Kontrollierte Erstarrung und Einschlußbildung bei der Desoxidation von hochreinen Stahlschmelzen

Der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

eingereichte

Dissertation

zur Erlangung des technischen Grades

Doktor- Ingenieur (akademischer Grad)

(**Dr.-Ing**) (Kurzform)

vorgelegt von Dipl.-Ing. Sergei Ovtchinnikov geboren am 6. Juni 1974 in Moskau

Freiberg, den 01. Februar 2002

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1997-2001 am Institut für Eisen- und Stahltechnologie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Ich möchte an dieser Stelle allen denjenigen meinen besonderen Dank aussprechen, die mich bei meiner wissenschaftlichen Tätigkeit im Rahmen dieser Arbeit gefördert und unterstützt haben.

An erster Stelle geht mein fachlicher und menschlicher Dank an den Betreuer dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. **Dieter Janke**, Institut für Eisen- und Stahltechnologie, TU Bergakademie Freiberg. Er hat diese Arbeit ermöglicht und mich während der Durchführung in jeder Weise unterstützt.

Der größte Teil der Untersuchungen wurde im Rahmen eines Graduiertenstudiums gemäß dem Sächsischen Graduiertengesetz durchgeführt. Für diese Möglichkeit bedanke ich mich herzlich sowohl bei der **Sächsischen Staatsregierung** als auch bei der **Graduiertenkommission** der TU Bergakademie Freiberg.

Des weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. **Jürgen Bast** vom Institut für Maschinenbau der TU Bergakademie Freiberg und Herrn Prof. Dr.-Ing. **Tarik El Gammal** vom Institut für Eisenhüttenkunde der Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule Aachen für die Übernahme der weiteren Gutachten bedanken.

Herrn Dr.-Ing. **Martin Lohoff**, EKO Stahl GmbH, bin ich für wertvolle Diskussionen, die Hilfe bei der Versuchsdurchführung sowie die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts zu besonderem Dank verpflichtet. Mein Dank gilt auch Herrn Dr.-Ing. **Zhongting Ma** und Herrn Dr.-Ing. **Hans-Peter Heller** für die ständige Bereitschaft zu klärenden Diskussionen und die Hilfe bei den Berechnungen.

Ohne die kompetente Unterstützung und ständige Hilfsbereitschaft der chemischen und der metallografischen Laboratorien und der mechanischen Werkstatt wären die experimentellen Untersuchungen nicht möglich gewesen. Herrn Dr.-Ing. **Bertold Luft** danke ich für die Bereitschaft zu klärenden Diskussionen und wertvolle Hinweise. Für die Hilfe beim Bau der Versuchsapparaturen, bei der Herstellung und Vorbereitung der Proben geht mein Dank an Herrn **Manfred Uhlmann**, Herrn **Peter Neuhold**, Herrn **Dieter Reinhart**, Herrn **Günter Franke** und Frau **Ines Grahl**.

Herrn Dr.rer.nat. **Hartmut Baum**, Institut für Metallkunde, und Herrn Dr.- Ing. **Armin Franke**, Stahlzentrum Freiberg e.V., danke ich für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Für die geleistete Arbeit bei den zahlreichen Analysen danke ich Frau Dipl.-Ing. **Elke Weinhold**, Frau **Jutta Schwarz** und Frau **Brigitte Wanke**.

Ein besonderer Dank gebührt meiner Freundin, Frau Dipl.-Ing. **Daria Borissova**, für Ihre Unterstützung und Hilfe bei der Manuskriptvorbereitung sowie ihre Bereitschaft, mir den Rücken freizuhalten.

Inhaltsverzeichnis

	Vorwort	1
	Inhaltverzeichnis	2
1	Einleitung und Problemstellung	9
2	Aufgabenstellung	11
3	Literaturauswertung	
3.1	Einteilung der Oxideinschlüsse	12
3.2	Erkennung der Oxideinschlüsse	
3.2.1	Primäre und sekundäre Oxideinschlüsse	14
3.2.2	Tertiäre und quartäre Oxideinschlüsse	17
3.3	Größe der Oxideinschlüsse	21
3.4	Einfluß von Oxideinschlüssen auf die Stahleigenschaften	
3.4.1	Primäre Oxideinschlüsse	26
3.4.2	Sekundäre, tertiäre und quartäre Oxideinschlüsse	28
3.5	Stand der Kenntnisse zur Einschlußbildung bei der Desoxidation	37
4	Modellierung der Bildung von Oxideinschlüssen	
4.1	Beschreibung der Modellierung	39
4.2	Einsatz des Modells an einem Beispiel	48
4.3	Zusammenfassung	51
5	Experimentelle Untersuchungen	
5.1	Versuchsübersicht	55
5.2	Versuche im Schmelztiegel mit EMK-Messung	
5.2.1	Grundlagen der EMK - Messung	56
5.2.2	Versuchsbeschreibung	59
5.2.3	Datenverarbeitung	65

5.2.4	Experimentelle Schwierigkeiten	68
5.3	Lichtmikroskopische Untersuchungen	
5.3.1	Vorbereitung der Schliffe	71
5.3.2	Beschreibung der verwendeten Programme	72
5.3.3	Durchführung	74
5.3.4	Auswertungsverfahren	75
5.4	Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop	77
5.5	Ergebnisse und Diskussion	
5.5.1	Vorversuche	79
5.5.2	Desoxidationsversuche	88
5.5.3	Lichtmikroskopische Untersuchungen	92
5.5.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	107
5.6	Zusammenfassung	112
6	Fazit der Arbeit	114
7	Ausblick	117
	Literaturverzeichnis	119
	Anhänge	
Anhang 1	Erstarrungsmodell für die Modellierung der Seigerung und der Ausscheidung von Sulfideinschlüssen	127
Anhang 2	Bildung der Oxideinschlüsse während der Erstarrung	128
Anhang 3	Wachstum der gebildeten tertiären Oxideinschlüsse	129
Anhang 4	Berechnung der Liquidustemperatur	132
Anhang 5	Anwendung des Modells zur Desoxidation mit Aluminium	133
Anhang 6	Software für die Modellierung	135
Anhang 7	Analyse des Gesamtsauerstoffgehaltes	137

Verwendete Formelzeichen

<i>a</i> _{<i>i</i>}	Aktivität des Elements <i>i</i> , (Standardzustand: 1%ige Lösung in Eisen)	
$a_{[O]_0}$	Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation	
$a_{[0]}(T_{Des})$	Sauerstoffaktivität direkt nach der Desoxidation	
$a_{[o]}(ber)$	Berechnete Sauerstoffaktivität im flüssigen Stahl mittels der Wechselwirkungsparameter (aus der chemischen Analyse)	
<i>a</i> [<i>o</i>](EMK)	Sauerstoffaktivität aus der EMK-Messung, (gemessen)	
$a_{[0]}(\mathbf{T}_{\mathbf{L}})$	Sauerstoffaktivität bei der Liquidustemperatur, (gemessen oder berechnet)	
$a_{[AI]_L}$	Aluminiumaktivität in der erstarrenden Schmelze, (berechnet)	
[%Al] ₀	Aluminiumgehalt vor der Desoxidation, (analysiert)	Masse - %
$a_{[Al]}(T_L)$	Aluminiumaktivität bei der Liquidustemperatur, (berechnet)	
$a_{[Me]}(\mathbf{T}_{\mathbf{L}})$	[<i>Me</i>] - Aktivität bei der Liquidustemperatur, (berechnet)	
$a_{[Al]}(L_p)$	Aluminiumaktivität in der erstarrenden Schmelze beim Beginn der Einschlußbildung	
d	Einschlußdurchmesser	cm
\bar{d}_F	mittlerer Durchmesser des auf der Schliffoberfläche liegenden Teilchenquerschnittes (je Schliff)	μm
\overline{d}_{j}	mittlerer Durchmesser des auf der Schliffoberfläche liegenden Teilchenquerschnittes (je Meßschnitt)	μm
D_q	Länge der Sehnen, die durch den Teilchenquerschnitt hindurchgehen	μm
$\bar{d_h}$	mittlerer Durchmesser des auf der Schliffoberfläche liegenden Teilchenquerschnittes (je Teilchen)	μm
$\bar{d_v}$	Durchmesser eines realen Einschlusses (Mittelwert)	μm
$D_{[i]}$	Diffusionskoeffizient des Elements i	cm ² /min
\bar{D}	durchschnittlicher Abstand zwischen den Einschlüssen	cm

e_O^i	Wechselwirkungsparameter erster Ordnung für den Einfluß des Elem auf den Sauerstoff (Standardzustand: 1%ige Lösung in Eisen)	nents i
(EMK) _{Zelle}	EMK einer Meßzelle	V
(EMK) _{therm}	Thermospannung der verwendeten Metallzuleitungen	V
(EMK) _{galv.}	galvanische EMK einer Sonde	V
F	Faradaykonstante	96487 J/(V·mol)
f_l	Anteil an Restschmelze im Volumenelement	1 bis 0
f_s	Anteil an festem Metall im Volumenelement	0 bis 1
$f_l(\mathbf{L}_p)$	Anteil an Schmelze beim Beginn der Einschlußbildung	1 bis 0
$f_{\scriptscriptstyle Al}$	Aktivitätskoeffizient des Aluminiums	
f_{Me}	Aktivitätskoeffizient des Desoxidationsmittels	
fo	Sauerstoffaktivitätskoeffizient in Eisenschmelzen	
$f_o^{(i)}$	Wechselwirkungskoeffizienten des Elements <i>i</i> auf Sauerstoff in Eisenschmelzen	
$f_o^{(\Sigma)}$	Summenaktivitätskoeffizient des Sauerstoffs in einer Mehrstoffschmelze	
f_T	Flächenanteil der Einschlüsse	μm^2
ΔG_O^0	Änderung der freien Standardenthalpie für die Löslichkeitsreaktion des Sauerstoffs	J/mol
h	Zahl der Oxideinschlüsse pro Meßschnitt	
[% <i>i</i>]	Massengehalte der Komponenten des betrachteten Systems (außer Sauerstoff und Desoxidationsmittel)	
j	Zahl der Meßschnitte je Schliff	
k _i	Verteilungskoeffizient des Elements i	
$K(Me_xO_y)$	Gleichgewichtskonstante für die Desoxidationsreaktion	
$K'(Me_xO_y)$	Gleichgewichtskennzahl	
KU	Kerbschlagzähigkeit (U-Kerb)	J/cm ²

L	Abstand der Dendritenarme	μm
$M_{[O]}, M_{[Me]}$	Atommassen von Sauerstoff und Desoxidationsmittel	g/mol
$M_{Me_xO_y}$	Molmasse des tertiären Keimbildners Me_xO_y	g/mol
Me	Desoxidationselement	
$[\% Me]_0$	Massengehalt des Desoxidationsmittels vor der Desoxidation	%
$[\% Me]_i$	Gleichgewichtsgehalt des Desoxidationsmittels im Metall an der Grenzfläche des Oxideinschlusses	Masse - %
$[\% Me]_{T_L}$	Massengehalt des in der Schmelze gelösten Desoxidationsmittels bei der Liquidustemperatur	%
$[\% Me]_L$	Massengehalt des Desoxidationsmittels in der erstarrenden Schmelze	%
m_1	Massengehalt der primären Desoxidationsprodukte	%
m ₂	Massengehalt der sekundären Desoxidationsprodukte	%
m ₃	Massengehalt der tertiären Desoxidationsprodukte	%
<i>m</i> ₃	Massengehalt der tertiären Desoxidationsprodukte direkt nach Abschluß der Keimbildung	%
<i>m</i> ₃ "	Massengehalt der tertiären Desoxidationsprodukte, der durch Einschlußwachstum verursacht ist	%
m_{Σ}	Massengehalt der primären, sekundären und tertiären Desoxidationsprodukte ($m_1+m_2+m_3$)	Masse - %
n	Zahl der Oxideinschlüsse pro Volumeneinheit	Zahl/cm ³
'n	Zahl der Oxideinschlüsse	Zahl
[%O]	Gelöster Sauerstoffgehalt	Masse - %
[%O] _{gesamt}	Gesamtsauerstoffgehalt (chemische Analyse)	Masse - %
$\left[\%O\right]_0$	Massengehalt des in der Schmelze gelösten Sauerstoffs vor der Desoxidation	%
$[\%O]_i$	Gleichgewichtsgehalt des Sauerstoffs im Metall an der Grenzfläche des Oxideinschlusses	Masse - %

$\langle \% O \rangle$	Massengehalt des Sauerstoffs im Me_xO_y – Eisschluß	%
$[\% O]_{T_L}$	Massengehalt des in der Schmelze gelösten Sauerstoffs bei der Liquidustemperatur	%
$[\% O]_L$	Massengehalt des Sauerstoffs in der erstarrenden Schmelze	%
$p_{e^{i}}$	Parameter der Elektronenüberschußleitung	bar
$p_{O_2(\operatorname{Re} f)}$	Sauerstoffpartialdruck der Referenzelektrode	bar
$p_{O_2}^I$	Sauerstoffpartialdruck der Halbzelle I	bar
$p_{O_2}^{II}$	Sauerstoffpartialdruck der Halbzelle II	bar
$\boldsymbol{r}_{Me_xO_y}$	Dichte des Keimbildners	g/cm ³
$r_{_{Fe}}$	Dichte des Eisens	g/cm ³
q	Zahl der Sehnen, die durch den Teilchenquerschnitt hindurchgehen	
R	Allgemeine Gaskonstante	8.31 J/mol·K
R _E	Streckgrenze des Metalls	N/mm ²
R _M	Streckgrenze der Metallmatrix ohne Einschlüsse	N/mm ²
REM	Rasterelektronen – Mikroskopie	
r ₃	Radius des tertiären Einschlusses (berechnet)	cm
r _{krit.}	kritischer Radius des Einschlusses	cm
S	Zahl der Komponenten des betrachteten Systems außer Sauerstoff und Desoxidationsmittel	
t	Zeit	min
t ₀	Zeit zu Beginn der Erstarrung	min
$t(L_p)$	Zeitpunkt des Beginns der Einschlußbildung	min
t _e	Zeitpunkt des Endes der Erstarrung	min
$t_{e}^{'}$	Zeitpunkt des Endes der Keimbildung	min
t _{ion}	Ionenüberführungszahl im Festelektrolyten	
Т	Temperatur	К

T _{Des}	Desoxidationstemperatur	К
T _L	Liquidustemperatur	К
Ts	Solidustemperatur	К
T(L _P)	Temperatur bei t(L _p)	К
ν	Erstarrungsgeschwindigkeit zwischen der Liquidus- und Solidustemperatur	°C/min
ν_3	Keimbildungsgeschwindigkeit der tertiären Oxideinschlüsse	Masse-%/min
V _{Ox.E}	Volumenanteil der Al ₂ O ₃ -Einschlüsse	Vol. %
V _{Vol.}	Volumen eines Volumenelementes	cm ³
W	Extrapolationskonstanten der Abkühlungskurve	
x	Stöchiometrischer Koeffizient für [Me]	
У	Stöchiometrischer Koeffizient für [O]	
Y	Übersättigung	
s	Spannung	J/cm ²
$\sigma_{ m G}$	Grenzflächenspannung zwischen Keim und Mutterphase	J/cm ²
\boldsymbol{S}_{kr}	kritische Spannung im Metall	J/cm ²
σ_0	Orowan-Spannung	J/cm ²
Ds	Spannungserhöhung der Matrix	J/cm ²
$oldsymbol{Q}_{\!f}$	Erstarrungszeit	min
$oldsymbol{Q}_p$	Ausscheidungszeit	min

1. Einleitung und Problemstellung

Werkstoffentwicklung und Anwendungstechnik der Stähle stellen an die Metallurgie gegenwärtig große Herausforderungen. Neben engen Analysentoleranzen sind bei Bedarf extrem niedrige Gehalte an S, O, P, N und besonders an nichtmetallischen Einschlüssen einzuhalten. Mittels der heute üblichen metallurgischen Verfahrenstechnik werden bereits einige werkstofftechnische Anforderungen realisiert, bei denen Gehalte unerwünschter Elemente auf extrem tiefe Gehalte abgesenkt werden, z.B. Schwefel auf unter 0.003 % oder Stickstoff auf 0.003 - 0.004 %, wobei man schädliche Spurenelemente durch Wahl geeigneter Einsatzstoffe vom Prozeß fernhält.

