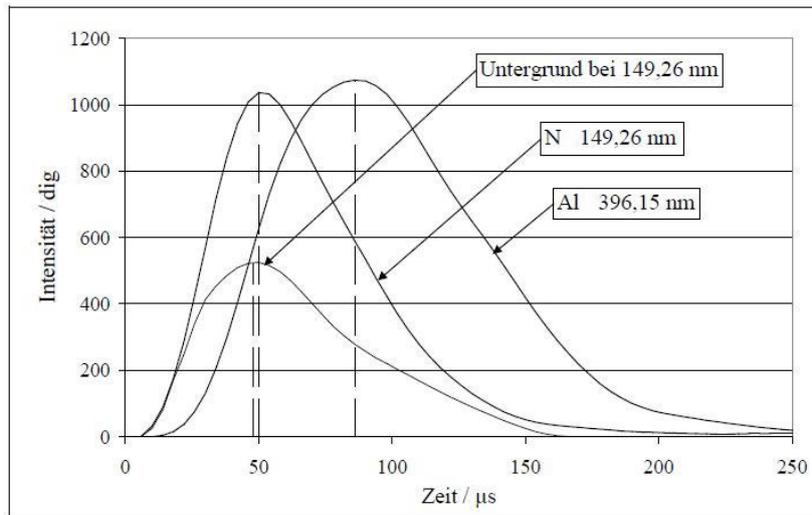


Abbildung 3-13.: Zeitliche Emissionsverläufe von Aluminium Al 396,15nm und Stickstoff N 149,26 nm vgl. [30].

Ein weiteres Problem ergibt sich aus von Funken zu Funken unterschiedlichen Plasmatemperaturen und Verdampfungsmengen, denn damit schwankt auch die Emissionsintensität der Atome im Plasma, sodass eine Kalibrierfunktion, welche auf absoluten Intensitätswerten basiert, nicht genutzt werden kann. Stattdessen wird eine relative Emissionsintensität $EI_{rel,El}$, wie in **Gleichung 3-4** aus dem Verhältnis von absoluter Elementintensität $EI_{abs,El}$ zu einer absoluten Emissionsintensität eines Matrixelements, bei Stahl in der Regel Eisen $EI_{abs,Fe}$, berechnet. Dieser Vorgang wird oft auch als Normierung des Signals bezeichnet. Durch die Multiplikation mit einer typischen Matrixintensität ($EI_{typ,Ma}$) bleibt die Größenordnung und die Einheit der ursprünglichen Elementintensität erhalten [30].

$$EI_{rel,El} = \frac{EI_{abs,El}}{EI_{abs,Fe}} \cdot EI_{typ,Ma} \quad (3-4)$$

3.4.3. Detektion und Bestimmung von nichtmetallischen Einschlüssen

Die ersten Berichte, dass eine Detektion von nichtmetallischen Einschlüssen mit der Funken-spektrometrie möglich ist, stammen aus den 90er Jahren. Bis dahin wurden die Signalintensitäten durch die Integration über mehrere hundert bis tausende Funken gemessen und dann auf Elementgehalte umgerechnet. Die Information der einzelnen Funken ging damit aber verloren [30, 32].

Reinholdsson et al. stellten 1997 fest, dass sich durch die Einzelfunkenanalyse, auch Pulsdiskriminationsanalyse (PDA) genannt, sowohl die Einschlussgröße als auch der Sauerstoffgehalt im Stahl mit zufriedenstellender Genauigkeit bestimmen lassen. Anlagentechnisch bedingt galt dies jedoch nur für Aluminium desoxidierte Stähle, da andere Einschlüsse vom Spektrometer nicht detektiert werden konnten [33].

1998 wird ein Artikel von Falk und Wintjens veröffentlicht, in dem sie eine statistische Auswertung für Einzelfunken durchführen. Sie stellten fest, dass sich die Emissionsintensitätsverteilung, also die Auftrittshäufigkeit über die Intensität aufgetragen, der Einzelfunken durch Gauß-Funktionen beschreiben lassen. Dies ist durch zufällige Einflüsse, wie etwa der Plasmatemperatur, der ablatierten Analytmenge oder variierende Verstärkung in den Photomultipliern erklärbar. Intensitäten, die außerhalb der Gaußverteilung liegen, lassen somit auf Inhomogenitäten, wie etwa nichtmetallische Einschlüsse, in der Probe schließen. In **Abbildung 3-14** ist die Auftrittshäufigkeit über die Intensität für Aluminium 394,4 nm beispielhaft dargestellt [34].

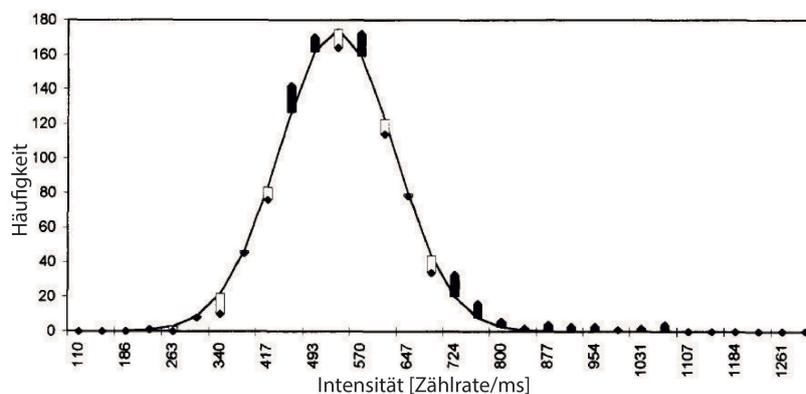


Abbildung 3-14.: Auftrittshäufigkeit von Intensitäten für Al 394,4 nm bei 400 ppm gelöstem und 25ppm ungelöstem Aluminium in Eisen [34].

Vor der eigentlichen Messung werden zwischen der Probe und der Gegenelektrode mindestens 500 Vorfunken gezündet, die aber nicht in die Messung einfließen, da der Funke noch instabil ist und die Ergebnisse somit verfälscht werden würden. Anschließend erfolgt die eigentliche Messung, bei der nach allgemeinem Konsens mindestens 2000 Funken gezündet und zwei bis drei Messvorgänge je Probe für verlässliche Ergebnisse durchgeführt werden sollten. Für einzelne

Elemente, wie etwa Aluminium, lassen sich durch zwei Messungen je Messvorgang präzisere Messergebnisse erzielen. Die Wahl der Funkenenergie hat einen direkten Einfluss auf die ablierte Menge der Probe. Ein weicher Funke geht dabei mit einer niedrigeren Detektionsgrenze und einer geringeren statistischen Signifikanz einher, sodass ein Kompromiss gefunden werden muss. Empfehlungen geben dabei eine ablierte Masse von 50-150 ng je Funke an. Wie zuvor schon erklärt, lassen sich Einschlüsse anhand der Standardabweichung erkennen. In der Regel werden Signale, die um mehr als drei Standardabweichungen vom Mittelwert der Signalintensität abweichen, als Einschlüsse angesehen. Bei Bedarf können die Grenzen aber auch anders definiert sein. Für eine Umrechnung ist es notwendig, dass eine Kalibration durchgeführt wurde, bei der die Intensität mit der ablierten Menge des jeweiligen Elements je Funke in Beziehung gebracht wird (Einheit: ng/Funke/Element). Ausgehend von einer durchschnittlichen Dichte von $3,9 \text{ g/cm}^3$ (Hälfte der Stahldichte) lässt sich dann die Einschlussmasse und der äquivalente Kreisdurchmesser berechnen. Je nach Quelle wird für die OES-PDA eine maximale Einschlussgröße von ungefähr $12 \mu\text{m}$ angegeben [6, 29, 30, 32, 35].

3.5. Rasterelektronenmikroskopie

Das Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie wurde gegen Ende der 1930er Jahre von Ernst von Ardenne entwickelt und patentiert. Seitdem hat sich das grundlegende Prinzip des Rasterelektronenmikroskops (REM) nicht verändert [36].

Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie können Oberflächenstrukturen im Mikrometer- bis Nanometerbereich sichtbar gemacht werden. Von den erzielten Vergrößerungen her ist die Rasterelektronenmikroskopie zwischen den Vergrößerungen der Lichtmikroskopie und der Transmissionselektronenmikroskopie einzuordnen [37, 38].

3.5.1. Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

Eine schematische Darstellung des Aufbaus eines REMs sowie die Anordnung der Detektoren ist in **Abbildung 3-15** dargestellt. Eine unabdingbare Voraussetzung für das Funktionsprinzip des REMs ist die Evakuierung der Säule und Probenkammer vor dem Beginn der Untersuchung. Unterdrücke in der Größenordnung von 10^{-8} Pa (entspricht 10^{-10} mbar) oder besser werden benötigt. Die Elektronenquelle befindet sich in der Spitze der Säule. Bei einfachen Geräten handelt es sich dabei um einen Glühfaden, auch Filament genannt, der aus beheiztem Wolframdraht, Lanthanhexaborid (LaB_6) oder Ceriumhexaborid (CeB_6) besteht. Aufwändigere Mikroskope besitzen in der Regel eine Feldemissionskathode als Elektronenquelle. Sofern ein Filament die Elektronenquelle bildet, muss ein Wehneltzylinder verwendet werden, der die austretenden Elektronen

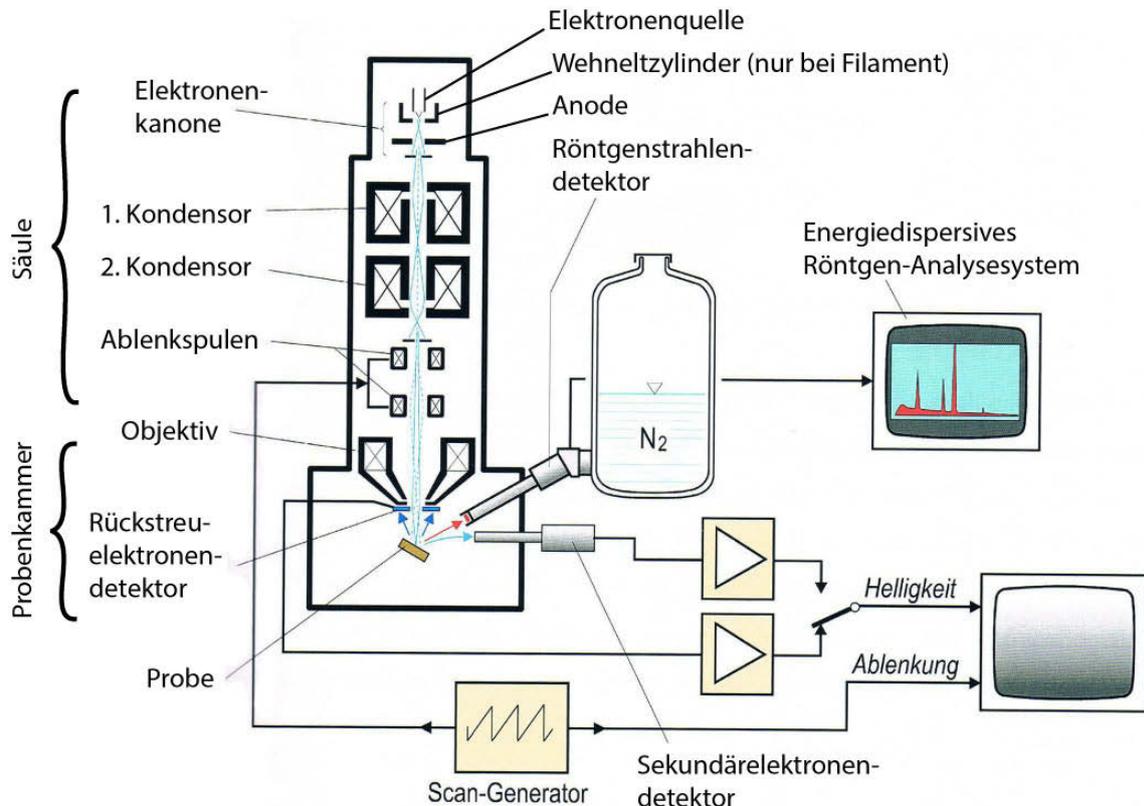


Abbildung 3-15.: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops vgl. [39].

bündelt. Die dort austretenden Elektronen werden durch ein elektrisches Feld zwischen Elektronenquelle und einer in Reihe geschalteten Anode auf die vorgewählte Energie beschleunigt. Diese drei Bauteile des REMs bilden die Elektronenkanone. Anschließend wirken, als Kondensoren bezeichnete, Elektromagnete wie Linsen auf den Elektronenstrahl. Sie fokussieren den Elektronenstrahl auf die für den Betrieb notwendige Größe. Ein kleinerer Elektronenstrahldurchmesser ist erstrebenswert, da sich so feinere Oberflächenstrukturen erkennen lassen. Ein Wolframfilament emittiert unter Verwendung eines Wehneltzylinders einen Elektronenstrahl mit einem 30-100 μm großen Durchmesser. Durch die nachgeschalteten Kondensoren reduziert sich der Durchmesser auf eine Größe von ca. 10 nm. Zum Vergleich: Feldemissionsquellen emittieren einen Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von weniger als 5 nm und mit einer um drei Zehnerpotenzen höheren Helligkeit ($10^5 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{sr}}$ zu $10^8 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{sr}}$). Mithilfe der sich nun anschließenden Ablenkspulen wird die Probe zeilenförmig abgerastert. Anders als in **Abbildung 3-15** dargestellt, sind die Ablenkspulen in der Objektivspule integriert. Die Objektivspule ist die letzte elektromagnetische Linse im Strahlengang des primären Elektronenstrahls. Das Objektiv verkleinert den Elektronenstrahl ebenfalls und verformt den Elektronenstrahl derart, dass sich ein scharfes Bild ergibt. Das von ihr erzeugte Magnetfeld ist deshalb deutlich stärker als jenes der Kondensoren [38].

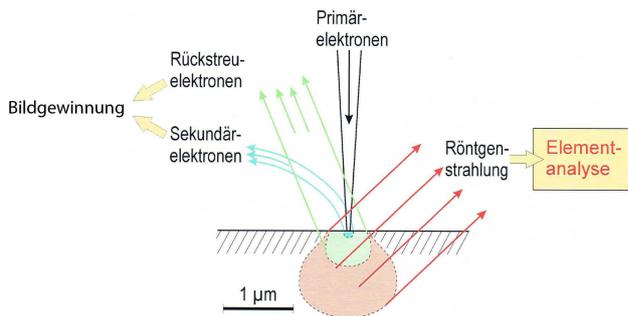


Abbildung 3-16.: Entstehende Strahlungen durch die Wechselwirkung von Primärstrahl und Probe vgl. [39].

In **Abbildung 3-16** sind die Wechselwirkung zwischen dem nun auf die Probe treffenden Elektronenstrahl und der Probe sowie die angeregten Volumina skizziert. Ein Großteil der Primärelektronen wird zurückgestreut ohne gewechselwirkt zu haben. Wenn ein Primärelektron aber mit der Probe wechselwirkt, können neue sekundäre Elektronen und Röntgenstrahlung freigesetzt werden. Durch getrennte De-

tektion von rückgestreuten und sekundären Elektronen lässt sich ein Bild der Oberfläche konstruieren. Die freigesetzte Röntgenstrahlung ermöglicht eine chemische Analyse der Probe.

3.5.2. Rückstreu- und Sekundärelektronen

Die in die Probe eintretenden Primärelektronen (PE) werden zum größten Teil elastisch gestreut und treten mit nur geringen Energieverlusten aus der Probe wieder aus. Das Verhältnis zwischen der Anzahl rückgestreuter (n_{BSE}) und eingetretener (n_{PE}) Elektronen wird als Rückstreukoeffizient η bezeichnet. Alternativ kann das Verhältnis auch aus dem eingebrachten und dem zurückgestrahlten Strom (I) gebildet werden. Sofern die Primärelektronen im rechten Winkel auf die Probenoberfläche auftreffen, treten die meisten Rückstreu-elektronen in der gleichen Achse wie Primärelektronen aus der Probe aus, wenn auch in entgegengesetzter Richtung. Deshalb sollte der BSE-Detektor so nah wie möglich an den primären Elektronenstrahl installiert sein [38].

$$\eta = \frac{n_{BSE}}{n_{PE}} = \frac{I_{BSE}}{I_{PE}} \quad (3-5)$$

Der Rückstreukoeffizient η ist hauptsächlich von der Ordnungszahl der Elemente in der Probe und nur in geringem Maße von der Beschleunigungsspannung abhängig. Je größer die durchschnittliche Ordnungszahl der Elemente in der Probe ist, desto mehr Elektronen werden rückgestreut und desto geringer ist die Eindringtiefe der Elektronen in die Probe. Durch die größere Rückstreuung an Elementen mit höherer Ordnungszahl erscheinen diese auf dem BSE-Bild heller als Elemente mit geringeren Ordnungszahlen. BSE-Bilder eignen sich, um unterschiedliche Phasen, wie etwa Einschlüsse im Stahl, oder verschiedene Materialien, sichtbar zu machen [38, 39].

Als Sekundärelektronen werden Elektronen mit einer Energie von maximal 50 eV bezeichnet. Sekundärelektronen können nur aus den ungefähr obersten 10 nm der Probe emittiert werden, da für Elektronen aus tieferen Schichten die Energie für einen Austritt zu gering ist. Sie haben nur für die Oberflächendarstellung eine Bedeutung, denn mithilfe der Sekundärelektronen kann bei Proben das Oberflächenrelief feiner aufgelöst dargestellt werden [39, 40].

3.5.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Wie zuvor in der **Abbildung 3-16** dargestellt, entsteht während der REM-Untersuchung auch Röntgenstrahlung, welche zur chemischen Analyse der Probe verwendet werden kann. Die Röntgenstrahlung entsteht dann, wenn ein Primärelektron ein Elektron aus der Schale eines Atoms herausschlägt und diese Leerstelle durch ein Elektron einer höheren Schale ersetzt wird. Diese Röntgenstrahlung ist für jedes Element spezifisch und proportional zum Elementanteil in der Probe. In der Regel erfolgt die Auswertung der Röntgenstrahlung mithilfe eines energiedispersiven Halbleiterdetektors, da die Auswertung schnell und für die meisten Fälle ausreichend genau ist. Für eine höhere Genauigkeit steht alternativ die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) zur Verfügung, welche aber mit deutlich längeren Messzeiten einhergeht [40].

Es gibt verschiedene Bauformen von EDX-Detektoren, wobei der Silizium-Lithium-Detektor (Si(Li)-Detektor) und der Siliziumdriftdetektor (SD-Detektor) die gängigsten Bauformen darstellen. Sie unterscheiden sich im Aufbau und den verwendeten Materialien. Das Funktionsprinzip beider Bauarten ist jedoch identisch. Aus **Abbildung 3-17** geht der Aufbau eines EDX-Detektors schematisch hervor.

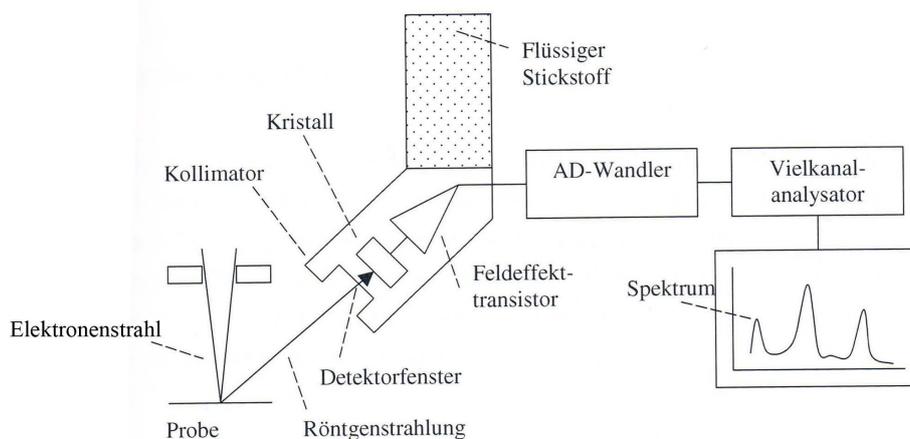


Abbildung 3-17.: Schematische Darstellung des EDX-Detektors [39].

Die emittierte Röntgenstrahlung erreicht den Detektorkristall durch ein Detektorfenster. Das Fenster ist notwendig, da der Detektor ein permanentes Vakuum benötigt, was in der Probenkammer nicht zu realisieren ist. Das Fenster wird vom sogenannten Kollimator umfasst, der gestreute Röntgenstrahlung davon abhalten soll in den Detektor zu gelangen. Der Kollimator ist mit einer Gegenlichtblende vergleichbar. Der Detektorkristall besteht aus einem siliziumbasierten Halbleiter. Die notwendige Kühlung des Kristalls ist abhängig vom verwendeten Material und soll die Zerstörung des Halbleiters durch die Diffusion der Dotierungselemente verhindern. Trifft nun ein Röntgenquant auf den Kristall, bilden sich Elektronen-Lochpaare durch die Ionisierung von Sili-

ziumatomen. Die Bildung eines Elektronen-Lochpaares benötigt 3,8 eV. Als Elektronen-Lochpaar wird ein ins Leitungsband gehobenes Elektron sowie die zurückbleibende Fehlstelle im Valenzband bezeichnet. Ein Röntgenquant mit mehr Energie bildet so viele Elektronen-Lochpaare, bis deren Bildungsenergie der Energie des Röntgenquants entspricht. Da zwischen zwei Seiten, bspw. die Vorder- und Rückseite des Kristalls, eine Spannung anliegt, spalten sich die Elektronen-Lochpaare auf. Die Elektronen fließen zur Seite mit dem positiven Potential, so dass an dieser Seite eine Spannung messbar ist, die durch die nachgeschaltete elektronische Verarbeitung automatisch ausgewertet und graphisch dargestellt wird. Eine qualitative Zuordnung des EDX-Spektrums ist mit Hilfe des Mosley'schen Gesetzes möglich. Dieses Gesetz beschreibt die freiwerdende Energie im Röntgenspektrum beim Übergang eines Elektrons aus der L- zur K-Schale. Die Peakhöhe (Peakintensität) lässt Aussagen zur Menge des Elementes zu [39, 40].

Der SD-Detektor ist dem Si(Li)-Detektor zu bevorzugen, da dieser nicht nur verkürzte Messzeiten und deutlich höhere Zählraten aufweist, sondern auch einen deutlich geringeren Kühlaufwand benötigt. Die Zählrate ist für die statistische Auswertung der Messung relevant. Eine hohe Zählrate minimiert den Fehleranteil während einer Messung und erlaubt somit präzisere Messergebnisse und eine Steigerung der analytischen Sensitivität. Ein SD-Detektor hat üblicherweise eine um 10 eV bessere Energieauflösung, wohingegen sich die minimal mögliche Energieauflösung (in **Tabelle 3-I** als Energieauflösung (Referenz) bezeichnet) nur um 1 eV unterscheidet. Eine bessere Energieauflösung ist erstrebenswert, da sich die Unterscheidung von Elementen mit nahe beieinander liegenden Spektren vereinfacht oder erst möglich wird. Der geringe Unterschied in der minimalen Energieauflösung rührt daher, dass Halbleiterdetektoren feinere Auflösungen nicht zulassen. Diese Limitierung entsteht dadurch, dass die Detektion und Verarbeitung statistische Prozesse sind. In der **Tabelle 3-I** sind die zuvor beschriebenen Verhältnisse übersichtlich dargestellt und vergleichsweise Werte für die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie angegeben [37].

Tabelle 3-I.: Ausgewählte Eigenschaften des Si(Li)- und SD-Detektors. Zudem ein Vergleich der Detektoren mit dem WDX-Verfahren [37].

Eigenschaft	Si(Li)	SD-Detektor	WDX
Energieauflösung (üblich)	150 eV	140 eV	10 eV
Energieauflösung (Referenz)	128 eV	127 eV	5 eV
Kühlung	N ₂ (flüssig)	Peltier-Element	keine
Zählrate [Impulse pro Sekunde]	5.000-20.000	1×10^6	50.000
Scanzeit (Vollspektrum)	~ 1 Minute	wenige Sekunden	~ 30 Minuten

3.5.4. Einschlusserkennung und -analyse

Die Proben sind vor der Untersuchung wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben vorzubereiten. Nachdem die Probe ins REM eingebracht worden ist, werden sowohl die Parameter der Elektronenka-

none (beispielsweise Beschleunigungsspannung und Emissionsstrom) und die Scanfläche durch Bestimmung des Start- und Endpunktes, manuell festgelegt. Außerdem erfolgt die Fokussierung des Bildes manuell. Die Analyseparameter können vor der Messung festgelegt werden. Manuelle Änderungen an den Analyseparametern verhindern eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Proben, weshalb immer gleiche Analyseparameter Verwendung finden. Nach Eingabe all dieser Parameter findet die Einschlusserkennung und Vermessung automatisch statt. Zur Einschlusserkennung wird zuerst die definierte Messfläche abgerastert und anhand einer Grauwertanalyse mögliche Einschlüsse erkannt, vermessen und deren Position gespeichert. Eine Grauwertanalyse eignet sich auf Grund der verschiedenen Dichten zwischen Matrix und Einschluss zur Einschlusserkennung. Nachdem die gesamte Probe auf Einschlüsse untersucht wurde, werden die vermutlichen Einschlüsse erneut vom Elektronenstrahl erfasst und die chemische Zusammensetzung des potentiellen Einschlusses mittels EDX detektiert sowie gespeichert. Nach Abschluss der Messung erfolgt die Ausgabe der Messwerte zu meist als .csv-Datei für eine weitere Aufbereitung [39].

Ausgehend davon, dass die Auftretswahrscheinlichkeit von Einschlüssen in Abhängigkeit von der Einschlussgröße logarithmisch normalverteilt ist, kommen Michelic et. al. [41] zu dem Ergebnis, dass die Rasterelektronenmikroskopie gute Eindrücke über die Einschlusslandschaft im Stahl geben kann, sofern die Probenfläche zwischen 100 und 200 mm² groß ist. Geringfügig kleinere Flächen haben bereits deutlich negative Auswirkungen auf die Aussagekraft der Ergebnisse. Aussagen zur im Stahl vorhandenen maximalen Einschlussgröße sind mit diesem Verfahren aber nur sehr eingeschränkt möglich, da dafür das untersuchte Volumen zu klein ist.

Allgemein ist anzumerken, dass die Einschlusserkennung mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie nicht standardisiert ist und die Parameter, wie etwa Probengröße, Erkennungsschwelle, Beschleunigungsspannung, etc., von Anwender zu Anwender variieren können. Ebenso wenig ist die anschließende Datenaufbereitung und Klassifikation genormt.

3.6. Quantitative Bildanalyse

Die quantitative Bildanalyse wird seit dem Beginn des 20. Jahrhunderts in der Materialforschung eingesetzt. Wurden am Anfang geometrische Eigenschaften von Materialien, wie etwa die Korngröße, ermittelt, beschäftigte sich die Stereometrie in den Dreißigern bereits mit der Abschätzung von Korngrößenverteilungen in Metallen. Im weiteren Verlauf der Zeit sind die Modelle und Verfahren immer weiter verbessert und optimiert, vor allem aber auch automatisiert, worden [42].

Grundlegend für die Abschätzung vom Volumenanteil nichtmetallischer Einschlüsse im Stahl ist die in **Gleichung 3-6** angegebene Beziehung, die besagt, dass der Flächenanteil (A_A) dem Vo-

lumenanteil (V_V) gleichgesetzt werden kann [42].

$$V_V = A_A \quad (3-6)$$

Zhang et al. [6] geben die Einschlussanzahl in einem Kilogramm Al-beruhigtem LC-Stahl mit 10^7 bis 10^9 an [6]. Davon weisen aber nur 400 Einschlüsse eine Größe zwischen 80 und 130 μm auf. Zehn Einschlüsse haben eine Größe zwischen 130 und 200 μm und weniger als ein Einschluss ist zwischen 200 und 270 μm groß.

Mit einer Stahldichte von $7,9 \text{ kg/dm}^3$ ergibt sich für ein Kilogramm Stahl ein Würfel mit einem Volumen von $0,1266 \text{ dm}^3$ und einer Kantenlänge von etwa $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}$. Für die Rasterelektronenmikroskopie wird üblicherweise eine Fläche von $10 \times 10 \text{ mm}$ untersucht. Angenommen, der für die REM-Untersuchung eingebettet Würfel hat eine Kantenlänge von $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}$, so beinhaltet dieser Würfel 80 Einschlüsse mit einer Größe zwischen 80 und 130 μm sowie zwei Einschlüsse mit einer Größe von 130 bis 200 μm . Deren Volumenanteil liegt bei $1,0^{-4}$ oder $1,0^{-2} \%$, sofern von 80 Einschlüssen mit einem Durchmesser von 130 μm und zwei Einschlüsse mit einem Durchmesser von 200 μm ausgegangen wird. Auf eine untersuchte Oberfläche von 100 mm^2 bezogen bedeutet das, dass durchschnittlich $0,01 \text{ mm}^2$ der Oberfläche von den 82 Einschlüssen belegt wird. Ein einzelner Einschluss mit einem Durchmesser von 130 μm besitzt eine Fläche von $0,013 \text{ mm}^2$, sofern er mittig geschnitten wird. Die Wahrscheinlichkeit, Makro- und Mesoeinschlüsse an ihrem Mittelpunkt zu schneiden, ist jedoch deutlich geringer, als es das Verhältnis von Flächenanteil zu Einschlussfläche impliziert, da Einschlüsse auch im Abstand zur Mitte geschnitten werden und somit kleiner wirken.

Eine SILENOS-Probe hingegen hat die Maße von $250 \times 90 \times 90 \text{ mm}$. Dies entspricht einem Volumen von etwa 2 dm^3 oder einer Masse von ungefähr 16 kg. Mit den von Zhang et al. [6] genannten Einschlusszahlen beinhaltet eine SILENOS-Probe 6400 Einschlüsse mit einer Größe zwischen 80 und 130 μm und 160 Einschlüsse zwischen 130 und 200 μm . Liegt der Volumenanteil der Einschlüsse wie zuvor bei $1,0^{-4}$ so entspricht, die durch Einschlüsse belegte Fläche $2,25 \text{ mm}^2$ bei einer untersuchten Fläche von 22500 mm^2 . Dies entspricht im Idealfall etwa 170 am Großkreis geschnittenen Einschlüssen mit einer Größe von 130 μm . SILENOS untersucht aber nicht nur eine Schicht, sondern 200 Schichten, sodass sich die untersuchte Fläche auf $4,5 \text{ m}^2$ ausweitet, was dem 45000-fachen einer typischen REM-Probe (untersuchte Fläche: $10 \times 10 \text{ mm}$) entspricht. Damit einher geht auch eine 45000-fach gesteigerte Wahrscheinlichkeit, Einschlüsse an ihrem Großkreis geschnitten zu detektieren. Durch die Schichtdicke von 20 μm werden Makro- und Mesoeinschlüsse zu dem mehrmals geschnitten, wobei der maximale Abstand zur Einschlussmitte 10 μm beträgt, was eine realitätsnahe Größeneinordnung der Einschlüsse, im Vergleich zu den anderen Verfahren, weiter verbessert.

3.7. SILENOS

SILENOS ist ein Akronym und steht für Steel Inclusion Level Evaluation by Numerical Optical Systems, was sich mit „Reinheitsgradbewertung in Stahl durch numerisch, optische Systeme“ übersetzen lässt. Das SILENOS zu Grunde liegende Patent wurde 2005 eingereicht und beschreibt ein Verfahren zur Reinheitsgradbestimmung, bei dem die Probe spanabhebend bearbeitet wird und die Schnittfläche optisch erfasst und auf Makroeinschlüsse untersucht wird. In den folgenden Jahren wurden verschiedene Untersuchungen unternommen, um das Patent praktisch umzusetzen. 2015 erfolgte der Aufbau der SILENOS-Pilotanlage, mit der die vollständige Umsetzbarkeit des Patents bewiesen wurde [43].

3.7.1. Aufbau des Prüfsystems

Bei der SILENOS-Prüfanlage handelt es sich um ein mehrteiliges System, bestehend aus einer Fräsmaschine mit integrierter hochauflösender Bildaufnahme, ein Laserspektrometer zur Analyse der zuvor optisch identifizierten Defekte sowie einem Roboter, der die Probenmanipulation zwischen den Maschinen übernimmt. Die Defektidentifikation erfolgt mittels Bildanalyse durch zwei Hochleistungsrechner. Diese sind mit dem Prozessleitsystem der SILENOS-Prüfanlage verbunden und geben die dynamischen Arbeitsschritte, Fräsen oder Analysieren des Probenkörpers und der oberflächlich nachgewiesenen Defekte vor. Eine Übersicht über das SILENOS-Prüfsystem gibt die **Abbildung 3-18**.



Abbildung 3-18.: Übersicht über das SILENOS-Prüfsystem, bestehend aus einer Fräsmaschine, Roboterzelle und LIBS-Maschine vgl. [9].