In diesem Zusammenhang nimmt die Bedeutung des gebundenen Sauerstoffs in Form von nichtmetallischen Oxideinschlüssen für die weitere Werkstoffentwicklung zu. Die modernsten metallurgischen Verfahren zur Flüssigstahlnachbehandlung ermöglichen eine deutliche Verbesserung des oxidischen Reinheitsgrades. Diese Verfahren können jedoch das Entstehen der während der Erstarrung gebildeten Oxideinschlüsse nicht ausschließen. In der Literatur wird berichtet, daß die Oxideinschlüsse bei der heute üblichen metallurgischen Verfahrenstechnik nur zu einem geringen Anteil aus exogenen Quellen oder aus bereits im Verteiler gebildeten Makroeinschlüssen stammen. Zum überwiegenden Teil bilden sich Oxideinschlüsse bei der Abkühlung und Stahlerstarrung.

Dies läßt dadurch daß sich erklären. die Temperaturabhängigkeit des Desoxidationsgleichgewichts mit sinkenden Temperaturen zu einer Verschiebung der [O]und [Me]-Gehalte zu niedrigeren Werten führt. Deshalb ist der Desoxidationsvorgang nicht mit der Zugabe des Desoxidationsmittels und der Reaktion mit [O] beendet ("primäre" Desoxidationsprodukte), sondern es kommt mit sinkender Temperatur immer wieder zur Bildung weiterer Oxideinschlüsse. Die bei der Abkühlung bis zur Liquidustemperatur entstehenden Oxideinschlüsse werden als "sekundäre" Desoxidationsprodukte bezeichnet. Da die Löslichkeit des Desoxidationsmittels und besonders des Sauerstoffs im erstarrenden Stahl kleiner ist als im flüssigen, reichern sich Sauerstoff und [Me] bei der Erstarrung an. Diese Anreicherung kann so groß werden, daß sich neue Desoxidationsprodukte ausscheiden. Diese zwischen Liquidus- und Solidustemperatur entstehenden Desoxidationsprodukte werden als

"tertiäre" Desoxidationsprodukte bezeichnet. Diese tertiären Desoxidationsprodukte werden gar nicht aus dem Stahl abgeschieden.

Diese Oxideinschlüsse beeinflussen die technologischen Eigenschaften des Stahls in den meisten Fällen negativ und können wegen des erreichten hohen Reinheitsgradniveaus im flüssigen Stahl sowie bei der Einführung des endabmessungsnahen Gießens entscheidend beeinflußt werden.

2. Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, den Desoxidationsvorgang in den niedriglegierten Stählen und die als dessen Folge eintretende Ausscheidung von Oxideinschlüssen im flüssigen und anschließend im erstarrenden Stahl theoretisch und experimentell zu untersuchen. Dabei sollen die entstehenden Desoxidationsprodukte nach dem Zeitpunkt der Entstehung betrachtet werden. Da bei der modernen Stahlerzeugung überwiegend das Aluminium zur Desoxidation verwendet wird, wurde sich auf dieses Desoxidationsmittel konzentriert.

Weil exakte experimentelle Daten bei der Stahlerstarrung nur schwer zu gewinnen sind und außerdem die quantitative Beurteilung der mikroskopischen und submikroskopischen (sekundäre und tertiäre) Oxideinschlüsse an der Grenze der heutigen Meßtechnik liegt, sind physikalisch chemische Ansätze zur Beschreibung des Desoxidationsvorganges zu entwickeln. Die theoretischen Untersuchungen sollen anschließend an sekundären und besonders tertiären Oxideinschlüssen in niedriglegierten Stählen fortgeführt werden, für die bisher kaum Ergebnisse vorliegen.

Der Desoxidationsvorgang wird durch Veränderungen der Sauerstoffaktivität in der Schmelze gekennzeichnet. Mit Hilfe von elektrochemischen Tauchsonden können diese Veränderungen experimentell bestimmt werden. Der Desoxidationsvorgang und die als dessen Folge eintretende Ausscheidung von Oxideinschlüssen sollen also mittels kontinuierlicher EMK-Messung sowohl im flüssigen als auch im erstarrenden Stahl experimentell untersucht werden.

Schließlich sollen an Erstarrungsproben die gebildeten Desoxidationsprodukte mittels Lichtund Rasterelektronenmikroskopie bewertet und in eine Korrelation zu den im flüssigen und erstarrenden Stahl gemessenen Sauerstoffaktivitäten gesetzt werden.

Die vorliegende Arbeit soll einer weiteren Verbreitung der elektrochemischen Meßtechnik bei der Untersuchung von metallurgischen Prozessen und einer gezielten Verbesserung des oxidischen Reinheitsgrades bei der Stahlerzeugung dienen.

3. Literaturauswertung

3.1 Einteilung der Oxideinschlüsse

Nichtmetallische Oxideinschlüsse im Stahl können eingeteilt werden nach Ihrer Herkunft, nach ihrer chemischen Zusammensetzung und nach dem Zeitpunkt ihrer Entstehung

Nach der Herkunft unterscheidet man zwischen *endogenen* und *exogenen* Oxideinschlüssen. Endogene Oxideinschlüsse sind im Stahl verbliebene Reaktionsprodukte aus den chemischen Reaktionen während der Stahldesoxidation. Exogene Einschlüsse sind dagegen von außen in die Schmelze gelangt, z.B. durch abgetragenes Feuerfestmaterial, aus abgebrochenen Ansätzen im Gießsystem. Bei modernen Stahlerzeugungsverfahren können die Oxideinschlüsse zu einem geringen Anteil aus den exogenen Einschlüssen stammen. Der überwiegende Teil der Oxideinschlüsse im Stahl ist heute endogener Natur. Da die Abscheidung der noch im flüssigen Stahl gebildeten Oxideinschlüsse heute sicher beherrscht wird, stammen darüber hinaus die Oxideinschlüsse im fertigen Metall zu einem überwiegenden Anteil aus den während der Abkühlung und Erstarrung gebildeten Einschlüssen.

Nach der chemischen Zusammensetzung unterscheidet man ganz allgemein folgende Oxidtypen [1]:

- Typ FeO. Meistens ist das Eisen teilweise durch Mangan ersetzt (FeO, MnO oder (Fe,Mn)O).
- Korundtyp: Allgemeine Schreibweise: Me₂O₃ z.B. Al₂O₃.
- Spinelltyp: Am häufigsten sind im Stahl MgO·Al₂O₃, FeO·Al₂O₃ und MnO·Al₂O₃ (Galaxit) zu finden.
- Silikattyp: Zu diesem Einschlußtyp gehören 3Al₂O₃·2SiO₂ (Mullit), MnO·SiO₂ (Rodonit),
 2MnO·2Al₂O₃·5SiO₂, CaO SiO₂, 2FeO·SiO₂ (Fayalit) und (Fe,Mn)-Silikate von wechselnder Zusammensetzung.

Nach dem Zeitpunkt der Entstehung unterscheidet man bei Desoxidationsprodukten vier Arten von Oxideinschlüssen [2-4]:

- Unmittelbar nach der Desoxidationsmittelzugabe entstehende Reaktionsprodukte werden als *primäre Desoxidationsprodukte* bezeichnet. Diese Produkte werden bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes der Desoxidationsreaktion bei konstanter Temperatur noch im flüssigen Stahl gebildet und sollen sich möglichst weitgehend vor der Erstarrung abscheiden.
- Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Desoxidationsreaktion bilden sich beim Abkühlen bis zur Liquidustemperatur *sekundäre Desoxidationsprodukte*. Diese werden wegen ihrer meist geringen Größe und der steigenden Viskosität des Stahls mit abnehmender Temperatur nur schwer abgeschieden.
- Da die Löslichkeit des Desoxidationsmittels und besonders des Sauerstoffs im festen Stahl kleiner als im flüssigen Stahl ist, reichern sich Sauerstoff und Desoxidationsmittel bei der Erstarrung in der Schmelze an. Diese Anreicherung kann so groß werden, daß sich beim Überschreiten von Sättigungslöslichkeiten neue Desoxidationsprodukte ausscheiden. Diese zwischen Liquidus- und Solidustemperatur entstehenden Desoxidationsprodukte werden als *tertiäre Desoxidationsprodukte* bezeichnet. Diese werden kaum abgeschieden. Deshalb sind diese Einschlüsse für die Eigenschaften des fertigen Stahls von besonderer Bedeutung.
- Auch beim durcherstarrten Stahl sinkt die Löslichkeit des Desoxidationsmittels und des Sauerstoffs mit sinkender Temperatur weiter ab, so daß es zu weiteren Ausscheidungen kommt [2-4]. Die daraus resultierenden Einschlüsse werden von V.I. Javoiskij und Mitarbeitern [5] als *Quartäreinschlüsse* (manchmal auch als Satelliteneinschlüsse) bezeichnet.

Hier muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß es bis heute noch nicht gelungen ist, Parameter zu gewinnen, mit denen primäre, sekundäre und besonders tertiäre Al_2O_3 -Einschlüsse metallografisch **eindeutig** voneinander unterschieden werden können. In einigen Arbeiten [z.B. 33,137-140] gibt es die Vermutung, daß sich die mikroskopischen tertiären Einschlüsse von den primären Einschlüssen mit Sicherheit durch die Einschlußgrößen unterscheiden können. Diese Vermutung basiert darauf, daß die primären und sekundären Einschlüsse noch im flüssigen Stahl entstehen und damit mehr Möglichkeiten zum Wachsen haben.

3.2 Erkennung der Oxideinschlüsse

3.2.1 Primäre und sekundäre Oxideinschlüsse

E. Steinmetz und Mitarbeiter [9] untersuchten die Einschlußformen in aluminiumdesoxidierten Stahlschmelzen mittels EMK-Messung. Bei ihren Versuchen an konvektionsfreien Schmelzen, die mit einer Eisen-Aluminium Legierung behandelt wurden, stellten sich unter dem Einfluß der Sauerstoff- und Aluminiumgradienten folgende Einschlußformen ein :

Bei hohen Sauerstoff- (500ppm) und geringen Aluminiumgehalten wurden *kugelige* Einschlüsse beobachtet (**Bild 3.1a**). Mit zunehmendem Aluminiumgehalt bei hohem



Sauerstoffgehalt treten kompakte dendritische Formen auf (Bild 3.1b). Mit weiter zunehmendem Aluminiumgehalt und abnehmendem Sauerstoffgehalt wandeln sich die kompakten zu dendritischen und stengeligen Formen um (**Bild 3.1c bis e**).

Bild 3.1. Einschlußformen bei der Al-Desoxidation, [9]. Vergrößerung a) 1000 :1, b) 1000 : 1, c) 500 :1, d) 1000 : 1, e) 500 :1, f) 1000 : 1

Mit noch weiter steigenden Aluminium- und vor allem stark abnehmenden Sauerstoffgehalten werden Einschlußformen beobachtet, die große Ähnlichkeit mit den *Korallen* in den *Oxidnestern* von betrieblichen Schmelzen haben [10-13]. Diese Formen wurden bisher bei Sauerstoffgehalten unter 200 ppm gefunden, dendritische Formen dagegen nur bei höheren Sauerstoffausgangsgehalten. Nach F. Rakoski [6] können die primären Oxideinschlüsse je nach Ursprung die unterschiedlichste Zusammensetzung und das unterschiedlichste Aussehen aufweisen. Die wesentlichen Bestandteile oxidischer Einschlüsse sind Al₂O₃, CaO, SiO₂ und

MgO. Im Schliffbild erscheinen sie als dunkle Partikel. **Bild 3.2** zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Al_2O_3 -Einschlusses [6].



Bild 3.2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Al₂O₃-Einschlusses im Gußgefüge Metallografischer Schliff nach Tiefätzung in 5 %iger Brommethanollösung, [6]

Bild 3.3. Aufnahme kugeliger Oxideinschlüsse im Gußzustand (Original 160 :1), [14]

H. Jacobi, R. Klemp und K. Wünnenberg [14] haben die Geometrie der Oxideinschlüsse beim Stahlstranggieß untersucht. Es wurden Oxideinschlüsse erfaßt, die als primär bezeichnet werden können. **Bild 3.3** stellt solche Oxideinschlüsse dar. Es zeigt sich, daß diese Oxideinschlüsse grundsätzlich eine kugelige Form aufweisen.

Von E.Steinmetz und Mitarbeitern [15] wurde die Morphologie und das Wachstum von Aluminiumoxiden in Laborschmelzen ohne und mit freier Konvektion in Abhängigkeit von Sauerstoffausgangsgehalt und Abkühlbedingungen mittels Licht-, Elektronen- und Rasterelektronenmikroskopie sowie der Mikrosondenanalyse untersucht. Es wurde festgestellt, daß bei hohem Sauerstoffgehalt in der Schmelze überwiegend Dendriten und grobkugelige Herzyniteinschlüsse (FeO·Al₂O₃) wachsen. Bei niedrigen Sauerstoffgehalten scheiden sich auch unter extremen Abschreckbedingungen zunächst kugel- bis korallenartige und erst oberhalb von 0,019 % O dendritische Aluminiumoxide aus.

In **Bild 3.4** sind die Oxidformen in Abhängigkeit von den örtlichen Aktivitätsverhältnissen des Sauerstoffs und des Desoxidationsmetalls schematisch dargestellt [15].

E.Steinmetz und H.-U.Lindenberg [9] stellten fest, daß die aus α -Korund bestehenden Al₂O₃-Korallen Einkristalle sind. Sie bilden sich bei niedrigen Sauerstoffgehalten.



Bild 3.4. Oxidwachstumsformen in Abhängigkeit von den örtlichen Aktivitätsverhältnissen des Sauerstoffs und des Desoxidationsmetalls (schematisch), [15]

Im Gegensatz zum rein dendritischen Wachstum ist die verzweigte, unregelmäßige Form der Korallen typisch für ein langsameres Wachstum bei unregelmäßigen Stoffstromdichten von Aluminium und Sauerstoff. Die Tatsache, daß die Aluminiumoxidkorallen Einkristalle sind, sowie ihre unregelmäßige Form lassen den Schluß zu, daß das Wachstum bei örtlich und zeitlich sich ändernden Stoffstromdichten und Gehalten von Aluminium und Sauerstoff abläuft. Die unterschiedlichen Gehalten aufgrund unterschiedlicher Stoffstromdichten bestimmen die Wachstumsrichtung. Dabei wachsen nach den örtlich und zeitlich herrschenden Aktivitätsverhältnissen an Aluminium und Sauerstoff einmal gebildete Aluminiumoxidkugeln und andere Vorformen *verzweigt* oder *stengelig* weiter.

3.2.2 Tertiäre und quartäre Oxideinschlüsse

Von V.I. Javoiskij und Mitarbeitern [24-25] wurde Versuch unternommen, das Vorhandensein der tertiären und quartären Oxideinschlüsse zu beweisen und die Besonderheiten dieser Einschlüsse festzustellen. Mit diesem Ziel wurde eine Schmelze im Erhitzungsmikroskop während der Erstarrung untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Schmelze wegen des Löslichkeitsunterschiedes beim Fortschreiten der Erstarrungsfront an Sauerstoff angereichert wird. Diese Anreicherung wird im **Bild 3.5** als ein weißer Streifen in der Nähe der Erstarrungsfront abgebildet. Der angereicherte Sauerstoff wurde für die Bildung der tertiären Oxide benötigt (weiße Flecke im **Bild 3.5**). Eine weitere Temperaturabnahme bis 1400°C



führte dazu, daß die neue Oxidphase auf den schon vorhandenen Oxiden gebildet wurde. Die Zunahme der Oxidphase war aber wesentlich niedriger als bei den höheren Temperaturen. Im **Bild 3.6** sind die gebildeten tertiären Einschlüsse im System Fe-O-Si dargestellt.

Da einerseits im festen Stahl Sauerstoff fast nicht löslich ist und anderseits bei den weitgehenden Phasenumwandlungen die Sauerstofflöslichkeit jedes mal stark abnimmt, bildet sich eine Menge der *quartären Oxideinschlüsse* unter der Solidustemperatur.

Dieses Verhalten wurde zuerst von V.I. Javojskij und Mitarbeitern [24,25] nachgewiesen. In einem Erhitzungsmikroskop wurde ein Federstahl mit einer konstanten Geschwindigkeit bis zu einer Temperatur von ca. 1400°C erwärmt und danach mit gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit bis auf 1000°C abgekühlt.



wachsende Dendritenachse

ausgeschiedene tertiäre Einschlüsse (weiße Punkte)

Bild 3.6. Bildung der tertiären Einschlüsse bei der dendritischen Erstarrung, [25] System Fe-O-Si. Vergrößerung 1280 : 1

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im **Bild 3.7** dargestellt. Bei der Erwärmung lösten sich Einschlüsse (kleine weiße Punkte in **Bild 3.7**, Aufnahmen 1-4) auf und wurden bei der



Bild 3.7. Lösung und Ausscheidung der quartären Einschlüsse in einem Federstahl, [24] Aufnahmen 1 - 4: Erhitzen bis zu der Temperatur von 1400 °C; Aufnahmen 5 - 8: Abkühlung bis zur Temperatur von 1000 °C; Vergrößerung 1000 : 1 Dunkel : Metallische Matrix ; weiß : Einschlüsse

Abkühlung wieder gebildet (**Bild 3.7**, Aufnahmen 5-8). Weil die tertiären und quartären Oxideinschlüsse im erstarrenden oder festen Metall gebildet werden und folglich die Wachstumsgeschwindigkeit im Vergleich mit primären und sekundären Einschlüssen wesentlich niedriger ist, müssen diese Einschlüsse relativ klein sein. In der Literatur [24] wird ausgesagt, daß diese Einschlüsse sicher kleiner als 10 µm sind und die Abstände zwischen diesen Einschlüssen ungefähr gleiche Werte aufweisen. Da die Bildung der

18

Erstarrungsstruktur und der tertiären und quartären Einschlüsse in einem Temperaturbereich erfolgt, wurden die tertiären und quartären Einschlüsse am häufigsten zwischen den Dendriten, in den Mikroporen der metallischen Matrix, an Versetzungsanhäufungen und an Korngrenzen festgestellt. In den **Bildern 3.8** bis **3.10** werden tertiäre und quartäre Einschlüsse gezeigt.



Bild 3.8. Aufnahme der quartären Einschlüsse im System Fe-O-Si, [24]. Vergrößerung 1000 : 1



quartäre Einschlüsse (zeilenförmige weiße Einschlüsse)

tertiäre Einschlüsse (weiße Punkte mit dem Schatteneffekt)

Bild 3.9. Tertiäre und quartäre Einschlüsse im System Fe - O -Si, [24]. Vergrößerung 800 : 1

Bild 3.10 macht deutlich, daß die Menge der quartären Einschlüsse bei einer Temperatur von 1400°C wesentlich kleiner als bei 1380°C (nach der $\delta \rightarrow \gamma$ Phasenumwandlung) ist, ein wesentlicher Anteil der quartären Einschlüsse also bei der Abkühlung von 1400 auf 1380°C ausgeschieden wurde.



Bild 3.10. Ausscheidung der quartären Einschlüsse, [25] a) bei T = 1400° C b) bei T = 1380° C (nach der $\delta \rightarrow \gamma$ Phasenumwandlung) System Fe- O - Si

3.3 Größe der Oxideinschlüsse

Nach der Größe unterscheidet man folgende Oxidtypen [141]:

- Makroeinschlüsse ... > 20 μm
- Mikroeinschlüsse ... 1- 20 µm.....(primäre, sekundäre oder tertiäre Oxideinschlüsse)
- submikroskopische Einschlüsse ... < 1µm (quartäre Oxideinschlüsse).

H. Jacobi und F. Rakoski berichten [31], daß mikroskopische Einschlüsse am häufigsten eine



Bild 3.11. Größenverteilung der makroskopischen Al₂O₃ – Einschlüsse, [32]

mittlere Teilchengröße von 2-5 µm haben. Im **Bild 3.11** ist die Einschlußhäufigkeit der makroskopischen Einschlüsse als Funktion der Einschlußgröße aufgetragen. Dieses Bild macht deutlich, daß die Einschlußhäufigkeit exponentiell mit zunehmendem Durchmesser abnimmt.

Die Größenverteilung makroskopischer Einschlüsse hängt stark von der Lage der Meßebene ab.

H. Goto und Mitarbeiter [33] untersuchten die Verteilung von Al₂O₃-Einschlüssen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Bild 3.12 dargestellt. Es wurde ein Maximum



Bild 3.12. Größenverteilung der Al₂O₃-Einschlüsse, [33]

bei der Einschlußmenge bei ca. 5µm Durchmesser gefunden, mit höheren und niedrigeren Einschlußdurchmessern nimmt die Einschlußmenge deutlich ab. In den Arbeiten [34,35] wurde eine lineare Abnahme der Einschlußhäufigkeit mit dem Einschlußdurchmesser erhalten (**Bild 3.13**).



Bild 3.13. Größenverteilung der mikro- und submikroskopischen Al₂O₃ - Einschlüsse, [34,35]

H. Goto und Mitarbeiter [36] untersuchten auch den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Bildung der oxidischen Einschlüsse. Im **Bild 3.14** ist die Zahl der Oxide je mm² gegen die Einschlußgröße bei unterschiedlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten dargestellt.



Es zeigt sich, daß bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 560 K/min im Vergleich zu 6 der kleineren Oxide größer ist. Bedingt durch die hohen K/min die Zahl Erstarrungsgeschwindigkeiten ist die Größenverteilung der Oxideinschlüsse im bandgegossenen Produkt deutlich günstiger als in der dünnen Bramme oder der konventionellen Stranggußbramme, Bild 3.15 [144]. Es ist zu erkennen, daß im bandgegossenen Produkt keine nichtmetallischen Phasen >8µm mehr auftreten.



Bild 3.15. Verteilung der Oxideinschlüsse, [144]



Bild 3.16. Verteilung der Oxideinschlüsse bei unterschiedlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten. Stahl: 0.004% C, 0.004% Si, 0.34% Mn, 0.016% P, 0.008% S, 0.001% Al, 0.0162% O. Angaben in Masse-%, [36]

Im **Bild 3.16** ist der Volumenanteil der Oxide in Abhängigkeit von der Oxidgröße wiedergegeben [36]. Bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 560 K/min ist der Volumenanteil der Oxide mit einem Durchmesser < 2µm wesentlich höher als bei 6 K/min.

Im **Bild 3.17** ist das Wachstum der Oxideinschlüsse bei unterschiedlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten dargestellt [37]. Aus diesem Bild ist zu schließen, daß bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 560 K/min die im flüssigen Stahl gebildeten Teilchen bis zum



Ende der Erstarrung kaum wachsen, während bei 6 K/min die Oxidgrößen wesentlich steigen.

Bild 3.17. Wachstum der Oxideinschlüsse während der Erstarrung. Ti - Desoxidation, berechnet [37]

Im **Bild 3.18** ist die Verteilung der Oxide für die drei unterschiedlichen Sauerstoffgehalte dargestellt [33]. Man erkennt, daß zwischen dem Sauerstoffgehalt und der Verteilung der Oxide ein Zusammenhang besteht. Bei einem Sauerstoffgehalt von 39 ppm ist die Zahl der Oxide pro mm^2 am höchsten.



Bild 3.18. Verteilung der Oxideinschlüsse bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten. Desoxidation mit Ti, [33]

Bild 3.19 zeigt, daß mit steigendem Sauerstoffgehalt die Zahl der Oxide pro mm² proportional zunimmt [33].



Bild 3.20 deutet darauf hin, daß eine Abhängigkeit zwischen der mittleren Oxidgröße und dem Sauerstoffgehalt besteht [33]. So beträgt bei 40 ppm die mittlere Oxidgröße 3.2-3.3 μ m, bei einem Sauerstoffgehalt von 18 ppm dagegen nur noch 2.7 – 2.8 μ m.



Bild 3.20. Abhängigkeit der mittleren Oxidgröße vom Sauerstoffgehalt.

Chemische Zusammensetzung der Oxideinschlüsse in Massen- %: 78.2 Ti₂O₃, 12.9 Al₂O₃, 4.7 MnO, 0.8 CaO, 1.1 SiO₂, 0.9 MgO; Desoxidation mit Ti, [33]

3.4 Einfluß von Oxideinschlüssen auf die Stahleigenschaften

Ein Anteil der Desoxidationsprodukte (primäre und teilweise sekundäre) kann unter Anwendung der modernsten metallurgischen Verfahrenstechnik zwar auf relativ niedrige Werte gesenkt werden, aber selbst im Bereich von wenigen Mikrometern und darunter ist die Anzahl oxidischer Einschlüsse beachtlich hoch. Diese Oxideinschlüsse entstehen zum größten während Teil erst der Abkühlung (sekundäre) und Erstarrung unterhalb der Liquidustemperatur (tertiäre und quartäre). Die Wirkung von den Oxideinschlüssen auf die Gebrauchseigenschaften von Stählen soll nachfolgend näher erläutert werden.

3.4.1 Primäre Oxideinschlüsse

Primäre Oxideinschlüsse haben meist andere physikalische Eigenschaften (z.B. thermische Ausdehnung und Elastizität) als die umgebende metallische Matrix. Während Erwärmungsund Abkühlungsprozessen, bei Phasenumwandlungen sowie unter dem Einfluß äußerer Spannungen können sich an der Phasengrenzfläche Einschluß/Matrix und innerhalb der Matrix in der Umgebung der Einschlüsse Spannungsfelder bilden (**Bild 3.21**)[38]. Diese Spannungsfelder haben einen merklichen Einfluß auf die mechanische Eigenschaften von Stahl, insbesondere auf die Dauerfestigkeit (**Bild 3.22**)[39]. Die Gebrauchseigenschaften von Bauteilen können durch primäre Oxideinschlüsse beeinträchtigt werden, wenn sich z.B. bei



Bild 3.21. Eigenspannungen beim Abkühlen eines Einschlusses mit geringerer Wärmekontraktion als Stahl, (schematisch)[38]

einem schwingend beanspruchten Teil ein Einschluß an einer ungünstigen Stelle im Querschnitt befindet. Dieser kann dann zu einem Ausgangspunkt eines Schwingbruchs werden, wie Bild 3.23 zeigt [6]. Bei der Stahlherstellung ist es sogar mit modernster metallurgischer Verfahrenstechnik nicht möglich, primäre Oxideinschlüsse vollständig zu vermeiden. Aufgrund der Fortschritte bei der metallurgischen Arbeitsweise wurde jedoch ein hohes

primären Oxideinschlüssen erreicht. Damit bleiben die noch im flüssigen Stahl entstandenen



Bild 3.22. Zusammenhang zwischen örtlicher Spannung und Lebensdauer an Oxid- (Al₂O₃, Al₂O₃-CaO) und Nitrideinschlüssen, [39]



Bild 3.23. Schwingbruch eines Federelements, ausgehend von einem randnahen makroskopischen Oxideinschluß, [6]

primären Oxideinschlüsse zwar für die interne Erprobung bei den Stahlherstellern zur Beurteilung der Verfahrensoptimierung und der Prozeßsicherheit eine wichtige Kenngröße. Für die Gebrauchseigenschaften der Stähle treten diese Oxideinschlüsse jedoch in den meisten Anwendungsfällen wegen des erreichten Niveaus zunehmend in den Hintergrund.

3.4.2 Sekundäre, tertiäre und quartäre Oxideinschlüsse

Der von sekundären, tertiären und quartären Oxideinschlüssen ausgehende Einfluß ist nicht immer einfach überschaubar. Es gibt Verwendungszwecke, bei denen sich mikroskopische sekundäre, tertiäre und quartäre Oxideinschlüsse negativ auswirken. Daneben werden aber bestimmte Werkstoffeigenschaften durch diese Einschlüsse auch positiv beeinflußt.

Im folgenden sollen einige Auswirkungen von diesen Oxideinschlüssen auf die mechanischen Eigenschaften des Stahls dargestellt werden.

Ein wesentlicher Grund für den teilweise zögerlichen Einsatz von niedriglegierten ULC-IF-Stählen ist das mit zunehmender Festigkeit abnehmende Umformvermögen [40].

Diese Verfestigung wird durch die Beeinflussung der Versetzungswanderung durch nichtmetallische Einschlüsse erklärt. Legierungen, die mikroskopische Oxideinschlüsse enthalten, sind wesentlich härter als reine Legierungen. Um diesen Befund zu verstehen, ist das Fließverhalten im Stahl unter einer äußeren Kraft zu betrachten. Stahl verformt sich unter einer äußeren Kraft zunächst *elastisch* (**Bild 3.24a**, [41]).



Die plastische Verformung erfolgt unter der Wirkung von *Schubspannungen* durch Abgleiten definierter Gleitebenen. Bei der Verlagerung einer Gleitebene verschieben sich auch die benachbarten Gleitebenen. Dabei entstehen *Gleitstufen*, ohne daß die Gitterstruktur verändert wird (**Bild 3.24b**). Die an den Grenzen zwischen den entstehenden Gleitstufen und der unveränderten Gitterstruktur liegenden Halbebenen bezeichnet man als *Versetzungen*. Die

räumliche Anordnung der Atome in der Nachbarschaft einer Versetzung zeigt das **Bild 3.25**, in dem als einfaches Beispiel eine Stufenversetzung dargestellt ist [43].



Bild 3.25. Wandern einer Stufenversetzung (^ = Symbol dafür) durch ein einfaches kubisches Gitter, [43] a) Ausgangszustand, b) Burgers - Umlauf um eine Versetzung, c) Burgers - Umlauf im ungestörten Gitter nach der Versetzungsgleitung

Aus dem Bild ist zu erkennen, wie durch die Wanderung einer Versetzungslinie unter der Wirkung von Schubspannung die obere Kristallhälfte gegenüber der unteren um einen abgleitet. Bei nur geringen Verschiebungen Atomabstand der Atome in der Versetzungsumgebung bewegt sich die Versetzungslinie bei Anlegen einer relativ kleinen Schubspannung durch das Gitter. Bei einer solcher Bewegung häufen sich die Versetzungen an und beginnen miteinander und mit vorhandenen mikroskopischen Einschlüssen zusammenzuwirken. Die im Metall vorhandenen mikroskopischen Oxideinschlüsse können die Bewegung von Versetzungen behindern. Dabei nimmt die stark von der Einschlußhärte abhängige Fließspannung zu. Die weniger festen Teilchen werden gemeinsam mit der umgebenden Matrix umgeformt, die festen Einschlüsse werden dagegen nicht umgeformt. Die Wechselwirkung zwischen den im Metall vorhandenen harten Einschlüssen und den sich durch das Gitter bewegenden Versetzungen ist im **Bild 3.26** schematisch dargestellt [44]. Die Versetzungen biegen sich zwischen den Mikroeinschlüssen durch und können nur durch die Zurücklassung eines Versetzungsringes oder einer Versetzungsschleife um die Einschlüsse weiter wandern (Orowan-Mechanismus), (Bild 3.27).



Im **Bild 3.28** sind andere möglichen Mechanismen zur Überwindung der Mikroeinschlüsse durch Versetzungen schematisch dargestellt [44]. Um die Mikroeinschlüsse ergibt sich eine *Spannungserhöhung*, die in der Literatur *Orowanspannung* genannt wird [5,44,45]. Unter Orowanspannung versteht man die Streckgrenzendifferenz in den Kristallen, die durch die Anwesenheit der Einschlüsse zustande kommt und im Vergleich zu den reinen Kristallen zu sehen ist.



Bild 3.28. Wandern der Versetzungen über die Mikroeinschlüsse, [44] a) Orowan - Mechanismus , b) Stufenversetzung, c) Schraubenversetzung b-c) Quergleiten , d) Orowan - Mechanismus + Quergleiten

Unter der Annahme, daß die Mikroeinschlüsse gleichmäßig in der Metallmatrix verteilt werden, gilt für die Orowan-Spannung σ_0 die Gleichung

$$\sigma_0 = rac{2 \cdot \boldsymbol{g}}{b \cdot D},$$

mit **g** Versetzungsspannung, b Burgers-Vektor und D Abstand zwischen den Mikroeinschlüssen. Die Streckgrenze des Metalls R_E ergibt sich aus der Gleichung

$$\mathbf{R}_{\mathrm{E}} = \mathbf{R}_{\mathrm{M}} + \mathbf{\sigma}_{0} = \mathbf{R}_{\mathrm{M}} + \frac{2 \cdot \boldsymbol{g}}{b \cdot D},$$

wobei R_M die Streckgrenze der Metallmatrix ohne Einschlüsse ist. Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den benachbarten Versetzungssegmenten erhält man für die Orowan-Spannung

$$\sigma_0 = \frac{1}{\boldsymbol{p}} \cdot \frac{\boldsymbol{g}}{bD} \cdot \cos \boldsymbol{j} \cdot \ln \left\{ \frac{d}{r_0} \left[1 + \left(\frac{D}{d} - 1 \right) \cdot \sin \boldsymbol{j} \right] \right\},\$$

wobei $r_0 \gg 4b$ und d der mittlere Einschlußdurchmesser ist. Andere Gleichungsbestandteile lassen sich auch aus dem Bild 3.26 erkennen.