3.7.2. Probenbearbeitung, Bildaufnahme und -verarbeitung

Basis für die Reinheitsgradbewertung mit SILENOS sind Brammenproben mit einem Format von 200x90x90 mm. Auch die Untersuchung von Rundsträngen bis zu einem Durchmesser von 406 mm ist möglich. Für die Probennahme werden bei der Produktionsplanung „Scheiben“ zwischen zwei Brammen oder Rundstäben vorgesehen, aus denen später die Proben herausgetrennt werden. Beim Heraustrennen der Proben ist darauf zu achten, dass diese das Defektband beinhalten. Das Defektband, bestehend aus Einschlüssen und Poren, bildet sich, da die Defekte auf Grund ihrer geringeren Dichte im flüssigen Stahl aufsteigen. Durch das Abknicken des Stranges in der Ovalbogen- oder Senkrecht-Abbiegeanlage ist es ab einem definierten Punkt für die Defekte nicht mehr möglich, zur Kokille aufzusteigen, weshalb sie sich unterhalb der Strangschale ansammeln und das sog. Defektband bilden. In **Abbildung 3-19** ist, am Beispiel einer Bramme, die Lage der SILENOS-Probe und des Defektbandes im Gießstrang eingezeichnet. Vor dem Einschleusen ins SILENOS-Prüfsystem werden die Brammenproben gesägt und auf Maß plangefräst. Die Gießhaut wird dabei nicht entfernt, um die, in **Abbildung 3-19** grün umrandete, Probenoberfläche identifizieren zu können. Die Proben werden mit der Probenoberfläche oben liegend eingespannt.

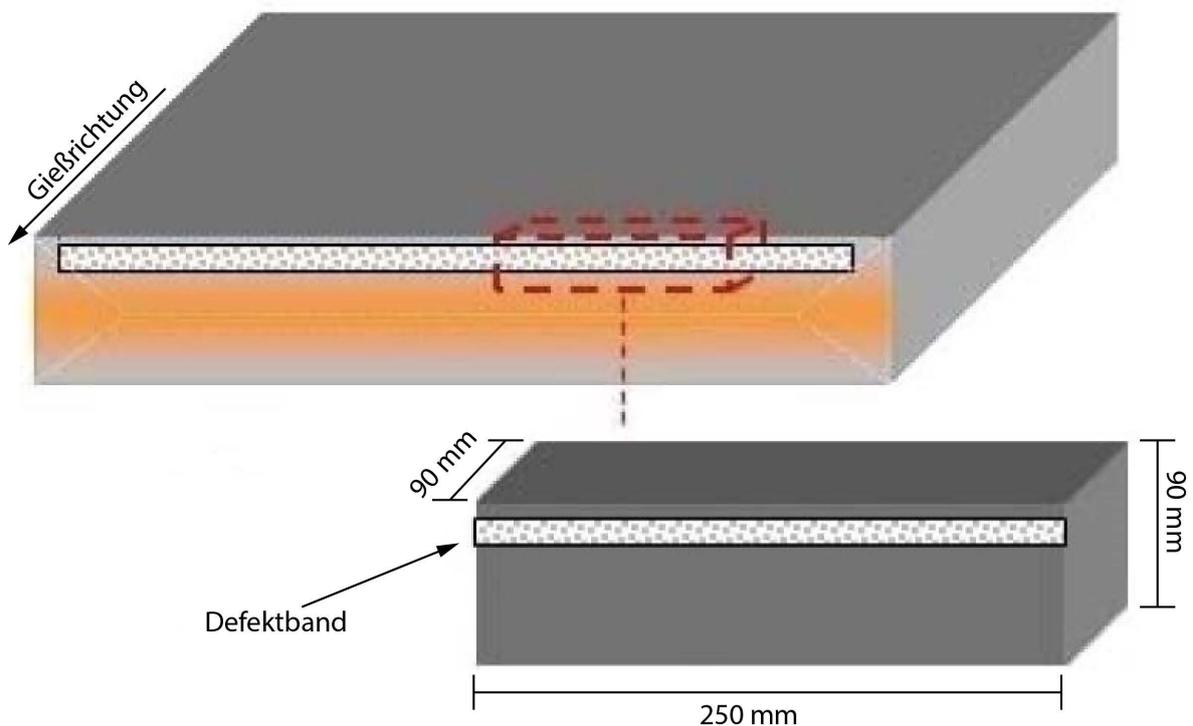


Abbildung 3-19.: Lage des Einschlussbandes und der Brammenprobe im gegossenen Strang, sowie Abmessungen der Probe vgl. [9].

In einem ersten Schritt werden die Position und Höhe der Probe mit Hilfe eines Kantentasters ermittelt und im System hinterlegt. Um einen übermäßigen Verschleiß der Schneidplatten, bedingt durch die Gießhaut, zu vermeiden, werden die Proben anschließend besäimt und die Oberfläche geschruppt. Erst mit dem nachgeschalteten fünfschichtigen Schichten, diese Schichten werden nicht für den Auswerteprozess herangezogen, ist die Probe für den Prüfprozess präpariert. Auf diese Weise wird neben der Planparallelität der Probe nach dem Einspannen auch die geforderte Feinheit der Oberfläche gewährleistet. Diese ist notwendig, um bei der Bildgebung die hohe Bildschärfe zur Detektion von Fehlern und bei der analytischen Untersuchung im Laserspektrometer die geforderte Auswertegenauigkeit sicher stellen zu können.

Der verwendete Egalisierschichtfräskopf ist eine Sonderanfertigung für SILENOS und, ebenso wie die Fräsparameter, das Ergebnis aus einer Vielzahl von Versuchen. Eine gütenabhängige Parametrisierung des Fräsprozesses ist möglich. Die Probenfläche wird nun von einer Zeilenkamera aufgenommen, die auf dem Spindelgehäuse montiert ist, bevor die nächste Schicht mit einer Dicke von derzeit 20 µm abgenommen wird und das nächste Bild aufgenommen wird. Üblicherweise werden 200 Schichten bildtechnisch erfasst und ausgewertet. Eine Anpassung der Schichtanzahl und -dicke ist aber, je nach Reinheitsgrad, möglich.

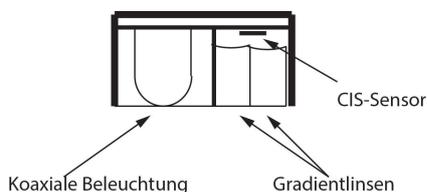


Abbildung 3-20.: Schematische Darstellung des Aufbaus der Zeilenkamera.

Bei der, in **Abbildung 3-20** schematisch dargestellten, Zeilenkamera handelt es sich ebenfalls um eine SILENOS-spezifische Sonderanfertigung. Die Kamerazeile besteht aus 24624 Pixeln, die eine Größe von 11x10 µm haben. Vor den monochromatischen Pixeln in CIS-Bauweise (Contact Image Sensor) sind stabförmige Gradientlinsen zur Fokussierung des einfallenden Lichts montiert. Gradientlinsen brechen das Licht nicht auf Grund einer Krümmung, sondern durch eine radial ab-

nehmende Brechzahl. Die Beleuchtung erfolgt koaxial durch, im Kameragehäuse untergebrachte, LEDs. Die Zeilenkamera wird mit einer Frequenz von zwei Kilohertz ausgelesen, was einer Vorschubgeschwindigkeit von $1,3 \frac{\text{m}}{\text{min}}$ entspricht. Ein aufgenommenes Bild hat eine Größe von etwa 250 Megabyte und wird automatisiert innerhalb von 30-60 Sekunden ausgewertet. Die Auswertedauer hängt maßgeblich von der Defektanzahl und -größe ab. Es wird von Defekten gesprochen, da neben Einschlüssen auch Poren und Risse erkannt werden und eine Unterscheidung zwischen Einschlüssen und Poren auf Grund der chemischen Analyse erfolgt. Die Auswertung erfolgt anhand von Grauwertunterschieden, die sich aus dem unterschiedlichen Reflexionsverhalten von Defekten und Stahl ergeben. Die Festlegung, welcher Defekt im Laserspektrometer untersucht wird, erfolgt ebenfalls während der Bildauswertung. Parallel zur Bildauswertung wird bereits die nächste Schicht gefräst, sodass eine chemische Analyse immer um eine Schicht verzögert erfolgt. Sofern eine chemische Analyse vom Auswerterechner vorgegeben wird, erfolgt die

Entnahme der Probe mittels Roboter aus der Fräsmaschine nach der Bildaufnahme der neuen Schicht [44].

3.7.3. Aufbau und Funktionsweise des Laserspektrometers

Die Laserspektrometrie basiert auf denselben Grundlagen wie die Funkenspektrometrie, wurde aber erst mit der Erfindung des Lasers 1960 möglich. Dementsprechend waren die Fähigkeiten der Laserspektrometrie im Vergleich zur Funkenspektrometrie lange Zeit limitiert. Erst mit Beginn des neuen Jahrtausends hat die Laserspektrometrie einen Reifegrad erreicht, der die Verwendung in vielen Einsatzgebieten möglich macht [31].

Ein schematischer Aufbau des in SILENOS verwendeten Laserspektrometers ist in **Abbildung 3-21** dargestellt. Bei dem Laser (1) handelt es sich um einen Nd:YAG-Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Der Laser ist wassergekühlt und wird kontinuierlich betrieben. Die Abgabe von Laserpulsen wird durch eine Pockels-Zelle, die wie ein Schalter fungiert, reguliert. Dadurch ist eine konstante Pulsenergie von 2,5 mJ von Messbeginn bis Messende gewährleistet. Die Pulsfrequenz liegt bei einem Kilohertz. Die Weite des austretenden Laserstrahls wird in der Laseraufweitung (2) auf 12 μm eingestellt. Der geweitete Laserstrahl tritt anschließend durch einen dichroiden Spiegel (3). Dieser ist notwendig, um das von der Probe emittierte Licht in den Lichtwellenleiter (7) einzukoppeln. Der Lichtwellenleiter führt zu einem Spektroskop (9), das Wellenlängen von 201 bis 400 nm detektieren kann. Da kein Lichtwellenleiter verfügbar ist, der Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 190 nm leiten kann, die Untersuchung von Wellenlängen zwischen 170 und 200 nm aber von Interesse ist, muss das von der Probe emittierte Licht durch einen zweiten dichroiden Spiegel (4) abgelenkt werden. Das Licht wird dann in einem gesonderten UV-Spektrometer untersucht. Um die Untersuchung möglich zu machen und den Laserstrahl gebündelt auf die Probe (8) auftreffen zu lassen, muss er noch ein letztes Mal durch Linsen (4) fokussiert werden.

Üblicherweise sind Laserspektrometer Standgeräte mit einem abgeschlossenen Probenraum, der vor der eigentlichen Messung mit Argon gespült werden muss, um Spektrallinien mit einer Wellenlänge von weniger als 190 nm messen zu können. Für alle anderen Spektrallinien reduziert sich die Messgenauigkeit, sofern in der Atmosphäre gemessen wird. Da der Laser von SILENOS verfahrbar sein muss und höchste Ansprüche an die Positionierungsgenauigkeit gestellt werden, ist der in **Abbildung 3-21** grün umrandete Teil des Spektrometers auf dem Spindelgehäuse eines zweiten Fräszentrums montiert worden. Die Anforderungen an die Positionierungsgenauigkeit ergeben sich aus dem Messpunktstand, der etwa 20 μm beträgt, sowie der Messpunktgröße von 12 μm . In **Abbildung 3-22** ist die erreichbare Positionierungsgenauigkeit zu sehen. Dies hat den Vorteil, dass bei der Positionsbestimmung die Koordinatensysteme von Fräsmaschine und Laserspektrometer identisch sind. Das Spektrometer von SILENOS soll einerseits Spektrallinien von

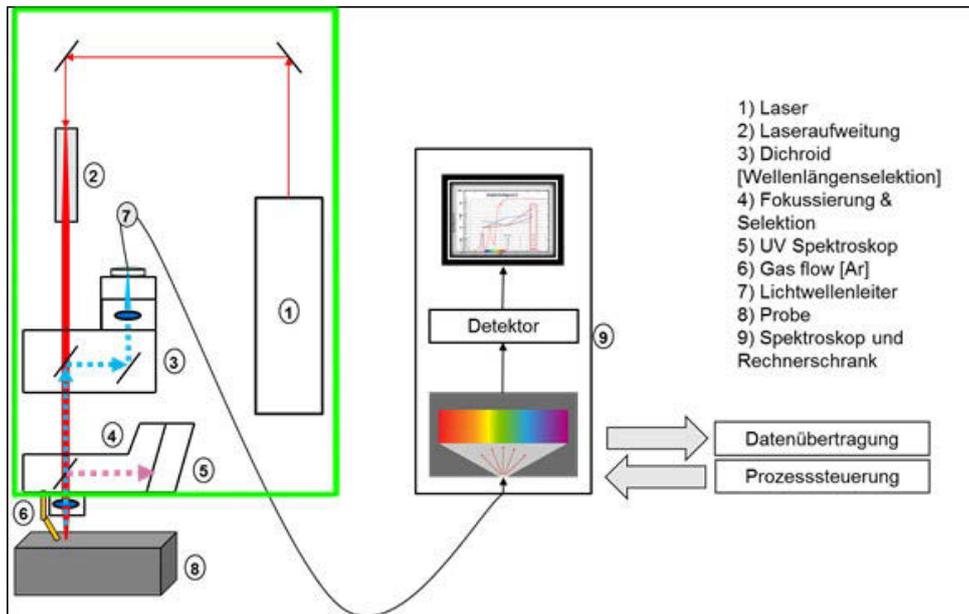


Abbildung 3-21.: Schematische Darstellung des in SILENOS verwendeten Laserspektrometers und seiner Komponenten. Grün umrandet sind jene Komponenten, die auf der Spindel eines Fräscentrums montiert sind vgl. [9].

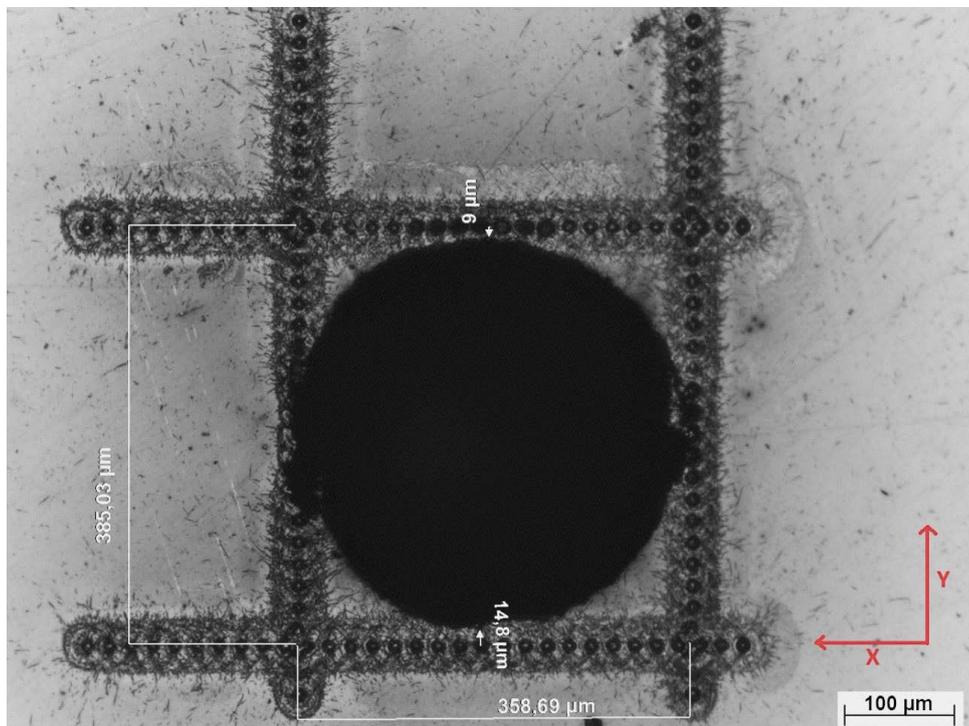


Abbildung 3-22.: Erreichbare Positionierungsgenauigkeit des Laserspektrometers. Die Kra-
 termittelpunkte sollten am Defektrand liegen. Abweichungen sind bemaßt [45].

Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel, die kürzer als 190 nm sind, messen, andererseits ist der Arbeitsraum, wegen der Beweglichkeit der Spindel des Fräszentrums nicht geschlossen, was somit die Argonflutung des Arbeitsraumes ausschließt. Deshalb wird zwischen der Probe und den Fokussierlinsen des Lasers ein Argonstrom erzeugt (6), der das Plasma von der Umgebungsluft abschirmt [31].

Sowohl das UV-Spektrometer als auch das über den Lichtwellenleiter angebundene Spektrometer entsprechen der Paschen-Runge Anordnung, die bereits in **Abbildung 3-12** vorgestellt wurde. Bei SILENOS werden CCD-Zeilensensoren zur Detektion von Photonen eingesetzt. Insgesamt kommen acht CCD-Sensoren mit jeweils 3048 Photozellen zum Einsatz, wobei jede Photozelle einzeln auslesbar ist. Der den Photozellen nachgeschaltete A/D-Wandler kann, abgestimmt auf die Pulsfrequenz des Lasers, die Photozellen ebenfalls mit einer Frequenz von bis zu einem Kilohertz auslesen, so dass eine orts aufgelöste chemische Analyse möglich ist. Von den acht CCD-Sensoren findet einer im UV-Spektroskop und sieben im Spektroskop für langwellige Strahlung Verwendung. Die Integrationszeit beträgt dabei für alle detektierten Elementlinien 100 μ s und beginnt mit dem Zünden des Plasmas. In der Literatur wird im Unterschied dazu ein, zur Plasamazündung, verzögertes Messfenster bevorzugt, da dann eine Beeinflussung durch instabile Emissionen während der Plasmabildung vermieden wird [31].

Zusätzlich zur eigentlichen Signalintensität wird mit den Pixeln direkt neben den Intensitätsmaxima die Untergrundstrahlung (Hintergrundrauschen) gemessen. In **Abbildung 3-23** sind die Bereiche zur Bestimmung der Untergrundstrahlung beispielhaft rot eingezeichnet.

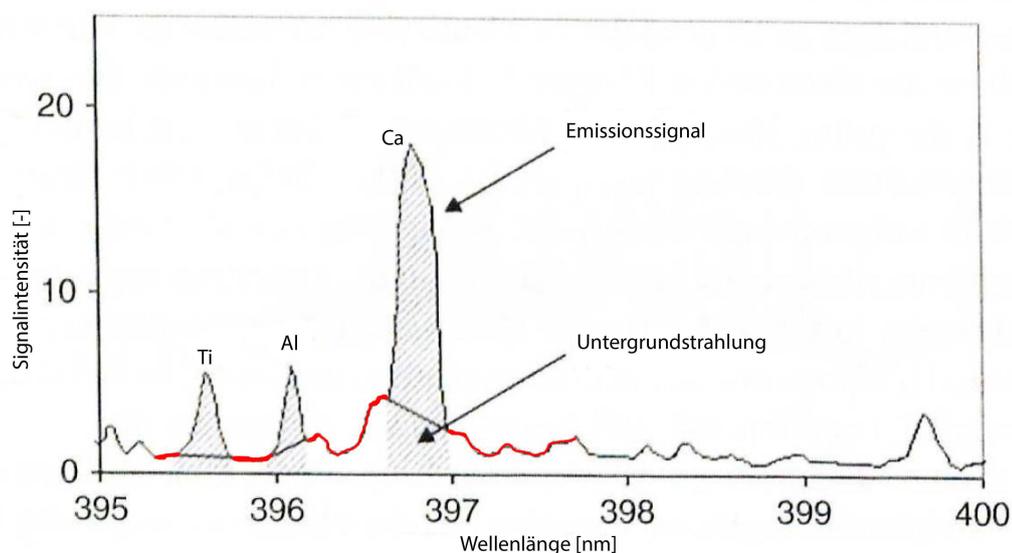


Abbildung 3-23.: Eine schematische Darstellung eines vom Laserspektrometer aufgenommenen Spektrums. Bereiche, die zur Bestimmung der Intensität der Untergrundstrahlung verwendet werden, sind rot eingezeichnet vgl. [31].

Dies ist notwendig, da durch Unebenheiten in der Probenoberfläche die ablierte Menge variiert und auch die Plasmatemperatur nicht einheitlich ist. Eine Normierung, wie sie bei der Funkenspektrometrie angewendet wird, ist nicht möglich, weil dafür eine Linie benötigt wird, die immer vorhanden ist. Bei der Funkenspektrometrie ist es die Eisenlinie. Eisen ist jedoch in den Einschlüssen nicht vorhanden, sondern wird bei der Funkenspektrometrie aus der Matrix verdampft. Dies ist bei SILENOS nicht der Fall. Emissionslinien von Argon wären als Referenzlinien für eine Normierung geeignet, können aber nicht gemessen werden, da keine Spektrallinie im Bereich der Spektrometer vorhanden ist, sodass nur eine direkte Messung der Untergrundstrahlung bleibt.

3.7.4. Datenauswertung

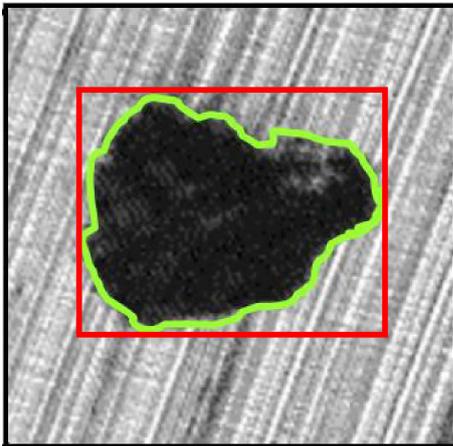


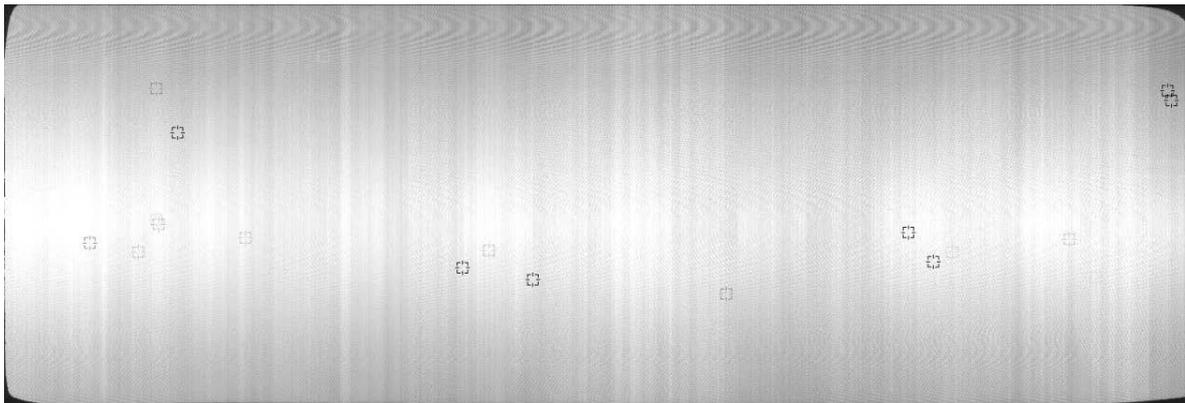
Abbildung 3-24.: Ergebnis der Bildauswertung. Grün: Umriss des Einschlusses. Rot: Bounding-Box.

Die von der Zeilenkamera und dem Laserspektrometer generierten Daten müssen für die weitere Verwendung ausgewertet und ausgegeben werden. Wie zuvor schon geschrieben geschieht dies für die Bilder der gefrästen Probenoberfläche anhand einer Grauwertanalyse. Dabei werden zwei Bereiche definiert, zum einen der eigentliche Defekt, in **Abbildung 3-24** grün dargestellt, zum anderen, die rot eingezeichnete Bounding-Box, die den vom Laserspektrometer zu untersuchenden Bereich festlegt. Die Bounding-Box berührt den Einschluss dabei nur an den Punkten seiner maximalen Ausdehnung. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Bereichen ist anhand der Pixelkoordinaten möglich. Die Koordinaten des Einschlusses sowie der Einschlusskante und Bounding-

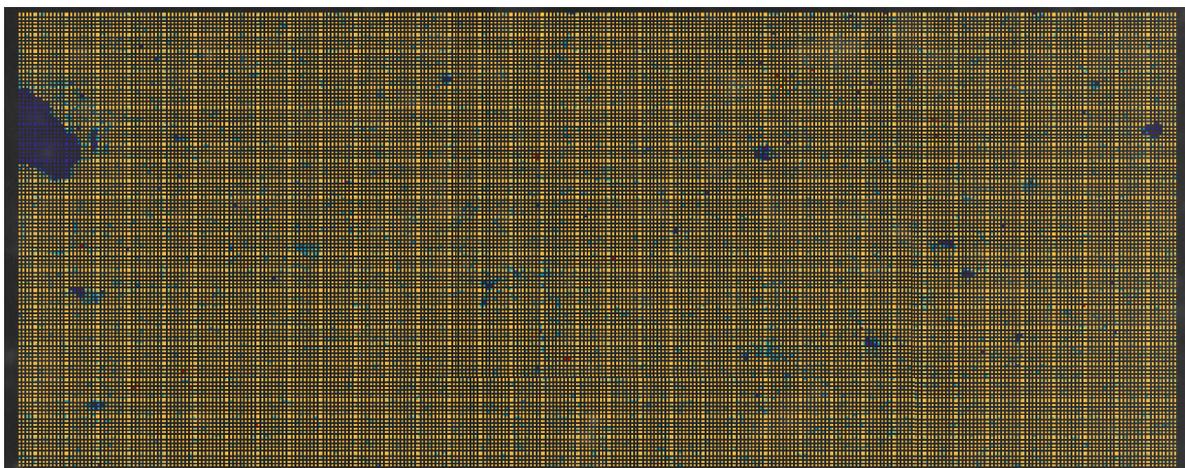
Box werden gespeichert. Der Steuerrechner des Laserspektrometers erhält vom Leitrechner jedoch nur die Koordinaten der Bounding-Boxen jener Einschlüsse, für die, vom Algorithmus, eine Analyse als sinnvoll erachtet wurde.

Das Laserspektrometer untersucht nun die vorgegebenen Bereiche und leitet die ermittelten Intensitätswerte an den Leitrechner weiter, der sie abspeichert. Die Untersuchungsergebnisse können vom Benutzer mit Hilfe der grafischen Benutzeroberfläche (GUI) SODES abgerufen werden. In SODES können sowohl die Fräs- und Spektroskopieparameter als auch die Bildaufnahmen jeder untersuchten Schicht eingesehen werden. Die Bildgenerierung erfolgt dabei dynamisch, da der Benutzer die Möglichkeit hat, verschiedene Analysedaten (Ebenen), wie etwa Einschlussposition und -umriss oder die chemische Analyse, einblenden zu lassen. In **Abbildung 3-25 a)** ist eine schichtweise Bildausgabe für die Anzeige von Einschlüssen sowie in b) der chemischen Analyse dargestellt.

Während die Anzeige der Einschlussposition koordinatenbasiert ist, erfolgt für die Anzeige der chemischen Analyse vorher eine Datenaufbereitung, um die Interpretierbarkeit zu verbessern. In einem ersten Schritt wird der Mittelwert μ_{Stahl} und die Standardabweichung (s) der Signalintensität für Messpunkte außerhalb von Einschlüssen, also auf der Stahlmatrix, über die gesamte Probenoberfläche bestimmt. Anschließend wird für jeden Messpunkt im Bereich des Einschlusses die Differenz (Δx) zwischen Signalintensität und mittlerer Signalintensität des Stahls gebildet. Diese



(a)



(b)

Abbildung 3-25.: Verschiedene Bildanzeigen im SODES. a) Anzeige der Probeoberfläche mit der Anzeige von gefundenen Defekten, b) Ausgabe der orts aufgelösten chemischen Analyse von Mangan für eine Sonderprobe.

Differenz wird dann als Vielfaches der Standardabweichung ausgedrückt. Im Folgenden ist ein Beispiel angeben:

Beispielsweise betragen μ_{Stahl} und s von der Aluminiumlinie 394,8 und 0,5. Die Signalintensität der gleichen Aluminiumlinie beträgt in einem Einschluss für die Messpunkte 1 und 2, 10 und 11.

So wird Folgendes berechnet:

Für Messpunkt 1:

$$\Delta x_1 = x_1 - \mu_{Stahl} = 10 - 8 = 2$$

$$n \cdot s = \frac{\Delta x_1}{s} = \frac{2}{0,5} = 4$$

Für Messpunkt 2:

$$\Delta x_2 = x_2 - \mu_{Stahl} = 11 - 8 = 3$$

$$n \cdot s = \frac{\Delta x_2}{s} = \frac{3}{0,5} = 6$$

...

Für Messpunkt n:

$$\Delta x_n = x_n - \mu_{Stahl}$$

$$n \cdot s = \frac{\Delta x_n}{s}$$

Dem Benutzer angezeigt wird die Abweichung der Signalintensität, ausgedrückt als Vielfaches der Standardabweichung. Da die Farbskala nur 64 Stufen hat und insbesondere Einschlüsse hohe Standardabweichungen aufweisen, wird aus dem zuvor errechneten Vielfachen der Standardabweichung die Quadratwurzel gezogen, um die Spreizung zu reduzieren. Im vorherigen Beispiel würde sich 2 und 2,45 für die Messpunkte 1 und 2 ergeben. Jedem der 64 Farbwerte ist ein fester Zahlenwert zugeordnet, sodass die Farbdarstellung konstant ist. Anschließend erfolgt die Berechnung auch für die Messpunkte auf der Stahlmatrix. Erst dann wird das Bild für den Benutzer ausgegeben. In **Abbildung 3-25 b)** beispielsweise ist oben links eine dunkelblauer Bereich zu erkennen, der auf eine Manganverarmung hindeutet. Gelb hingegen bedeutet in dieser Grafik, dass keine signifikante Abweichung zum Stahl-Mittelwert vorhanden ist.

Der Vorteil einer solchen Darstellung liegt in ihrer Robustheit. So ist eine auf Standardabweichungen basierende Darstellung nicht auf eine Kalibration angewiesen und gegenüber Drifts im Laserspektrometer unanfällig. Durch eine geeignete Farbwahl lassen sich zudem schnell und zuverlässig, sofern das Laserspektrometer zuverlässig misst, Aussagen über die An- oder Abwesenheit von Elementen treffen. Nachteilig ist die Tatsache, dass eine Ursprungsidentifikation, auf Grund der Matrixabhängigkeit, von Einschlüssen und somit eine Prozessverbesserung nicht möglich ist. Für eine Ursprungsidentifikation ist eine Auswertung der absoluten Signalintensitäten notwendig, beispielsweise in Form einer Vollspektrendarstellung („Fingerprint“). Auch benötigt der Nutzer von SODES Erfahrung, um die ausgegeben Bilder und die grafische Darstellung der chemischen Analysen richtig zu interpretieren.

3.8. Methodenvergleich

Tabelle 3-II.: Vergleich von Eigenschaften und Parametern der verschiedenen Einschlussdetektionsverfahren.

	MIDAS	Lichtmikroskopie (EN 10247)	Funken- spektrometrie	Rasterelektronen- mikroskopie	SILENOS
genormte Methode	Nein	Ja	Nein	Nein	Nein
zerstörende Methode	Nein	Nein	Ja	Nein	Ja
untersuchte Fläche u. untersuchtes Volumen	120000 mm ² 1,560 x10 ⁶ mm ³	6x200 mm ² -	3x10 mm ² -	100 mm ² -	4,5 m ² 90000 mm ³
minimale Einschlussgröße [µm]	40-50	Länge: 3 Breite: 2	< 1	< 1	20
maximale Einschlussgröße [µm]	unbegrenzt	Länge: 1410 Breite: -	≈ 12	≈ 20	unbegrenzt
chem. Analyse möglich	gesonderte Untersuchung notwendig	gesonderte Untersuchung notwendig	Ja	Ja	Ja
Informationen über die Ein- schlussmorphologie	beschränkt	Ja	Nein	Ja	Ja

4. Methodenentwicklung

In diesem Kapitel geht es darum, die Leistungsfähigkeit und Grenzen des verbauten LIBS zu ermitteln. In einem ersten Schritt erfolgte daher eine Kalibration der verschiedenen Elementkanäle. Es wird gezeigt, dass die Kalibration nicht für sämtliche Kanäle möglich war, weshalb auch eine Fehleranalyse durchgeführt wird. Anschließend beschäftigt sich das Kapitel mit der Messung von Pulvern und Granulaten sowie mit deren Präparation. Auch ein Vergleich zwischen den Ergebnissen einer REM-EDX Untersuchung und der LIBS-Untersuchung an derselben Probe erfolgt in diesem Kapitel, bevor zum Schluss auf mögliche Darstellungsarten der LIBS-Ergebnisse eingegangen wird.

4.1. Kalibration des Laserspektrometers

Für die Kalibration wurden insgesamt 40 Stahlproben aus dem Produktionsprogramm der HKM herangezogen. Die chemische Analyse der Proben ist durch permanente Beprobung während der Produktion bis kurz vor dem Abguss hinreichend bekannt. Die für die Analysen verwendeten Funkenspektrometer werden mehrmals täglich rekaliert und durch Vergleichsmessungen mit externen Laboren ist sichergestellt, dass fehlerhafte Kalibrierfunktionen frühzeitig erkannt werden. Eine Kalibration an nichtmetallischen Einschlüssen wäre wünschenswert, war aber auf Grund der nicht vorhandenen Proben unmöglich. Das Problem der fehlenden Kalibrierproben für nichtmetallische Einschlüsse betrifft aber alle Verfahren. Bei diesen wird üblicherweise mit Stahl kalibriert und dann die gewonnene Kalibriergerade weiter extrapoliert.

Die 40 Stahlproben wurden so gewählt, dass für möglichst alle Legierungselemente ein breites Gehaltsspektrum abgedeckt wird. In der **Tabelle 4-1** sind die wichtigsten Legierungselemente und der dazugehörige Kalibrationsbereich aufgeführt. Andere Legierungselemente, die gemessen wurden, sind Schwefel, Phosphor, Calcium und Bor. Jedoch ist eine Kalibration für diese Elemente schwierig, da ihre Gehalte im Stahl vergleichsweise niedrig sind. Außerdem besitzt eine quantitative Bestimmung dieser Elemente im Stahl zurzeit keine Priorität.

Für die Kalibration wurden die Kalibrationsproben ins SILENOS-System eingeschleust und mit der Standardprozedur auf Einschlüsse untersucht. Der einzige Unterschied zu regulären Proben ergibt sich aus der Anzahl der untersuchten Schichten. Bei den Kalibrationsproben wurde die Untersuchung nach 12 Schichten beendet, da dann bereits eine ausreichende Anzahl von Messpunkten auf der Stahlmatrix vorhanden war.

Tabelle 4-I.: Kalibrationsbereich der wichtigsten Legierungselemente in Gew.-%.

	Al	C	Cr	Cu	Mn	Mo	Nb	Ni	Si	Ti	V
min.	0,0013	0,036	0,014	0,013	0,21	0,003	0,001	0,021	0,01	0,0021	0,001
max.	0,0990	1,007	2,275	0,255	1,83	0,970	0,058	0,816	0,58	0,1190	0,108

Die Kalibrierfunktion entspricht dabei der Regressionsfunktion, die durch eine Regressionsanalyse in Matlab berechnet wurde. Dafür war es notwendig, die während der LIBS-Untersuchung generierten CSV-Dateien in Matlab einzulesen und nur die Messpunkte außerhalb des Einschusses, also auf der Matrix, für die Auswertung zu verwenden. Zur Bestimmung der mittleren Intensität wurde über alle Messpunkte integriert, um anschließend mit den mittleren Intensitätswerten x die Regressionsanalyse für jede Elementlinie durchzuführen. Die anschließende Regressionsanalyse erfolgte dabei mit der „robustfit“-Funktion, bei der Ausreißer einen geringeren Einfluss auf die Regressionsfunktion haben. Es wurden nur lineare Kalibrierfunktionen für die Regressionsanalyse betrachtet. In **Abbildung 4-1** sind die Kalibrierfunktionen für die Elemente Chrom, Kohlenstoff, Mangan und Silizium dargestellt. Die in der Abbildung angegebenen Kalibrierfunktionen (Geradengleichung) geben den Massengehalt ω des jeweiligen Elements in Abhängigkeit von der Signalintensität an. In der Grafik ist jedoch die umgekehrte, bei der Kalibration erhaltene, Abhängigkeit der Signalintensität vom Elementgehalt zu sehen. Für die anderen Elemente sind die nach Massengehalt umgestellten Kalibrierfunktionen und die dazugehörigen Modellgüten R^2 in der **Tabelle 4-II** angegeben. Eine grafische Darstellung der ursprünglichen Kalibrierfunktion ist im Anhang A-3 a) bis g) zu finden. Bei Elementen, bei denen mehrere Spektrallinien vom Spektrometer erfasst werden, wie etwa Aluminium oder Calcium, ist jeweils die beste Kalibrierfunktion angeführt. R^2 , auch Bestimmtheitsmaß genannt, gibt Aufschluss darüber, inwiefern die Kalibrierfunktion den Zusammenhang zwischen Intensität und Elementgehalt der Probe abbildet. Beträgt das Bestimmtheitsmaß 1, ist ein perfekter (linearer) Zusammenhang zwischen Elementgehalt und Intensität gegeben. Bei einem Bestimmtheitsmaß von 0 hingegen ist kein Zusammenhang zwischen Elementgehalt und Emissionsintensität gegeben.

Als Ergebnis der Kalibration lässt sich festhalten, dass Kalibrierfunktionen von hoher Prognosequalität ($R^2 > 0,9$) für Kupfer, Mangan und Nickel aufgestellt werden konnten. Bei Mangan ist dabei jedoch zu beachten, dass die Streubreite der Emissionsintensität bei Gehalten von über einem Prozent zunimmt. Es ist unklar, ob dies auf Selbstabsorption oder andere Legierungsbestandteile zurückzuführen ist. Kalibrierfunktionen mittlerer Prognosequalität ($0,4 < R^2 < 0,9$) ließen sich für Chrom, Silizium und Titan aufstellen. Für alle anderen Elemente konnten nur Kalibrierfunktionen mit geringer Prognosequalität aufgestellt werden ($R^2 < 0,4$). Da die Kalibration auf Stahl durchgeführt wurde, lagen auch Intensitätswerte für die Eisenlinien vor. Mit der Normierung der Elementlinien auf Eisen wurde geprüft, ob somit Kalibrierfunktionen höherer Güte erzielbar waren. Dies war nicht der Fall. Gleichzeitig bedeutet dies aber auch, dass sich durch die beiden

Verfahrensweisen, der Referenzierung auf das Untergrundrauschen, im Abschnitt 3.7 beschrieben, wie auch die Normierung auf eine Eisenlinie, die in der Funkenspektrometrie angewandt wird, vergleichbare Ergebnisse erzielen lassen.

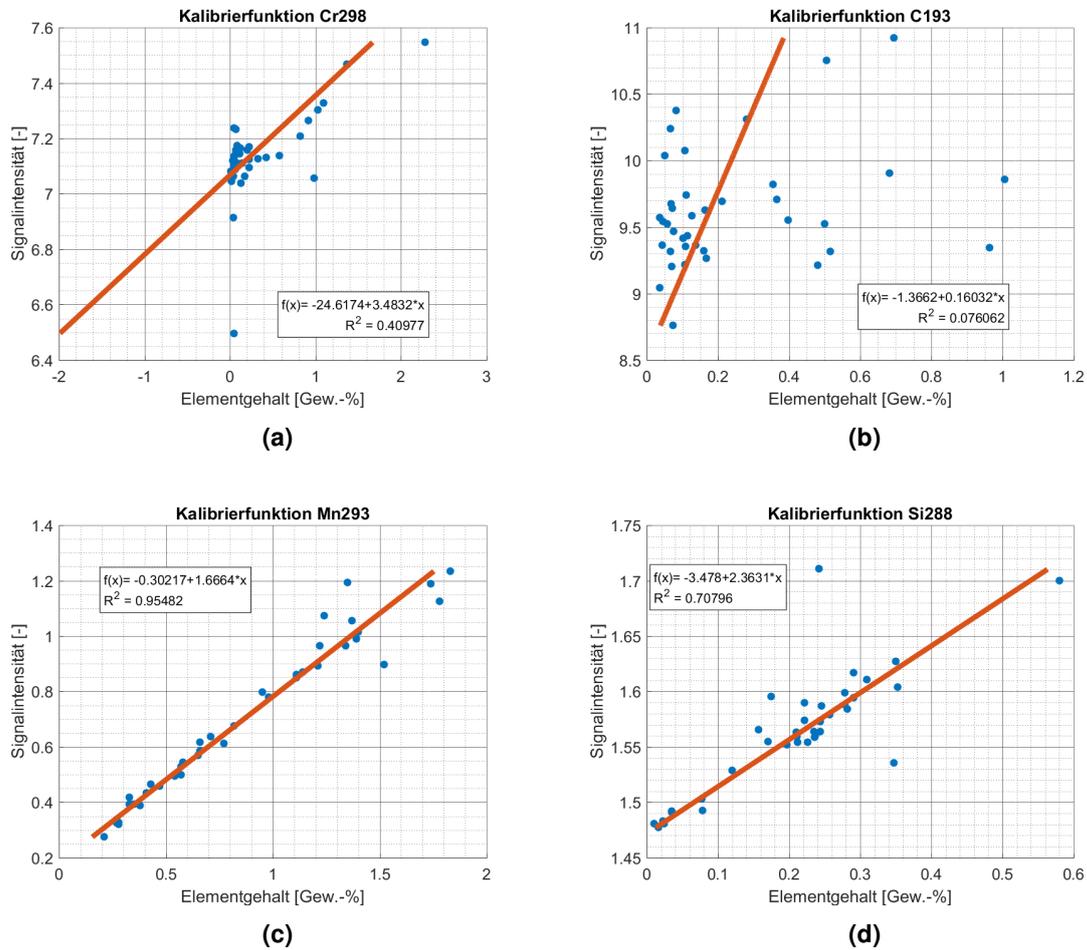


Abbildung 4-1.: Grafische Darstellung der Kalibrierfunktionen für a) Cr₂₉₈, b) C₁₉₃, c) Mn₂₉₃ und d) Si₂₈₈.

Tabelle 4-II.: Umgestellte Kalibrierfunktion und Funktionsgüte für verschiedene Legierungselemente.

Elementlinie	Kalibrierfunktion	R ²
Al ₃₉₄	$-0,1762 + 0,0669 \cdot x$	0,030
Cu ₂₉₈	$-6,5699 + 0,7366 \cdot x$	0,989
Mo ₂₈₁	$0,7801 - 0,1908 \cdot x$	0,203
Nb ₃₁₉	$0,0065 + 1,1760 \cdot x$	0,343
Ni ₃₄₁	$-17,964 + 4,4570 \cdot x$	0,977
Ti ₃₃₅	$-1,1731 + 0,3256 \cdot x$	0,438
V ₃₁₀	$-0,0027 + 0,0084 \cdot x$	0,209

Als mögliche Ursachen für die schlechte Korrelation kommen Turbulenzen im Argonstrom in Betracht. Besonders für die Messung von Kohlenstoff ist eine möglichst reine Argonatmosphäre von größter Wichtigkeit, da sonst die emittierten Photonen von in der Atmosphäre vorhandenem Sauerstoff absorbiert werden. Hier wäre es sinnvoll zu untersuchen, ob sich durch die Variation der Spülgasmenge oder konstruktive Änderungen der Auslassdüse, wie etwa eine andere Düsengeometrie, Verbesserungen in der Messqualität erzielen lassen. Für die Elemente mit Spektrallinien im längerwelligen Bereich stellt sich die Frage, in wie weit die Länge und die Biegungen des Quarzglas Lichtwellenleiters einen Einfluss auf das Ergebnis haben. Da der Lichtwellenleiter auf den Schleppketten des Fräscenters montiert ist, ändern sich im Laufe der Messung die Biegeradien des Leiters, was ein verändertes Absorptionsverhalten bedingen könnte. Auch wäre es denkbar, dass eine Veränderung des Integrationsfensters, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, zu einer Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses und somit zu einer besseren Kalibrierfunktion führt. Bei der Spektrallinie von Niob ist die geringe und teilweise negative Signalintensität auffällig. Es stellt sich die Frage, ob die CCD-Sensoren im Spektrometer richtig justiert und die Fotozellen sowie die dazu gehörigen Wellenlängen richtig berechnet wurden. Darüber hinaus wäre auch denkbar, dass die Signalintensität nicht linear mit dem Elementgehalt (s. Selbstabsorption in Abschnitt 3.4) ansteigt, sondern sich besser durch eine Funktion höherer Ordnung besser beschreiben ließe. Zurzeit lässt sich für die Elemente mit Kalibrierfunktionen geringer Güte jedoch gar kein Zusammenhang zwischen Signalintensität und Elementgehalt feststellen. Sofern die Elementbestimmung durch Selbstabsorption limitiert ist, wäre es evtl. möglich, den Effekt durch einen geringeren Energieeintrag zu minimieren, da dann weniger Analyt abgetragen werden würde und somit das Plasma dünner würde.

4.1.1. Über die Zulässigkeit einer Extrapolation

Unmittelbar nach der Kalibration wurde überprüft, ob eine Extrapolation aus dem Kalibrierbereich für nichtmetallische Einschlüsse zulässig ist. Die Überprüfung erfolgte durch eine Messung von Ferromangan affiné und Silikomangan im LIBS. Untersucht wurden ausschließlich Mangan und Silizium, da dies die beiden einzigen einschlussbildenden Elemente sind, für die eine Kalibrierfunktion mit hinreichender Güte aufgestellt werden konnte. Legierungsmittel stellen die einzige Möglichkeit dar, die einschlussbildenden Elemente, wie etwa Titan, Mangan oder Silizium, in hohen Massengehalten im LIBS untersuchen zu können. Das größte Problem der Ferrolegierungen besteht, von einzelnen Ausnahmen abgesehen, in der Inhomogenität und porösen Struktur der Proben. Außerdem gestaltet sich die Probenpräparation schwierig, da die Ferrolegierungen nicht nur sehr spröde sondern auch hart sind. Abgesehen davon verschmutzen die Trenngeräte und verwendeten Kühlmittel, sodass anschließend eine aufwendige Reinigung notwendig ist.

Die für die Untersuchung herangezogenen Proben wurden zufällig aus dem Legierungslager gezogen und vor der Untersuchung mit einem 120er Schleifpapier geschliffen. Anschließend wur-

den die Proben auf ein Plastilstück, welches sich auf einem Probenträger befand, aufgequetscht und vor der Einschleusung in das SILENOS System noch auf einem Trägerblock (Standardprobe) geklebt. Um den Einfluss von Inhomogenitäten möglichst gering zu halten, wurde auf beiden Proben ein Messfeld mit jeweils 7200 Messpunkten abgelibt. Im Anschluss an die Messung wurden die mittlere Intensitäten und Abweichungen für die relevanten Elemente am Bildschirm überprüft. Im Anhang A-4 sind die Intensitätsabweichungen für Mangan und Silizium für beide Proben dargestellt. Bereiche, deren Emission dem Mittelwert entspricht sind gelb dargestellt. Verarmte Zonen sind Türkis bis Blau eingefärbt, wohingegen Anreicherungen von Orange bis Rot abgebildet werden. Auf den Abbildungen für Ferromangan sind keine besondere Anreicherungen oder Verarmungen von Mangan oder Silizium in der Probe erkennbar. Im Messfeld auf dem Silikomangan lässt sich eine Verarmung links oben (blauer Bereich) sowohl für Mangan als auch für Silizium feststellen. Da der Bereich im Vergleich zur Messfläche klein ist, dürfte dieser Bereich nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis haben.

Bei der Ferromanganprobe liegt die mittlere Emissionsintensität für Mangan bei 2,0085 mit einer Standardabweichung s von 0,1490. Für Silizium wurde eine mittlere Emissionsintensität von 1,5518 mit einer Standardabweichung von 0,0493 gemessen. Sofern diese Werte in die in **Abbildung 4-1c**) und **4-1d**) angegebenen Kalibrierfunktionen eingesetzt werden, ergibt sich ein Mangangehalt von 3,0443 Gew.-% mit einer Abweichung von $\pm 0,2483$ Gew.-%. Für Silizium wird ein Gehalt von $0,1891 \pm 0,1164$ Gew.-% gemessen. Da der Siliziumgehalt im Ferromangan mit maximal 1 Gew.-% spezifiziert ist, erscheint dieser plausibel. Zudem liegt er nicht außerhalb des Kalibrationsbereiches. Der errechnete Mangangehalt weicht im Gegensatz dazu sehr deutlich von der Spezifikation, die mit mehr als 80 Gew.-% angegeben ist, ab. Entweder die Messung erfolgte an einer ungeeigneten Probenstelle, was aber wegen der Messfeldgröße, der Homogenität im Messfeld und vor allem der vollständigen Mischbarkeit von Eisen und Mangan, die zusammen ca. 98 Gew.-% der Legierung ausmachen, ausgeschlossen werden kann. Viel wahrscheinlicher ist die Erklärung, dass durch Selbstabsorption im Plasma die Emission limitiert ist und somit hohe Mangangehalte nicht zuverlässig bestimmt werden können. Mit dieser Überlegung ließe sich auch die zunehmende Streuung in **Abbildung 4-1c**) für Proben mit einem Mangangehalt von mehr als einem Gewichtsprozent erklären. Alternativ wäre es aber ebenso denkbar, dass die Photozellen des CCD-Sensors bei höheren Mangangehalten zu schnell gesättigt sind und somit die detektierbare Emission limitieren. Dies ließe sich entweder durch eine geringere Emissionsintensität oder durch eine verkürzte Integrationszeit beeinflussen.

Für die untersuchte Silikomanganprobe lag die mittlere Emission für Mangan bei $2,3802 \pm 0,2010$ und für Silizium bei $3,5301 \pm 0,2293$. Diese Werte in die gleichen Funktionen wie zuvor eingesetzt ergeben einen Mangangehalt von $3,6637 \pm 0,3349$ Gew.-% und für Silizium einen Gehalt in Höhe von $4,8640 \pm 0,5419$ Gew.-%. Nach Lieferantenspezifikation beinhaltet diese Probe jedoch mindestens 60 Gew.-% Mangan und 15 Gew.-% Silizium. Die Ursache für diese deutliche

Abweichung dürfte dieselbe sein, wie bei der Ferromanganprobe. Durch die hohe Konzentration von Mangan- und Siliziumatomen im Plasma ist die Selbstabsorption sehr ausgeprägt und führt zu einer messbaren Emission, die nicht einem linearen Verlauf folgt. Eine Verringerung der Ablationsleistung, die mit einer geringeren Pulsenergie einhergeht, wäre möglicherweise ein Weg, diesen Effekt zu reduzieren und somit höhere Gehaltskonzentrationen als derzeit bestimmen zu können (vgl. Optische Emissionsspektroskopie 3.4). Dafür ist aber eine gesonderte Untersuchung notwendig.

4.1.2. Durchführung von Wiederholmessungen

Wie im Kapitel 3.4 beschrieben, lassen sich in der Funkenspektrometrie durch zweifaches Abfunken genauere Analyseergebnisse erzielen. Dies gilt besonders für Aluminium. Da sich die Funkenspektrometrie und die Laserspektroskopie sehr ähnlich sind, wurde in einem nächsten Schritt untersucht, ob sich durch eine repetitive Messung die Emissionsintensität und somit die Kalibrierfunktion für die betrachteten Aluminiumlinien verändert.

Für die repetitive Messung wurden sieben Proben mit einem Aluminiumgehalt zwischen 0,031 und 0,182 Gew.-% ausgewählt. Auf jeder Probe wurde ein Feld von 35 mal 35 Messpunkten, also insgesamt 1225 Messpunkten, fünf Mal hintereinander gemessen. Bei der Wahl des Feldes wurde darauf geachtet, dass keine Inhomogenität, wie etwa eine Pore oder ein Einschluss, an

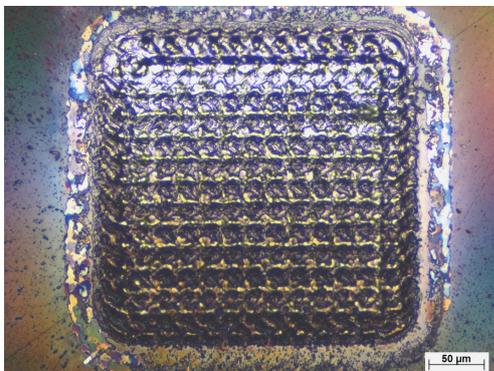


Abbildung 4-2.: Lichtmikroskopische Aufnahme des Messfeldes nach fünf Wiederholmessungen.

der Oberfläche sichtbar waren. Vor der Auswertung der Messergebnisse wurde im Lichtmikroskop überprüft, ob die Messung auch tatsächlich im selben Messfeld wiederholt wurde. **Abbildung 4-2** zeigt die Messfläche nach fünfmaligem abblissen. Es sind die einzelnen Krater zu erkennen, die durch das Verdampfen des Stahls gebildet wurden. Außerdem ist das Messfeld wie erwartet quadratisch. Beide Beobachtungen lassen darauf schließen, dass die Repositionierung des Lasers zwischen den Messdurchläufen korrekt erfolgte und die Messergebnisse valide sind.

Die Emissionswerte der verschiedenen Aluminiumlinien wurden zwischen der ersten Messung und den vier Folgenden mit Hilfe des t-Tests für abhängige Stichproben auf Gleichheit der Mittelwerte überprüft. T-Tests finden Verwendung bei der Klärung, ob sich untersuchte Gruppen in ihrem Mittelwert unterscheiden oder nicht. Im folgenden Fall wurde untersucht, ob vorhergehende Messungen einen signifikanten Einfluss auf die Emissionsintensität nachfolgender Messungen besitzen. Zur Ermittlung der Testergebnisse werden Null- (H_0) und Alternativhypothese (H_A) aufgestellt und das Signifikanzniveau α festgelegt.

Mit dem Signifikanzniveau wird die maximale Wahrscheinlichkeit festgelegt mit der ein Fehler, dass heißt eine Abweichung vom Mittelwert, auftreten darf. Üblicherweise wird für die Nullhypothesenprüfung ein Signifikanzniveau von 5 % vorgegeben [46].

Als Nullhypothese H_0 gilt, dass die Mittelwerte der ersten Messung μ_1 und der x -ten μ_x gleich sind (**Gleichung 4-1**). Sofern die Nullhypothese abgelehnt wird, gilt als Alternativhypothese H_A , dass sich die Mittelwerte zwischen der ersten und den nachfolgenden Messungen unterscheiden (**Gleichung 4-2**).

$$H_0 : \mu_1 - \mu_x = 0 \quad (4-1)$$

$$H_A : \mu_1 - \mu_x \neq 0 \quad (4-2)$$

Die errechneten Signifikanzwerte der t-Tests für sämtliche untersuchten Proben sind im Anhang in den Tabellen A-I a) bis g) angegeben. Eine Mehrfachmessung für eine bessere Kalibrierfunktion ist bei Linien erfolgversprechend, bei denen die Nullhypothese durchgehend abgelehnt wird, da bei diesen Linien signifikante Änderungen in der Emissionsintensität zu beobachten sind. Bei einem Signifikanzniveau von 5 % wird die Nullhypothese häufig für die Aluminiumlinie bei 309 nm abgelehnt, die sich somit für eine Mehrfachmessung anbietet. Bei den anderen Spektrallinien wird die Nullhypothese vereinzelt abgelehnt, was aber durch Materialinhomogenität und die dadurch bedingten Messschwankungen zurückzuführen ist. So hat die Linie bei 309 nm die geringste Varianz und weist dementsprechend früher als die anderen Linien auf Materialinhomogenitäten hin, wohingegen die anderen Linien erst bei stärkeren Inhomogenitäten eine Abweichung in der Emission zeigen. Nur bei zwei Messungen wird die Nullhypothese auf einer anderen Linie als der 309 nm Spektrallinie abgelehnt, auf der 309 nm Linie aber akzeptiert. Diese Ablehnungen scheinen zufällig aufzutreten und dürften durch andere Einflüsse bedingt sein. Für die Spektrallinie bei 309 nm wurde eine Regressionsanalyse mit den Daten der Wiederholmessung durchgeführt. In **Tabelle 4-III** sind die die Regressionsfunktionen, die den Kalibrierfunktionen entsprechen, und die Modellgüte für die verschiedenen Wiederholmessungen angegeben.

Tabelle 4-III.: Kalibrierfunktion und Funktionsgüte R^2 für die verschiedenen Wiederholmessungen.

	Kalibrierfunktion	R^2
1. Messung	$1,0553 + 1,6431 \cdot x$	0,1557
2. Messung	$1,0570 + 1,6811 \cdot x$	0,1634
3. Messung	$1,0640 + 1,6460 \cdot x$	0,1568
4. Messung	$1,0624 + 1,5950 \cdot x$	0,1488
5. Messung	$1,0609 + 1,5719 \cdot x$	0,1469

Die Regressionsanalyse zeigt einen geringfügigen Anstieg in der Güte der Regressionsfunktion von 0,15 auf 0,16 zwischen der ersten und zweiten Messung. Bei Wiederholmessungen drei bis

fünf verschlechtert sich die Modellgüte wiederum. Ob diese Verbesserung der Modellgüte bei einer Kalibration mit mehr Proben Bestand haben wird ist fraglich, zumal die Modellgüte weiterhin auf eine geringe Aussagekraft der Kalibriergerade schließen lässt. Ob durch eine Wiederholungsmessung eine Verbesserung bei anderen Spektrallinien möglich ist, muss in einer anderen Untersuchung abgeklärt werden.

4.1.3. Rekalibration

Um der Frage nach der Stabilität des LIBS-Messsystems nachzugehen, wurde sechs Wochen nach der ersten Kalibration eine Überprüfung der Kalibrierfunktionen für die Elemente Kupfer, Mangan, Nickel und Silizium vorgenommen. Dazu wurden sieben Proben, die den in **Tabelle 4-IV** angegebene Gehaltsbereich abdecken, wie bereits bei der Kalibration, über zwölf Schichten auf Einschlüsse untersucht und die Matrixintensitäten aus den Messdaten extrahiert. In der **Abbildung 4-3 a) bis e)** sind neben der ursprünglichen Kalibrier- auch die Rekalibrierfunktion sowie die sieben Messpunkte der Rekalibration für die verschiedenen Elemente eingezeichnet.

Tabelle 4-IV.: Rekalibrationsbereich für Kupfer, Mangan, Nickel und Silizium in Gew.-%.

	Cu	Mn	Ni	Si
min.	0,002	0,11	0,001	0,0105
max.	0,284	1,92	3,11	1,32

Für alle 4 Spektrallinien ist ein Drift des Laserspektrometers feststellbar. Die Elemente Kupfer, Mangan und Nickel zeigen eine Steigungszunahme in der Funktionsgeraden. Der Nullpunktversatz hat sich für Kupfer und Nickel vergrößert und nur für Mangan geringfügig verkleinert. Für die Siliziumspektrallinie hat sich die Steigung und der Nullpunktversatz verringert. Für drei von vier Elementen verbesserte sich die Güte der Regressionsgeraden, was aber durch den geringen Probenumfang bedingt ist. Bei Kupfer verschlechtert sich die Güte der Regressionsfunktion trotz des geringen Probenumfangs. Die Verschlechterung der Güte für die Kupferlinie ist auf zwei Proben mit Kupfergehalten von 0,06 und 0,284 Gew.-% zurückzuführen. Es ist nicht klar, warum diese beiden Messungen eine geringere Signalintensität aufweisen, als erwartet. Die Seigerungsneigung von Kupfer an Korngrenzen kann als Ursache ausgeschlossen werden, da nur zwei Proben die Abweichung aufweisen. Somit kommen nur äußere Einflüsse oder Veränderungen im LIBS als Ursache in Frage. Eine genauere Analyse fand im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht statt. Für die Rekalibration von Silizium befand sich eine Probe gehaltstechnisch mit 1,32 Gew.-% außerhalb des ursprünglichen Kalibrationsbereichs. Dieser Messpunkt hat einen deutlichen Einfluss auf die Geradengleichung der Rekalibrierfunktion, wie im Vergleich der Geradengleichungen **4-3** und **4-4** deutlich wird. Gleichzeitig darf der Einfluss nicht überbewertet werden, da sich bei der Kalibration die Siliziumlinie generell als ungenauer, verglichen mit den anderen drei Linien, herausgestellt hat. So beeinflusst für Nickel der mit 3,11 Gew.-% ebenfalls außerhalb des ursprüngli-

chen Kalibrationsbereichs liegende Messpunkt die Rekalibrierfunktion um ungefähr 2 %, wie aus den **Gleichungen 4-5** und **4-6** hervorgeht.

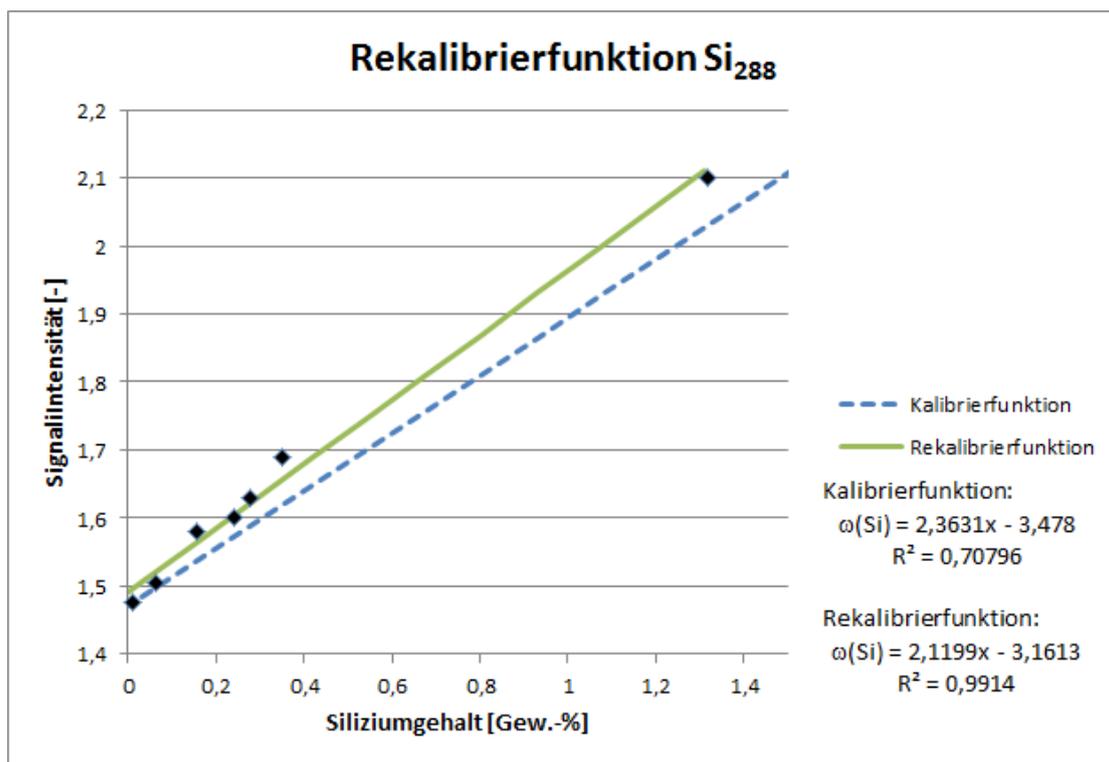
Insgesamt kann festgehalten werden, dass nach sechs Wochen ein deutlicher Drift feststellbar ist, der eine regelmäßige Rekalibration notwendig macht. Außerdem bestätigt sich, dass die Siliziumlinie eine geringere Zuverlässigkeit als die anderen Linien aufweist. Dies gilt auch für Kupfer, da nach sechs Wochen die Rekalibration trotz des mit sieben Proben geringeren Umfangs, mit einer deutlich verschlechterten Güte einhergeht.

$$\text{Rekalibrierfunktion Si 0 - 1,32 Gew.-%} : \omega(\text{Si}) = 2,3631 \cdot x - 3,478 \quad (4-3)$$