Eschbi berichtet [44], daß bei einem mittleren Abstand zwischen den Mikroeinschlüssen D die Spannungserhöhung der Matrix Ds mit der Orowan-Spannung durch den statistischen Koeffizient 0,85 verknüpft ist. Hierdurch ergibt sich

für die Stufenversetzungen

$$\boldsymbol{Ds} = 0.85 \; \frac{\boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{b}}{2\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{\bar{D}}} \cdot \ln\left(\frac{\boldsymbol{d}}{r_0}\right) \qquad \text{und}$$

für die Schraubenversetzungen

$$\boldsymbol{Ds} = 0.85 \, \frac{\boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{d}}{2\boldsymbol{p} \left(1 - \boldsymbol{u}\right) \cdot \boldsymbol{\bar{D}}} \cdot \ln\left(\frac{\boldsymbol{d}}{r_0}\right),$$

1

(v - Poisson`scher Modul).

Aus diesen Gleichungen ist zu schließen, daß die Spannungserhöhung nicht nur von der Einschlußgröße *d*, sondern auch vom Verhältnis d/\bar{D} (siehe **Bild 3.26**), abhängig ist. Mit sinkendem Abstand zwischen den Einschlüssen nimmt die Spannung der Matrix zu. Dabei nimmt auch die Streckgrenze der Matrix proportional zu.

Alle früher erhaltenen Schlußfolgerungen sind nur für die *inkohärenten* und *nicht umgeformten* Mikroeinschlüsse gültig. Feinverteilte mikroskopische Einschlüsse, die nur eine geringe Fehlpassung mit der Basismatrix aufweisen (*kohärente oder teilkohärente* Einschlüsse) werden durch Versetzungen geschnitten (*schneidbare Teilchen*).

Die im Stahl vorhandenen Mikroeinschlüsse können sogar ohne jede äußere Kraft die Spannungserhöhung hervorrufen [46]. Das kann folgende Ursachen haben:

- kohärente Verbindung zwischen dem Einschluß und der metallischen Matrix
- Phasenumwandlung im Einschluß während der Wärmebehandlung
- Unterschiede zwischen den thermischen Koeffizienten der metallischen Matrix und des Einschlusses
- Kondensation der Punktdefekte am Einschluß

Nach Eschbi [44] sind die an der Oberfläche der Oxideinschlüsse entstehenden Spannungen in den meisten Fällen genügend groß, um die metallische Matrix in der Nähe vom Oxideinschluß plastisch zu deformieren und damit zu verfestigen. Mit steigendem Abstand von diesem Einschluß nehmen aber diese Spannungen stark ab. Bei einem Abstand, der das Doppelte des Einschlußdurchmessers beträgt, liegen sie bei 1% vom Wert an der Oberfläche des Einschlusses. Die Spannungen an den Einschlüssen rufen praktisch keine Spannungen auf der Gleitebene hervor.

Folglich ist die Metallverfestigung hauptsächlich durch die Wechselwirkung zwischen den Mikroeinschlüssen und sich bewegenden Versetzungen erklärbar.

Für den Einsatz der Stähle sind nicht allein die Festigkeitskennwerte und Kaltumformbarkeitseigenschaften, sondern auch die *Zähigkeit* und damit das Bruchverhalten von großer Bedeutung.

Im folgenden sollen die Teilschritte des Bruchverhaltens im Zusammenhang mit den Mikroeinschlüssen näher erläutert werden. Dabei unterscheidet man *Rißentstehung*, *Rißausbreitung* und *Bruch*[42].

Rißentstehung

Für die Rißentstehung wurden zahlreiche Versetzungsmodelle entwickelt. Die größte Verbreitung hat das Modell von Ekobori [48]. Die metallkundliche Deutung der Rißentstehung gemäß dieses Modells der Vorstellung geht von aus. daß Spannungserhöhungen wegen Versetzungsansammlungen nahe an bestimmten Stellen entstehen und daß dies zur Rißentstehung führt. Mikroskopische Oxideinschlüsse sind vor allem solche Stellen [5,49,50]. Weiterhin können die an den nichtmetallischen Einschlüssen entstehenden Spannungen so groß sein, daß die Einschlüsse selbst zerstört werden und Mikrorisse an ihren Stellen entstehen, [50]. Die lokalen Spannungen an den Einschlüssen sind in erster Linie von der Größe und Form der Einschlüsse abhängig. J.T.Barnby[51] untersuchte die Abhängigkeit zwischen der Einschlußgröße und der kritischen Spannung s_{kr} . Als kritische Spannung bezeichnet man hier die Spannung, bei der der entsprechende Einschluß zerstört wird und ein neuer Mikroriß entsteht. Diese Abhängigkeit läßt sich durch die Gleichung

$$\boldsymbol{s}_{kr} = \frac{1}{q} \cdot \left(\frac{E \cdot \boldsymbol{V}}{d}\right)^{1/2}$$

beschreiben. Dabei ist d die Einschlußgröße, q der durchschnittliche Faktor der Spannungskonzentration beim Einschluß, E der Elastizitätsmodul und V die Oberflächenenergie des Risses.

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß die für eine Rißbildung notwendige kritische Spannung mit steigender Einschlußgröße abnimmt. Das bedeutet, daß Mikrorisse zunächst an den größeren Einschlüssen entstehen. Im **Bild 3.29** ist die Abhängigkeit zwischen der kritischen Einschlußgröße ($d_{kr.}$) der Rißentstehung und der Temperatur dargestellt [50]. Es zeigt sich, daß sich die kritische Einschlußgröße mit sinkender Temperatur verringert.

In den Arbeiten [52,53] wurde berichtet, daß die Rißentstehung überwiegend an *scharfen,* relativ großen (4-16 µm) Einschlüssen möglich ist. Einige Autoren [5,54] meinen, daß die

Risse nur an groben Einschlüssen (~30-60 μ m) entstehen können, während Einschlüsse mit einer Größe < 10 μ m für die darauf folgende Rißausbreitung verantwortlich sind.



Bild 3.29. Rißentstehung an einem Korundeinschluß, [50]
a) Einfluß der Temperatur auf die kritische Einschlußgröße
b) Aufnahme der Mikrorisse an den Al₂O₃ - Einschlüssen

Rißausbreitung

Die Deutung der Rißausbreitung durch die mikroskopische Einschlüsse geht von der Vorstellung aus, daß die Rißausbreitung bei steigender Spannung nicht nur über ziemlich große Einschlüsse möglich ist, sondern auch aufgrund der Menge der mikroskopischen Einschlüsse. Damit wird die Bruchausbreitung erleichtert. Um den Werkstoffwiderstand gegen Rißausbreitung zu charakterisieren, verwendet man den Werkstoffkennwert *J* - *Integral* [5,42,55]. Je größer das J-Integral ist, desto größer ist der Werkstoffwiderstand gegenüber der Rißausbreitung.

N.C. Feige und T. Murphy[63]stellten die Abhängigkeit zwischen dem J-Integral und den Einschlußparametern fest. Formelmäßig läßt sich der Zusammenhang folgendermaßen angeben:

$$J = \mathbf{D} \cdot (\mathbf{A} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{d})^{1/2} + \mathbf{C} \cdot \mathbf{d}$$

Hier sind *A*, *B* sowie C Konstanten, *D* der Abstand zwischen den Mikroeinschlüssen und *d* der Einschlußdurchmesser, (siehe **Bild 3.26**). Diese Gleichung macht deutlich, daß das J-Integral

nicht nur von der Einschlußgröße, sondern auch vom Abstand zwischen den Einschlüssen abhängig ist.

Bei rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen von Brüchen wurden Oxideinschlüsse mit einer Größe von < 10 μ m gefunden, die nach Meinung der Autoren [24,50,57] für die Rißausbreitung verantwortlich sind.

Um den gesamten Werkstoffwiderstand sowohl gegen Rißentstehung als auch Rißausbreitung zu charakterisieren, wird der Begriff der *Kerbschlagzähigkeit* bzw. der *Kerbschlagarbeit* verwendet. Unter Kerbschlagarbeit versteht man eine Arbeit *KU* oder *KV* (U- oder V Kerbe in den Versuchsproben), die aus der Arbeit für die Rißentstehung und der Arbeit für die Rißausbreitung besteht. In zahlreichen Literaturquellen [58-62] gibt es Hinweise darauf, daß sich mikroskopische Oxideinschlüsse stark negativ auf die Kerbschlagarbeit auswirken. Im **Bild 3.30** ist die Abhängigkeit zwischen der Sauerstoffaktivität in der Kokille und der Kerbschlagzähigkeit (64). Aus diesem Bild ist ersichtlich, daß die Kerbschlagzähigkeit KU^{-60°C} mit steigender Sauerstoffaktivität in der Kokille abfällt.



Bild 3.30. Einfluß der Sauerstoffaktivität in der Kokille auf die Kerbschlagzähigkeit KU^{-60°C}, [64] T_{ü50%}=-60°C: Temperatur für 50 % kristallinen Bruchanteil

In den **Bildern 3.31-3.32** ist der Einfluß unterschiedlicher Oxideinschlüsse nach dem Zeitpunkt der Entstehung auf die Kerbschlagzähigkeit dargestellt [64].


Bild 3.31. Änderung der Kerbschlagzähigkeit KU^{-60°C}, der Sauerstoffaktivität bei T_L, des gesamten Sauerstoffgehaltes, des gebundenen Sauerstoffs in sekundären q_0^{-2} , tertiären q_0^{-3} und quartären q_0^{-4} Oxideinschlüssen in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität bei 1525 °C, [64]



Bild 3.32. Einfluß der Oxideinschlüsse auf die Kerbschlagzähigkeit, [64]
1 - primäre , 2 - sekundäre , 3 - tertiäre, 4 - quartäre Oxideinschlüsse
Die Gehalte an Oxideinschlüssen wurden aus der EMK- Messung berechnet

3.5 Stand der Kenntnisse zur Einschlußbildung bei der Desoxidation

Die Desoxidation von Stahlschmelzen verfolgt den Zweck, den im Stahl gelösten Sauerstoff abzubinden und über eine im flüssigen Stahl nicht lösliche Verbindung zur Abscheidung in die Schlacke zu bringen. Dies geschieht bei der Stahlerzeugung im allgemeinen durch die Fällungsdesoxidation (im weiteren: Desoxidation). **Bild 3.33** [69] zeigt die schematische Darstellung der Sauerstoffänderung bei der Desoxidation.



Bild 3.33. Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Fällungsdesoxidation, [69]



Die Metallurgie der Desoxidation umfaßt folgende Bereiche: Auflösung der Desoxidationsmittel, Desoxidationsgleichgewichte (Bild 3.34), Kinetik der Bildung von Desoxidationsprodukten, Abscheidung der primären Desoxidationsprodukte, Einschlußmorphologie und Vorgänge der sekundären und tertiären Einschlußbildung während der Stahlerstarrung.

Es gibt zahlreiche Publikationen zu den Teilschritten des Desoxidationsvorganges, z.B. :

- Auflösung der Desoxidationsmittel [76-78]
- Keimbildung und Wachstum von primären Desoxidationsprodukten [5, 69-75]
- Abscheidung der primären Oxideinschlüsse [69,79-82]

- Einschlußmorphologie [9-13].

Hieraus folgt, daß die sekundären und besonders die tertiären Desoxidationsprodukte bisher weniger untersucht wurden. Bis heute ist es nicht gelungen, einen einheitlichen theoretischen Ansatz zu gewinnen, der die komplexen Vorgänge bei der Erstarrung in ihrer Gesamtheit beschreibt. Für Teilbereiche sind jedoch erfolgreich theoretischene Ansätze entwickelt worden. In mehreren Arbeiten [83-88] wurde die Erscheinung der Seigerungsschicht vor der Erstarrungsfront theoretisch behandelt. F.Oeters und Mitarbeiter [89] haben eine Theorie entwickelt, die die Wechselwirkungen zwischen den im Stahl gelösten Stoffen während der Erstarrung beschreibt. In dieser Theorie wurde davon ausgegangen, daß die Erstarrungsfront als glatte Fläche in der Schmelze während der Erstarrung vorrückt. Diese Theorie erlaubt ferner, Aussagen über die Menge und die Zusammensetzung der bei der Erstarrung entstehenden tertiären Desoxidationsprodukte zu machen. Jedoch rückt die Erstarrungsfront je nach Art und Gehalt der Legierungselemente nicht als glatte Fläche vor. K. Schwerdtfeger [90-92] untersuchte theoretisch und experimentell die Seigerung und die als Folge der Seigerung eintretende Ausscheidung von Sulfideinschlüssen bei der dendritischen Erstarrung eines Stahls. Das den Rechnungen zugrunde gelegte Erstarrungsmodell wird im Anhang 1 dargestellt. Es wurde zugrunde gelegt, daß die Erstarrungsfront im allgemeinen nicht als glatte Fläche vorrückt, sondern sich eine heterogene Schicht zwischen der an die Kokillenwand angrenzenden festen Schicht und der im Inneren der Kokille befindlichen Schmelze ausbildet. Diese Schicht besteht aus Schmelze und festem Metall. Die Kristalle Dendriten. wachsen in dieser Schicht in Form von Dabei bilden sich Zwischendendritenräume, die aus der Restschmelze und festem Metall bestehen. Diese Räume werden als Volumenelemente bezeichnet (Bild A.1 im Anhang 1). Unter Verwendung dieses Modells wurden die theoretischen und experimentellen Kenntnisse zur Mikroseigerung und der Ausscheidung von Sulfideinschlüssen bei der dendritischen Erstarrung eines Stahls mit rd. 0,6% C und 2% Mn erhalten.

W.T. Borissov und Mitarbeiter [97-98] untersuchten die Prozesse der Einschlußbildung im Zweiphasengebiet zwischen der Liquidus- und Solidustemperatur. Es wurde wieder ein *Volumenelement (bzw. dendritische, Anreicherungs- sowie Konzentrationszelle)* theoretisch betrachtet. Als Ergebnis wurden theoretische Bilanzgleichungen abgeleitet, die das Verhalten der im Stahl gelösten Stoffe und der im folgenden eintretenden Einschlußbildung während der Erstarrung beschreiben.

4. Modellierung der Bildung von Oxideinschlüssen

4.1 Beschreibung der Modellierung

Im vorliegenden Kapitel wird die primäre, sekundäre und besonders die tertiäre Bildung von Desoxidationsprodukten theoretisch behandelt. In der quantitativen Behandlung sollen die theoretischen Ansätze modifiziert werden, die von K. Schwerdtfeger [90-92] für die Mikroseigerung und interdendritische Ausscheidung von Mangansulfideinschlüssen und von W.T. Borissov und Mitarbeitern [97-98] für die Einschlußbildung im Zweiphasengebiet zwischen Liquidus- und Solidustemperatur entwickelt worden sind. Bei der Modellierung werden nur die *einfachen* Desoxidationsreaktionen betrachtet.