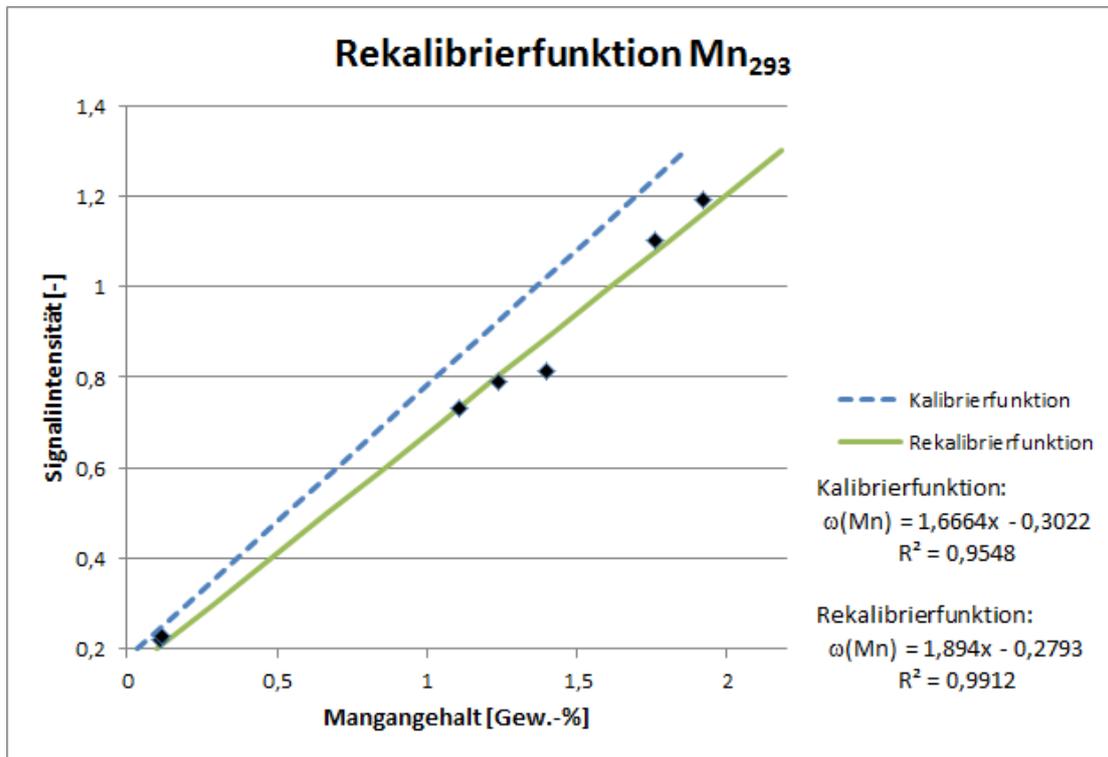
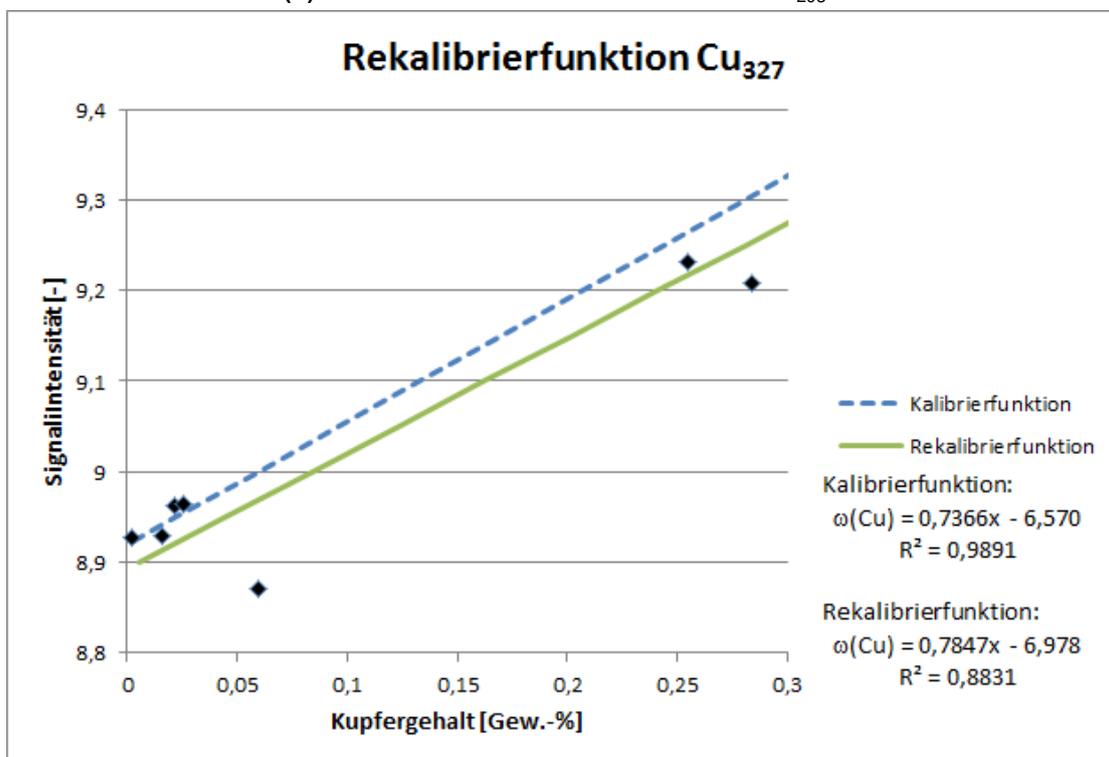
$$\text{Rekalibrierfunktion Si 0 - 0,35 Gew.-%} : \omega(\text{Si}) = 1,6318 \cdot x - 2,395 \quad (4-4)$$

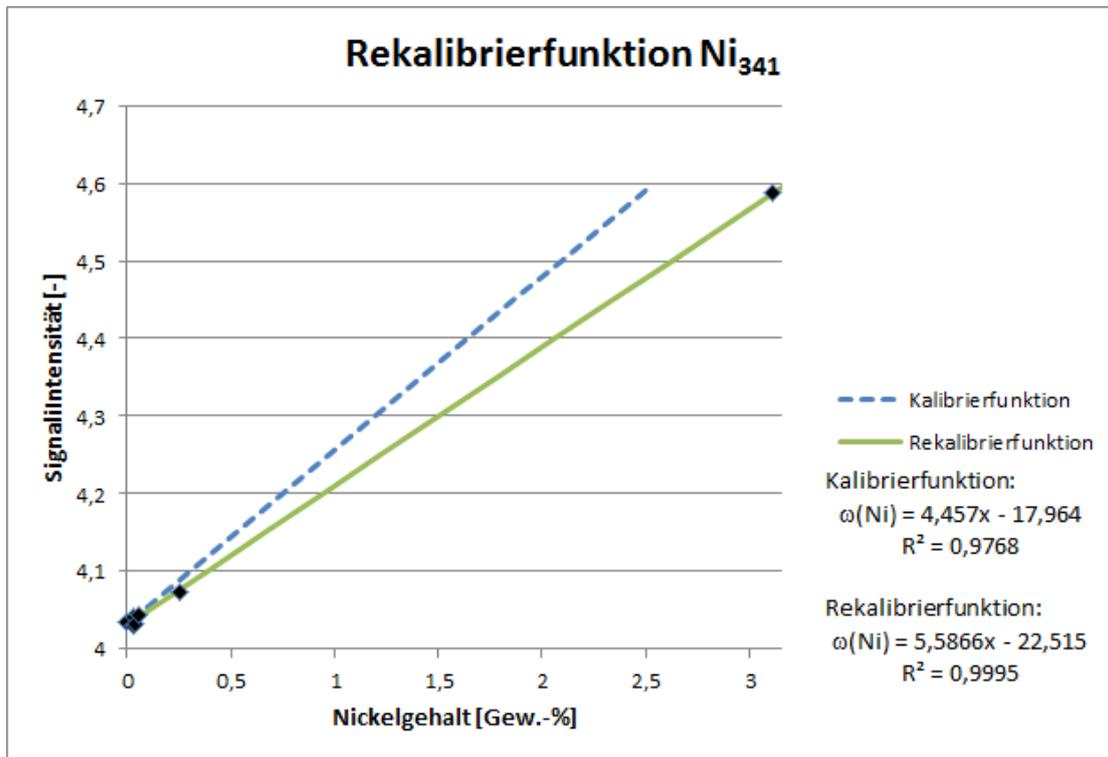
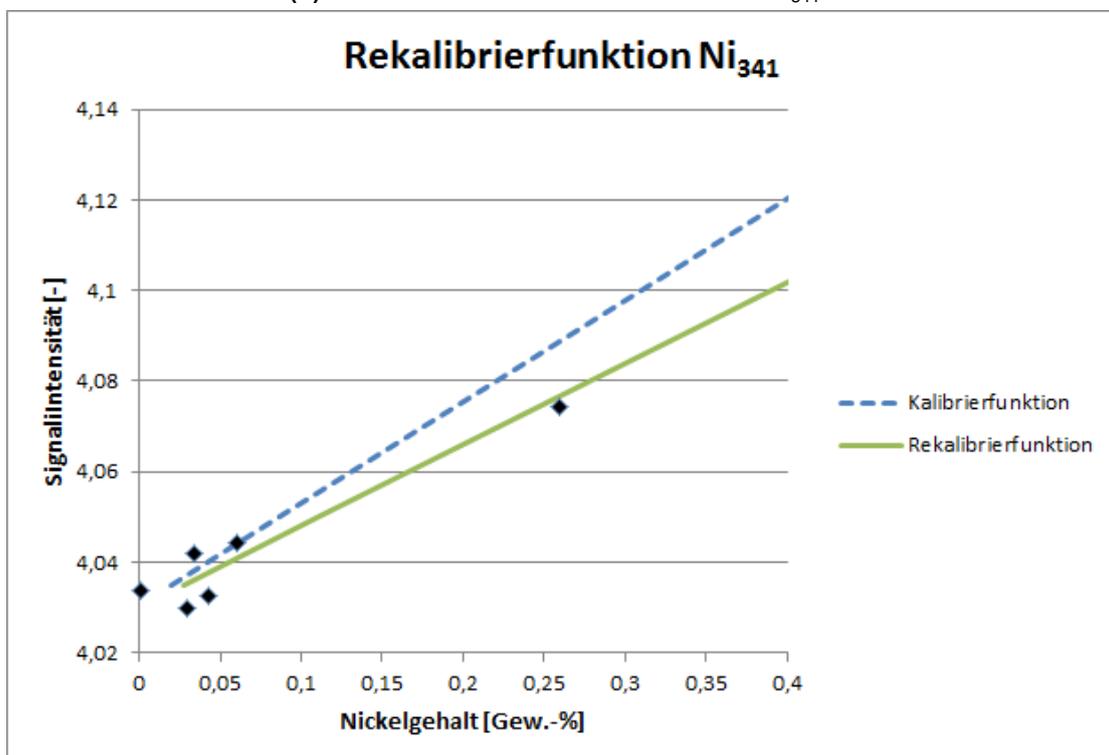
$$\text{Rekalibrierfunktion Ni 0 - 3,11 Gew.-%} : \omega(\text{Ni}) = 5,5866 \cdot x - 22,515 \quad (4-5)$$

$$\text{Rekalibrierfunktion Ni 0 - 0,26 Gew.-%} : \omega(\text{Ni}) = 5,4680 \cdot x - 22,035 \quad (4-6)$$



(a) Kalibrier- und Rekalibrierfunktionen für Si₂₈₈

(b) Kalibrier- und Rekalibrierfunktionen für Mn₂₉₃(c) Kalibrier- und Rekalibrierfunktionen für Cu₃₂₇

(d) Kalibrier- und Rekalibrierfunktionen für Ni₃₄₁(e) Ausschnitt aus der Kalibrier- und Rekalibrierfunktionen für Ni₃₄₁**Abbildung 4-3.:** Grafische Darstellung der Kalibrier- und Rekalibrierfunktionen.

4.2. Untersuchung von Gießpulvern

Für die Fehlerquellenidentifikation im Stahl ist es notwendig, die wichtigsten möglichen Fehlerquellen zu identifizieren und charakteristische Merkmale dieser Quellen zu kennen. Eine potentielle Quelle stellt Gießpulver dar, welches in der Kokille eingesetzt wird, um den flüssigen Stahl vor Reoxidation zu schützen, aber auch, um als Schmiermittel in der Kokille zu dienen. Durch Gießspiegelschwankungen kann es jedoch zu Gießpulvereinzügen in den Stahl kommen, die durch das SILENOS-Prüfsystem detektiert werden können. Daher ist es notwendig, die verwendeten Gießpulver zu beproben. Ein direktes Einschleusen von Pulvern und Granulaten in das SILENOS-Prüfsystem ist jedoch aus verschiedenen Gründen nicht möglich, wobei das größte Problem der Argonstrom im LIBS darstellt. Hierdurch bleiben Pulver und Granulate nicht, wie benötigt, ruhig an der Messstelle liegen, sondern werden weggeblasen. Daraus resultiert die Notwendigkeit, die Gießpulver zu agglomerieren. Nach ersten Überlegungen wurden dafür zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen. Zum einen die Herstellung einer Schmelztablette, zum anderen die Herstellung einer Presstablette. Im Verlauf der Arbeit stellte sich aber eine dritte Variante, und zwar die Entnahme von Gießpulverschlacke aus der Kokille, als die beste Lösung heraus.

4.2.1. Probenherstellung

Für die Herstellung einer Schmelztablette wird das Gießpulver im ersten Schritt unter oxidierenden Bedingungen für 4 Stunden bei 800 °C geglüht. Das ist notwendig, um den im Pulver enthaltenen Kohlenstoff zu entfernen, da dieser die später verwendeten Platintigel beschädigen würde. Anschließend wird das Pulver in einer Schwingscheibenmühle für 2 Minuten gemahlen. Der so erzeugte Gießpulverstaub wird im nächsten Schritt ausgesiebt, da nur Partikel mit einer Größe von weniger als 50 µm sicher aufgeschmolzen werden können. Für eine Schmelztablette wird ein halbes Gramm Gießpulverstaub mit neun Gramm Flussmittel (sechs Gramm Lithiumtetraborat und drei Gramm Lithiummetaborat) vermengt. Bei 1200 °C wird das Gemisch innerhalb von 400 Sekunden aufgeschmolzen und homogenisiert, wobei kurz vor dem Abgießen der Schmelze noch Ammoniumjodid hinzugeben wird. Durch die Zugabe von Ammoniumjodid lässt sich die Oberflächenspannung der Schmelze einstellen. Das Ammoniumjodid verflüchtigt sich vollständig beim Abkühlen der Schmelztablette und hat somit keinen Einfluss auf die Messung.

Für die Herstellung der Presstablette werden zunächst etwa 50 cm³ Gießpulver zusammen mit dem Bindemittel auf Paraffinbasis in eine Schwingscheibenmühle gegeben und für 120 Sekunden gemahlen und vermischt. Von dem produzierten Gießpulverstaub-Bindemittel-Gemisch werden 8,8 cm³ beim Pressen der Tablette verwendet, die restliche Menge zum Reinigen und Vorspülen der Schwingscheibenmühle. Der Gießpulveranteil in der fertigen Presstablette liegt bei ungefähr 50 Gew.-%, wohingegen der Gießpulveranteil der Schmelztablette etwa 5 Gew.-% beträgt.

4.2.2. Untersuchung und Auswertung

Die beiden hergestellten Tabletten wurden anschließend auf einen Probenträger fixiert und anschließend in das SILENOS-System eingeschleust. Durch ein Sonderprogramm ist es möglich, von den Proben nur ein Bild aufzunehmen und sie anschließend ohne vorheriges Fräsen abzulibsen. Die Ergebnisse der LIBS-Untersuchung sind in **Abbildung 4-4 a)** und **b)** dargestellt. Wie erwartet ist die Streubreite der Signalintensitäten bei der Schmelztablette geringer als bei der Presstablette. Auch das mittlere Signalniveau liegt bei der Schmelztablette unter dem der Presstablette, was auf die stärkere Verdünnung zurückzuführen ist. Hauptbestandteile des untersuchten Gießpulvers sind Aluminium- (4 Gew.-%), Calcium- (34 Gew.-%), Magnesium- (6 Gew.-%), Natrium- (5 Gew.-%) und Siliziumoxid (38 Gew.-%) sowie Fluor (6 Gew.-%) und Kohlenstoff.

Im Folgenden werden die Unterschiede zwischen den **Abbildungen 4-4 a)** und **b)** für die einzelnen Elemente diskutiert. Die Emissionsintensität von Kohlenstoff bei der Schmelztablette ($x = 7,9$) liegt unter jener der Presstablette ($x = 10,5$), was mit der Erwartung übereinstimmt, da die Schmelztablette kohlenstofffrei ist und die Presstablette durch das Paraffin zusätzlichen Kohlenstoff enthält. Für Aluminium ergibt sich ein je nach Spektrallinie differenziertes Bild. So zeigen die Linien Al226 und Al237 keine signifikanten Unterschiede der mittleren Signalintensität $x = 4,0$ und $x = 6,0$ trotz unterschiedlicher Verdünnung. Die Linien Al308, Al309, Al394 und Al396 hingegen unterscheiden sich signifikant, wobei bei allen Linien wie erwartet die Presstablette über der Schmelztablette liegt. Für Magnesium zeigen die Linien Mg279 mit $x = 9,5$ zu $x = 8,5$, Mg280 mit $x = 7,1$ zu $x = 5,8$ und Mg285 mit $x = 3,7$ zu $x = 2,6$, wie erwartet bei der Presstablette, ein signifikant höheres Intensitätsniveau. Ebenso lässt sich die geringere Standardabweichung für die Untersuchung bei der Schmelztablette erkennen. Für Silizium (Si288) verhält es sich wie bei Magnesium mit $x = 1,7$ zu $x = 2,5$. Die vier Calciumlinien Ca315, Ca317, Ca394 und Ca397 zeigen im Unterschied zu den vorherigen Elementen einen hohen signifikanten Unterschied zwischen der Schmelz- und Presstablette. So weist die Linie Ca315 einen Unterschied in den Intensitäten von $\Delta x = 5$ auf. Bei der Linie Ca317 beträgt der Unterschied immerhin noch $\Delta x = 2$. Gleichzeitig variiert die Standardabweichung von Linie zu Linie in nicht unerheblichem Ausmaß, wobei die Ca315 die größte und Ca317 die kleinste Standardabweichung aufweisen. Die Linien Na316 und F385 für Natrium und Fluor zeigen zwischen den beiden Messungen keine signifikanten Unterschiede. Dies ist gerade im Hinblick auf die Einschlussklassifikation problematisch, da diese beiden Elemente ausschließlich im Gießpulver Verwendung finden, zudem noch in der Gießpulverschlacke verbleiben und somit eine eindeutige Zuordnung ermöglichen würden.

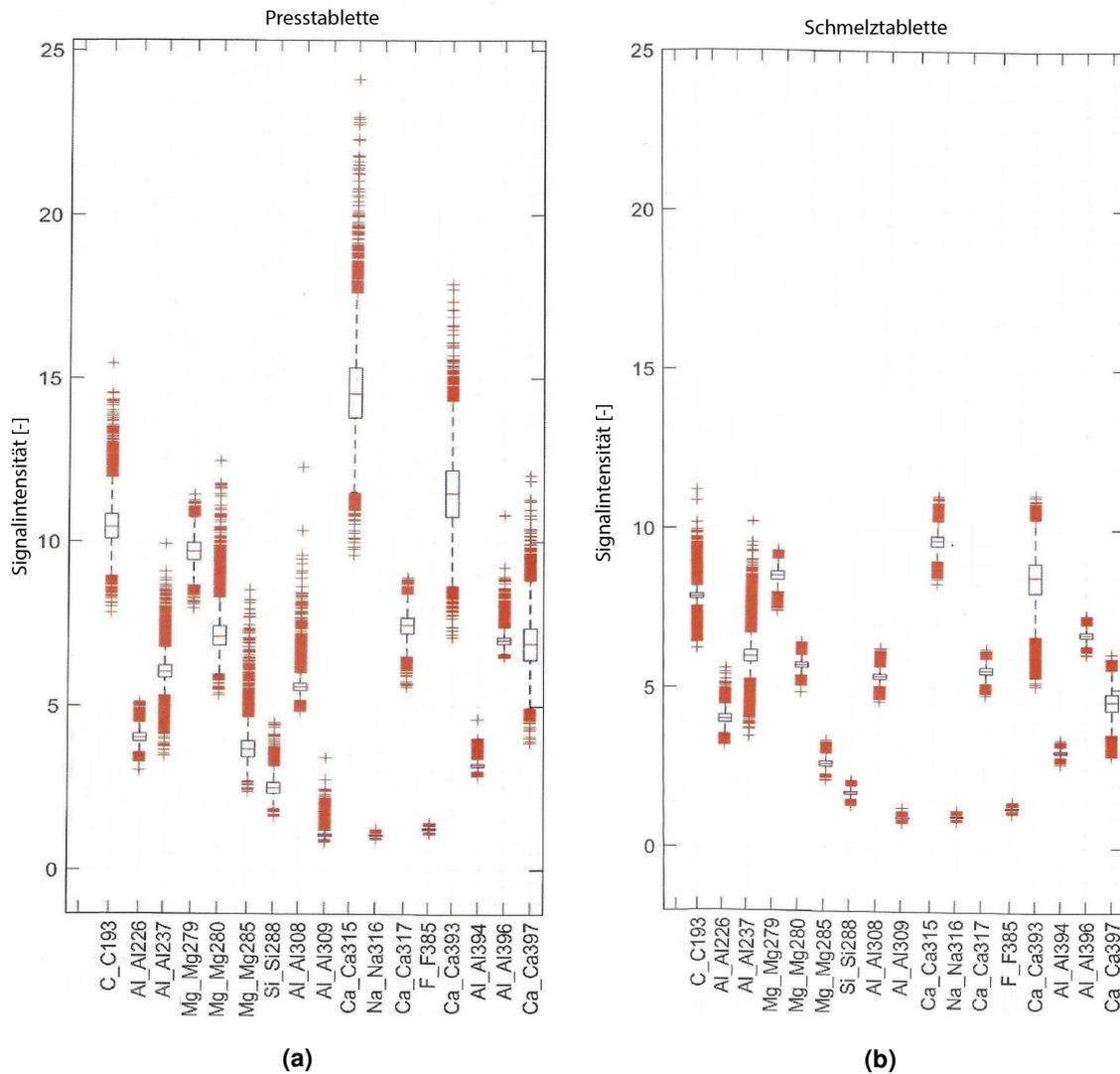


Abbildung 4-4.: Signalintensitäten von a) einer Presstablette und b) Schmelztablette für dasselbe Gießpulver.

4.2.3. Probenahme von Gießpulverschlacke

Neben dem zeitlichen Aspekt der aufwändigen Probenpräparation ist die Verdünnung problematisch, da wie schon in Abschnitt 4.1.1 gezeigt, das Signal nicht linear mit dem Elementgehalt steigen muss. Somit wäre die Klassifikation von Einschlüssen anhand von Schmelztabletten- oder Presstablettenspektren mit großer Unsicherheit behaftet. Außerdem ändert sich die chemische Zusammensetzung des Gießpulvers beim Aufschmelzen in der Kokille. So wird SiO_2 von im Stahl gelösten Aluminium reduziert, sodass der Aluminiumoxidgehalt in der Gießpulverschlacke steigt. Wegen dieser Gründe wurde nach einer Möglichkeit gesucht, Gießpulverschlackeproben direkt aus der Kokille zuziehen.



Abbildung 4-5.: Probennehmer für Gießpulverschlacke.

In **Abbildung 4-5** ist der letztendlich verwendete Probennehmertyp abgebildet. Der Probennehmer besteht aus einer Stahlhalbschale, die in den Probensonden für die Stahlbeprüfung Verwendung findet. An dem ursprünglichen Einlass der Stahlhalbschale wird Schweißdraht mit einem Durchmesser von 4 mm in gewünschter Länge angeschweißt. Um die Handhabung zu verbessern, kann der Schweißdraht unmittelbar vor der Verwendung nach Bedarf gebogen werden. Bei der Probennahme aus der Kokille ist zu beachten, dass überschüssiges Gießpulver vor der Probennahme abbrennt, um die Schlackeprobe nicht zu verfälschen. Erfahrungsgemäß ist eine Probennahme erst zum Ende der zweiten abgossenen Pfanne hin möglich, da sich zuvor noch keine ausreichend dicke Schlackeschicht über dem Stahlbad bilden konnte. Dies variiert jedoch von Gießpulver zu Gießpulver und ist von dessen Aufschmelzverhalten abhängig.

4.3. Vergleich LIBS-Messung mit REM-EDX

Zur Ermittlung der LIBS-Messqualität wurden drei bereits mit REM-EDX untersuchte nichtmetallische Einschlüsse im Laserspektrometer untersucht. Anschließend wurden die Ergebnisse der Untersuchungen miteinander verglichen und die Vergleichbarkeit beider Messungen bewertet. In **Abbildung 4-6** ist einer der untersuchten Einschlüsse abgebildet.

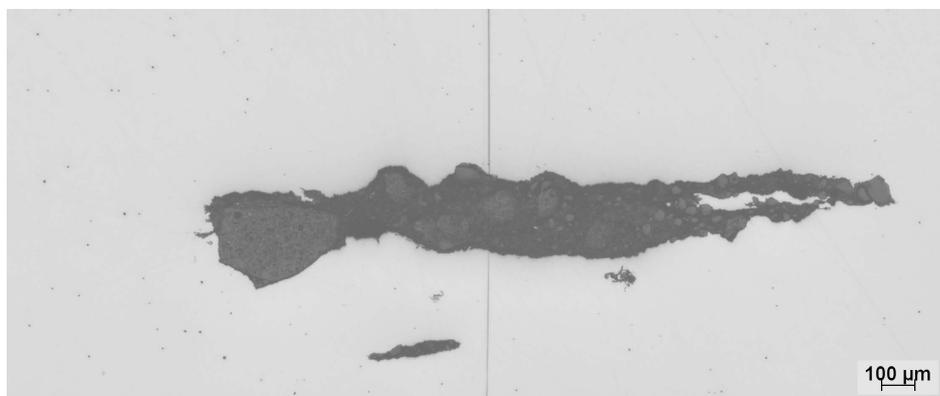


Abbildung 4-6.: Lichtmikroskopische Ansicht eines untersuchten Einschlusses.

Der gezeigte Einschluss besteht aus den drei Phasen Calciumaluminat, Calciumsulfid und Magnesiumoxid. Die REM-EDX Spektren zu diesem Einschluss befinden sich im Anhang A.3.3. Die beiden anderen untersuchten Einschlüsse weisen eine ähnliche Zusammensetzung auf und bestätigen die Beobachtungen, ohne neue Erkenntnisse zu liefern, weshalb nicht näher auf sie eingegangen wird. In **Abbildung 4-7 a) bis e)** sind die Signalintensitäten von jedem einzelnen Messpunkt für die Elemente Aluminium, Calcium, Magnesium, Schwefel und Kohlenstoff dargestellt.

Bei Betrachtung der **Abbildung 4-7 a) bis c)** lässt sich die Verteilung von Aluminium, Calcium und Magnesium sowie deren Verbindungen über den Einschluss erkennen. Die in den drei Abbildungen um den Einschluss erkennbaren Aufhellungen sind auf den Auswurf, der bei der Messung entsteht, zurückzuführen. Aus **Abbildung 4-7 d)** ist weder die An- noch Abwesenheit von Schwefel erkennbar. Das ist fragwürdig, da durch das REM-EDX reine Calciumsulfide registriert worden sind, die einen von der Matrix deutlich verschiedenen Schwefelgehalt aufweisen. Auch bei den Einschlüssen zeigte der Schwefelkanal keine unterschiedlichen Signalintensitäten an, sodass davon ausgegangen werden muss, dass der Kanal zurzeit für die Einschlussbestimmung keine verwertbaren Informationen liefert. Während der Untersuchung zeigte auch der Phosphorkanal weder die An- noch die Abwesenheit von Phosphor an, sodass dieser ebenfalls keine verwertbaren Informationen zu liefern scheint. Phosphor wäre ebenso wie Schwefel als Identifikator von Pfannenschlacke geeignet, sofern beim Konverterabstich Konverterschlacke überführt wird. Da dies aber nur zufällig passiert, wird Phosphor nicht als zwingend für die Einschlussklassifikation angesehen. Die örtliche Signalintensität für Kohlenstoff als drittes und letztes Element, das am Kurzwellenspektrometer erfasst wird, ist in **Abbildung 4-7 e)** dargestellt. Es lässt sich eine im Einschlussbereich sinkende Signalintensität erkennen, die auf einen sinkenden Kohlenstoffgehalt schließen lässt, was mit der REM-EDX Messung in Einklang steht.

Es ist unklar, warum sowohl der Schwefel- als auch der Phosphorkanal des Kurzwellenspektrometers keinerlei Änderungen der Singalintensitäten erkennen lassen. Es wäre denkbar, dass durch Strömungsturbulenzen im Argonstrom Sauerstoff in den Strahlengang zwischen Plasma und Spektrometer tritt und von diesem die UV-Strahlung mit weniger als 190 nm absorbiert wird. Womöglich sind aber auch die Integrationszeiten des Laserspektrometers nicht optimal gewählt, sodass sich durch ein optimiertes Zeitfenster Verbesserungen ergeben. Für Phosphor wäre es auch denkbar, dass die Gehaltsunterschiede zwischen Stahlmatrix und Einschluss zu gering sind, als dass diese vom Laserspektrometer aufgelöst werden könnten. Für die anderen untersuchten Elemente ist die Vergleichbarkeit zwischen REM-EDX und Laserspektrometer gegeben.

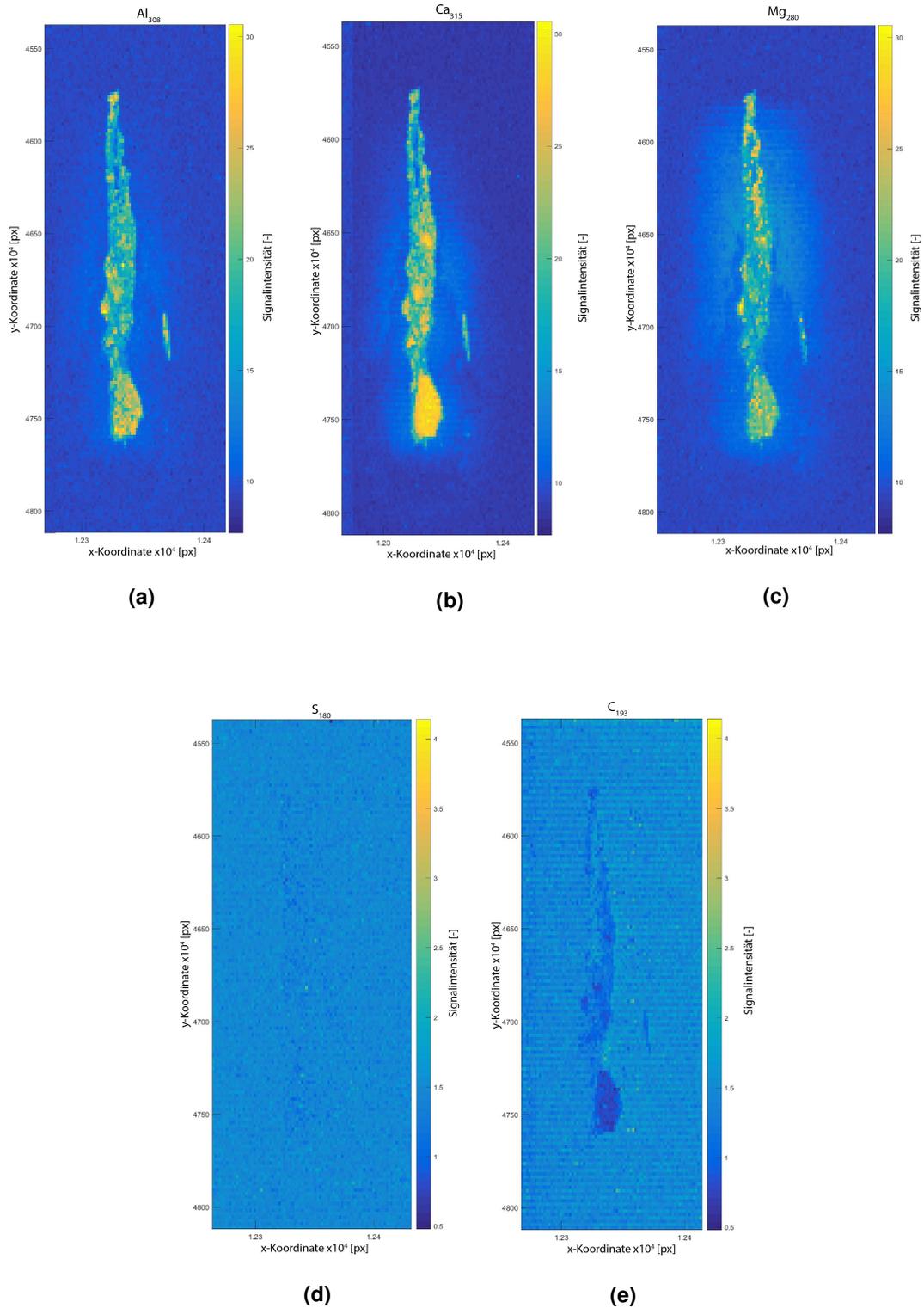


Abbildung 4-7.: Ortsaufgelöste Signalintensitäten im Laserspektrometer von a) Al₃₀₈, b) Ca₃₁₅, c) Mg₂₈₀, d) S₁₈₀ und e) C₁₉₃, für den in **Abbildung 4-6** gezeigten Einschluss.

terschiede sind zwischen allen drei Einschlusspektren erkennbar. Auch zwischen Stahl- und Einschlusspektren kann in der Abbildung differenziert werden. Die deutlichsten Unterschiede sind bei den Aluminium- (308, 396), Calcium- (315 und 393), Magnesium- (279, 280 und 285) und Titanlinien (335 und 337) sichtbar. Anders als in **Abbildung 4-8** angedeutet wurde, weisen scheinbar die Einschlüsse der Güte 2 den höchsten Aluminiumanteil auf. Die unterschiedlichen Aussagen ergeben sich durch die unterschiedliche Datenaufbereitung. Während die **Abbildung 4-8** den Unterschied zwischen Stahlmatrix und Einschluss über das Vielfache der Standardabweichung und somit relativ darstellt, wird in **Abbildung 4-9** die Signalintensität absolut dargestellt.

Bei den beiden genannten Calciumlinien lassen sich bei einer Differenz von 7 ppm im Stahl deutliche Unterschiede in der Signalintensität feststellen, was auf große Zusammensetzungsunterschiede der Einschlüsse hinweist. Magnesium ist kein Legierungselement und durch den hohen Dampfdruck in Stahl unlöslich. Dennoch ist es in Einschlüssen zu finden, da die Pfannenauskleidung in der Sekundärmetallurgie basisch ist und üblicherweise auf Magnesiumoxid (Magnesia) aufbaut. Auch die Stopfen und andere Teile im Strangguss beinhalten Magnesia, sodass es durch Reaktion und Erosion zu einem Magnesiumeintrag kommt. Der Magnesiumgehalt der Einschlüsse ist dabei abhängig von der Behandlungszeit und auch vom Zustand des Feuerfestmaterials. Da einzig die Güte 2 mikrolegiert ist, beinhalten auch nur ihre Einschlüsse Titan.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Darstellung als Defektlandschaft einen einfachen Vergleich zwischen verschiedenen Schmelzen ermöglicht und einen guten Überblick über die am Einschlussgeschehen teilnehmenden Elemente gibt. Auch die Homogenität der Einschlusslandschaft lässt sich mit dieser Darstellungsform gut beurteilen. Da es sich jedoch um eine relative Darstellung (sie ist abhängig von der Standardabweichung) handelt, sind Aussagen zur quantitativen Zusammensetzung nicht möglich. Dafür ist die Darstellung der spektralen Fingerabdrücke besser geeignet, wobei sich die quantitative Aussage auf „enthält mehr“ oder „enthält weniger“ beschränkt.

5. Untersuchung zur Fehlerquellenidentifikation

In diesem Kapitel geht es um die Aufnahme von Spektren möglicher Fehlerquellen im Stranggussbereich. Alle Materialien, die unmittelbaren Kontakt zum Stahl haben, werden dabei als potentielle Fehlerquellen angesehen. Die im Stahl gelösten Desoxidationsmittel werden durch das Feuerfestmaterial oxidiert und führen so zu einer Modifikation von exogenen Einschlüssen. Es wird davon ausgegangen, dass ausschließlich Materialien aus dem Tundishbereich in einer der Spezifikation ähnlichen Zusammensetzung im Stahl zu finden sind. Diese Einschätzung basiert darauf, dass Einschlüsse von den erodierten Materialien eine vergleichsweise kurze Verweilzeit im flüssigen Stahl haben. Auch die Pfannenschlacke kann, bedingt durch einen sich ausbildenden Vortex, als Einschluss im Stahl zu finden sein. Gießpulverschlacken können durch Gießspiegelschwankungen, die beispielsweise durch Clogging bedingt sind, ebenfalls im Stahl auftreten [4].

Für eine sichere Fehlerquellenidentifikation ist es notwendig, die Spektren sämtlicher eingesetzter Feuerfestmaterialien im Tundish aufzunehmen. Dies erfolgte parallel während der Versuche zur Methodenentwicklung. Eine chargenweise Erfassung von Spektren kann vermieden werden, in dem das Ergebnis mit einer Evidenz ausgegeben wird. Dadurch lassen sich Schwankungen in der Zusammensetzung der Einsatzstoffe tolerieren. Wie wichtig die Aufnahme von Vollspektren der Feuerfestmaterialien ist, zeigen Flender et. al [47, 48] in ihren Forschungsberichten von 2003, bei denen sie zum Schluss kommen, dass eine Zuordnung von Fehlerquellen anhand von einzelnen Elementen wie etwa Natrium oder Kalium nicht möglich ist. Eine Zuordnung ist ihnen zufolge erst möglich, wenn die Beziehung mehrerer Elementlinien untereinander berücksichtigt werden.

Für diese Arbeit ist nur eine beschränkte Anzahl von Proben untersucht worden, da die Zeit für eine vollumfängliche Untersuchung nicht ausreichend war. Aus dem Probenfundus wurden letztendlich die Spektren von 7 Pfannenschlacken, 4 Gießpulvern, einem Eintauchguss (benutzt und unbenutzt), einem Schlackewehrstein (Baffle) (benutzt und unbenutzt), einer Schlämpspritzmasse (benutzt) sowie einem Stopfen (benutzt und unbenutzt) im Zuge dieser Arbeit aufgenommen. Unbenutztes Material wurde beprobt, da es möglicherweise zu Abbrüchen am feuerfesten Material kommt und somit jungfräuliches Material im Stahl zu finden wäre. Eine Beprobung des benutzten Materials ist notwendig, um den Einfluss von auftretenden Reaktionen zwischen Stahl und Feuerfestmaterial einschätzen zu können. Insgesamt ist dadurch eine Einschätzung der Möglichkeit einer Fehlerquellenidentifikation mit dem SILENOS-Prüfsystem gegeben.

Die Auswahl der Proben richtete sich nach der erwarteten Variation in der Zusammensetzung, die bei der Pfannen- und den Gießpulverschlacken am Größten ist, wohin gegen die feuerfesten Baustoffe eine definierte, (bauteil-)spezifische Zusammensetzung aufweisen. Dadurch soll eine Probeneindeutigkeit gewährleistet werden.

5.1. Probennahme und -präparation



Abbildung 5-1.: Probe von einem Tauchausguss. Zu sehen sind Schlackenzone und Grundkörper.

Für die Probennahme bei den Tauchausgüssen oder Stopfen wurde der unbenutzte Tauchausguss/Stopfen zerbrochen und die Bereiche von Interesse (Grundkörper und Schlackenzone sowie Grundkörper und Stopfenspitze) entnommen. Bei benutzten Tauchausgüssen wurde ebenso verfahren. Die Probennahme bei benutzten Stopfen war nur für den Grundkörper möglich, da die Stopfensitze nicht aus dem Verteilerbären herausgetrennt werden konnte. Im Anhang A-6 sind schematische Schnitte von Tauchausguss und Stopfen mit den verschiedenen Materialbereichen dargestellt. In **Abbildung 5-1** ist die Probennahme im Bereich der Schlackenzone und des Grundkörpers bei einem Tauchausguss zu sehen.

Als Probe von Schlackewehrsteinen wurde eine Ecke von diesen abgetrennt. Die Beprobung der Schlämmstutzmasse erfolgte nur an benutztem Material nach dem Kippen der Verteilerrinne. Warum dies zulässig ist, wird im Abschnitt 5.2 gezeigt. Proben vom Schiebersand und von der Abdeckmasse (Reisschalenasche) wurden zwar genommen, konnten aber auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften nicht zu einer Press- oder Schmelztablette verarbeitet werden. Ob eine Untersuchung im Laserspektrometer möglich ist, konnte nicht abschließend geklärt werden. Pfannenschlackeproben wurden am Ende der sekundärmetallurgischen Behandlung gezogen, da eine Probennahme zu einem späteren Zeitpunkt auf den Drehturm nicht möglich war. Die Entnahme der Gießpulverschlackeproben erfolgte, wie schon in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, mit Hilfe von eigenen Probennehmern direkt aus der Kokille. Für beide Schlackearten wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse die chemische Zusammensetzung aller Proben bestimmt.

Die Bruchstücke von Tauchausgüssen, Stopfen, Schlackewehrstein und Schlämmstutzmasse waren zu groß, um direkt im Laserspektrometer untersucht zu werden. Daher wurden aus den

genommenen Proben mit Hilfe einer Steinsäge Scheiben herausgetrennt, die für SILENOS passende Dimensionen hatten.

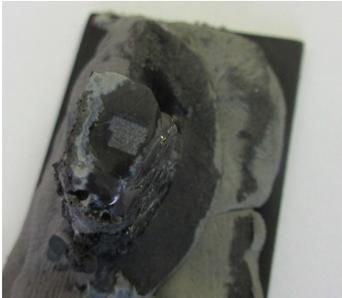


Abbildung 5-2.: Auf einem Probenträger aufgequetschte Gießpulverschlackeprobe.

Um sicher zu gehen, dass alle Proben, auch die Gießpulver- und Schlackeproben, oberflächlich frei von Verunreinigungen, wie etwa Staub vom Sägen, sind, wurden sie vor der eigentlichen Untersuchung auf einer Bandschleifmaschine mit 150er-Papier abgezogen. Anschließend wurden die Proben mit Plastilin auf einem Probenträger fixiert. In **Abbildung 5-2** ist eine Gießpulverschlackeprobe, eben in Plastilin auf den Probenträger gequetscht, zu sehen. Der Probenträger wird im nächsten Schritt auf einer eingespannten Brammenprobe aufgeklebt und darauffolgend ins Laserspektrometer eingeschleust.

5.2. Veränderungen im feuerfesten Material

Wie zuvor schon erwähnt wird das Feuerfestmaterial während des Einsatzes durch den Kontakt mit flüssigen Stahl und Schlacke verändert. In diesem Abschnitt soll es darum gehen, inwiefern sich dadurch die im LIBS aufgenommenen Spektren verändern [4].

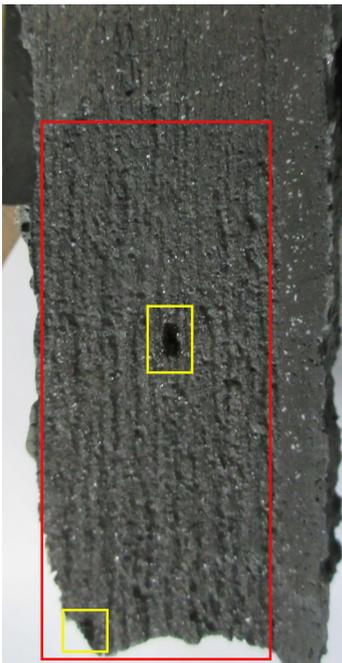


Abbildung 5-3.: Die beiden Messstellen beim benutzten Eintauchguss sind Gelb umrandet, die Schlackenzzone ist Rot umrandet.

Für die Untersuchung wurde jeweils ein unbenutzter und ein benutzter Tauchausguss wie zuvor beschrieben zerlegt und präpariert. Anschließend erfolgte beim unbenutzten Tauchausguss jeweils eine Messung im Bereich des Grundkörpers und eine Messung in der Schlackenzzone. Beim benutzten Tauchausguss wurde sowohl an der Grenzfläche Schlacke/Stahl als auch mittig in der Wandung gemessen. In **Abbildung 5-3** sind die beiden Messstellen für die Schlackenzzone des Tauchausgusses gelb umrandet. Zwischen den unbenutzten und benutzten Proben konnten nur an der Grenzfläche zwischen Schlacke/Stahl und Feuerfestmaterial Unterschiede festgestellt werden. Das tiefer liegende Material zeigte keine Veränderung. In **Abbildung 5-4** sind die Spektren ohne Kohlenstoff für den Grundkörper und die Schlackenzzone eingezeichnet. Eine größere Darstellung der Abbildung ist im Anhang A.4 zu finden. Auch die Signalintensitäten für Kohlenstoff sind im Anhang abgebildet. Da dessen

Signalintensität bis zu 275 beträgt würden somit die anderen Spektren verzerrt dargestellt. Der Grundkörper des Eintauchausgusses hat nur im Inneren Kontakt mit dem durchfließenden Stahl

und verzeichnet keine signifikanten Änderungen in der chemischen Zusammensetzung. Die erstarrte Stahlschicht, die sich unmittelbar nach Gießbeginn an der Innenseite des Eintauchausgusses bildet, schützt den Grundkörper vor einem weiteren chemischen Angriff.

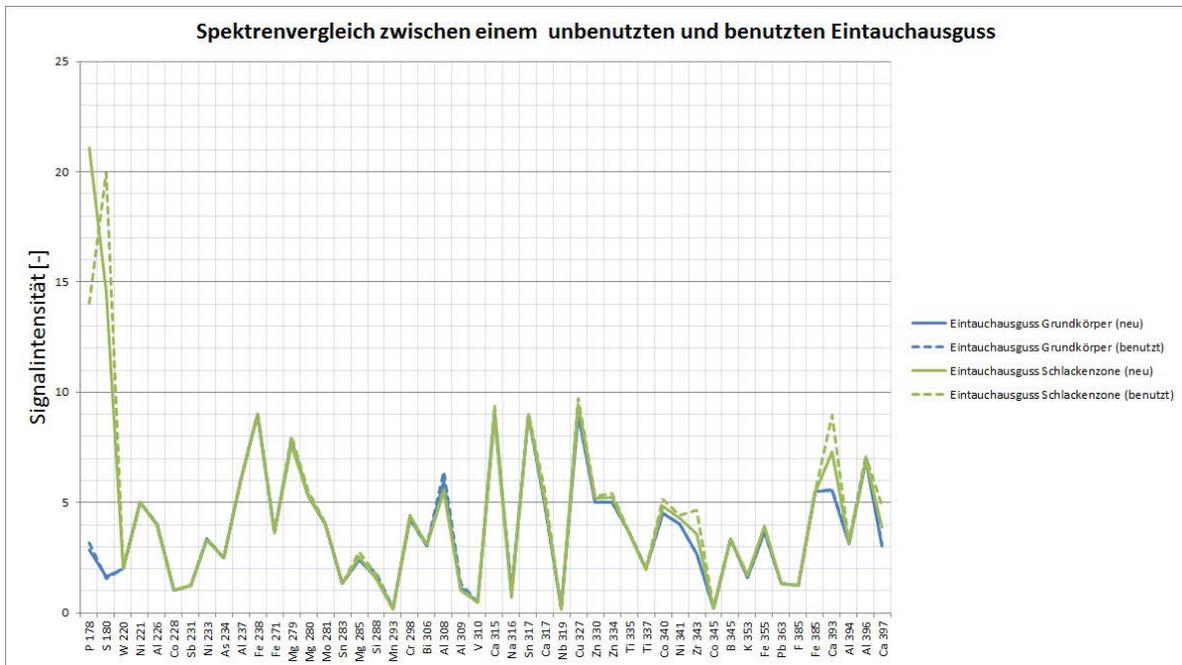


Abbildung 5-4.: Spektren des Eintauchausgussgrundkörpers und der -schlackenzzone im unbenutzten und benutzten Zustand. Signifikante Unterschiede in den Signalintensitäten sind für Zirkon und Calcium zu sehen.

Die hohen Signalintensitäten für Phosphor und Schwefel, die in der Schlackenzzone des Eintauchausgusses gemessen wurden, stehen in keiner Relation zu ihrem tatsächlichen Gehalt. Es ist jedoch auffällig, dass auch die Signalintensitäten für Kohlenstoff für die Schlackenzzone Werte von 40 und 275 annehmen. Für den Grundkörper liegt die Signalintensität von Kohlenstoff bei 8 und 10. Gerade hinsichtlich dieser höheren Kohlenstoffintensitäten wäre es denkbar, dass es zu einer Querbeeinflussung gekommen ist. Sofern der im UV-Spektrometer verbaute CCD-Sensor nicht über ein „Anti-Blooming-Gate“ verfügt, ist es sehr wahrscheinlich, dass durch die hohe Lichtemission von Kohlenstoff die Photozellen für die Kohlenstofflinie in benachbarte Photozellen übergelaufen sind und somit fälschlicherweise ein Signal für Phosphor und Schwefel angezeigt wird [49].

Die signifikanten Änderungen der Signalintensitäten für Calcium, Magnesium und Zirkon hingegen hängen mit den Bestandteilen von Eintauchausgüssen zusammen und lassen auf Reaktionen zwischen Tauchausguss und Schlacke schließen. Eine Zunahme der Signalintensität bedeutet in diesem Fall aber nicht, dass sich Zirkon in der Grenzschicht anreichert, sondern dass die Schmelztemperatur des Feuerfestmaterials sinkt. Dies geht mit einem steigendem Dampfdruck einher, was eine höhere Ablation zur Folge hat und somit höhere Signalintensitäten verursacht.

Diese Abhängigkeit wird auch im nächsten Abschnitt beobachtet. Das nur die Calciumlinie 393 eine Änderung der Signalintensität anzeigt, während die anderen Linien nur geringfügige oder keine Änderungen aufweisen, lässt sich mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Linien erklären. Die in diesem Abschnitt gemachten Beobachtungen gelten für sämtliche feuerfesten Materialien.

Für den folgenden Spektrenvergleich wurden, sofern möglich, immer Messwerte aus dem Grenzbereich zwischen Feuerfestmaterial und Stahl/Schlacke herangezogen, um eventuelle chemische Änderungen durch Reaktionen beim Spektrenvergleich zu berücksichtigen.

5.3. Spektrenvergleich

In **Abbildung 5-5** und **5-6** sind die einzelnen Spektren der sieben Pfannen- und vier Gießpulverschlackenproben darstellt. Beide Grafiken sind ebenfalls im Anhang A.4 vergrößert dargestellt. Zusätzlich sind beide Grafiken um den Mittelwert aus allen jeweiligen Messungen erweitert worden. In beiden Abbildungen sind für Phosphor und Schwefel große Intensitätsschwankungen zwischen den verschiedenen Schlacken zu erkennen. Diese Schwankungen korrelieren jedoch nicht mit den chemischen Analysen. Da Phosphor und Schwefel derzeit nicht zuverlässig gemessen werden können, werden sie im Weiteren ignoriert. In **Tabelle 5-I** sind typische Zusammensetzungsbereiche der untersuchten Pfannen- (PFS) und der Gießpulverschlacken (GPS) aufgeführt.

Tabelle 5-I.: Typische Zusammensetzungen von Pfannen- (PFS) und Gießpulverschlacken (GPS) in Gew.-%.

	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	F
PFS	30 - 35	45 - 50	7-10	4 - 6	< 0,2	< 0,8	-	-
GPS	6 - 10	30 - 45	1-3	33 - 40	1 - 4	0,4 - 1,0	4 - 8	5 - 10

Die Pfannenschlackenprobe der siebten Schmelze ist ebenso auffällig, da deren Signalintensität bei den schlackebildenden Elementen deutlich geringer ausfällt im Vergleich zu den anderen sechs Proben. Gleichzeitig sind die Signalintensitäten für Phosphor, Schwefel und Kohlenstoff deutlich überhöht und stehen in keinem Verhältnis zur chemischen Analyse. Die Ursache für dieses Verhalten ist unklar, besonders da die chemische Analyse dieser Schlacke mit der Zusammensetzung der anderen Schlacken vergleichbar ist. Es wäre denkbar, dass die Probe nicht planparallel ausgerichtet war oder das sich die Probe während des Transports verschoben hat und damit auch der Abstand zwischen Laser und Probe. Auch eine Verunreinigung der Probenoberfläche wäre denkbar. Für die Mittelwertberechnung und den Vergleich mit den Gießpulvern wurde diese Probe nicht herangezogen.

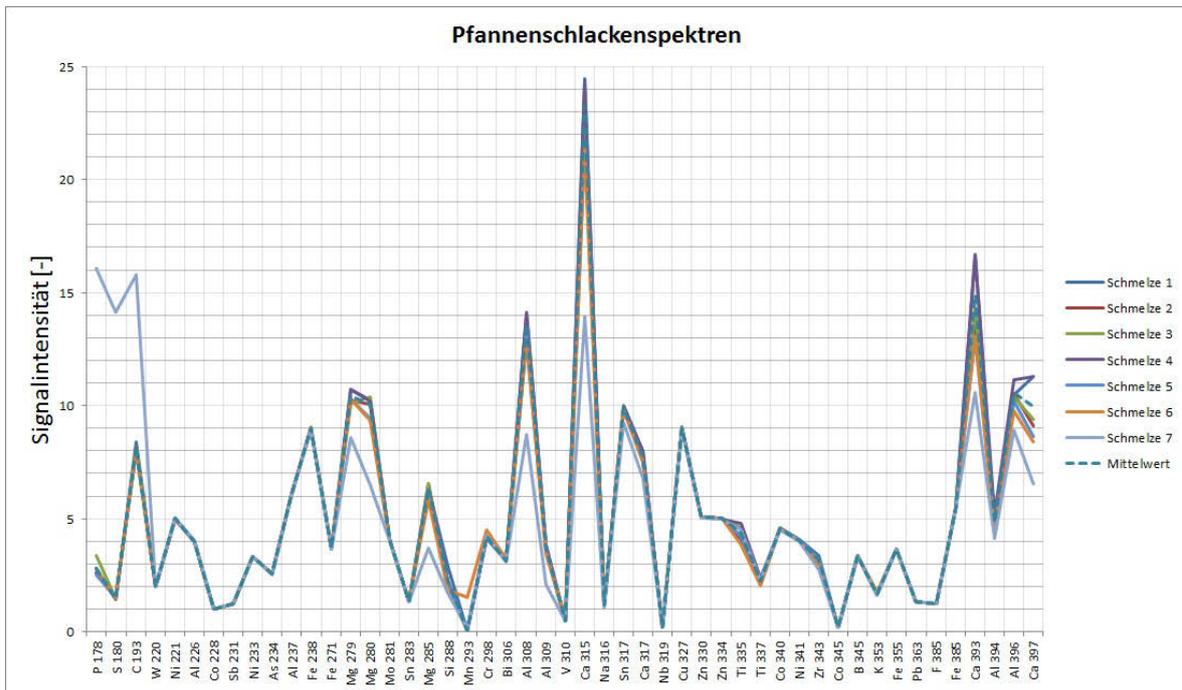


Abbildung 5-5.: Spektren für sieben verschiedene Pffannenschlacken am Ende der sekundärmetallurgischen Behandlung gezogen. Zusätzlich ist der Mittelwert von allen sieben Proben eingezeichnet.

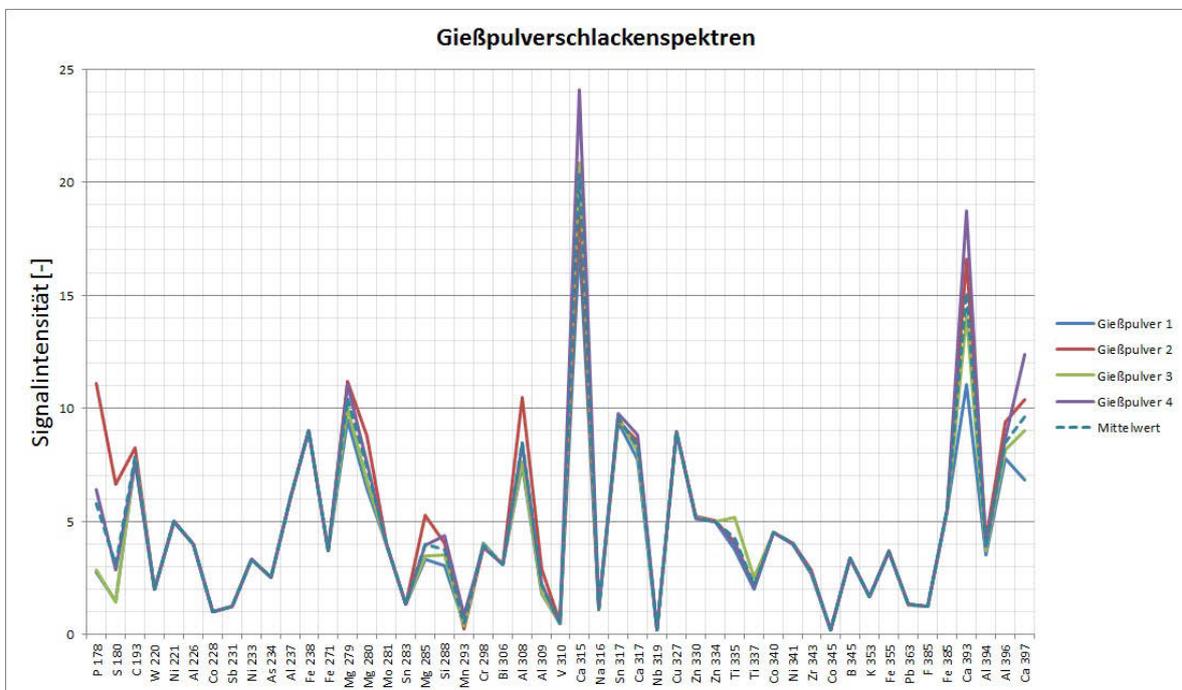


Abbildung 5-6.: Spektren für die vier bei HKM am meisten genutzten Gießpulver, außerdem der Mittelwert von allen vier Gießpulvern.

Die Aluminiumlinien mit einer Wellenlänge von 226 und 237 nm unterscheiden sich bei beiden Schlacken nicht, obwohl der Gehaltsunterschied mit über 30 Gew.-% bei der Pfannenschlacke und unter 10 Gew.-% bei der Gießpulverschlacke deutlich ausfällt. Erst die Linien bei 308, 309 sowie 394 und 396 nm zeigen durch unterschiedliche Intensitäten den Gehaltsunterschied an. Die Aluminiumlinie 308 zeigt dabei den größten Unterschied in der Signalintensität mit 13,59 zu 8,50. Der geringste Signalunterschied ist bei der Spektrallinie 394 mit 4,85 zu 3,82 festzustellen. Im Vergleich zur Untersuchung von Gießpulvern in Abschnitt 4.2 bleibt festzuhalten, dass die Aluminiumspektrallinie bei 308 nm konstant die größten Signalunterschiede aufweist, wohin gegen die Spektrallinien bei 226 und 237 nm bei beiden Messungen keine verwertbaren Ergebnisse geliefert haben.

Weitere Unterschiede zwischen den beiden Grafiken ergeben sich für die Spektrallinien Mg 279 und Mg 280. Während bei Linie Mg 279 die Signalintensitäten fast identisch sind (mittlere Intensität für PFS 10,42 und GPS 10,43) unterscheiden sich beide Signale deutlich bei Mg 280 (10,06 zu 7,40). Dies deckt sich auch mit den chemischen Analysen der jeweiligen Schlacken. So weist die Pfannenschlacke mit durchschnittlich 8,50 Gew.-% einen deutlich höheren Magnesiumoxidgehalt (Magnesiagehalt) auf als die Gießpulverschlacke mit 1,60 Gew.-%. Die Linie Mg 285 verhält sich ebenso übereinstimmend mit den Analyseergebnissen. Die identische Signalintensität bei 279 nm lässt auf eine Limitierung der Spektrallinie schließen.

Auch für Silizium lassen sich Unterschiede zwischen beiden Schlackearten feststellen. Die untersuchten Gießpulver beinhalten mehr als 30 Gew.-% Siliziumdioxid (Silika), welches als Glasbildner maßgeblich für die Schmierwirkung in der Kokille verantwortlich ist. Die Schwankungsbreite bei den Signalintensitäten für die Gießpulverschlacken ergibt sich aus den verschiedenen Sauerstoffpotentialen im flüssigen Stahl, die aus den verschiedenen Legierungen resultieren. Die Pfannenschlacken hingegen sind durch das legierte Aluminium ausreduziert, sodass in diesen nur zwischen 3-5 Gew.-% Silika gelöst ist. Die Intensitätsunterschiede von 2,29 zu 3,75 geben diese Unterschiede wider.

Die Calciumlinien bei 317, 393 und 397 nm weisen alle keine signifikanten Unterschiede auf. Einzig die Spektrallinie bei 315 nm zeigt mit einer Signalintensität von 23,27 für Pfannenschlacken zu 20,32 für die Gießpulverschlacken eine Differenz. Dies ist in Übereinstimmung mit den Calciumgehalten in den Pfannen- und Gießpulverschlacken, die für die Pfannenschlacke bei 50 Gew.-% und für die Gießpulverschlacke zwischen 30 und 45 Gew.-% liegen. Bei den anderen Linien liegen die Unterschiede im Rahmen der Standardabweichung.

Für die Spektrallinie von Natrium bei 315 nm ergeben sich zwischen beiden Schlackearten keine großen Unterschiede, obwohl auch hier die Gießpulverschlacken Gehalte von 4 bis 10 Gew.-% aufweisen während die Pfannenschlacken natriumfrei sind. Die Spektrallinie von Fluor bei 385 nm

liegt für beide Schlackearten identisch bei einer Intensität von 1,24, obwohl der Flurgehalt im Gießpulver 4 bis 10 Gew.-% beträgt, wohingegen die Pfannenschlacken fluorfrei sind.

Auffällig ist auch die Abweichung der sechsten Pfannenschlacke bei Mangan 293. Diese Abweichung ist durch einen tatsächlich erhöhten Mangangehalt in der Schlacke bedingt, da die Schmelze nicht mit Aluminium, sondern mit Silizium und Mangan desoxidiert wurde und somit ein Mangangehalt von 8 Gew.-%, statt weniger als 0,2 Gew.-%, wie sonst üblich, in der Schlacke zu verzeichnen ist. Auch eine Gießpulverschlacke weist eine Anomalie auf. Das dritte Gießpulver zeigt bei Titan 335 eine erhöhte Signalintensität, die ebenfalls durch die chemische Abweichung der Gießpulverschlacke bedingt ist. Die Gießpulverschlacke 3 weist einen Titanoxidgehalt von 2,10 Gew.-% auf, wohingegen die anderen Schlacken bei einem Gehalt von weniger als einem Gewichtsprozent liegen. Der hohe Titangehalt des abgegossenen Stahls bewirkte eine Anreicherung von Titan in der Schlacke.

In **Abbildung 5-7** und **5-8** sind die Spektren sämtlicher im Strangguss eingesetzter Materialien, für die eine Möglichkeit besteht, sie im Stahl als Einschluss zu finden, dargestellt. Wie zuvor auch, sind die beiden Grafiken im Anhang A.4 vergrößert dargestellt. In beiden Abbildungen ist die Spektrallinie für Kohlenstoff nicht dargestellt, da sowohl Stopfen als auch Eintauchguss kohlenstoffgebunden sind, sodass sich für Kohlenstoff Signalintensitäten von bis zu 156 ergeben. Eine Darstellung dieser Signalintensität hätte eine Verzerrung des Spektrums zur Folge, durch die Unterschiede bei den anderen Spektrallinien nicht mehr erkennbar wären. Die Kohlenstofflinie eignet sich somit, um eine Unterscheidung zwischen kohlenstoffgebundenen und anderweitig gebundenen Materialien vorzunehmen, weshalb sie in Anhang A-13 dargestellt ist.

Wie schon im Abschnitt 5.2 erklärt, lassen sich die hohen Phosphor- und Schwefelintensitäten für die kohlenstoffhaltigen Materialien mit einem Überlaufen derjenigen Photozellen des CCD-Sensors, die die Kohlenstoffintensität messen, erklären.

Wie in den vorherigen Untersuchungen bereits festgestellt, liefern die Aluminiumlinien bei 226 und 237 nm keine verwertbaren Ergebnisse. Die Aluminiumlinie bei 308 nm lässt deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen feuerfesten Materialien erkennen. So weist Pfannenschlacke, mit einer Signalintensität von 12,77, den höchsten Peak auf. Der Schlackewehrstein liegt mit einer Intensität von 11 auf dem zweit höchsten Niveau. Es folgen die Gießpulverschlacke und der Eintauchgussgrundkörper mit einer Signalthöhe von 8. Stopfenspitze und -grundkörper zeigen mit 7 und 7,63 nur eine geringfügig unterschiedliche Signalintensität. Die Schlämpspritzmasse sowie die Schlackenzone des Eintauchgusses weisen mit 5,54 die geringsten Signalintensitäten auf. Die Reihenfolge ergibt sich auch bei Betrachtung der Aluminiumlinien 309, 394 und 396, auch wenn die Unterschiede durch den geringen Signalumfang geringer werden. Auf Grund der chemischen Analysen wäre zu erwarten gewesen, dass sowohl der Schlackewehrstein als

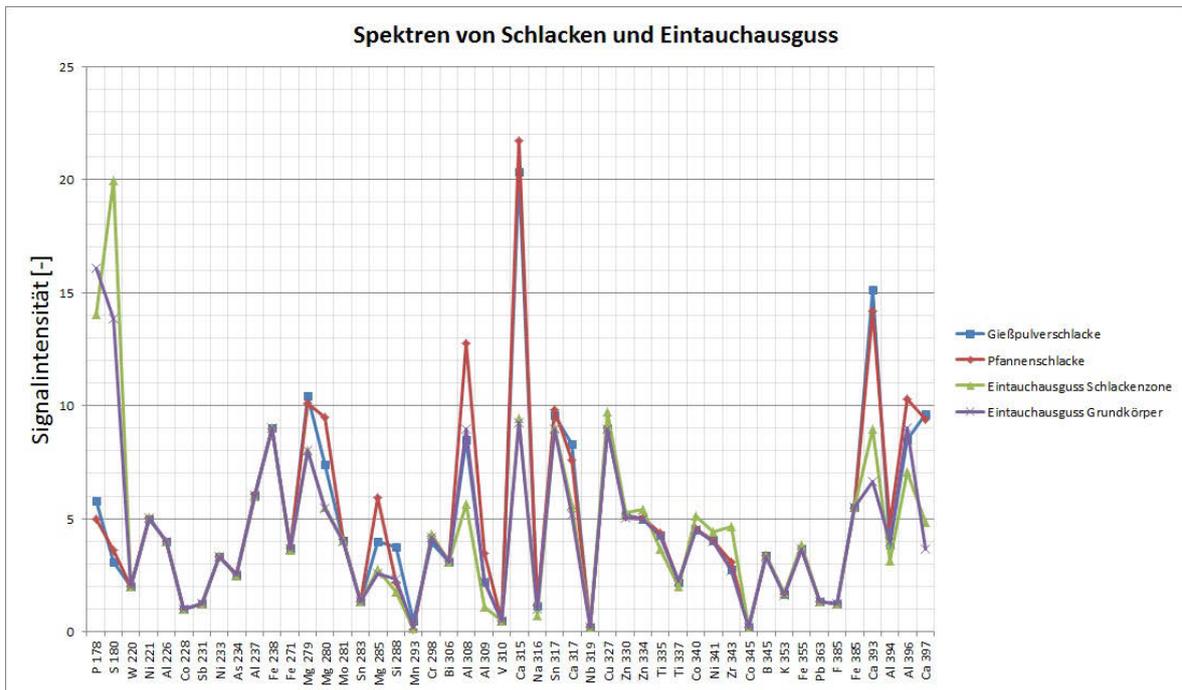


Abbildung 5-7.: Spektrenmittelwerte für Pfannen- und Gießpulverschlacke, sowie Spektren von Eintauchgussgrundkörper und Eintauchguss Schlackenzone.