Allgemein lassen sich die Desoxidationsreaktionen durch die Umsatzgleichung

$$x [Me] + y [O] \Leftrightarrow \left(Me_x O_y \right)$$
(4.1)

beschreiben, so daß das Metall-Schlacke-Gleichgewicht durch die Gleichgewichtskonstante

$$K\left(Me_{x}O_{y}\right) = \frac{a_{Me_{x}O_{y}}}{a_{[Me]}^{x} \cdot a_{[O]}^{y}}$$

$$\tag{4.2}$$

ausgedrückt wird. Für den einfachsten Fall, daß die gebildeten Desoxidationsprodukte aus reinem Me_xO_y bestehen, kann die Aktivität des Me_xO_y -Oxids gleich 1 gesetzt werden, $(a_{Me_xO_y} = 1)$. Daher erhält man dann als *Gleichgewichtskennzahl*

$$K'(Me_{x}O_{y}) = (K(Me_{x}O_{y}))^{-1} = a_{[Me]}^{x} \cdot a_{[O]}^{y}.$$
(4.3)

Die verwendeten Variablen sind

- [Me] in der Schmelze gelöstes Desoxidationsmittel
- [O] in der Schmelze gelöster Sauerstoff
- *x*, *y* stöchiometrische Koeffizienten

$\left(Me_{x}O_{y}\right)$	Desoxidationsprodukt
$a_{[Me]}$	Aktivität des in der flüssigen Schmelze gelösten Desoxidationsmittels, (Standardzustand:1%-ige Lösung im Eisen)
$a_{[O]}$	Aktivität des in der Schmelze gelösten Sauerstoffs, (Standardzustand: 1%-ige Lösung im Eisen)

Der Gehalt der primären und sekundären Desoxidationsprodukte (m_1+m_2) läßt sich in Massenprozenten aus folgender Gleichung ausdrücken [97-98]:

$$\left(f_{O}^{(\Sigma)}(T_{L})\right)^{y} \cdot \left(\frac{a_{[O]_{0}}}{f_{O}^{(\Sigma)}(0)} - \frac{\left(m_{1} + m_{2}\right)}{1 + \frac{M_{[Me]} \cdot x}{M_{[O]} \cdot y}}\right)^{y} \cdot f_{Me}^{x}(T_{L}) \cdot \left(\frac{a_{[Me]_{0}}}{f_{Me}(0)} - \frac{\left(m_{1} + m_{2}\right)}{1 + \frac{M_{[O]} \cdot y}{M_{[Me]} \cdot x}}\right)^{x} = K^{'}\left(Me_{x}O_{y}\right) \quad (4.4)$$

Dabei ist $f_o^{(\Sigma)}(T_L)$ der Aktivitätskoeffizient des Sauerstoffs in einer Vielstofflösung bei der Liquidustemperatur, $a_{[o]_0}$ die Sauerstoffaktivität des in der Schmelze gelösten Sauerstoffs vor der Desoxidation, $f_o^{(\Sigma)}(0)$ der Aktivitätskoeffizient des Sauerstoffs vor der Desoxidation, die Atommassen von Sauerstoff und Desoxidationsmittel, $M_{[0]}, M_{[Me]}$ $(m_1 + m_2) \cdot \left(1 + \frac{M_{[Me]} \cdot x}{M_{[O]} \cdot y}\right)^{-1}$ der Massengehalt des in den primären und sekundären $f_{Me}(T_L)$ der Aktivitätskoeffizient Oxideinschlüssen gebundenen Sauerstoffs, des $a_{[Me]_0}$ Desoxidationsmittels bei der Liquidustemperatur, die Aktivität des Desoxidationsmittels vor der Desoxidation, $f_{Me}(0)$ der Aktivitätskoeffizient des

Desoxidationsmittels vor der Desoxidation und $(m_1 + m_2) \cdot \left(1 + \frac{M_{[O]} \cdot y}{M_{[Me]} \cdot x}\right)^{-1}$ der Massengehalt des in den primären und sekundären Oxideinschlüssen gebundenen Desoxidationsmittels.

Die Aktivitätskoeffizienten des Sauerstoffs und des Desoxidationsmittels in einer verdünnten Vielstofflösung ergeben sich aus den Gleichungen

$$\lg f_{O}^{(\Sigma)} = e_{O}^{O} \cdot [\% O] + e_{O}^{Me} \cdot [\% Me] + \sum_{i=3}^{s} e_{O}^{i} \cdot [\% i]$$
(4.5)

$$\lg f_{Me} = e_{Me}^{O} \cdot [\% O] + e_{Me}^{Me} \cdot [\% Me] + \sum_{i=3}^{s} e_{Me}^{i} \cdot [\% i]$$
(4.6)

mit

eⁱ_j Wirkungsparameter erster Ordnung des gelösten Stoffes *i* auf den gelösten Stoff *j*[% *O*] Gehalt des in der Schmelze gelösten Sauerstoffs, Masse-%

[% Me] Gehalt des in der Schmelze gelösten Desoxidationsmittels, Masse - %

- [% *i*] Gehalte von anderen Elementen des betrachteten Systems, Masse-%
 - s Zahl der Komponenten des betrachteten Systems außer Sauerstoff und Desoxidationsmittel

Als weitere Vereinfachung wird in den Rechnungen angenommen, daß die Massengehalte von anderen Elementen ([% i]) konstant bleiben.

Die Gleichung (4.4) läßt sich nach (m_1+m_2) lösen. Aus dem berechneten Wert (m_1+m_2) ergeben sich die Massengehalte der Elemente bei einer Liquidustemperatur gemäß den Gleichungen

$$[\% O]_{T_{L}} = \left(\frac{a_{[O]_{0}}}{f_{O}^{(\Sigma)}(0)} - \frac{(m_{1} + m_{2})}{1 + \frac{M_{[Me]} \cdot x}{M_{[O]} \cdot y}}\right)$$
(4.7)
$$[\% Me]_{T_{L}} = \left(\frac{a_{[Me]_{0}}}{f_{Me}(0)} - \frac{(m_{1} + m_{2})}{1 + \frac{M_{[O]} \cdot y}{M_{[Me]} \cdot x}}\right)$$
(4.8)

mit

 $[\% O]_{T_i}$ Gehalt des Sauerstoffs bei der Liquidustemperatur, Masse-%

 $[\% Me]_{T_t}$ Gehalt des Desoxidationsmittels bei der Liquidustemperatur, Masse-%.

Unterhalb der Liquidustemperatur erstarrt die Schmelze dendritisch. Dementsprechend bilden sich bei der Erstarrung die weiteren tertiären Desoxidationsprodukte. Das den Rechnungen zugrunde gelegte Erstarrungsmodell wird im **Anhang 1** (K. Schwerdtfeger, [90]) beschrieben. Bei der gleichzeitigen Anwesenheit von [*Me*] und [*O*] in der Schmelze reichern sich diese Elemente während der Erstarrung unterhalb der Liquidustemperatur bis zum Erstarrungsgrad $f_l(L_p)$, bei dem die Ausscheidung der tertiären Oxideinschlüsse beginnt, unabhängig voneinander an.

Die Massengehalte von [*Me*] und [*O*] können in diesem Bereich mittels der klassischen Seigerungsformel [129,130] berechnet werden, die gilt, wenn in der festen Phase keine Diffusion und in der flüssigen Phase vollständige Durchmischung stattfindet:

$$[\% O]_{L} = [\% O]_{T_{c}} \cdot f_{L}^{k_{o}-1}$$
(4.9)

$$[\% Me]_{L} = [\% Me]_{T_{t}} \cdot f_{l}^{k_{Me}-1}$$
(4.10)

Die verwendeten Variablen sind

 $[\% O]_{I}$ Gehalt des Sauerstoffs unterhalb der Liquidustemperatur, Masse-%

 $[\% Me]_{e}$, Gehalt des Desoxidationsmittels unterhalb der Liquidustemperatur, Masse-%

- f_l Anteil an Restschmelze bei der Erstarrung
- k_i Verteilungskoeffizient des Elements i

Diese Anreicherung dauert so lange, bis die Gehalte der Elemente so groß geworden sind, daß die Gleichgewichtskennzahl überschritten wird.

Nach dem Überschreiten der Gleichgewichtskennzahl $K'(Me_xO_y)$ bei $f_l=f_l(L_p)$ erfolgt die Bildung von tertiären Oxideinschlüssen mit einem kritischen Radius r_{krit} . Zur Beschreibung der Keimbildung wurde der Theorie von M.Volmer [111] und I.N. Stranski [112] gefolgt:

$$r_{krit} = \frac{2 \cdot \boldsymbol{s}_{G} \left(M \boldsymbol{e}_{x} \boldsymbol{O}_{y} \right) \cdot M_{M \boldsymbol{e}_{x} \boldsymbol{O}_{y}}}{\boldsymbol{r}_{M \boldsymbol{e}_{x} \boldsymbol{O}_{y}} \cdot \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{T} \cdot \ln \boldsymbol{y}}.$$
(4.11)

(Für die Rechnungen wird vereinfacht angenommen, daß tertiäre Oxideinschlüsse eine Kugelform besitzen.)

<i>r_{krit}</i>	kritischer Radius der tertiären Oxideinschlüsse, cm
$\sigma_{\rm G}(Me_xO_y)$	Grenzflächenspannung zwischen Einschlußkeim und Phase, an der der tertiäre Oxideinschluß gebildet wird, J/cm^2
$M_{Me_XO_y}$	Molmasse des tertiären Keimbildners Me_xO_y , g/mol
$\boldsymbol{r}_{Me_{X}O_{y}}$	Dichte des tertiären Keimbildners $Me_x O_y$, g/cm ³
R	allgemeine Gaskonstante, 8.31 g/mol·K
Т	Temperatur, K
Ψ	Übersättigung

Den Zustand der Schmelze direkt nach der Keimbildung tertiärer Oxide beschreiben folgende Gleichungen, die aus der Theorie von W.T. Borissov und Mitarbeitern [97-98] im **Anhang 2** hergeleitet werden

$$\frac{d(f_l \cdot [\%O]_L)}{dt} = k_o \cdot [\%O]_L \cdot \frac{df_l}{dt} - \mathbf{x}_{[o]} \cdot \frac{dm'_3}{dt}$$
(4.12)

$$\frac{d(f_l \cdot [\% Me]_L)}{dt} = k_{Me} \cdot [\% Me]_L \cdot \frac{df_l}{dt} - \mathbf{x}_{[Me]} \cdot \frac{dm_3}{dt}$$
(4.13)

$$[\% O]_{L}^{y} \cdot [\% Me]_{L}^{x} \cdot \left(f_{O}^{(\Sigma)}(L)\right)^{y} \cdot f_{Me}^{x}(L) = K'\left(Me_{x}O_{y}\right)$$

$$(4.14)$$

oder nach der Umformung nach $[\% O]_L$ und $[\% Me_i]_L$

$$\frac{d(\llbracket \% O \rrbracket_L)}{dt} = \frac{1}{f_l} \cdot \left\{ \left(k_O \cdot \llbracket \% O \rrbracket_L - \llbracket \% O \rrbracket_L \right) \cdot \frac{df_l}{dt} - \mathbf{x}_{[O]} \cdot \frac{dm_3}{dt} \right\}$$
(4.15)

$$\frac{d(\llbracket\% Me\rrbracket_L)}{dt} = \frac{1}{f_l} \cdot \left\{ \left(k_{Me} \cdot \llbracket\% Me\rrbracket_L - \llbracket\% Me\rrbracket_L \right) \cdot \frac{df_l}{dt} - \mathbf{x}_{\llbracket Me\rrbracket} \cdot \frac{dm_3}{dt} \right\}$$
(4.16)

$$[\% O]_{L}^{y} \cdot [\% Me]_{L}^{x} \cdot \left(f_{O}^{(\Sigma)}(L)\right)^{y} \cdot f_{Me}^{x}(L) = K'\left(Me_{x}O_{y}\right)$$

$$(4.17)$$

mit

Die Variablen sind

43

- m_3 Gehalt tertiärer Desoxidationsprodukte direkt nach Abschluß der Keimbildung, Masse-%
- $f_0^{(\Sigma)}(L)$ Aktivitätskoeffizient des Sauerstoffs unterhalb der Liquidustemperatur
- $f_{Me}(L)$ Aktivitätskoeffizient des Desoxidationsmittels unterhalb der Liquidustemperatur

$$\mathbf{x}_{[o]} = \left(y \cdot M_{[o]} \right) \cdot \left(y \cdot M_{[o]} + x \cdot M_{[Me]} \right)^{-1} \text{ stöchiometrischer Koeffizient für [O]}$$
$$\mathbf{x}_{[Me]} = \left(x \cdot M_{[o]} \right) \cdot \left(y \cdot M_{[o]} + x \cdot M_{[Me]} \right)^{-1} \text{ stöchiometrischer Koeffizient für [Me]}$$

Aus den Gleichungen (4.15) bis (4.17) können die drei Unbekannten $[\% O]_L$, $[\% Me]_L$ und $\frac{dm'_3}{dt}$ nach Abschluß der Keimbildung von tertiären Oxideinschlüssen ausgerechnet werden. Die Keimbildung ist beendet, sobald die Verteilung des $[\% O]_L$ und $[\% Me]_L$ in der Restschmelze nicht mehr die erforderliche Übersättigung ausweist.

Die weitere Ausscheidung von tertiären Oxideinschlüssen erfolgt ohne neue Keimbildung durch Wachstum der während der kurzen Keimbildungsperiode gebildeten Oxidteilchen. Unter der Annahme, daß die tertiären Oxideinschlüsse kugelförmig sind, werden die Bilanzgleichungen (4.15) und (4.16) für das weiter folgende Keimwachstum gemäß der Theorie von W.T. Borissov und Mitarbeitern [97-98] (siehe **Anhang 3**) hergeleitet:

$$\frac{d(\llbracket\% O\rrbracket_L)}{dt} = \frac{1}{f_l} \cdot \left[\left(k_o \cdot \llbracket\% O\rrbracket_L - \llbracket\% O\rrbracket_L \right) \cdot \frac{df_l}{dt} - 4 \cdot \boldsymbol{p} \cdot D_{[o]} \cdot r_3 \cdot n \cdot f_l \cdot \left(\llbracket\% O\rrbracket_L - \llbracket\% O\rrbracket_l \right) \right]$$
(4.18)

$$\frac{d([\% Me]_{L})}{dt} = \frac{1}{f_{l}} \cdot \begin{bmatrix} \left(k_{Me} \cdot [\% Me]_{L} - [\% Me]_{L}\right) \cdot \frac{df_{l}}{dt} - 4 \cdot \mathbf{p} \cdot D_{[Me]} \cdot r_{3} \cdot n \cdot f_{l} \\ \left([\% Me]_{L} - [\% Me]_{i}\right) \end{bmatrix},$$
(4.19)

wobei $j_n = 4 \cdot \mathbf{p} \cdot D_{[O]} \cdot r_3 \cdot n \cdot f_1 \cdot ([\% O]_L - [\% O]_i)$ die zum Keimwachstum verbrauchte Stoffmenge ist.

Die Variablen in den Gleichungen (4.18) und (4.19) sind

- $D_{[i]}$ Diffusionskoeffizient des Elements *i*, cm²/min
- r_3 Radius des tertiären Oxideinschlusses, cm
- n Zahl der tertiären Oxideinschlüsse, cm⁻³
- $[\% O]_i$ Gleichgewichtsgehalt des Sauerstoffs im Metall an der Grenzfläche des Oxideinschlusses, Masse-%
- $[\% Me]_i$ Gleichgewichtsgehalt des Desoxidationsmittels im Metall an der Grenzfläche des Oxideinschlusses, Masse-%

Unter der Annahme, daß die tertiären Oxideinschlüsse nur durch Diffusion wachsen, erhält man für r_3 und *n* folgende Gleichungen (siehe auch **Anhang 3**)

$$\frac{dr_3}{dt} = \frac{D_{[O]} \cdot \left(\left[\% O \right]_L - \left[\% O \right]_i \right)}{r_3 \cdot \left(\left\langle \% O \right\rangle - \left[\% O \right]_i \right)}$$
(4.20)

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{f_l} \cdot \left[\left(\beta \cdot n - n \right) \cdot \frac{df_l}{dt} \right], \tag{4.21}$$

wobei $\langle \% O \rangle$ der Massengehalt des Sauerstoffs im $Me_x O_y$ -Einschluß und $\beta = \frac{n_{3_s}(t)}{n_{3_l}(t)}$ der

Verteilungskoeffizient der Einschlüsse bei der Erstarrung sind.