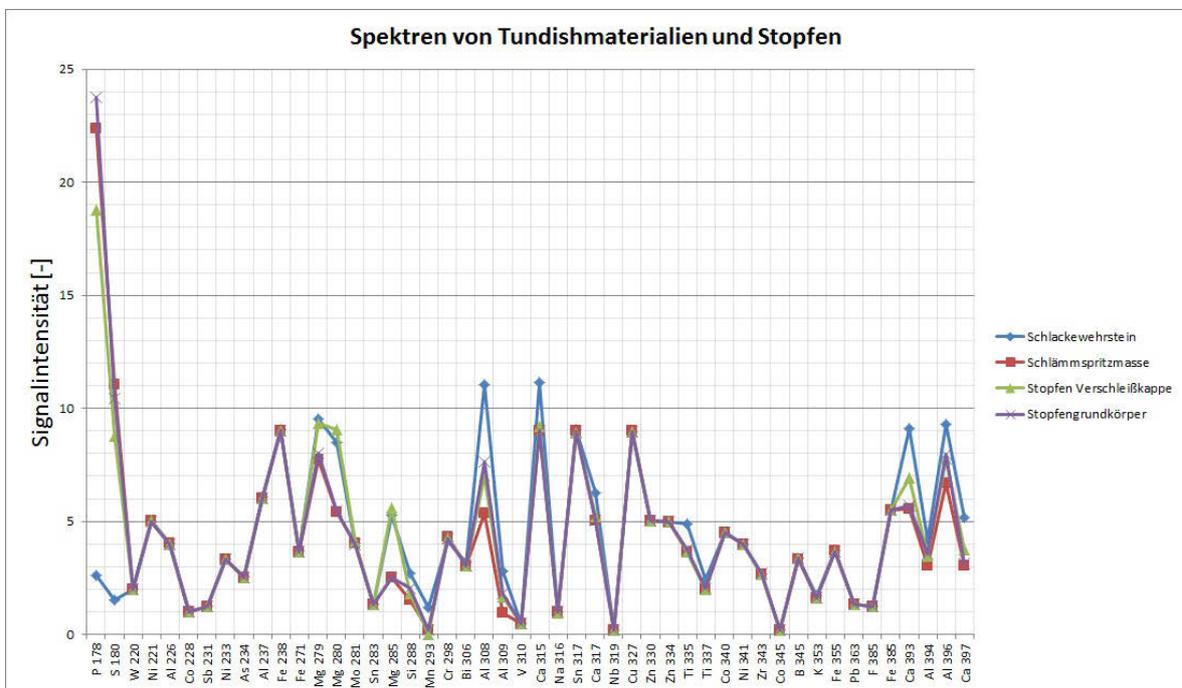


Abbildung 5-8.: Spektren von Schlämm-spritzmasse, Schlackewehrstein sowie Stopfengrundkörper und -spitze.

auch die Eintauchausgüsse mit über 60 Gew.-% Tonerdeanteil höhere Signalintensitäten zeigen als die Pfannenschlacken, die nur etwa 30 Gew.-% Tonerde beinhalten. Die Unterschiede sind durch die unterschiedlichen Schmelzpunkte und, damit einhergehend, unterschiedliche Dampfdrücke bedingt. So ist Pfannenschlacke bei 1600 °C bereits flüssig, wohingegen der Schlackewehrstein als auch der Eintauchausguss noch fest sind. Die chemischen Analysen des Eintauchausgusses und des Schlackewehrs lassen Schmelzpunkte von etwa 2000 °C und 1850°C erwarten. Die Abschätzung der Schmelzpunkte für Tonerde im Tauchausguss und MgO im Schlackewehr erfolgte mit dem im Anhang A-14 abgebildeten ternären System.

Bei der Magnesiumlinie bei 279 nm lassen sich für Materialien, die Magnesia enthalten, Signalintensitäten von 9,33 für die Stopfenverschleißkappe und bis zu 10,43 für die Gießpulverschlacke messen. Einzig die Schlämpspritzmasse, die magnesiabasiert ist, weist eine Signalintensität wie die magnesiafreien Materialien auf. Im nächsten Absatz wird auf diesen Befund eingegangen. Alle magnesiafreien Materialien liegen mit ihrer Signalintensität bei etwa 8. Wie schon zuvor bei dem Vergleich von Pfannen- und Gießpulverschlacke, zeigt sich bei der Linie Mg 280 eine breitere Spreizung zwischen den verschiedenen Signalintensitäten. Geordnet nach absteigender Signalintensität ergibt sich folgende Reihung, die auch für die Magnesiumlinie 285 (zweiter Intensitätswert) gilt: Pfannenschlacke (9,46; 5,92), Verschleißkappe (9,00; 5,61), Schlackewehrstein (8,49; 5,25), Gießpulverschlacke (7,40; 3,99) und die übrigen Materialien (5,49; 2,60). Wie zuvor schon bei Aluminium beobachtet, haben der Elementgehalt und der Schmelzpunkt des Materials einen erheblichen Einfluss auf die Signalintensität. So weist die Verschleißkappe mit 70 Gew.-% den höchsten Magnesiumgehalt auf, jedoch ist der Schmelzpunkt von reinem Magnesia mit 2800 °C auch der höchste aller untersuchten Materialien. Die Pfannenschlacke beinhaltet im Gegensatz dazu 10 Gew.-% Magnesia, hat aber einen Schmelzpunkt, der über 1200 °C niedriger liegt und, daraus resultierend, die höchste Signalintensität anzeigt.

Die Schlämpspritzmasse auf Magnesiabasis beinhaltet zudem ca 15 Gew.-% Silika. Als Bindemittel findet Wasserglas Verwendung. Zudem sind organische Fasern zur Stabilisierung der Masse und als Porenbildner beigemischt, um ein Austreten von Wasserdampf zu ermöglichen. Die organischen Fasern sowie die Porenbildner lassen sich anhand der Signalintensität für Kohlenstoff erkennen. Für die restlichen Elemente ist jedoch keine Signalanzeige feststellbar. So liegt das Signalniveau der Spritzmasse immer auf einem ähnlichen Niveau mit anderen Materialien, die magnesia- und silikafrei sind. Dies lässt sich nicht mit einer reduzierten Ablationsleistung erklären, da dann trotzdem ein Signal detektierbar wäre. Auch eine Abschirmung der Magnesia- und Silikakristalle durch das Wasserglas ist unwahrscheinlich, da Wasserglas Silizium enthält, für das aber auch kein Signal erhalten wird. Eine Abklärung der Ursachen bedarf somit weiterer Untersuchungen.

Für Silizium zeigt die Gießpulverschlacke, wie erwartet, mit 3,75 die höchste Signalintensität, gefolgt vom Schlackewehr mit 2,69 und dem Eintauchausgussgrundkörper mit 2,35. Obwohl die

Silikagehalte in Pfannenschlacke, Stopfengrundkörper, Schlackenzone und Verschleißkappe mit ca. 6 Gew.-% ähnlich, sind weisen sie unterschiedliche Signalintensitäten (2,20; 2,04; 1,76; 1,78) auf. Für dieses Verhalten sind wiederum die unterschiedlichen Schmelztemperaturen verantwortlich. Wie zuvor erläutert, fällt die Schlämmspritzmasse durch eine mit 1,50 zu niedrigen Signalintensität auf.

Die Calciumlinien bei 315 nm zeigen mit einer Signalintensität von 20 und 21 deutlich den hohen Calciumgehalt der Schlacken an. Für den Schlackewehrstein ist ein Calciumoxid-Gehalt von einem Prozent spezifiziert, der sich in der Signalintensität von 11 widerspiegelt. Die anderen feuerfesten Materialien sollen calciumfrei sein und weisen alle ein Intensitätsniveau von 9 auf. Die Linie Ca 317 zeigt ein identisches Verhalten. Warum die Linien Ca 393 und 397 im Gegensatz zu den Linien 315 und 317 für die Schlackenzone, als auch die Verschleißkappe erhöhte Calciumgehalte anzeigen, ist unklar.

Die Schlacken sowie der Schlackewehrstein zeigen außerdem noch bei Ti 335 erhöhte Signalintensitäten. Während beim Schlackenstein Titanoxid als Bestandteil aufgeführt wird, stammt der Titananteil bei den Schlacken aus dem Stahl. Inwiefern sich diese Linie zur Herkunftsbestimmung eignet, müsste näher untersucht werden, da der Schlackeprobenumfang dieser Arbeit zu klein ist. Die Schlackenzone des Tauchausgusses besteht als einziges feuerfestes Material aus Zirkoniumdioxid, was sich auch im Spektrum mit einer Intensität von 4,66 im Vergleich zu 2,8 für die anderen Materialien widerspiegelt. Warum das Spektrum der Schlackenzone auch noch erhöhte Gehalte von Kupfer, Kobalt, Nickel und Zink anzeigt, ist unklar. Es könnte sich um Verunreinigungen im Zirkoniumdioxid handeln.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass sich die Spektren des Feuerfestmaterials, insbesondere durch den Kontakt mit Schlacke, ändern, was bei der Spektrenaufnahme für die Einschlussklassifikation berücksichtigt werden muss. Weiteres lassen sich die Pfannen- und Gießpulverschlacken trotz der Schwankungen von Schmelze zu Schmelze auf Grund unterschiedlicher Aluminium-, Silizium- und Magnesiumgehalte unterscheiden. Auch eine Differenzierung zwischen Einschlüssen von den Schlacken oder den unterschiedlichen Feuerfestmaterialien erscheint machbar. Die Spektren unterscheiden sich hinreichend voneinander, was sich nicht nur aus der chemischen Zusammensetzung, sondern auch aus den unterschiedlichen Schmelzpunkten ergibt. Eine Unterscheidung der Einschlussherkunft aufgrund ihrer Spektren erscheint machbar, sofern nicht nur Intensitätswerte miteinander verglichen werden, sondern auch die Verhältnisse der verschiedenen Elementintensitäten untereinander.

6. Zusammenfassung

Mit steigender Zugfestigkeit reagieren Stähle in der Regel empfindlicher auf nichtmetallische Einschlüsse. Deshalb ist es notwendig, die Anzahl, Größe, Form und Zusammensetzung von nichtmetallischen Einschlüssen, den sogenannten Reinheitsgrad, zu kontrollieren. Durch das verbesserte Verständnis über die Bildungsmechanismen von nichtmetallischen Einschlüssen ist sowohl die Anzahl als auch die Größe von Einschlüssen in den letzten Dekaden deutlich zurückgegangen. Zurzeit gängige Qualitätssicherungsmethoden, wie etwa die lichtmikroskopische Untersuchung oder Rasterelektronenmikroskopie, konzentrieren sich daher vor allem auf den Mikroreinheitsgrad und detektieren größere Einschlüsse nurmehr zufällig. Um die Prozesssteuerung und Qualitätssicherung im Hinblick auf Meso- und Makroreinheitsgrad zu verbessern, wurde von HKM das SILENOS-Prüfsystem entwickelt. Dazu werden großformatige Brammen- und Rundproben mit definierter Schichtdicke abgefräst und die jeweilige Oberfläche automatisiert auf Einschlüsse untersucht. Ziel dieser Arbeit ist, die Leistungsfähigkeit des Laserspektrometers (LIBS) des SILENOS-Prüfsystems zu charakterisieren sowie die Möglichkeit einer Fehlerquellenidentifikation anhand von einer quantitativen Elementbestimmung zu prüfen und einen Einstieg in diese zu geben.

Nachdem in den ersten zwei Abschnitten der Kontext der Arbeit und die Produktionsroute der HKM erläutert wird, folgt im dritten Teil der Arbeit eine kurze Einführung in die Entstehung und Klassifikation von Einschlüssen und ein ausführlicher Vergleich zwischen Midas, Lichtmikroskopie, Funkenspektrometrie, Rasterelektronenmikroskopie und SILENOS. Aus der Literatur ergibt sich, dass die Funkenspektrometrie und die Rasterelektronenmikroskopie geeignete Methoden für eine Bestimmung des Mikroreinheitsgrades (Einschlüsse kleiner $20\ \mu\text{m}$) sind. Die Lichtmikroskopie lässt mit untersuchten Flächen von $1200\ \text{mm}^2$ und mehr zusätzlich zum Mikroreinheitsgrad auch eingeschränkte Aussagen für Einschlussgrößen von etwas über $20\ \mu\text{m}$ zu. Nachteilig ist bei diesem Verfahren jedoch, dass eine chemische Analyse der gefundenen Einschlüsse in einer gesonderten Untersuchung stattfinden muss. MIDAS wiederum ist, abhängig von der Stahlreinheit, für eine Bestimmung des Makroreinheitsgrades geeignet, detektiert aber nur Einschlüsse, die größer als $50\ \mu\text{m}$ sind. Somit wird der Bereich des Mesoreinheitsgrades nicht vollständig abgedeckt. Außerdem muss auch bei diesem Verfahren die chemische Analyse gesondert durchgeführt werden. Im Gegensatz dazu ermöglicht SILENOS die Detektion und Analyse von Einschlüssen größer $20\ \mu\text{m}$ in einem Durchgang. Durch eine Variation der Schichtanzahl können auch Stähle mit hoher Stahlreinheit zuverlässig untersucht werden.

Der vierte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Methodenentwicklung des LIBS. Dazu wird das LIBS in einem ersten Schritt mit Hilfe von 40 Stahlproben kalibriert. Als Ergebnis der Kalibration lässt sich festhalten:

- Für Kupfer, Mangan und Nickel ließen sich lineare Kalibrierfunktionen aufstellen, die eine hohe Prognosegüte ($R^2 \geq 0,9$) aufweisen.
- Für mindestens eine Spektrallinie von Chrom, Silizium sowie Titan war es möglich eine Kalibrierfunktion mittlerer Prognosegüte aufzustellen ($0,4 \leq R^2 < 0,9$)
- Die Spektrallinien aller anderen Elemente weisen keinen linearen Zusammenhang zwischen Signalintensität und Elementgehalt auf ($R^2 < 0,4$).

Da die Elementgehalte, für die eine Kalibration durchgeführt wurde, unterhalb der Elementgehalte in nichtmetallischen Einschlüssen liegen, wurde im nächsten Schritt überprüft, inwiefern eine Extrapolation der Kalibrierfunktionen von Mangan und Silizium zulässig ist. Die Überprüfung erfolgte mit Ferromangan affiné und Silikomangan, die im LIBS gemessen wurden. Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass eine Extrapolation für nichtmetallische Einschlüsse unzulässig ist. Eine dritte Untersuchung soll abklären, ob eine Mehrfachmessung einer identischen Fläche Verbesserungen in der Güte der aufgestellten Kalibrierfunktionen bewirkt. Dafür sind sieben Proben mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten fünf Mal repetitiv vom Laserspektrometer untersucht worden. Ein anschließender t-Test zwischen den 35 Messungen für jede gemessene Aluminiumspektrallinie ließ nur für die Aluminiumspektrallinie 309 signifikante Änderungen erkennen. Die Kalibrierfunktion dieser Spektrallinie zeigt zwischen der ersten und zweiten Messung eine Verbesserung der Güte von einem Prozent, sodass von keiner Verbesserung durch repetitive Mehrfachmessungen ausgegangen werden kann. Bei einer Rekalibration nach sechs Wochen lassen sich deutliche Unterschiede zu ursprünglich aufgestellten Kalibrierfunktionen feststellen. Folglich ist eine regelmäßige Rekalibration in kürzeren Abständen notwendig.

Im zweiten Kapitel der Arbeit wird auch auf die Aufbereitung und Messung von Gießpulvern eingegangen. Gießpulver lassen sich sowohl als Press- wie auch als Schmelztablette für das LIBS präparieren. Eine Messung beider Tabletten lässt für die Schmelztablette eine geringere Schwankungsbreite in den Signalintensitäten erkennen. Für die Presstablette gibt das LIBS im Mittel größere Signalintensitäten aus, was durch die geringe Verdünnung erklärbar ist. Mit Blick auf die nicht zulässige Extrapolation sind jedoch beide Aufschlussarten problematisch, da ihre Spektren durch die Verdünnung nicht mit den Spektren von Gießpulvereinzügen im Stahl übereinstimmen. Deshalb wurde ein Weg gesucht und gefunden, Gießpulverschlacke unmittelbar aus der Kokille zu ziehen, um somit unverfälschte Gießpulverspektren messen zu können.

Ebenfalls im Kapitel der Methodenentwicklung angesiedelt ist ein Vergleich des LIBS mit REM-EDX über die qualitative Anzeige von Elementen in nichtmetallischen Einschlüssen. Dafür wurden

drei Einschlüsse zuerst im REM-EDX untersucht und die Spektren der Einschlüsse aufgenommen. Anschließend erfolgte die zerstörende Untersuchung im LIBS. Für Calcium, Aluminium und Magnesium stimmen die qualitativen Aussagen von REM-EDX und LIBS überein. Jedoch zeigt das LIBS den im Einschluss vorhandenen Schwefel nicht an. Da Schwefel zusammen mit Kohlenstoff und Phosphor in einem eigenen Spektrometer erfasst wird, wurden die Anzeigen der beiden anderen Elemente begutachtet, um einen Defekt des Spektrometers auszuschließen. Während für Kohlenstoff eine Verarmung im Bereich des Einschlusses erkennbar ist, wird für Phosphor ebenfalls keine Anzeige der An- oder Abwesenheit registriert, was auf phosphor- und schwefelspezifische Probleme hindeutet.

Der letzte Abschnitt des zweiten Kapitels beschäftigt sich mit der Darstellung der vom LIBS erzeugten Daten. Zum einen wird die Darstellung der „Einschlusslandschaft“ vorgestellt, bei der die Abweichung der Signalintensitäten über alle erfassten Spektrallinien sämtlicher Einschlüsse einer oder mehrerer Proben in einer Matrix dargestellt werden. Dadurch ist es möglich einen schnellen Eindruck über die, in den dargestellten Proben, vorhandenen Einschlüsse zu bekommen. Zum anderen ist für einen Vergleich der Zusammensetzung weniger Einschlüsse die „Spektrendarstellung“ besser geeignet, da in dieser die absoluten Signalintensitäten der Einschlüsse dargestellt werden.

Der fünfte und letzte Teil dieser Arbeit handelt schließlich von der Fehlerquellenidentifikation anhand von Spektren. Nach der Erklärung von Probennahme und -präparation wird ein Eintauchguss auf Veränderungen in seiner chemischen Zusammensetzung, die sich während seiner Benutzung ergeben haben, untersucht. Eine chemische Veränderung der Bereiche, die in Kontakt mit flüssigem Stahl kommen, konnte nicht festgestellt werden. Für Bereiche, die Kontakt mit Schlacke hatten, konnte an der Grenzfläche zwischen Feuerfestmaterial und Schlacke eine chemische Änderung und damit einhergehend, eine Änderung des Spektrums festgestellt werden. Als Ursache für die Veränderungen im Spektrum wird die Änderung der Schmelztemperatur der keramischen Bestandteile angenommen. Diese Annahme kann durch Beobachtungen im dritten Abschnitt des Kapitels untermauert werden. Im dritten Abschnitt findet zuerst ein Spektrenvergleich zwischen verschiedenen Pfannenschlacken und Gießpulverschlacken statt. Trotz der Variation der Pfannen- und Gießpulverschlacken untereinander ist es dennoch möglich, diese voneinander zu unterscheiden. Gleichzeitig wird aber auch festgestellt, dass der Natrium- und Fluorkanal, als charakteristische Elemente für Gießpulver, keine verwertbaren Ergebnisse liefern. Anschließend erfolgt ein Spektrenvergleich zwischen den beiden Schlackearten und anderen feuerfesten Einsatzstoffen aus dem Strangussbereich. Bei diesem Vergleich lässt sich auch eine Schmelzpunktabhängigkeit der Signalintensitäten beobachten, da die reinen Oxide zum Teil eine niedrigere Signalintensität aufweisen, als Mischoxide, wobei letztere einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen. Dennoch lassen sich die untersuchten Feuerfestmaterialien untereinander und von den Schlacken unterscheiden, sofern nicht nur die Intensitäten einzelner Spektrallinien be-

trachtet werden, sondern auch die Verhältnisse zwischen den Spektrallinien. Eine evidenzbasierte Fehlerquellenidentifikation ist somit möglich.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass das Laserspektrometer prinzipiell funktioniert und für intendierte Anwendung hinreichend genaue Ergebnisse liefert, auch wenn die Leistungsfähigkeit nicht an stationäre Laserspektrometer heranreicht und für einzelne Elemente Verbesserungen notwendig sind. Trotz dieser Einschränkung ist eine Fehlerquellenidentifikation bei Betrachtung des Vollspektrums („Fingerprint“) möglich, da die Verhältnisse der Signalintensitäten der verschiedenen Elemente eine ausreichende Unterscheidbarkeit gewährleistet.

7. Ausblick

Mit der seit 2015 in Betrieb befindlichen SILENOS-Pilotanlage werden Verunreinigungen im Stahl detektiert und mittels Laserspektrometrie chemisch differenziert. Nach einem Überblick über die Leistungsfähigkeit des Laserspektrometers spannt diese Arbeit den Bogen, daraus Methoden für Verbesserungen abzuleiten und in das Prüfsystem einzubinden. So liefern die Spektrallinien für Fluor, Natrium, Phosphor und Schwefel derzeit keine verwertbaren Ergebnisse, was, gerade im Hinblick auf die Einschlussanalytik, weitergehenden Untersuchungen bedarf. In diesem Kontext kann auch die Ursache für das nicht lineare Verhalten einzelner Linien untersucht werden. Für die Messung von Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel ist eine sauerstofffreie Atmosphäre notwendig. Das Laserspektrometer ist in einem Fräscenter montiert, das vor der Messung nicht mit Argon gespült wird. Lediglich vor und während der Messung wird der Düsenbereich mit Argon beaufschlagt, sodass der Einzug von Luftsauerstoff möglich ist. Durch eine Optimierung der Gasdüsengeometrie und Durchflussmenge könnte eine laminare Argonströmung erreicht und somit Verbesserungen für die drei Elemente erreicht werden. Auf Grund der großen Ähnlichkeit von Funken- und Laserspektrometrie ist es wahrscheinlich, dass sich bessere Messergebnisse durch eine elementabhängige Integrationszeit erzielen lassen. Für eine Kosten-/Nutzenabschätzung ist die Datenlage zur Zeit jedoch zu gering, sodass dafür weitere Versuche notwendig sind. Mit diesen Verbesserungen wäre es auf lange Sicht denkbar, das Laserspektrometer für die Bestimmung von Seigerungen einzusetzen.

Um eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse über längere Zeiträume zu gewährleisten, ist außerdem ein Rekalibrationsintervall festzulegen, da das Spektrometer innerhalb von sechs Wochen einen deutlichen Drift aufwies. Außerdem wäre eine Kalibration mit oxidischem Probenmaterial sinnvoll, bei dem die Proben einschlusstypische Elementgehalte aufweisen. Eine Extrapolation aus den Stahlkalibrierfunktionen ist nicht möglich. Es wäre denkbar, dafür eine Vielzahl von Pfannen- und Gießpulverschlackeproben aus der Produktion zu verwenden. Alternativ könnten auch die Impulsparameter des Lasers geändert werden mit dem Ziel, die Extrapolation der Kalibriergeraden zu verbessern.

Nachdem in dieser Arbeit die grundsätzliche Fehlerquellenidentifikation anhand der Spektren vom LIBS als möglich bewertet wurde, bedarf es einer praktischen Umsetzung. Dafür ist eine breitere Datenbasis notwendig, für die Feuerfestmaterialien aus unterschiedlichen Chargen und weitere Schlacken gemessen werden müssen. Auch die konkrete Umsetzung der Evidenzberechnung und der Ausgabe der Ergebnisse sind in dieser Arbeit noch nicht aufgegriffen worden.

Literaturverzeichnis

- [1] Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH, Foliensammlung Unternehmenspräsentation; 2016
- [2] Wünnenberg, K., S. Millman, M. Nadif, C. Marique, M. Sumida und H.-J. Weddige, IISI Study on Clean Steel, International Iron and Steel Institute, Brüssel, 2004
- [3] Ovtchinnikov, S., Kontrollierte Erstarrung und Einschlußbildung bei der Desoxidation von hochreinen Stahlschmelzen, Dissertation, TU Freiberg, 2002
- [4] Clasen, S., C. Dannert, L. Redecker, A. Sax, P. Quirnbach, und M. Weinberg, Methode zur Bestimmung des Reoxidationspotenzials feuerfester Werkstoffe, Eisen und Stahl, 136 (2016), 9, 1-5
- [5] Midroit, F. und F. Merchi, Discrimination d'inclusions par traitement de données de signaux ultrasons, 2ème Journée Métrologie Commission Élaboration des alliages métalliques, Paris, Frankreich, 2016.
- [6] Zhang, L. und B. G. Thomas, State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness, ISIJ International 43 (2003), 3, 271-291
- [7] Zhang, L., R. Rietow, B. G. Thomas und K. Eakin, Large inclusions in plain-carbon steel ingots cast by bottom teeming, ISIJ International 46 (2006), 5, 670-679
- [8] Ruby-Meyer, F., Distribution des micro -, méso- et macro -inclusions dans un lingot de 6 tonnes, 2ème Journée Métrologie Commission Élaboration des alliages métalliques, Paris, Frankreich, 2016.
- [9] Weinberg, M. D. und T. Schlüter, "Test method for rapid assessment of steel cleanliness: Silenos - steel inclusion level evaluation by numerical optical systems, Clean steel, Budapest, Ungarn, 2015.
- [10] Kiessling, R. und N. Lange, Non-metallic inclusions in steel (second edition), The Metals Society, London, 1978
- [11] Saikaly, W., X. Bano, C. Issartel, G. Rigaut, L. Charrin und A. Charai, The Effects of Thermomechanical Processing on the Precipitation in an industrial Dual-phase steel microalloyed with Titanium, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 32A (2001), 8, 1939-1947

-
- [12] Craven, A. J., K. He, L. A. J. Gravie und T. N. Baker, Complex heterogeneous precipitation in Titanium-Niobium microalloyed Al-killed HSLA steels--I. (Ti,Nb)(C,N) particles, *Acta Materialia*, 48 (2000), 15, 3857-3868
- [13] Jun, H. J., K. B. Kang und C. G. Park, Effects of cooling rate and isothermal holding on the precipitation behavior during continuous casting of Nb-Ti bearing HSLA steels, *Scripta Materialia*, 49 (2003), 11, 1081-1086
- [14] Hong, S. G., K. B. Kang und C. G. Park, Strain-induced precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti microalloyed HSLA steels, *Scripta Materialia*, 46 (2002), 2, 163-168
- [15] Kang, Y., H. Yu, J. Fu, K. Wang und Z. Wang, Morphology and precipitation kinetics of AlN in hot strip of low carbon steel produced by compact strip production, *Material Science and Engineering A*, 351 (2003), 1-2, 265-271
- [16] Dutta, B., und C. M. Sellars, Effect of composition and process variables on Nb(C,N) precipitation in niobium microalloyed austenite; *Materials Science and Technology*, 3 (1987), 3, 197-206
- [17] Nagata, M. T., J. G. Speer und D. K. Matlock, Titanium Nitride Precipitation Behavior in Thin-Slab Cast High-Strength Low-Alloy Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33A (2002), 10, 3099-3110
- [18] Yang, S., Q. Wang, L. Zhang, J. Li und K. Peaslee, Formation and Modification of MgO • Al₂O₃-Based Inclusions in Alloy Steels; *Metallurgical and Materials Transactions B*; 43B (2012), 4, 731-750
- [19] Nafisi, S., J. Joradn, C. D'Souza, L. Collins und T. J. Drake, A Study of Ca-Modification Process in Al-Killed Steels; *AISTech 2012 Proceedings*, 1195-1205, Association for Iron & Steel Technology, Warrendale
- [20] Story, S. R., und R. I. Asfahani, Control of Ca-Containing Inclusions in Al-Killed Steel Grades, *AISTech 2013 Proceedings*, 1201-1213, Association for Iron & Steel Technology, Warrendale
- [21] Krautkrämer, J., H. Krautkrämer und W. Grabendörfer, *Werkstoffprüfung mit Ultraschall*, Fünfte Auflage, Springer, Berlin, 1986
- [22] Jacobi H. und K. Wünnenberg, Improving oxide cleanliness on basis of MIDAS method, *Ironmaking & Steelmaking*, 30 (2003), 2, 130-141
- [23] Schade, K.-H., *Die Bibliothek der Technik: Lichtmikroskopie: Technologie und Anwendung*, Zweite Auflage, Verlag Moderne Industrie, Landsberg/Lech, 2001.
- [24] Abbe, E., Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung, *Archiv für Mikroskopische Anatomie*, 9 (1873), 1, 413-468

-
- [25] Danz, R., Numerische Apertur, Immersion und förderliche Vergrößerung, Innovation (Carl Zeiss AG, ed.), 15 (2005), 12–14
- [26] Kauczor, E., Metall unter dem Mikroskop: Einführung in die metallographische Gefügelehre, Fünfte Auflage, Springer, Berlin/Heidelberg, 1985
- [27] Norm EN10247: Metallographische Prüfung des Gehaltes nichtmetallischer Einschlüsse in Stählen mit Bildreihen, Austrian Standards Institute, 2007
- [28] Hollas, J. M., Modern spectroscopy, 4. Auflage, Wiley, Chichester, 2004
- [29] Slickers, K., Die automatische Atom-Emissions-Spektralanalyse, 2. Auflage, Buchvertrieb K. A. Slickers, Gießen, 1992
- [30] Niederstraßer, J., Funkenspektrometrische Stickstoffbestimmung in niedriglegierten Stählen unter Berücksichtigung der Einzelfunkenspektrometrie, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2002
- [31] Cremers, D. A. und L. J. Radziemski, Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy, Zweite Auflage, Wiley, Hoboken, 2013
- [32] Pande, M. M., M. Guo, R. Dumarey, S. Devisscher, und B. Blanpain, Determination of steel cleanliness in ultra-low carbon steel by pulse discrimination analysis-optical emission spectroscopy technique, ISIJ International, 51 (2011), 11, 1778–1787
- [33] Reinholdsson, F., A. Lind, R. Nilsson, P. Sjödin, und P. Jönsson, A metallurgical tool for rapid determination of micro inclusion characteristics in bearing steel production, ISIJ International, 37 (1997), 6, 637–639
- [34] Falk, H. und P. Wintjens, Statistical evaluation of single sparks, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 53 (1998), 1, 49–62
- [35] Bengtson, A., Process-based steel cleanliness investigations and rapid metallurgical screening of inclusions by modern PDA techniques (Ramsci): Final report, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2012.
- [36] von Ardenne, M., Patent GB511204, Improvements in electron microscopes, 1939
- [37] Williams, D. B. und C. Barry Carter, Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Material Sciences, Zweite Auflage, Springer Science+Business Media, New York, 2009
- [38] Goldstein, J. I., C. E. Lyman, D. E. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D. C. Joy und J. R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Dritte Auflage, Springer Science+Business Media, New York, 2007
- [39] Nuspl, M., Automatisierte REM/EDX-Einschlussanalyse und Charakterisierung der Einschlüsse für niedriglegierte Stähle, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2004

-
- [40] Reimer, L., Scanning Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis, Zweite Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1998
- [41] Michelic, S. K., G. Wieser und C. Bernhard, On the representativeness of automated SEM/EDS analyses for inclusion characterisation with special regard to the measured sample area, ISIJ International, 51 (2011), 5, 769–775
- [42] Exner, H. E. und H. P. Hougardy, Quantitative image analysis of microstructures: A practical guide to techniques, instrumentation and assessment of materials, DGM, Oberursel, 1988
- [43] Weinberg, M. D., Patent EP1598668 A1, Verfahren zur Ermittlung makroskopischer Einschlüsse in Metallen, 2005
- [44] Xu, X. und M. E. Savard, Patent US5689374 A, Grin lens and method of manufacturing, 1997
- [45] Mausch, M., Untersuchung des Einflusses von Maschinenparametern auf die Ausprägung der Messergebnisse bei der quantitativen Elementanalyse mit Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Bachelorarbeit, Hochschule Niederrhein, 2017
- [46] Kromidas, S. und J. Ermer, Handbuch Validierung in der Analytik, Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- [47] Flender, R. und R. Nilsson, Klassifizierung und Bewertung nichtmetallischer Einschlüsse in Röhren der Stahlsorte V100CrS6 aus HKM-Vormaterial, Bericht 49/2003, Mannesmann Forschungsinstitut, Duisburg, 2003
- [48] Flender, R. und M. D. Weinberg, Feuerfeststoffe in Kontakt mit dem Stahl V100CrS6 bei der Erzeugung von Rundsträngen bei HKM, Bericht 18/2003, Mannesmann Forschungsinstitut, Duisburg, 2003
- [49] Schöfer, C. H., Methoden zur effektiven Unterdrückung von Bildrauschen bei Digitalkameras, Diplomarbeit, Fachhochschule St. Pölten, 2005
- [50] Osbourn, E. F. und A. Muan, Plate 3: The system MgO-Al₂O₃-SiO₂: Phase equilibrium diagrams of oxide systems, The American Ceramic Society, Columbus, 1960.

A. Anhang

A.1. Lichtmikroskop

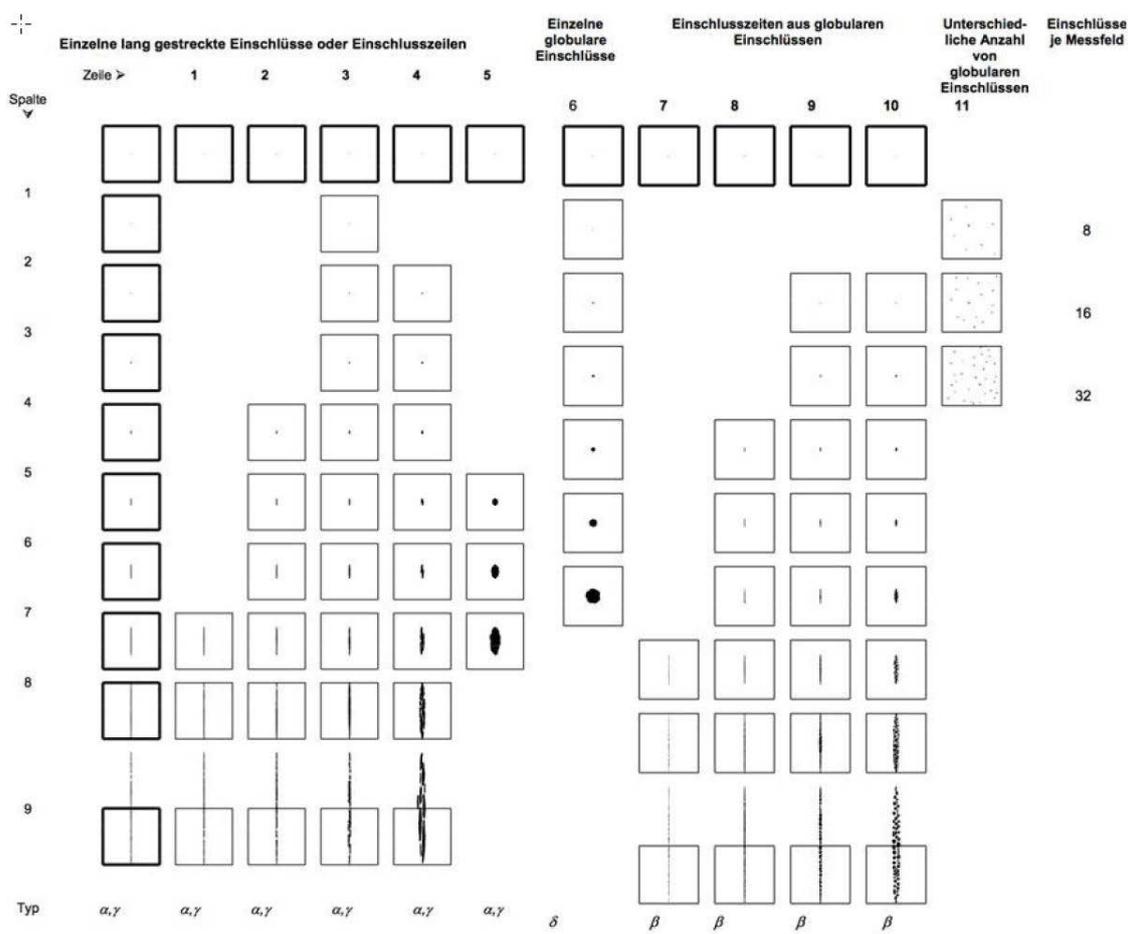


Abbildung A-1.: Richtreihe gem. EN 10247:2016 [27].

A.2. OES

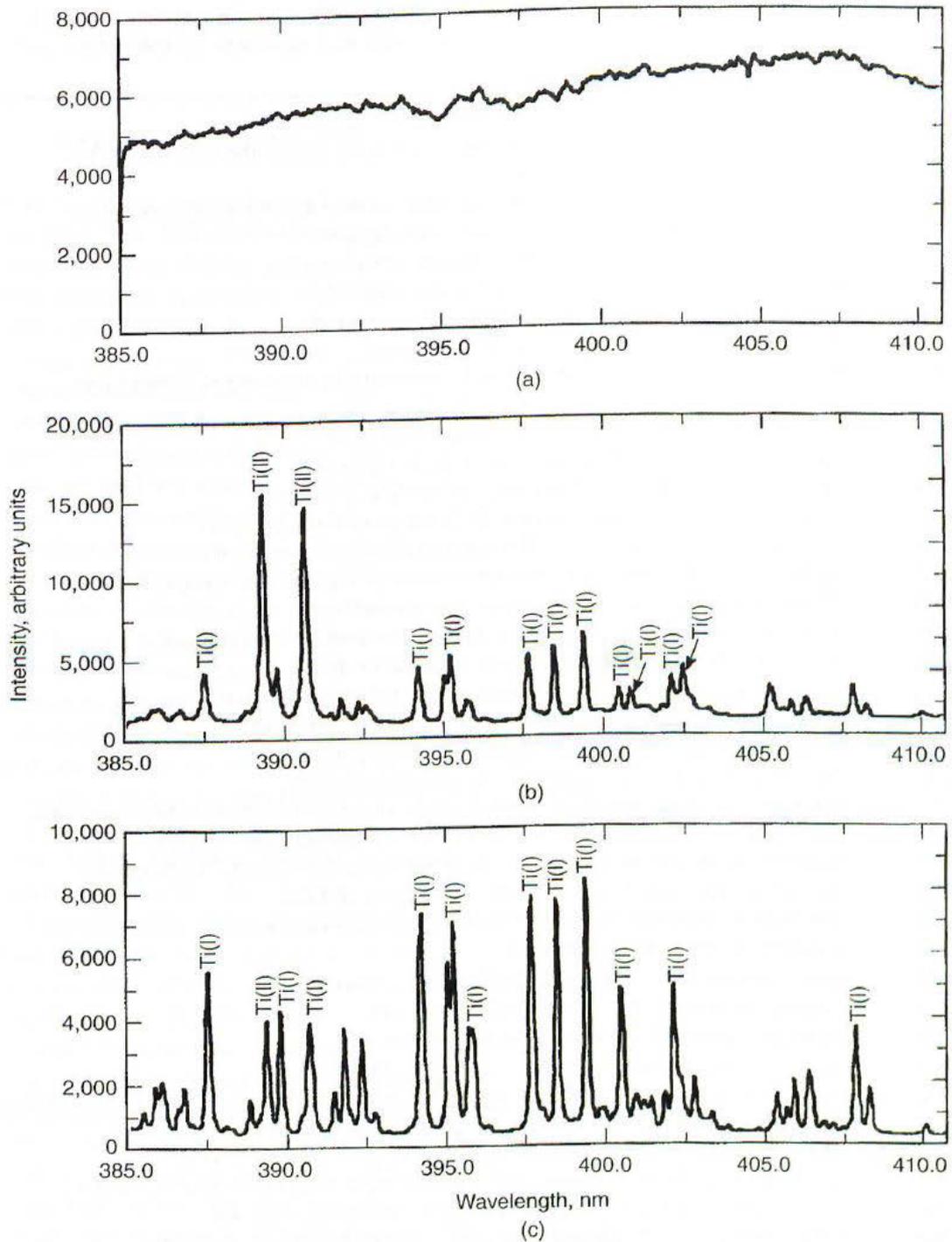
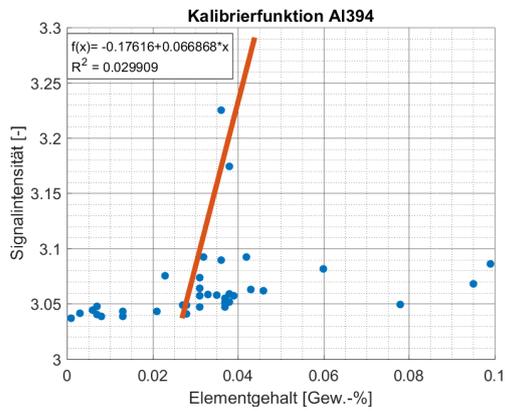
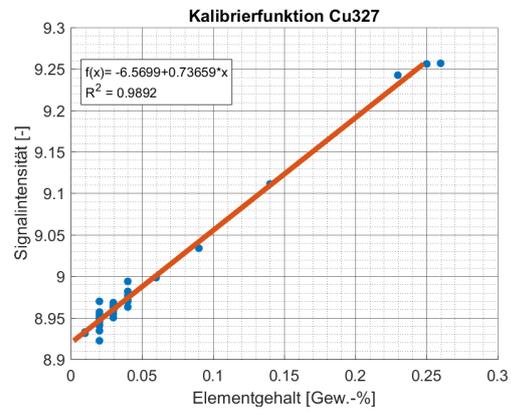
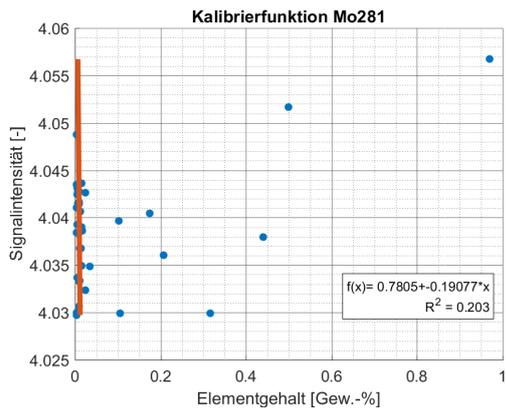
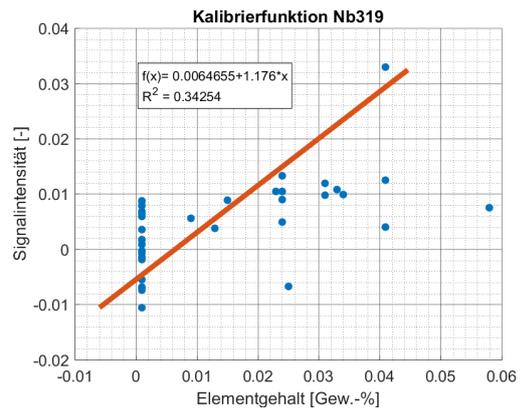
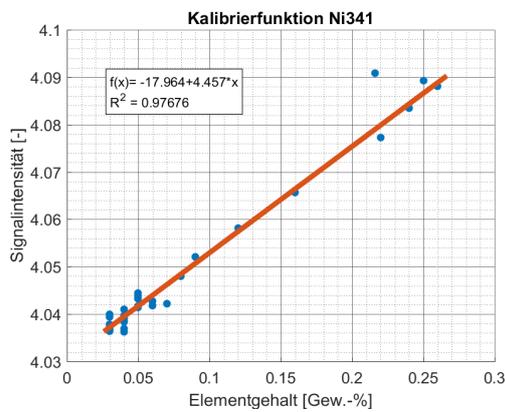
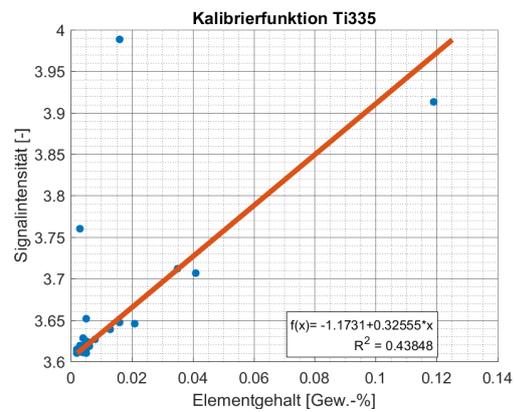


Abbildung A-2.: Emissionsintensitäten verschiedener Titanlinien über verschiedene Zeitintervalle a) 0-0,5 μ s, b) 0,5-5 μ s; c) 10-110 μ s [31].

A.3. Methodenentwicklung

A.3.1. Kalibration des Laserspektrometers

(a) Cu₃₉₄(b) Cu₃₂₇(c) Mo₂₈₁(d) Nb₃₁₉(e) Ni₃₄₁(f) Ti₃₃₅

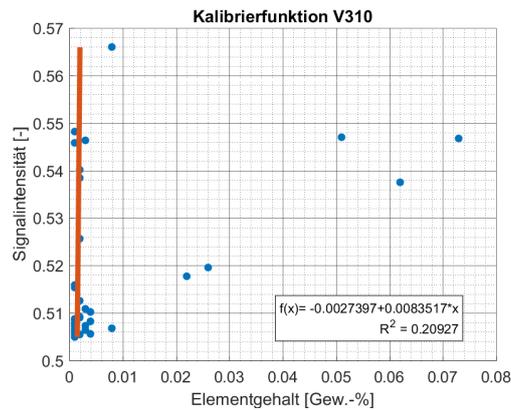


Abbildung A-3.: Grafische Darstellung weiterer Kalibrierfunktionen.

Tabelle A-I.: Signifikanzwerte der t-Tests bei unterschiedlichen Aluminiumgehalten. Rot gefärbte Werte bedeuten, die Emissionsmittelwerte unterscheiden sich signifikant.

a) 0,031 Gew.-%

	t-Test zwischen Messung			
	1 und 2	1 und 3	1 und 4	1 und 5
Al ₂₂₆	0,001	0,070	0,944	0,040
Al ₂₃₇	0,681	0,247	0,987	0,183
Al ₃₀₈	0,708	0,765	0,308	0,035
Al ₃₀₉	0,550	0,000	0,000	0,006
Al ₃₉₄	0,668	0,199	0,783	0,509
Al ₃₉₆	0,797	0,961	0,556	0,953

b) 0,037 Gew.-%

	t-Test zwischen Messung			
	1 und 2	1 und 3	1 und 4	1 und 5
Al ₂₂₆	0,521	0,337	0,031	0,491
Al ₂₃₇	0,430	0,416	0,689	0,942
Al ₃₀₈	0,745	0,848	0,675	0,642
Al ₃₀₉	0,000	0,001	0,032	0,306
Al ₃₉₄	0,864	0,922	0,953	0,060
Al ₃₉₆	0,566	0,021	0,958	0,024

c) 0,046 Gew.-%

	t-Test zwischen Messung			
	1 und 2	1 und 3	1 und 4	1 und 5
Al ₂₂₆	0,983	0,049	0,653	0,778
Al ₂₃₇	0,657	0,754	0,301	0,627
Al ₃₀₈	0,729	0,087	0,670	0,813
Al ₃₀₉	0,024	0,000	0,000	0,000
Al ₃₉₄	0,022	0,240	0,070	0,066
Al ₃₉₆	0,048	0,298	0,735	0,085

d) 0,066 Gew.-%

	t-Test zwischen Messung			
	1 und 2	1 und 3	1 und 4	1 und 5
Al ₂₂₆	0,430	0,002	0,074	0,065
Al ₂₃₇	0,307	0,460	0,064	0,005
Al ₃₀₈	0,003	0,000	0,000	0,000
Al ₃₀₉	0,000	0,000	0,000	0,000
Al ₃₉₄	0,489	0,720	0,439	0,641
Al ₃₉₆	0,217	0,555	0,266	0,308

e) 0,099 Gew.-%

	t-Test zwischen Messung			
	1 und 2	1 und 3	1 und 4	1 und 5
Al ₂₂₆	0,490	0,596	0,801	0,089
Al ₂₃₇	0,445	0,241	0,459	0,641
Al ₃₀₈	0,110	0,015	0,003	0,010
Al ₃₀₉	0,145	0,398	0,046	0,000
Al ₃₉₄	0,628	0,428	0,445	0,635
Al ₃₉₆	0,789	0,338	0,282	0,249

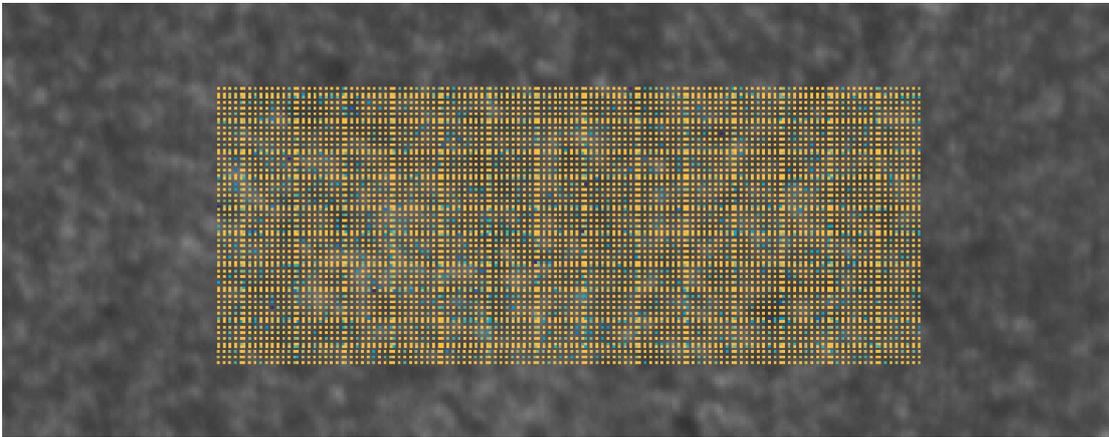
f) 0,144 Gew.-%

	t-Test zwischen Messung			
	1 und 2	1 und 3	1 und 4	1 und 5
Al ₂₂₆	0,021	0,212	0,163	0,005
Al ₂₃₇	0,765	0,238	0,419	0,434
Al ₃₀₈	0,058	0,931	0,713	0,000
Al ₃₀₉	0,000	0,475	0,000	0,000
Al ₃₉₄	0,116	0,310	0,296	0,104
Al ₃₉₆	0,538	0,334	0,320	0,510

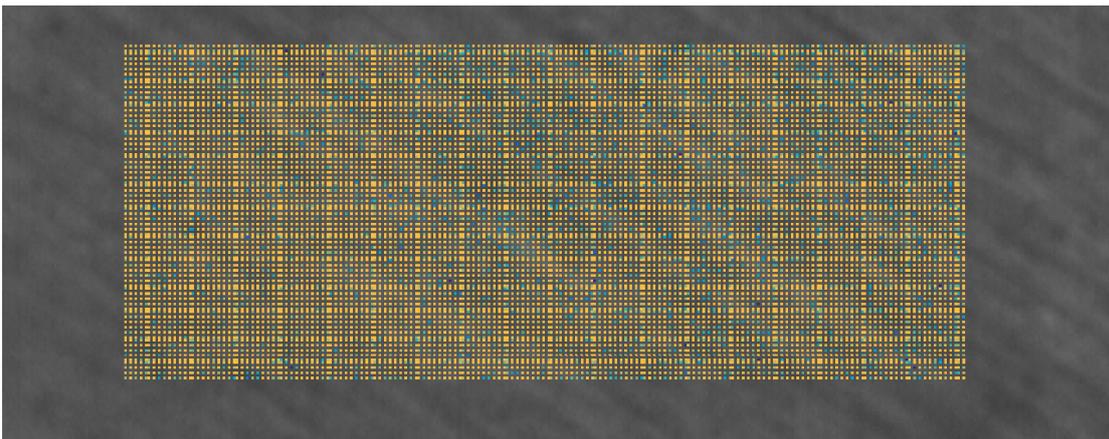
g) 0,182 Gew.-%

	t-Test zwischen Messung			
	1 und 2	1 und 3	1 und 4	1 und 5
Al ₂₂₆	0,599	0,845	0,110	0,858
Al ₂₃₇	0,167	0,164	0,153	0,082
Al ₃₀₈	0,009	0,034	0,000	0,000
Al ₃₀₉	0,005	0,000	0,036	0,234
Al ₃₉₄	0,170	0,242	0,010	0,023
Al ₃₉₆	0,015	0,157	0,000	0,003

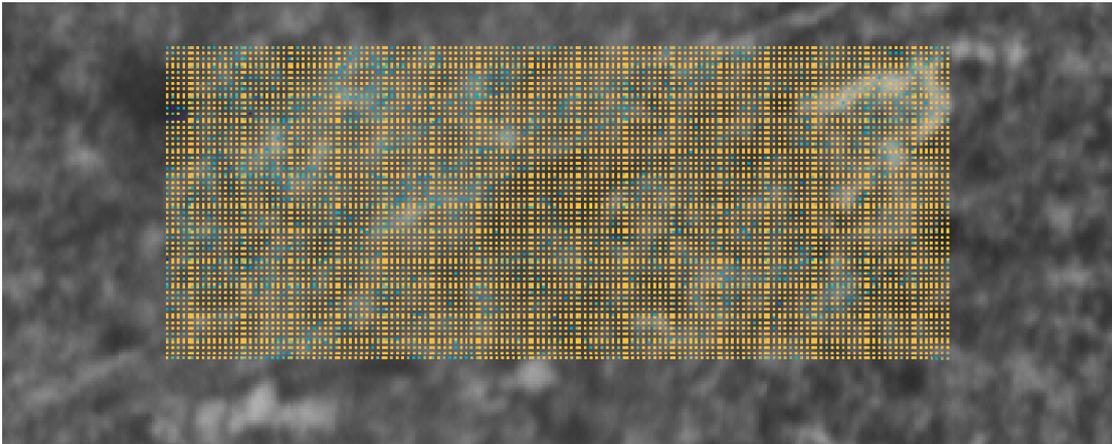
A.3.2. Über die Zulässigkeit einer Extrapolation



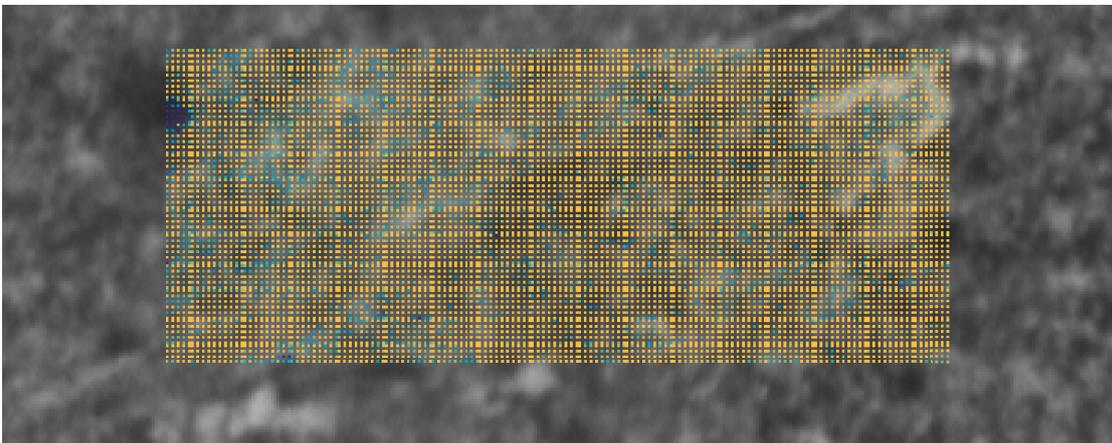
(a) Mn₂₉₃ von FeMn-Affiné



(b) Si₂₈₈ von FeMn-Affiné



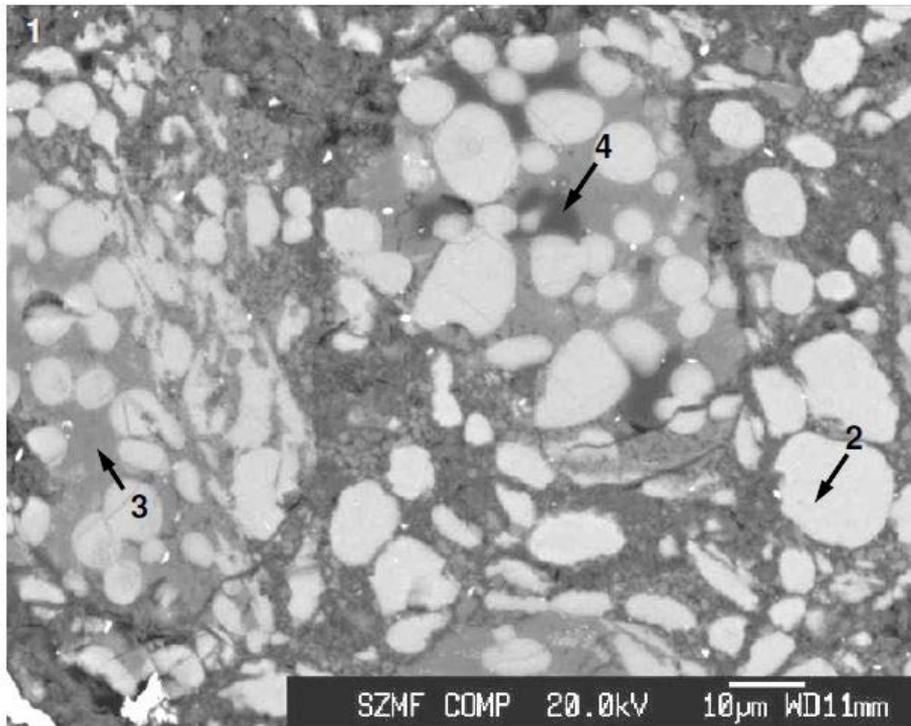
(c) Mn₂₉₃ von SiMn



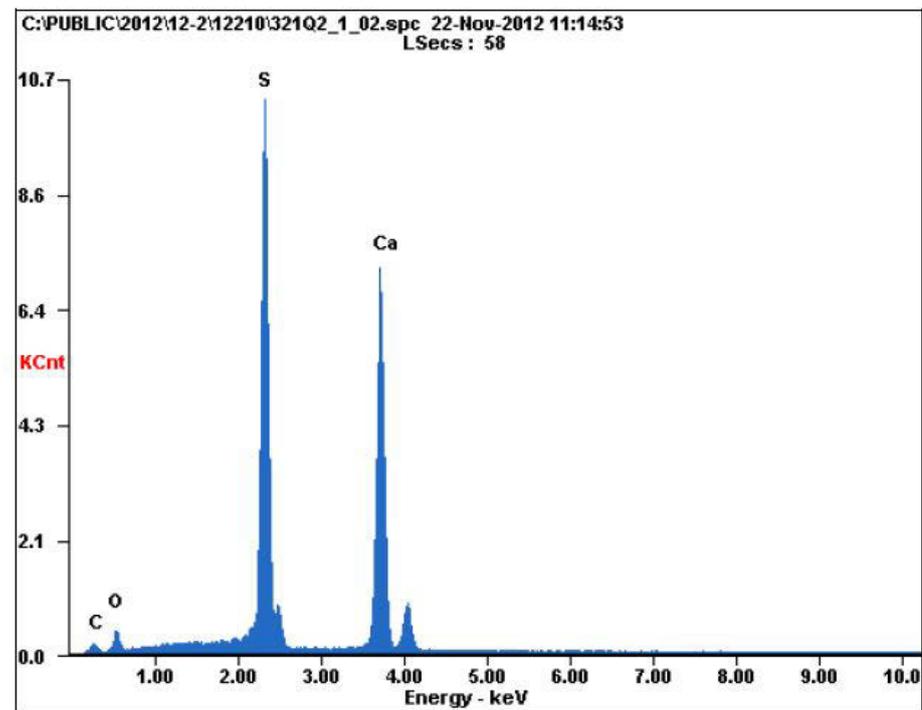
(d) Si₂₈₈ von SiMn

Abbildung A-4.: Intensitätsabweichung vom Mittelwert in Standardabweichungen.

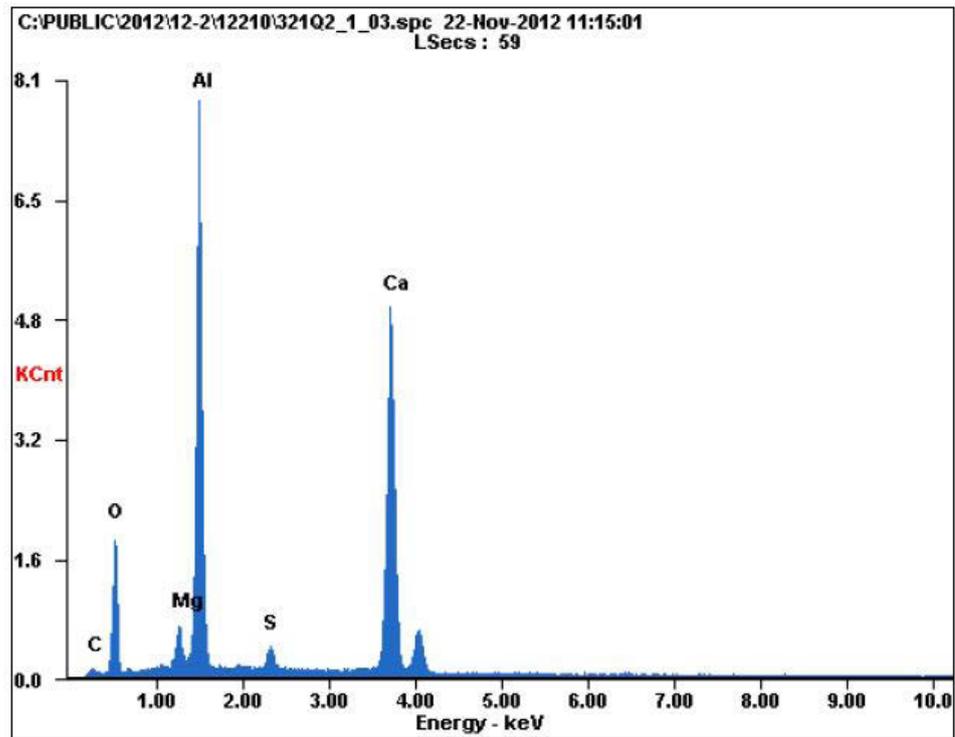
A.3.3. Vergleich LIBS-Messung mit REM-EDX



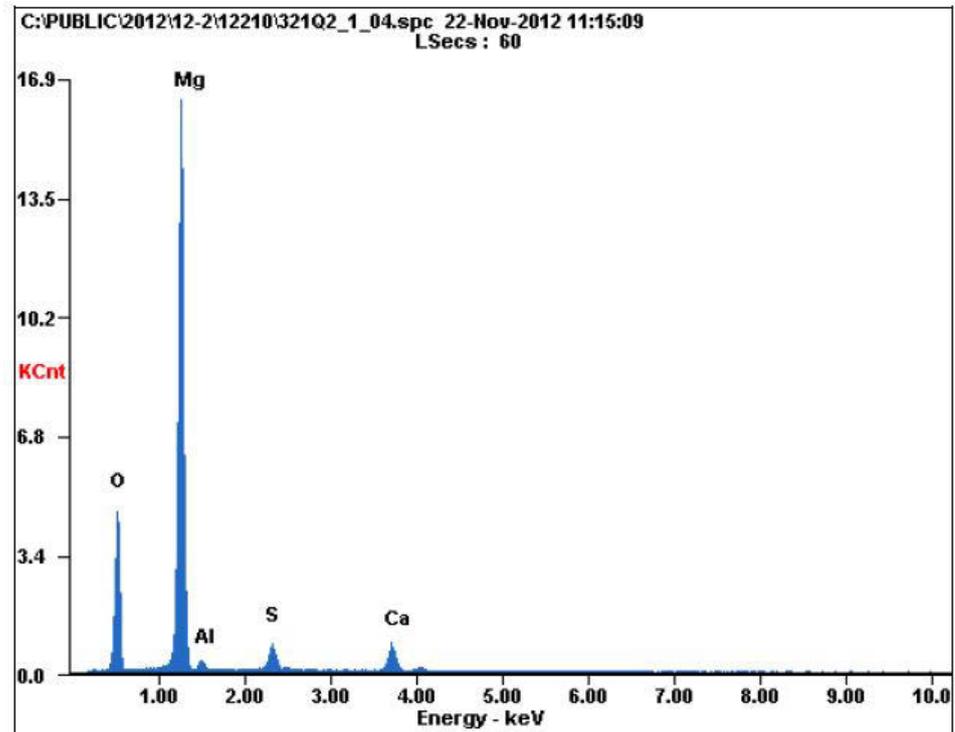
(a) Mit dem REM aufgenommener Bildausschnitt, EDX Aufnahmepositionen mit Pfeilen gekennzeichnet.



(b) REM-EDX Spektrum Position 2.



(c) REM-EDX Spektrum Position 3.



(d) REM-EDX Spektrum Position 4.

Abbildung A-5.: REM-EDX Untersuchung eines Einschlusses zum Vergleich mit dem LIBS.