Aus den Gleichungen (4.18) bis (4.21) können die vier Unbekannten $[\% O]_L$, $[\% Me_i]_L$, r_3 und *n* beim Keimwachstum berechnet werden. Aus der nach Gleichungen (4.15) bis (4.17) berechneten Einschlußbildungsgeschwindigkeit $\frac{dm'_3}{dt}$ ergibt sich der Massengehalt der tertiären Oxideinschlüsse nach Abschluß der Keimbildung (m'_3) durch Integration:

$$m_{3} = \int_{t(L_{p})}^{t_{e}} (\frac{dm_{3}}{dt}) dt$$
(4.22)

mit

- t (L_p) Zeitpunkt, bei dem die Bildung der tertiären Oxidkeime beginnt, min
 - t_e Zeitpunkt des Endes der Keimbildung, min

Aus der Größe der tertiären Oxideinschlüsse nach Abschluß des Keimwachstums erhält man für deren Massengehalt (m_3), der durch Einschlußwachstum verursacht wird

$$m_{3}^{"} = \frac{4 \cdot \boldsymbol{p} \cdot r_{3}^{3} \cdot n' \cdot \boldsymbol{r}_{Me_{x}O_{y}}}{3 \cdot 100}, \qquad (4.23)$$

wobei n' die Zahl der tertiären Oxideinschlüsse ist.

Aus den Gleichungen (4.22) und (4.23) erhält man den Massengehalt der tertiären Oxideinschlüsse m_3 am Ende der Erstarrung:

$$m_{3} = m_{3} + m_{3} = \int_{t(L_{p})}^{t_{e}} (\frac{dm_{3}}{dt}) dt + \frac{4 \cdot \boldsymbol{p} \cdot r_{3}^{3} \cdot n \cdot \boldsymbol{r}_{Me_{x}O_{y}}}{3 \cdot 100}.$$
(4.24)

Die Änderung des Restschmelzenanteils f_l während der Erstarrung kann nach Gleichung (4.25) [145] berechnet werden:

$$f_{l} = I - \left\{ \left(1 - \frac{T_{Fe} - T_{L}}{T_{Fe} - T} \right) \cdot \left(\frac{T_{L} - T_{S}}{T_{Fe} - T_{S}} \right)^{-1} \right\}$$
(4.25)

mit

T_{Fe} Schmelztemperatur für das reine Eisen, °C

 T_L Liquidustemperatur, °C

T_S Solidustemperatur, °C

T Temperatur, °C.

Die Temperaturkurve bei der Erstarrung zwischen Liquidus- und Solidustemperatur läßt sich experimentell aufnehmen und durch die folgende Gleichung beschreiben

$$T = W_1 \times t^6 + W_2 \times t^5 + W_3 \times t^4 + W_4 \times t^3 + W_5 \times t^2 + W_6 \times t + T_L,$$
(4.26)

wobei T die Temperatur zwischen Liquidus- und Solidustemperatur in °C, t die Erstarrungszeit in min, W_1 - W_7 die Interpolationskonstanten und T_L die Liquidustemperatur sind.

Im einfachsten Fall wird diese Temperaturänderung durch eine Gerade wiedergegeben. Damit ist die Gleichung (4.26) folgendermaßen umzuformen (T in °C, n in °C/min, t in min)

$$T = \mathbf{n} \times t + T_L, \tag{4.27}$$

wobei **n** die Erstarrungsgeschwindigkeit der Schmelze unterhalb der Liquidustemperatur darstellt. Die Liquidustemperatur wird bei gegebener chemischer Zusammensetzung des Stahls nach E. Schürmann und Mitarbeitern [113-114] berechnet (siehe **Anhang 4**).

Mit der Erstarrungskurve und nach der gemeinsamen Lösung der Gleichungen (4.1) bis (4.27) können die wichtigsten Parameter der Oxideinschlüsse bei einfachen Desoxidationsreaktionen berechnet werden.

4.2 Einsatz des Modells an einem Beispiel

Da bei der modernen Stahlerzeugung vorwiegend das Aluminium zur Stahldesoxidation verwendet wird, wurde eine Desoxidation mit Aluminium als Beispiel anhand des Modells untersucht. In diesem Fall müssen die allgemeinen Gleichungen (4.1) bis (4.24) dementsprechend umgeformt werden (**Anhang 5**). Eine exakte Lösung der Gleichungen (4.9) bis (4.24) im Fall der Desoxidation mit Aluminium (siehe **Anhang 5**) gemeinsam mit den Gleichungen (4.25) bis (4.27) ist nur mit numerischen Verfahren möglich. Diese Gleichungen wurden numerisch nach dem Differenzenverfahren gelöst und gemeinsam mit den Gleichungen (4.1) bis (4.8) programmiert. Damit wurde ein Computerprogramm in der Programmierungssprache *Visual BASIC5.0 (Microsoft)* entwickelt. Im **Bild 4.1** ist ein Interface des entwickelten Computerprogramms dargestellt.



Bild 4.1. Interface des entwickelten Computerprogramms für die Aluminium - Desoxidation (Programmierungssprache Visual BASIC5.0 (Microsoft))

Für die Arbeit des Programms sind folgende INPUT - Daten nötig:



Element	С	Cr	Mn	Ni	Р	S	Si
Masse - %	0.03	0.0044	0.152	0.046	0.011	0.0044	0.0047

Tabelle 4.1. Chemische Zusammensetzung des modelliertes Stahls

Infolge des niedrigen Kohlenstoffgehaltes wurde angenommen, daß die Stahlschmelze als δ -Phase erstarrt. Die in den Berechnungen verwendeten thermodynamischen Werte sind in **Tabelle 4.2** zusammengefaßt.

	Wert [Einheit]	Verfasser
k _o	0.02 * [-]	Oeters [89,115]
k _o ^{δ/L}	0.022 [-]	Mizoguchi [123]
k _o ^{γ/L}	0.025 [-]	Mizoguchi [123]
k _{Al} ^{δ/L}	0.6 * [-]	Oeters [89]
k _c	0.2 * [-]	Oeters [89]
$D^{d/L}_{[O]}$	$0.0371 \exp(-23050/\text{RT})^* [\text{cm}^2/\text{s}]$	Oikawa [126,127]
$D^{{m g}/L}_{[O]}$	5.75 exp(-40300/RT) [cm ² /s]	Mizoguchi [123]
$r_{Al_2O_3}$	3.97 * [g/cm ³]	Goto [116,117]
$r_{_{Fe}}$	7.8 [*] [g/cm ³]	Goto [116]
T_{Fe}	1539 [*] [°C]	Smirnov [119]
$\sigma_G(Al_2O_3)$	$0.24 \cdot 10^{-3} * [J/cm^2]$	Förster [75]
$K(Al_2O_3)$	$\lg K'(Al_2O_3) = \frac{-86160}{T} + 36.2^*$	Javoiskij [5]
[O] ₂	47.05 [Masse - %]	

 Tabelle 4.2. Verwendete Daten (Literaturübersicht)

 (- für die Modellierung verwendet)

Bild 4.2 zeigt eine modellierte Darstellung der Vorgänge bei der Aluminiumdesoxidation. Das Wesentliche an diesem Bild ist, daß die zeitliche Abfolge der Aluminiumdesoxidation nicht nur in der flüssigen (Bild 4.2a), sondern auch in der erstarrenden Schmelze (Bild 4.2b) quantitativ beschrieben wird. Der Sauerstoffgehalt vor der Desoxidation betrug 0.025 Masse-%. Durch den Zusatz des Aluminiums wird der gelöste Sauerstoff rasch auf den Gleichgewichtswert erniedrigt. Dabei entstehen die primären Al₂O₃-Desoxidationsprodukte. Weil im Modell die Gehalte an primären und sekundären Desoxidationsprodukten nicht getrennt betrachtet werden, ist dieser Wert nicht im Bild 4.2a dargestellt. Der gelöste Sauerstoff vermindert sich weiter mit sinkender Temperatur des Stahles bis zur Liquidustemperatur entsprechend der Veränderung der Gleichgewichtskonstante. Der berechnete Sauerstoffgehalt bei der Liquidustemperatur beträgt 0.0016 Masse-%. Der zwischen der Desoxidations- und Liquidustemperatur gebundene Sauerstoff verbleibt in den primären und sekundären Desoxidationsprodukten. Damit entstehen 0.0496 Masse-% primärer und sekundärer Desoxidationsprodukte. Beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand tritt zuerst die Anreicherung des gelösten Sauerstoffs von 0.0016 auf 0.0025 Masse-% ein, (Bild 4.2b).





Bild 4.2. Modellierung der Vorgänge bei der Al – Desoxidation a) homogene Schmelze; b) erstarrende Schmelze V=323 K/min Stahl: 0.03 %C, 0.0044 %Cr, 0.152 %Mn, 0.046 %Ni, 0.011 %P, 0.0044 %S, 0.0047 %Si. Angaben in Masse-%

Bei einem Restschmelzenanteil von 0.65 wird der gelöste Sauerstoff in der erstarrenden Schmelze wieder stark abgesenkt, hier auf 0.0015 Masse-%, da sich in diesem Moment die tertiären Al_2O_3 -Einschlüsse bilden. Bei der weiteren Erstarrung tritt fast keine weitere Änderung des gelösten Sauerstoffs ein. Der modellierte Radius der tertiären Al_2O_3 -Einschlüsse beträgt am Ende der Erstarrung 0.61 µm.

Als ein weiteres Anwendungsbeispiel des Programms wurde die Abhängigkeit des Gehaltes und des Radius der als kugelig angenommenen tertiären Al₂O₃-Einschlüsse von der Desoxidationswirkung untersucht.

Zwischen dem Massengehalt der tertiären Al_2O_3 -Desoxidationsprodukte und dem in der Schmelze gelösten Aluminium ($[\% Al]_0$) besteht offensichtlich eine klare Abhängigkeit (**Bild 4.3**). Mit steigendem Aluminiumgehalt in der homogenen Schmelze nimmt der Massengehalt der tertiären Al_2O_3 -Desoxidationsprodukten am Ende der Erstarrung ab. So beträgt bei $[Al]_0 = 0.03$ Masse-% der berechnete Gehalt von tertiären Al_2O_3 -Einschlüssen 0.012

Masse-%, bei einem Aluminiumgehalt von 0.1 Masse-% nur 0.0013 Masse - %.



Bild 4.3. Massengehalt tertiärer Al₂O₃-Einschlüsse bei unterschiedlichen Aluminiumgehalten $[\% Al]_0$.

Stahl: 0.03% C, 0.0044% Cr, 0.152% Mn, 0.046% Ni, 0.011% P, 0.0044% S, 0.0047% Si. Angaben in Masse-%.

 $a_{[O]_0}$ - Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation,

v- Erstarrungsgeschwindigkeit zwischen der Liquidus- und Solidustemperatur, K/min

Das Wachstum der tertiären Al₂O₃-Einschlüsse bei unterschiedlichen Aluminiumgehalten und einer konstanten Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation wurde modelliert. Im **Bild 4.4** sind die berechneten Radien von tertiären Al₂O₃-Einschlüssen bei der Erstarrung in Abhängigkeit von $[\% Al]_0$ dargestellt. Je stärker die Schmelze mit Aluminium desoxidiert wurde, um so feiner werden die tertiären Al₂O₃-Einschlüsse.





Stahl: 0.03% C, 0.0044% Cr, 0.152% Mn, 0.046% Ni, 0.011% P, 0.0044% S, 0.0047% Si Angaben in Masse-%.

 $a_{[O]_0}$ - Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation,

v- Erstarrungsgeschwindigkeit zwischen der Liquidus- und Solidustemperatur in K/min $f_l(L_P)$ - Anteil der Restschmelze für die Bildung der tertiären Al₂O₃-Einschlüsse

4.3 Zusammenfassung

In der quantitativen Behandlung wurden vorhandene Modelle auf die Beschreibung der primären, sekundären und besonders tertiären Oxideinschlüsse bei der einfachen Fällungsdesoxidation von niedriglegierten Stählen weiterentwickelt und angewandt.

Mit diesen Ansätzen können folgende Parameter von Oxideinschlüssen bei einfacher Desoxidation und nachfolgender dendritischer Erstarrung vorhersagen:

- Massengehalt der primären und sekundären Oxideinschlüsse
- Erstarrungsgrad, Zeit ,Temperatur sowie Gehalte an Sauerstoff und Desoxidationsmittel f
 ür die Bildung der terti
 ären Oxideinschl
 üsse
- Bildungsgeschwindigkeit von tertiären Oxidkeimen
- Größe der tertiären Oxideinschlüsse
- Massengehalt der tertiären Oxideinschlüsse.

Für die Al-Desoxidation der niedriglegierten Stähle wurde das auf diesen Ansätzen basierende Computerprogramm in der Programmierungssprache *Visual BASIC5.0 Microsoft* entwickelt. Dieses Programm ermöglicht zahlreiche Untersuchungen zur theoretischen Klärung des Einflusses von verschiedenen Parametern (Stahlzusammensetzung, Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation, Desoxidationswirkung, Erstarrungsgeschwindigkeit) auf die Bildung der tertiären Al₂O₃-Einschlüsse.

Als ein Einsatzbeispiel des Programms wurde die Änderung der Gehalte an gelöstem Sauerstoff und die mit dieser Änderung verbundene Bildung von primären, sekundären und tertiären Al₂O₃-Einschlüssen untersucht. Als ein weiteres Anwendungsbeispiel wurde das Wachstum der tertiären Al₂O₃-Einschlüsse bei unterschiedlichen Aluminiumzugaben und einer konstanten Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation modelliert. Der untersuchte Stahl enthielt 0.03 % C, 0.152 % Mn und 0.0044 % S (Angaben in Masse-%).

5. Experimentelle Untersuchungen

5.1 Versuchsübersicht

Für die experimentellen Untersuchungen wurden folgende Verfahren gewählt:

<u>Versuche im Tammannofen mit kontinuierlicher Messung des Sauerstoffpotentials</u> In einem Tiegel wurden 300-350 g niedriglegierten Stahl eingeschmolzen. Die Versuche verliefen bei 1570-1600°C mit nachfolgender Erstarrung unter Schutzgas in einem Tammannofen. Die *ElektroMotorischeKraft* (im weiteren EMK) wurde mit einer stabilisierten Zirkonoxidsonde gegen eine Chrom-Chromoxid-Referenz gemessen. Folgende Versuche im Tammannofen mit EMK-Messung bilden die Grundlage:

- EMK-Messung im flüssigen Stahl
- EMK-Messungen im erstarrenden Stahl
- Desoxidationsversuche

Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die quantitative Beurteilung der Desoxidationsprodukte erfolgte am Lichtmikroskop Neophot 21 mittels der Berechnungsprogramme *ImageC-EPQ* und *analySIS*. Das Auszählen der Einschlüsse im Stahl erfolgte im Lichtmikroskop an speziell vorbereiteten Erstarrungsproben bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Nur die Einschlüsse fanden Berücksichtigung, die als Al₂O₃-Desoxidationsprodukte erkennbar waren. Außerdem kamen bei den Auswertungen bevorzugt nur die Al₂O₃-Einschlüsse mit einer charakteristischen Größe unter 10 μ m in Betracht.

Untersuchung der Anschliffe im Rasterelektronenmikroskop (REM)

Nach den lichtoptischen Untersuchungen erfolgte die Betrachtung ausgewählter Einschlüsse mittels Rasterelektronen-Mikroskopie. Bei diesen Untersuchungen war vor allem die qualitative und quantitative chemische Analyse der gebildeten Desoxidationsprodukte von Interesse. Von besonderem Interesse waren hier die mikro- und submikroskopischen Einschlüsse.

5.2 Versuche im Schmelztiegel mit EMK-Messung

5.2.1 Grundlagen der EMK - Messung

Eine elektrochemische Sauerstoffkonzentrationszelle besteht aus zwei Zellräumen, die durch einen oxidischen Festelektrolyten gasdicht voneinander getrennt sind (**Bild 5.1**).



Bild 5.1. Schema einer Sauerstoffkonzentrationszelle

Die beiden Stirnflächen des Festelektrolyten berühren zwei metallische Ableitelektroden, zwischen denen nahezu stromlos eine Spannung abgenommen werden kann. Diese Spannung entspricht angenähert der EMK der Kette und wird mit (EMK)_{Zelle} bezeichnet. Die EMK der Zelle wird für isotherme Verhältnisse nach C. Wagner durch die Gleichung

$$(\text{EMK})_{\text{Zelle}} = \frac{RT}{4 \cdot F} \int_{P'_{O_2}}^{P'_{O_1}} t_{ion} \cdot d(\ln p_{O_2})$$
(5.1)

ausgedrückt [107].