A.4. Untersuchung zur Fehlerquellenidentifikation

A.4.1. Probennahme und -präparation

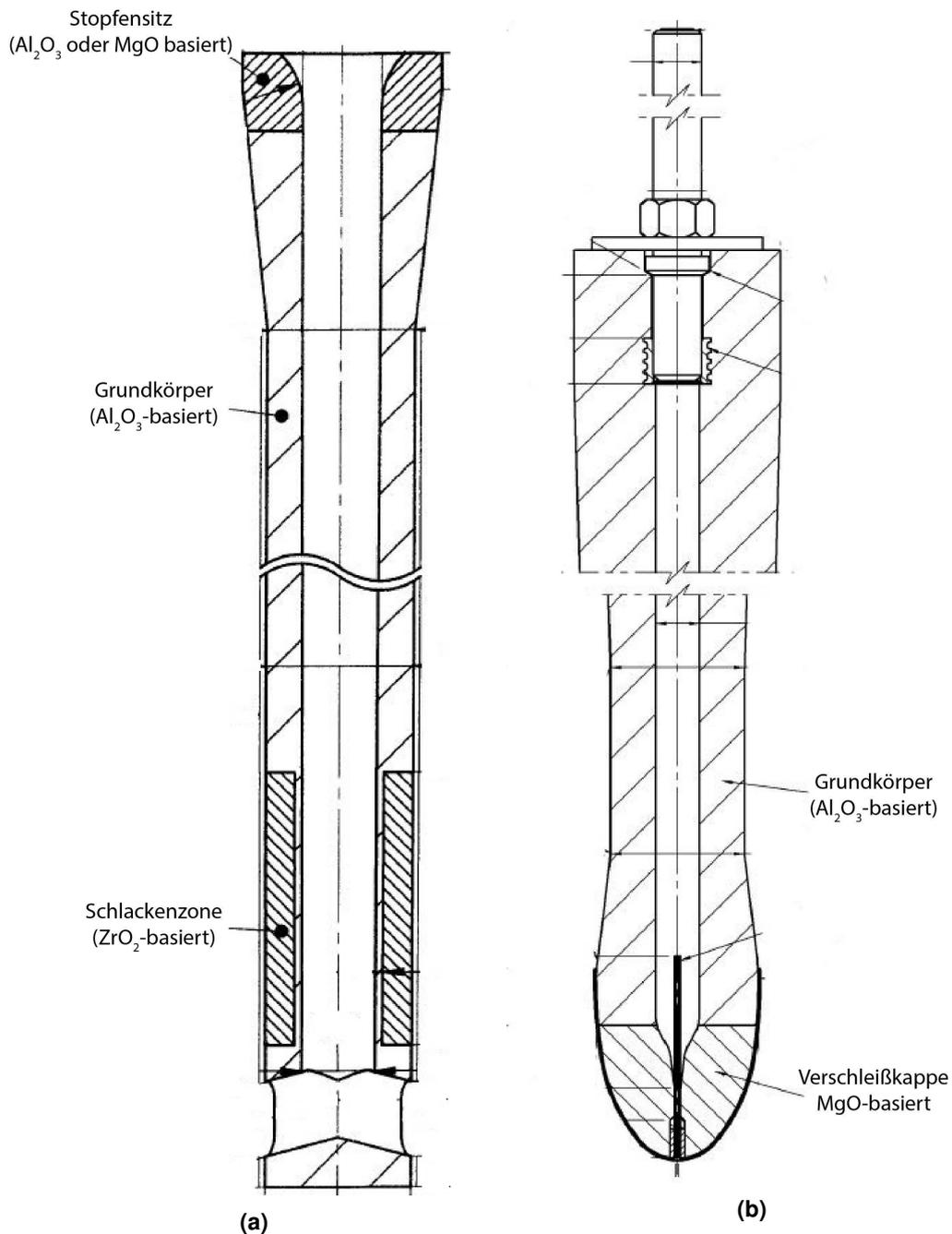


Abbildung A-6.: Querschnitte durch einen a) Tauchausguss und b) Stopfen. Zusätzlich sind die verschiedenen Materialbereiche und ihre Basis gekennzeichnet.

A.4.2. Veränderungen im feuerfesten Material

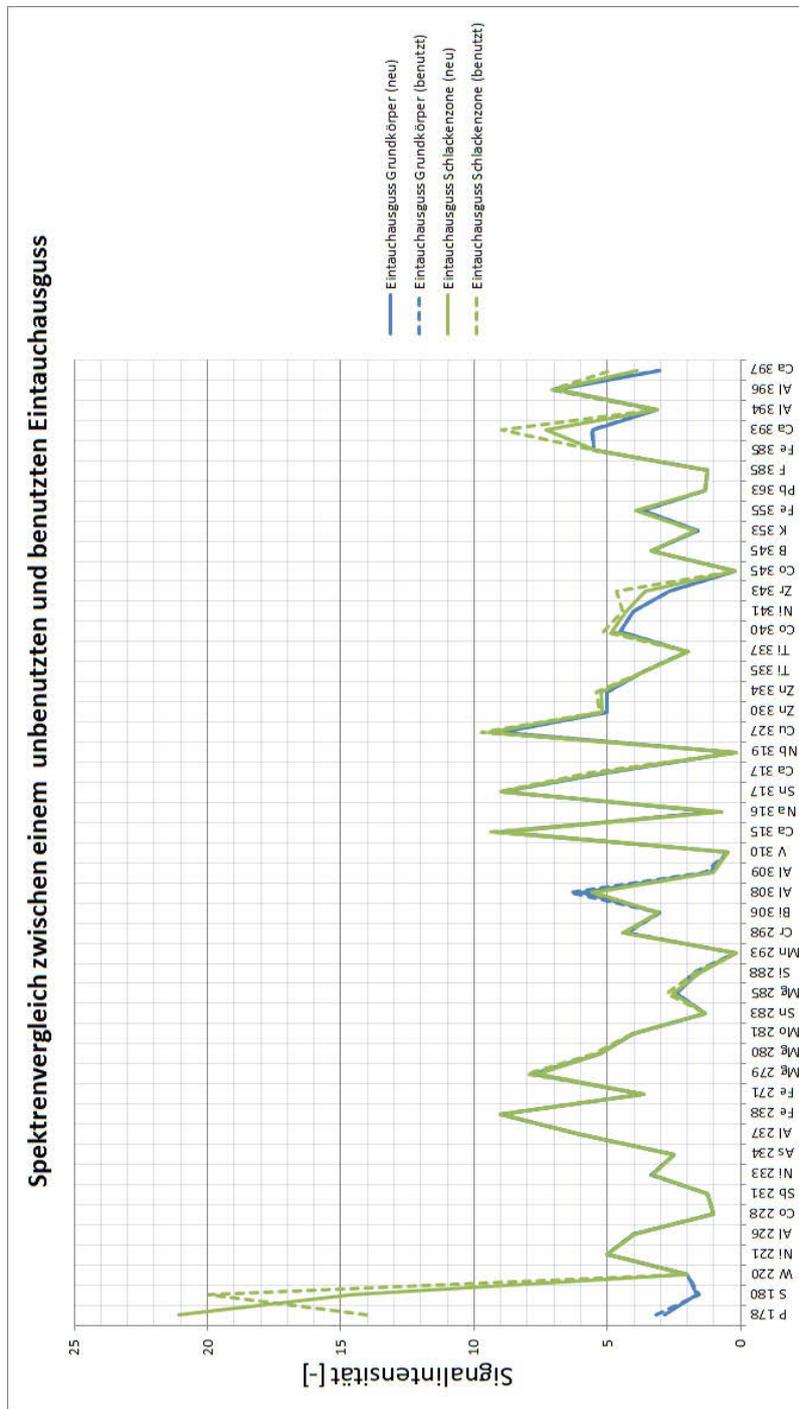


Abbildung A-7.: Spektren des Eintauchgussgrundkörpers und der -schlackenzone im unbenutzten und benutzten Zustand. Signifikante Unterschiede in den Signalintensitäten sind für Zirkon und Calcium zu sehen.

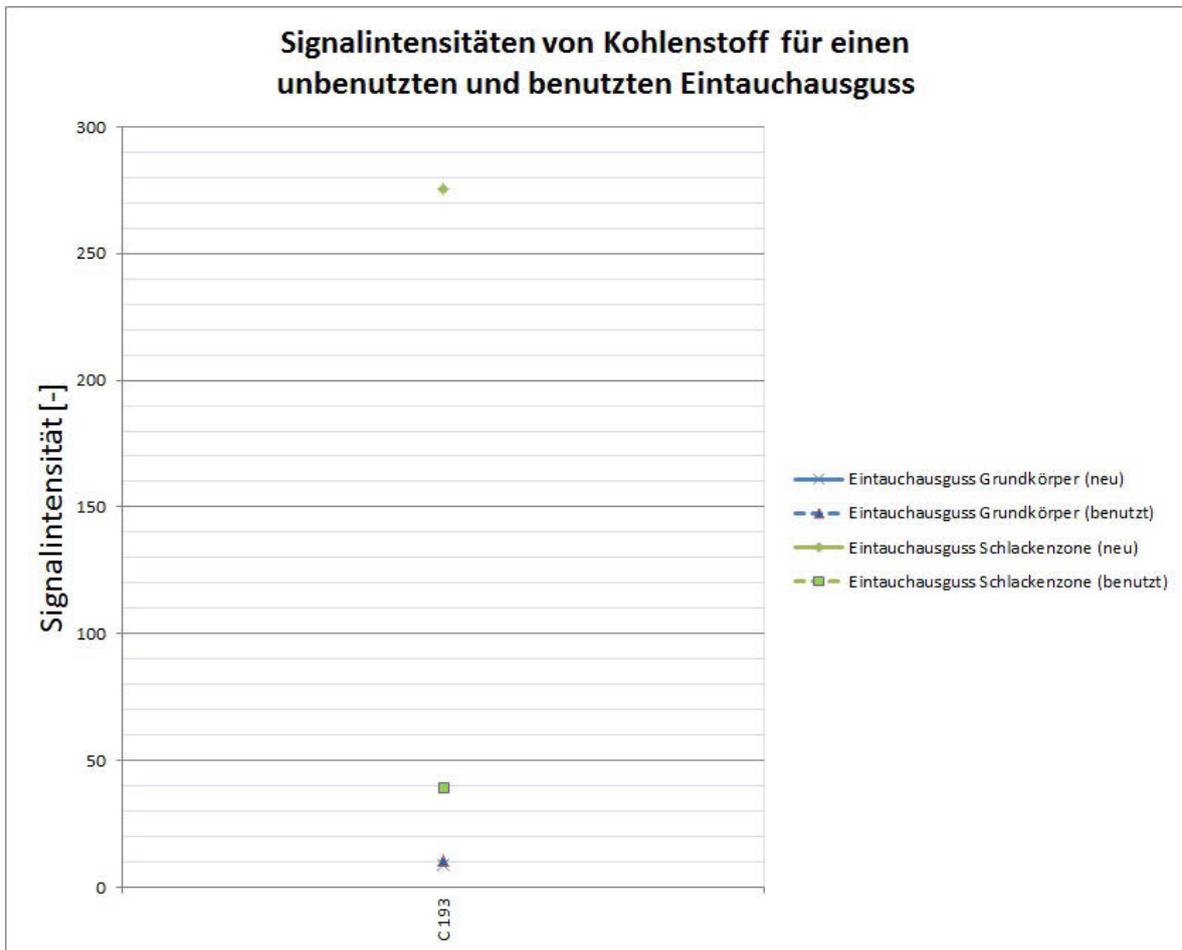


Abbildung A-8.: Kohlenstoffspektren von einem benutzten und unbenutzten Tauchguss.

A.4.3. Spektrenvergleich

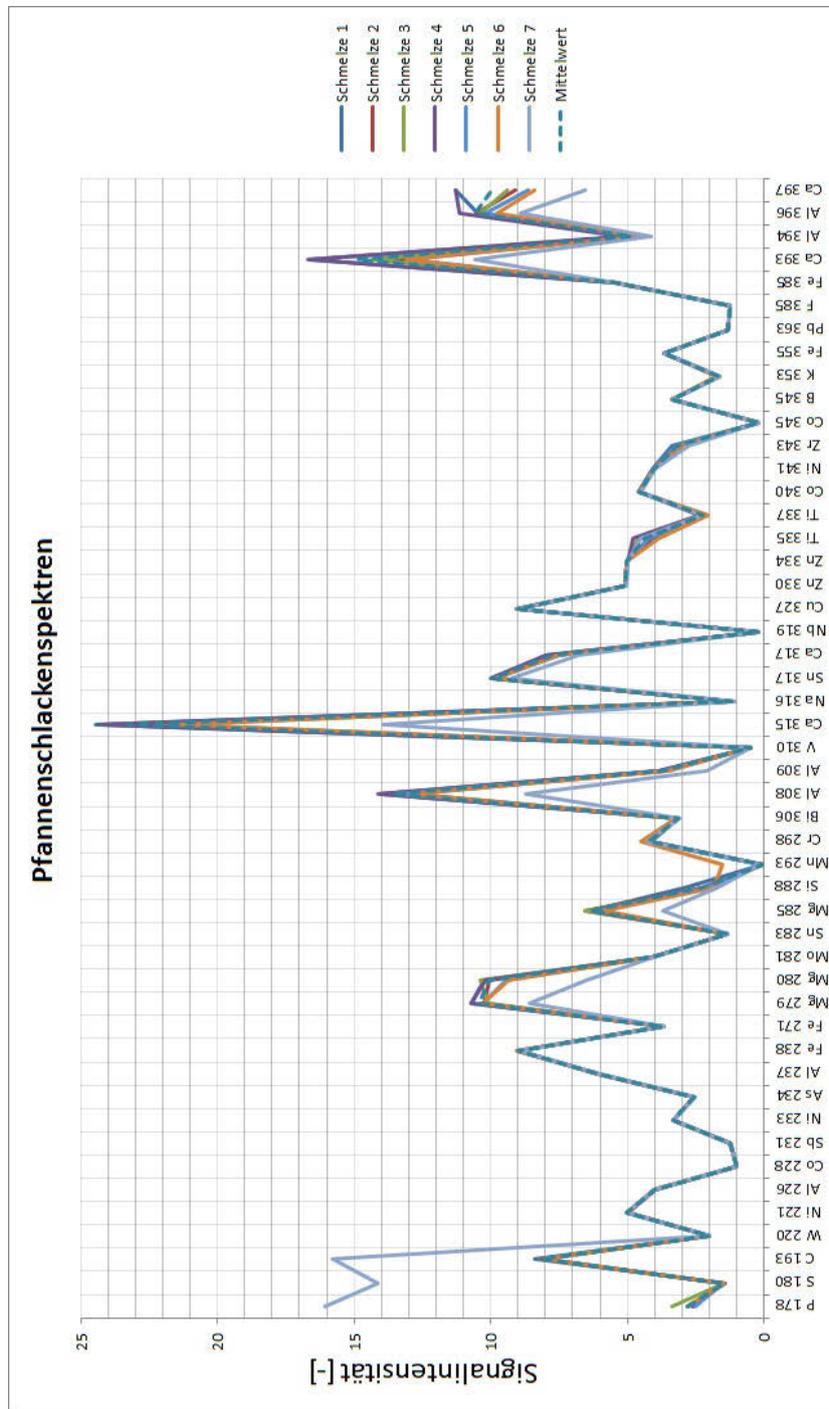


Abbildung A-9.: Spektren für sieben verschiedene Pfannenschlacken am Ende der sekundärmetallurgischen Behandlung gezogen. Zusätzlich ist der Mittelwert von allen sieben Proben eingezeichnet.

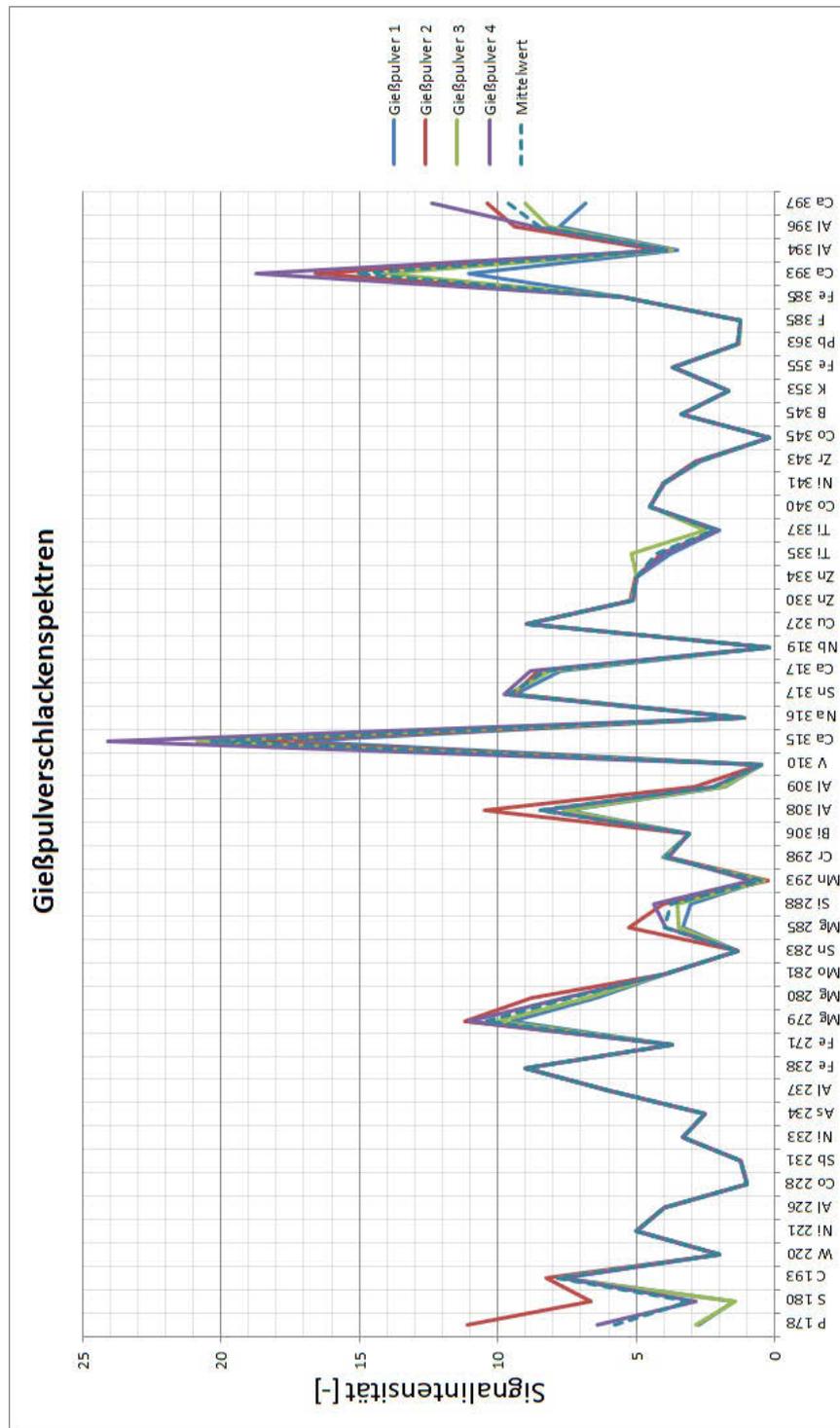


Abbildung A-10.: Spektren für die vier bei HKM am meisten genutzten Gießpulver, außerdem der Mittelwert von allen vier Gießpulvern.

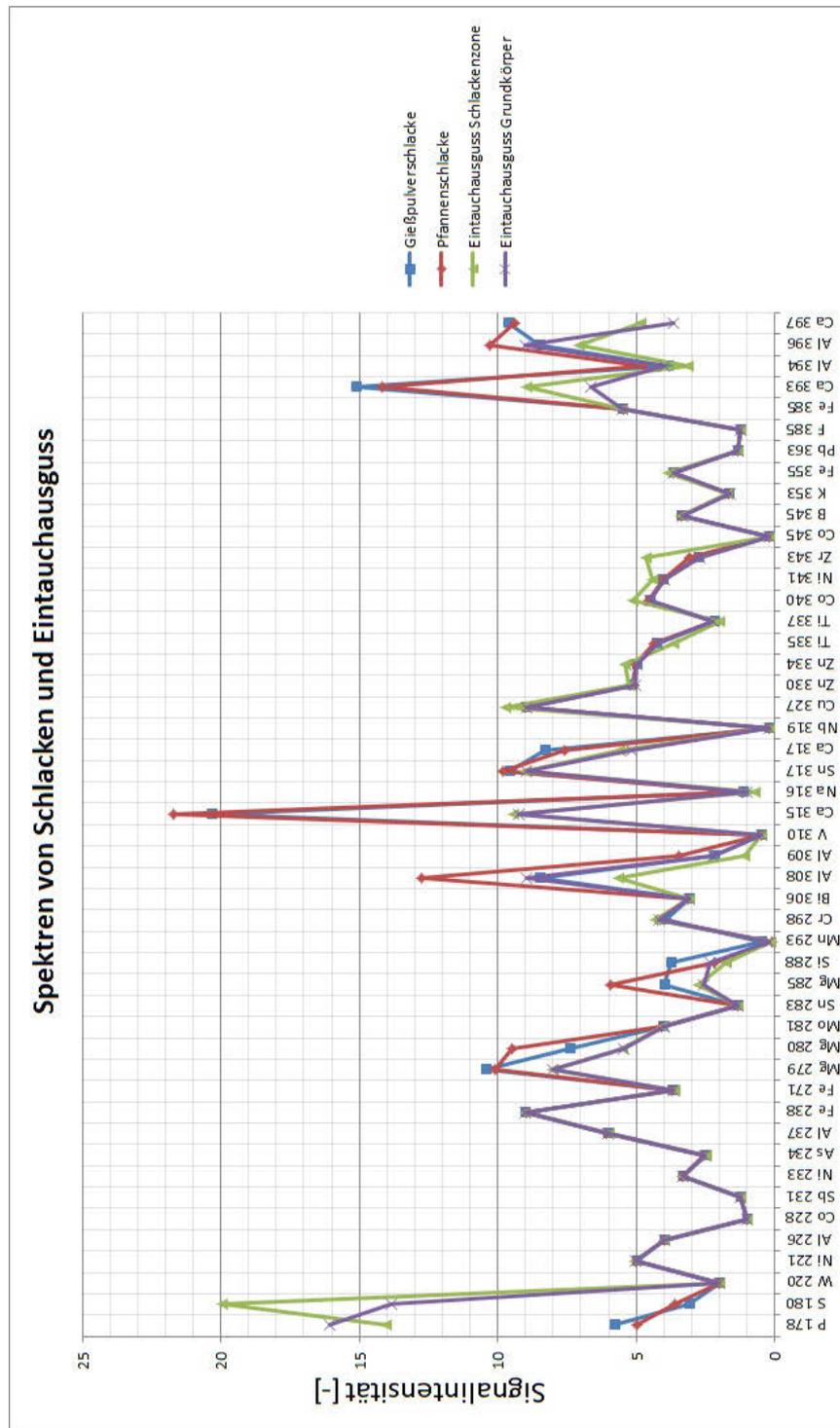


Abbildung A-11.: Spektrenmittelwerte für Pfannen- und Gießpulverschlacke, sowie Spektren von Eintauchgussgrundkörper und Eintauchguss Schlackenzone.

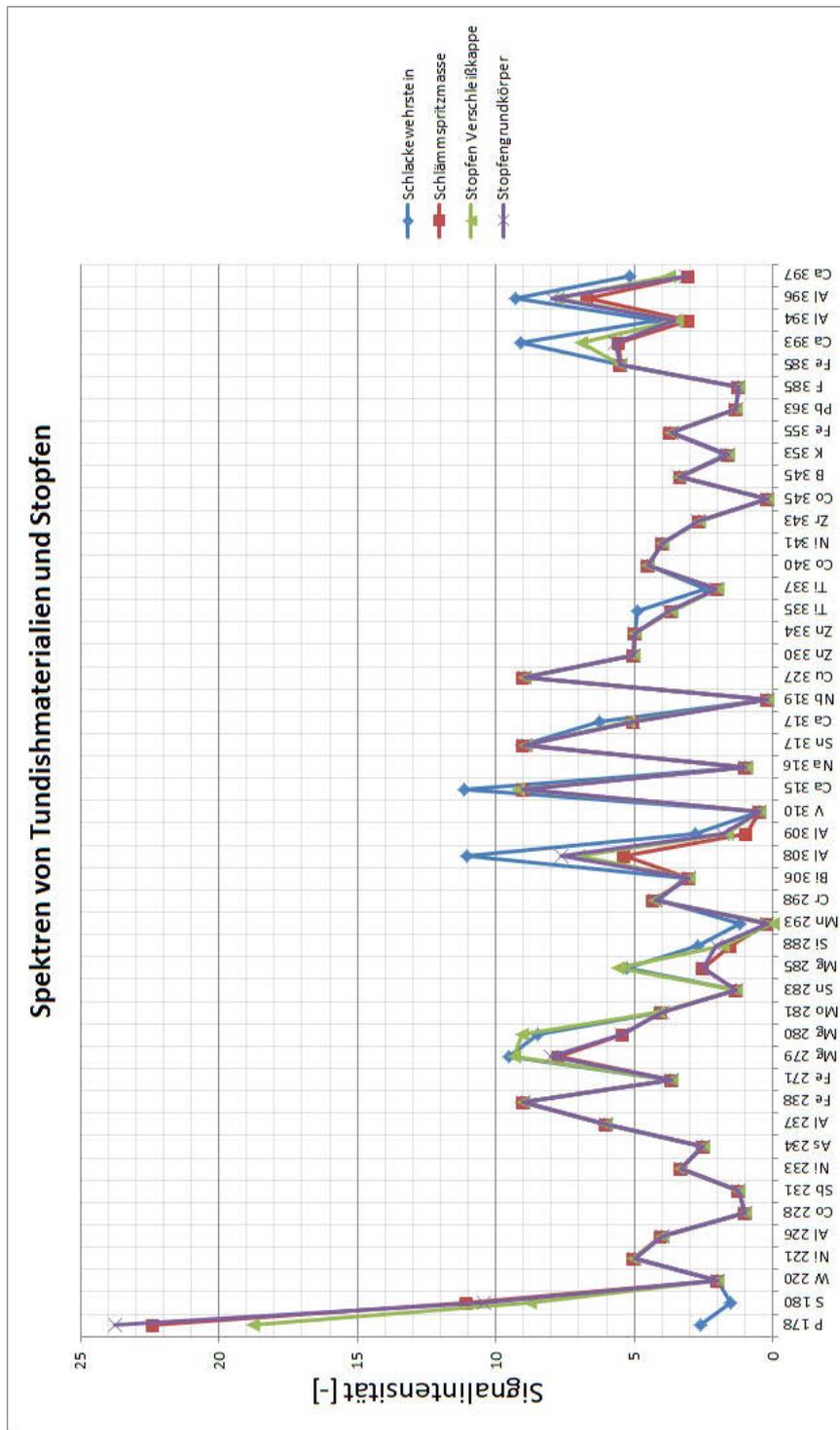


Abbildung A-12.: Spektren von Schlämm-spritzmasse, Schlackewehrstein sowie Stopfen-grundkörper und -spitze.

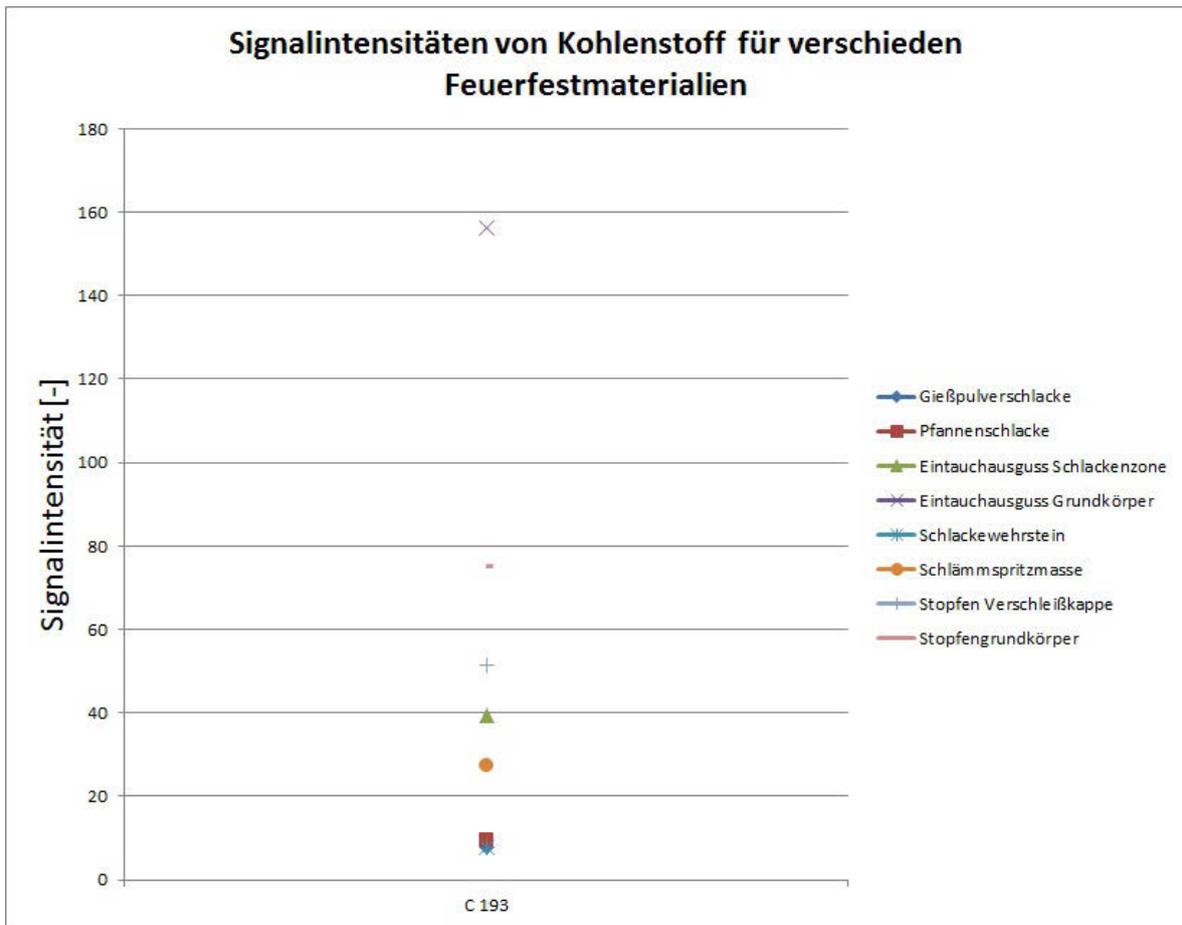


Abbildung A-13.: Kohlenstoffspektren für verschiedene Feuerfestmaterialien.

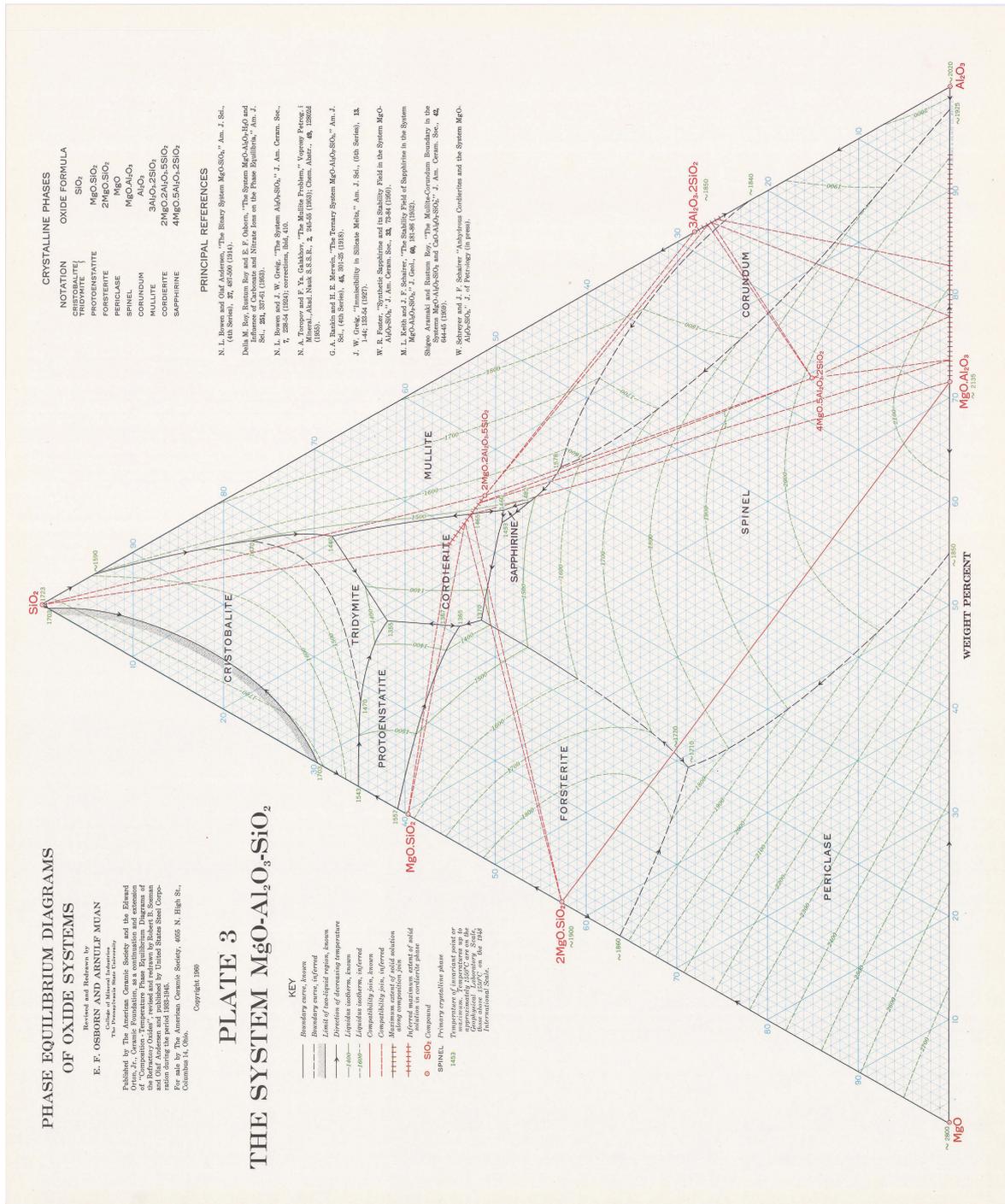


Abbildung A-14.: Ternäres System für $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ [50].

ZACHARIAS KLUßMANN

Sauraugasse 6 · 8700 Leoben



PERSÖNLICHE ANGABEN

Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Geburtsdatum	17.08.1990
Geburtsort	Hamburg

AUSBILDUNG

1996–2000	Besuch der Grundschule Hamburg-Allermöhe
2000–2009	Besuch des Hansa-Gymnasiums in Hamburg Bergedorf
2009–2017	Studium der Metallurgie an der Montanuniversität Leoben