Die verwendeten Variablen sind

(EMK) _{Zelle}	EMK der Zelle, V
R	Gaskonstante, 8.314 J/(mol ·K)
Т	Temperatur, K
F	Faradaykonstante , 96487 J/(V·mol)
t _{ion}	Ionenüberführungszahl im Festelektrolyten
$p_{O_2}^{I}, p_{O_2}^{II}$	Sauerstoffpartialdruck der Zelle I und II.

Der Faktor 4 dieser Gleichung entspricht der Anzahl elektrischer Ladungen, die bei der vollständigen Ionisierung von gasförmigem Sauerstoff nach $O_2+4e^-\rightarrow 2O^{2^-}$ umgesetzt werden. Für ideale Ionenleitung ($t_{ion}=1$) geht die Gleichung (5.1) über in die Form

$$(\text{EMK})_{\text{Zelle}} = \frac{RT}{4 \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{O_2}^{II}}{p_{O_2}^{I}}.$$
(5.2)

Bei bekannter Temperatur und bekanntem Sauerstoffpartialdruck eines Zellraums läßt sich der unbekannte Sauerstoffpartialdruck des zweiten Zellraumes über die gemessene (EMK)_{Zelle} bestimmen. Die Temperatur wird gleichzeitig mit der EMK gemessen. Für den bekannten Sauerstoffpartialdruck p_{o_2} (*Ref*) macht man sich zunutze, daß im Zweiphasengebiet Metall-Metalloxid der Sauerstoffpartialdruck nur von der Temperatur, nicht aber von den Phasenanteilen abhängt. Für Messungen in Stahlschmelzen haben sich Cr- Cr₂O₃- und Mo-MoO₂ - Referenzmischungen bewährt. Es ergibt sich somit

$$p_{O_2}(Mess) = p_{O_2}(Ref) \times \exp\left(-\frac{4 \cdot (EMK)_{Zelle} \cdot F}{RT}\right)$$
(5.3)

Diese Gleichung gilt nur für den Idealfall reiner Ionenleitung ($t_{ion} = 1$). In den realen Festelektrolyten ist ein bemerkbarer Anteil an Defekt- oder Überschusselektronenleitung zu beachten. Mit Berücksichtigung des Parameters der Überschußelektronenleitung $p_{e'}$ [106] erweitert sich Gleichung (5.2) zu

$$(\text{EMK})_{\text{Zelle}} = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{p_{e'}^{1/4} + p_{O_2}^{1/4}}{p_{e'}^{1/4} + p_{O_2}^{1/4}}.$$
(5.4)

Für die Bestimmung von Sauerstoffaktivitäten ist die Gleichung (5.3) über die Lösungsreaktion des Sauerstoffes im Metall

$$^{1/2}O_2 \Leftrightarrow [O]_{1\%}$$
 (5.5)

und das Massenwirkungsgesetz

$$K_o = \frac{a_{[o]}}{p_{o_2}^{1/2}} ; \quad \Delta \ G_o^0 = -\text{RT} \ln K_o$$
(5.6)

$$a_{[o]} = K_o \cdot p_{O_2}^{1/2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_o^0}{RT}\right) \cdot p_{O_2}^{1/2}$$
(5.7)

entsprechend umzuformen

 \Rightarrow

$$a_{[o]}(EMK) = \exp\left(-\frac{\Delta G_o^0}{RT}\right) \cdot \left[\left(p_{e^i}^{1/4} + p_{O_2(\text{Re}f)}^{1/4}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(EMK)_{Zelle} \cdot F}{RT}\right) - p_{e^i}^{1/4}\right]^2$$
(5.8)

 $\begin{array}{ll} a_{[o]}(EMK) & {\rm Sauerstoffaktivität, (Standardzustand: 1\% - ige Lösung in Eisen)} \\ \Delta G_o^0 & {\rm \ddot{A}}nderung der freien Standardenthalpie für die Reaktion (5.5), J/mol \\ p_{O_2({\rm Re}f)} & {\rm Sauerstoffpartialdruck der Referenz, bar} \\ p_{e'} & {\rm Parameter der Elektronenüberschussleitung, bar} \end{array}$

5.2.2 Versuchsbeschreibung

5.2.2.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in den **Bildern 5.2** und **5.3** dargestellt. In einem Korundtiegel (H_a x $D_a \times D_i = 60$ mm x 40mm x 36mm) wurden 300-350 g des untersuchten Stahls bei 1570-1600°C eingeschmolzen. Als Heizaggregat dient ein *Tammannofen*. Die Temperatur wird mit



Bild 5.2. Versuchsanlage: (Übersicht)

Hilfe des seitlich oben im Tiegel plazierten Thermoelements und eines Eurotherm-Reglers auf \pm 3°C genau geregelt. Das Korundschutzrohr wird von unten entweder mit Argon (Qualität 5.0, 80 l/min) oder mit Formiergas (H₂-N₂-Gasgemisch im Verhältnis 20 : 80) durchströmt. Der Spalt zwischen Heizrohr und Schutzrohr wird mit ca. 50 l/min Argon 4.6 oder mit Formiergas gespült. Bei einigen Versuchen wurde außerdem, falls die Schadengefahr für Schutzrohr besonders hoch war, ein zusätzliches Schutzrohr im Spalt zwischen Tiegel und Schutzrohr eingesetzt. Die Kühlung des Ofengefässes erfolgt durch das Wasser. Von oben können ein zweites Temperaturmeßelement (im Korundschutzrohr, D_a x D_i= 6 mm x 3 mm)



Bild 5.2. Versuchsanlage: (Detail)



Bild 5.3. Versuchsaufbau: Schnitt durch den Tiegel während des Versuchs (Quelle: Dissertation von M. Lohoff, [142])

und die verwendete EMK-Sonde an Zahnstangen in den Tiegel gefahren werden. Außerdem kann die untersuchte Schmelze mit einem elektrisch angetriebenen Rührer über einen Al₂O₃-Stab gerührt werden. Der Stromkreis für die EMK-Messung wird über einen Eisendraht am Tiegelboden geschlossen. Um Rückwirkungen auf den Meßwert auszuschließen, sind Rührer und Computer durch Trenntransformatoren vom elektrischen Hauptnetz getrennt. Die gelieferten Meßwerte der Meßelemente werden über einen angeschlossenen Computer mit dem Programm LabView registriert.

5.2.2.2 Tiegelbau

Die Herstellung des Tiegels mit der Bodenableitung erfordert experimentelle Aufwand . Die Anfertigung erfolgte in folgenden Schritten:

- Bohren des Bodenlochs mit einem Diamantbohrer unter Wasser oder Öl
- Zurechtsägen und Anspitzen des Korundrohres für den Stahldraht
- Zusammenfügen des Korundrohres im Bodenloch mit Hilfe von Korund- Feuerfestmasse (Al₂O₃ in diversen Körnungen, Kaolin und Wasserglas)
- 24 h Trocknen bei Raumtemperatur
- 24 h Trocknen bei 80°C im Trockenschrank
- Sintern im Hochtemperaturofen: Aufheizen mit 100°C/h bis 200°C, 1 Stunde Halten, Aufheizen mit 300°C/h bis 1600- 1630°C, 4 Stunden Halten, Abkühlen mit einer Geschwindigkeit von 100°C/h

Als Eisendraht Ableitung wurde ein (Minuspol) mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet, der durch leichtes Verbiegen Korundrohr verklemmt und im mit Feuerfestkitt gesichert und abgedichtet wurde. Im Bild 5.4 ist der Tiegel nach dem Versuch dargestellt.

> Bild 5.4. Tiegel mit Bodenableitung nach dem Versuch 1- Korundtiegel 2 - Feuerfestmasse; 3-Ableitung (-) (Eisendraht)



5.2.2.3 Bau der EMK-Sonde

Die verwendeten EMK-Sonden sind in den **Bildern 5.5 - 5.6** dargestellt. Als Elektrolyt diente ein einseitig geschlossenes Röhrchen (Länge 40 mm, Innendurchmesser 2.5 mm, Außendurchmesser 5 mm) aus mit 10% CaO stabilisiertem Zirkonoxid ZrO_2 (Lieferant: FERROTRON ELEKTRONIK GmbH). Als Referenz wurde eine Cr- Cr_2O_3 - 1 : 9 - Mischung und als Zuleitung (Pluspol) ein Mo-Draht mit 0.5 mm Durchmesser verwendet. Die EMK-Sonde wurde folgendermaßen gebaut

- in das Elektrolytröhrchen wird unten zur Kontaktverbesserung ein wenig pulveriges
 ZrO₂ eingefüllt und angedrückt
- die Referenzmischung wird eingefüllt, der mit einer Öse versehene Ableitdraht eingeführt und nochmals Referenzmischung nachgefüllt
- das Röhrchen wird anschließend mit feinem Al₂O₃- Pulver aufgefüllt
- schlie
 ßlich wird das R
 öhrchen mit Feuerfestkitt verschlossen und
 über Nacht im vertikalen Zustand getrocknet.

Als Halterohr für den Sondenkopf diente ein Korundrohr mit 5 mm Innendurchmesser, in das sich der Sondenkopf hineinschieben läßt. Danach wird die Verbindung wieder mit Feuerfestkitt gesichert und abgedichtet.





EMK - Sonde vor dem Versuch

EMK - Sonde nach dem Versuch, ~ 70 min

EMK - Sonde nach dem Versuch, ~ 40 min

Meßthermoelement (70% Pt, 30% Rh -94% Pt, 6% Rh) in einem Korundröhrchen vor dem Versuch

Meßthermoelement (nach dem Versuch)

Bild 5.6. EMK-Sonde und Meßthermoelemente vor und nach dem Langzeitversuch

5.2.2.4 Durchführung

- Der niedriglegierte Stahl wurde in den Versuchstiegel eingelegt und in den Tammannofen eingesetzt. Alle Kupplungen wurden direkt vor dem Versuch noch einmal nachgeprüft
- Anstellen von Kühlwasser, Gas, Absauger, Strom
- Aufheizen unter Argonatmosphäre auf 1600°C in zwei Stufen
 - a) auf 300°C mit 30% Ofenleistung (manuell)
 - b) auf 1570-1600°C mit 400°C/h (programmiert)
- Absenken von Rührstab und Thermoelement
- Kontinuierliches Rühren der Schmelzen. Gleichzeitige Temperaturmessung.
 Feinregulierung der Ofentemperatur mit Hilfe des in die Schmelze tauchenden Thermoelements. Die Schmelzentemperatur wurde auf 1570 1600°C (± 3-5°C) eingestellt.
- Probenahme: Proben der Stahlschmelze wurden vor und nach der EMK-Messung genommen. Für die Probenahme wurde ein einseitig offenes Rohr aus Quarzglas mit 10 mm Durchmesser verwendet, dessen oberes Ende mit einer medizinischen Einwegspritze über einen Silikonschlauch dicht verbunden ist. Dieses Rohr wurde in die Schmelze eingetaucht und eine Probe von 30 bis 55g angesaugt. Aus den gezogenen Proben und

dem im Tiegel verbliebenen Stahl wurden Sauerstoffproben und Späne zur Elementanalyse hergestellt.

- Kontinuierliche EMK- Messung: Absenken der EMK-Sonde in die Schmelze. Die EMK-Sonde war mit einer Zahnstange millimetergenau verfahrbar. Die Tauchtiefe lag bei 5-15mm. Nach dem Eintauchen der Sonde in die Schmelze wurde die Einstellung einer stabilen EMK-Spannung abgewartet. Die EMK-Spannung wurde 10 Minuten bei konstanten Meßwerten registriert. Die Meßwerte wurden an einen PC weiter geleitet (Programm: *LabView*)
- Einblasen des Sauerstoffs zur Erhöhung der Sauerstoffaktivität:

Um den Desoxidationsvorgang zu modellieren, wurde reiner Sauerstoff mit einem Reinheitsgrad von 99.5% bei einigen Desoxidationsversuchen mittels eines Korundröhrchens direkt in die Schmelze während der kontinuierlichen EMK- Messung eingeblasen. Das Einblasen wurde beim Erreichen der gewünschten Sauerstoffaktivitäten abgebrochen.

- Aluminiumzugabe. Um den Al Abbrand in Grenzen zu halten und das Aluminium sicher in die Schmelze zu bringen, wurde Aluminium mit einem Reinheitsgrad > 99% in ein 2cm langes Stück Eisenrohr eingeschlossen. Dieses Rohrstück mit Aluminium wurde an einem stabilen langen Eisendraht befestigt und konnte so sicher in die Schmelze getaucht werden
- Abkühlung des Ofens: Dafür wurde am Regler des Tammannofens eine Abkühlungsgeschwindigkeit einprogrammiert. Gleichzeitig erfolgte EMK- und Temperaturmessung
- Herausfahren des Rührers vor der Erstarrung
- Herausnehmen des im Tiegel verbliebenen Stahls nach der Erstarrung.

5.2.3 Datenverarbeitung

5.2.3.1 Berechnung der Sauerstoffaktivität der Schmelzen aus der EMK

Aus dem Versuch erhält man zunächst eine Datei mit den gemessenen Rohdaten, Temperatur und Rohspannung (EMK)_{Zelle} in mV. Davon ausgehend, kann nach Abzug der Thermospannung Zuleitung/Eisenableitung

$$(EMK)_{galv.} = (EMK)_{Zelle} - (0,0235T - 10,436)$$
(Lineare Regression der Abhängigkeit (EMK)_{therm} = f(T) aus [106],
gültig für den Temperaturbereich 900-1600°C)
(5.9)

aus der gemessenen Spannung über die Gleichung (5.8) die Sauerstoffaktivität bestimmt werden. Die Genauigkeit der berechneten Sauerstoffaktivität ist stark von der Genauigkeit der verwendeten Variablen abhängig. In den Dissertationen von A.Weyl [99] und S.W.Tu [100] finden sich ausführliche kritische Zusammenstellungen der in der Literatur publizierten Werte, denen hier gefolgt werden soll. Die verwendeten Werte sind in **Tabelle 5.1** zusammengefaßt.

ΔG_O^0 , J/ mol	Temperatur, °C	Wert bei einer T, J/ mol	Verfasser
-137118 +7.79T	1530-1705	1600°C - 122526	Janke, [101]
200499 –185T	1523-1390	1500°C -127506	Blisnukov, [102]
-167899 +36.5T	1390-900	1300°C -110484.5	Blisnukov, [102]

p_{O_2} (Ref), bar	Temperatur, °C	Wert bei einer T, J/ mol	Verfasser
$\exp\left(\frac{-744725 + 168.67T}{RT}\right)$	1200-1650	1600°C 1.10 · 10 ⁻¹²	Barin, [103]

$p_{e'}$, bar	Temperatur, °C	Wert bei einer T, J/ mol	Verfasser
10 ^(9.1-46750/T)	1000-1400	1600°C 1.39 · 10 ⁻¹⁶	Rao, Tare, [104]
10 ^(15.8-57700/T)	1550-1650	$1600^{\circ}C 9.91 \cdot 10^{-16}$	Richards, [105]

Tabelle 5.1 Verwendete Hilfsgrößen für die Berechnung der Sauerstoffaktivität aus der EMK

5.2.3.2 Berechnung der Sauerstoffaktivität in der flüssigen Stahlschmelze aus Wirkungsparametern

Die Sauerstoffaktivität in Stahl kann nach der allgemeinen Lösungstheorie [z.B.131] berechnet werden :

$$a_{[0]}(ber) = f_0^{(\Sigma)} \cdot [\% O].$$
(5.10)

Dabei sind

$$a_{[o]}(ber)$$
berechnete Sauerstoffaktivität $f_o^{(\Sigma)}$ Summenaktivitätskoeffizient des Sauerstoffs in einer Mehrstoffschmelze $[\% O]$ Konzentration des Sauerstoffs (in Masse - %).

Der Summenaktivitätskoeffizient des Sauerstoffs in einer Mehrstoffschmelze $f_o^{(\Sigma)}$ ergibt sich als Produkt aus den Sauerstoffaktivitätskoeffizienten in Eisenschmelze f_o und allen anderen Wechselwirkungskoeffizienten $f_o^{(i)}$. In logarithmischer Darstellung ist der Summenaktivitätskoeffizient des Sauerstoffs durch die Gleichung

$$lg \ f_{O}^{(\Sigma)} = lg f_{O} + \sum_{i=3}^{n} \lg f_{O}^{(i)}$$
(5.11)

gegeben.

Mit Kenntnis der Wechselwirkungsparameter können somit die zu einem bestimmten Gehalt eines Zusatzelementes gehörigen Wirkungskoeffizienten berechnet werden. Diese gestatten wiederum die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten des Sauerstoffs in der ein oder mehrere Zusatzelemente enthaltenden Eisenschmelze.

Der in *C.Wagner (1952)*, [132] (im weiteren nach C.Wagner) gegebene Ansatz für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten des Sauerstoffs kann formal als eine nach den linearen Gliedern abgebrochene *MacLaurinsche* Reihe aufgefaßt werden

$$lg f_O^{(i)} = [\%i] \cdot e_O^i .$$
(5.12)

Der Wechselwirkungsparameter e_{O}^{i} ist durch die Definitionsgleichung

e_O^{Al}	-20600/T + 7.15	e^{Al}_{Al}	63/T +0.011
e_o^C	-0.45	e_{Al}^{C}	0.91
e_{O}^{Cr}	-0.04	e_{Al}^{N}	-0.058
e_O^{Mn}	-0.021	e^{S}_{Al}	0.03
e_O^N	0.057	e_{Al}^{Si}	0.0056
e_{O}^{Nb}	-0.14	e^{O}_{Al}	-34740/T +11.95
e_O^{Ni}	0.006		
e_{O}^{P}	0.07		
e_o^s	-0.133	e_O^V	-0.3
e_O^{Si}	-0.131	e_O^{Mo}	0.0035
e_{O}^{Ti}	-0.6	e_0^O	-1750/T + 0.734

gegeben. In **Tabelle 5.2** sind die Werte der Wechselwirkungsparameter in ternären *Fe-O-i*-Legierungen nach G.K.Sigworth und J.F.Elliott [133] enthalten.

Tabelle 5.2. Wechselwirkungsparameter e_o^i und e_{Al}^i in flüssigen Fe-O-*i* Legierungen, [133]

Es ist hier zu bemerken, daß der lineare Ansatz (5.12) nur für sehr kleine Gehalte von [%i] gültig ist. Zur Ermittlung der Sauerstoffaktivität in hochlegierten Schmelzen soll dieser Ansatz erweitert werden. Von D. Janke und Mitarbeitern [134-136] wurden solche Erweiterungen vorgeschlagen. Mit diesen Ansätzen können die Aktivitätskoeffizienten über einen größeren Bereich des jeweils betrachteten Systems beschrieben werden.

5.2.4 Experimentelle Schwierigkeiten

5.2.4.1 Haltbarkeit von EMK-Sonden und Thermoelementen

EMK - Sonde

Die Haltbarkeit der verwendeten Sonden lag bei 60 - 70 Minuten, in einigen Fällen auch bei über 100 -110 Minuten. Gründe für das Versagen der Sonde waren

- Abbrechen der Sondenspitzen bei mechanischem Angriff (z.B. bei der Probenahme).
 Abhilfe schaffte eine leichte Höherstellung der EMK-Sonde bei den Probenahmen und Legierungszugaben.
- Abbrechen des Zuleitungsdrahtes. Dies kann man teilweise durch den Schutz des Zuleitungsdrahtes mit einem d
 ünnen Al₂O₃- R
 öhrchen verhindern.

Meßthermoelemente

In einigen Fällen war die Haltbarkeit der Thermoelemente besonders kritisch, weil das Korundschutzrohr mit einer Wandstärke von 1.5 mm von der aggressiven Schlacke zerstört war. Dies zeigte sich durch das Abfallen der Thermospannung und entsprechend fehlerhafte Temperaturmessungen. In diesen Fällen wurden die Thermoelemente ausgetauscht.

5.2.4.2 Keramikangriff

Rührstab:

Der Rührstab aus Al_2O_3 zeigte in einigen Versuchen einen starken Verschleiß, der bis zum Bruch führten könnte. Es wurde keine klare Abhängigkeit des Verschleisses von der Drehgeschwindigkeit festgestellt.

Meßthermoelement:

Das Al₂O₃-Schutzrohr des verwendeten Thermoelements wurde ebenfalls besonders an der Stahl-Schlacke-Grenzfläche angegriffen, besonders auffällig während der Probenahmen und Legierungszugaben, bei denen die Schmelze unruhig war. Eine gewisse Abhilfe schaffte auch hier eine leichte Höhenverstellung und die zeitliche Begrenzung des Einsatzes des Thermoelements .

EMK-Sonde:

Das Al₂O₃-Halterohr und das Elektrolytröhrchen wurden nur in geringem Maße angegriffen.

Tiegelwand:

Zunächst wurde bei den Experimenten versucht, das Erz als Sauerstoffquelle zu verwenden, um die Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation zu erhöhen. Es zeigte sich jedoch, daß die Tiegelwand, Rührstab, Meßthermoelement sowie die EMK-Sonde nach der Erzzugabe sehr stark von der sich bildenden Schlacke angegriffen wurden. Dies führte dazu, daß die keramischen Bauteile stark beschädigt waren, in besonders kritischen Fällen bis hin zum Bruch (**Bild 5.7**). Um im weiteren solche Fehler auszuschließen, wurde der Sauerstoff in einem Gemisch mit Argon mittels eines Korundröhrchens direkt in die Schmelze eingeblasen. In diesem Fall wurde der kritische Verschleiß der keramischen Bauteile unterdrückt.



Bild 5.7. Experimentelle Schwierigkeiten. Sauerstoffzufuhr über: a) Erz b) O₂ (Ar)- Gas

5.4.2.3 Probenahme

Es erwies sich als schwierig, bei der Probenahme die Aufnahme von Schlacke in die Probe zu vermeiden, was zu Abweichungen bei der chemischen Analysen führen kann. Diese lassen sich durch folgende Maßnahmen eingrenzen

- Einstecken des unteren Endes des Quarzrohrs in ein einseitig zusammengedrücktes Eisenrohr
- Entfernung der Schlackenschicht vor der Probenahme
- präzise mechanische Bearbeitung der Proben.

5.2.4.4 Zusatz der Legierungselemente

Ebenso erwies es sich als schwierig, das Aluminium quantitativ durch eine dünnflüssige Schlackenschicht in die Eisenschmelze einzubringen. Dieses Problem konnte durch Einlegen des Aluminiums in ein kurzes beidseitig geschlossenes Eisenrohr vermieden werden.

5.3 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die Beurteilung der Desoxidationsprodukte erfolgte an erstarrten Proben mittels der quantitativen Metallographie am Lichtmikroskop Neophot 21 unter Verwendung der Programme *ImageC-EPQ* und *analySIS*.

5.3.1 Vorbereitung der Schliffe

Nach der Erstarrung wurde Stahlprobe von 150 bis 170g aus dem Tiegel entfernt und nach der in Abschnitte zerteilt. diesen visuellen Beurteilung Aus Abschnitten wurden metallographische Schliffe von 15x15mm gesägt, an denen zuvor die Abkühlungskurven und EMK-Werte gemessen worden waren. Die Vorbereitung der metallographischen Schliffe wurde durch Einbetten mit Hilfe einer Predopresse durchgeführt. Die Schliffe wurden bei der Temperatur von 180°C und unter Druck eingebettet. Für die Untersuchungen am Lichtmikroskop wurden die Schliffe in ein nicht leitfähiges ISO-Faot-Material und für die REM-Untersuchungen in ein leitfähiges ELMI-Polyfast-Material eingebettet. Das Schleifen und Polieren der Proben wurde vollautomatisch mit dem Gerät RotoForce durchgeführt (Bild 5.8). Das Schleifen erfolgte mit einer neuen MD-Piano-220 Schleifscheibe. Für die Untersuchungen wurden die Proben allgemein nicht geätzt. In einigen Fällen, um die



Bild 5.8. Probenvorbereitung

А	Tastenfeld und Anzeige
В	Lupo Schmiermitteldosierer
С	Auslösegriff
D	Stützsäule
E	Druckfüße
F	Befestigungsschrauben und
	Öffnung für Stützsäule

Korngrenzen sichtbar zu machen, wurden die Proben in 2%-iger HNO₃ - Säure bei 20° C geätzt. Bei der Präparation der Proben, die für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen vorgesehen waren, wurde streng darauf geachtet, daß die untersuchte Oberfläche nicht mit den Fingern berührt oder auf andere Weise verunreinigt wird.
5.3.2 Beschreibung der verwendeten Programme

Zur Beurteilung der Oxideinschlüsse wurde ein großes Auflicht-Kamera - Mikroskop vom Typ Neophot 21 verwendet (**Bild 5.9**). Die Auswertung erfolgte bei unterschiedlichen



Bild 5.9. Untersuchung mit ImageC - EPQ 1 - Kameramikroskop von Typ Neophot 21, 2 - Monitor 1 (Meßfeld und Protokoll), 3 - Monitor 2 (ImageC - EPQ - Programm), 4 - untersuchte Probe

Vergrößerungen von 500 bis 1000fach. Die gesamte Fläche des untersuchten Anschliffs wurde visuell in *j*- Meßschnitte gegliedert. Diese Meßschnitte wurden auf den Rechner übertragen und im weiteren mittels der Berechnungsprogramme *ImageC-EPQ* und/oder *analySIS* ausgewertet.

5.3.2.1 ImageC - EPQ - Programm

Das Programm EPQ dient zur Bestimmung von geometrischen Parametern eines Gefüges anhand von Meßwerten, die am ebenen Anschliff gewonnen werden. Bei den Bewertungen der Einschlüsse wird der Meßschnitt in einzelne Linienanalysen gegliedert. Für die automatische und halbautomatische Analyse ist vorauszusetzen, daß die Einschlüsse eindeutig identifiziert sind. Darüber hinaus ermöglicht dieses Programm eine interaktive Auswahl der untersuchten Einschlüsse. Ein großer Vorteil dieses Programms besteht in der Möglichkeit der Kombination von automatischer und manueller Detektierung der gewünschten Einschlüsse. Die analysierten Parameter der Einschlüsse werden bestimmt, auf dem Monitor angezeigt und statistisch ausgewertet. Die Auswertung erfolgt in mehreren Meßschnitten, die Daten werden von jedem Meßschnitt akkumuliert und im Meßdatendokument gespeichert und am Ende mit einem Tabellenkalkulationsprogramm ausgewertet.

5.3.2.2 analySIS - Programm

Als zweites Untersuchungsverfahren zur Beurteilung der nichtmetallischen Einschlüsse wurde das *analySIS*-Programm ausgewählt. Ein wichtiger Vorteil dieses Programms gegenüber *ImageC-EPQ* liegt darin, daß ausgewählte Einschlüsse mit einem erheblichen Zeitgewinn separat ausgewertet werden können. Die entsprechenden Meßschnitte werden wieder am Lichtmikroskop aufgenommen, in den entsprechenden *.tif* - Files gespeichert und auf einen anderen Computer für weitere Bearbeitung übertragen (**Bild 5.10**).



Bild 5.10. Untersuchung mit analySIS 1 - Monitor 1 (Meßfeld) 2 - Monitor 2 (analySIS-Programm)

5.3.3 Durchführung

- Einstellung der gewünschten Vergrößerung
- Feinjustierung der Helligkeit und Schärfe des untersuchten Meßschnittes
- Übertragung des Me
 ßschnittes auf den Monitor des Computers

Behandlung des Meßschnittes mit dem ImageC-EPQ-Programm

- \Rightarrow Start des *ImageC* -*EPQ* -Programms
- ⇒ Einstellung der ausgewählten Vergrößerung im Menü "Load Setup"
- $\Rightarrow Parametereinstellung von "Interactive Work" \rightarrow "Linear Analysis"(Double Phases)$ $<math display="block">\rightarrow "Scan - Image"$
- ⇒ Detektierung der gewünschten Einschlüsse im Menü "Define Threshold "
- ⇒ Manuelle und/oder automatische Markierung der gewünschten Einschlüsse im Menü "Automatical Marking of lines or/and Manuall Marking of lines "
- ⇒ Übersicht des ausdruckbaren Protokolls im Menü "List Results of Linear Analysis"
- ⇒ Automatische Akkumulierung und Speicherung der Meßdaten von den Meßschnitten
- ⇒ Bearbeitung der Meßdaten mit Microsoft Excel und Microsoft Word

Behandlung des Meßschnittes mit dem analySIS-Programm

- \Rightarrow Speicherung des untersuchten Meßschnitts im .*tif* Format
- \Rightarrow Übertragen dieses Files auf einen anderen Rechner mit dem *analySIS* Programm
- ⇒ Start des analySIS Programms und Einführen des bereits programmierten "O"-Makros
- \Rightarrow Aufladen des gespeicherten Bildes bzw. Meßschnittes auf den zweiten Monitor
- ⇒ Auswahl der untersuchten Einschlüsse im Menü: "Modifizieren" → "Linke Schwelle oder/und Rechte Schwelle "
- \Rightarrow Speicherung der Untersuchungsergebnisse im . *xls* Format
- ⇒ Bearbeitung der Meßdaten mit Microsoft Excel und Microsoft Word

5.3.4 Auswertungsverfahren

Der mittlere Durchmesser des auf der Schliffoberfläche liegenden Teilchenquerschnittes (d_F) ergibt sich aus der Formel

$$\bar{d}_F = \frac{1}{j} \cdot \sum_{1}^{j} \bar{d}_j ,$$
 (5.15)

wobei $\bar{d}_j = \frac{1}{h} \cdot \sum_{1}^{h} \bar{d}_h$ ist. \bar{d}_h wird durch $\bar{d}_h = \frac{1}{q} \cdot \sum_{1}^{q} d_q$ ausgedrückt.

Die verwendeten Symbole bedeuten :

- \bar{d}_F Mittlerer Durchmesser des auf der Schliffoberfläche liegenden Teilchenquerschnittes (je Schliff), µm
- *j* Zahl der untersuchten Meßschnitte je Schliff
- \bar{d}_{j} mittlerer Durchmesser des auf der Schliffoberfläche liegenden Teilchenquerschnittes (je Meßschnitt), µm
- *h* Zahl der als kugelig angenommenen Einschlußteilchen pro Meßschnitt
- \bar{d}_h mittlerer Durchmesser des auf der Schliffoberfläche liegenden Teilchenquerschnittes (je Einschlußteilchen), µm
- q Zahl der Sehnen, die durch den Teilchenquerschnitt hindurchgehen
- Länge der Sehnen, die durch den Teilchenquerschnitt hindurchgehen, μm

Im Bild 5.11 sind diese Gleichungen schematisch erläutert.



Bild 5.11. Schematische Darstellung der Auswertungsverfahren am Lichtmikroskop a) ImageC-EPQ-Programm b) analySIS-Programm Alle Formelzeichen sind in "Verwendete Formelzeichen" zusammengefaßt.

Eine Schwierigkeit liegt darin, daß die durch die Berechnungsmethoden bestimmten Parameter räumlich, d.h. stereometrisch interpretiert werden sollten. Für den Übergang von den gemessenen Parametern des ebenen Schliffbildes zu den Parametern des räumlichen Aufbaus wurde die entwickelte Methodik nach S.A.Saltykov [108-109] verwendet. Bei der Auswertung wurde wieder angenommen, daß die bestimmten Teilchen Kugelform besitzen. Die Richtigkeit dieser Annahme wird bei den folgenden Untersuchungen bewiesen. Um diese Annahme in guter Näherung zu erfüllen, werden solche Teilchen berücksichtigt, die einen Formfaktor von mindestens 0,95 besitzen (1 ist Kugelform). Die folgenden Gleichungen wurden unter der Voraussetzung abgeleitet, daß alle als kugelig angenommenen Teilchen gleiche Durchmesser besitzen. In diesem Zusammenhang wurden bei den Untersuchungen nach Möglichkeit solche Meßschnitte des Schliffs gewählt, bei denen die Einschlußteilchen ungefähr gleich groß waren.

Nach S.A.Saltykov [108-109] kann der mittlere Durchmesser des auf der Schnittoberfläche liegenden Teilchenquerschnittes (\bar{d}_F) in den realen Durchmesser (\bar{d}_V) überführt werden durch die Formel

$$\bar{d}_{v} = \frac{\boldsymbol{p}}{2} \cdot \bar{d}_{F} = 1,57 \cdot \bar{d}_{F} .$$

$$(5.16)$$

Der reale Radius ergibt sich entsprechend zu

$$\bar{r_v} = \frac{\bar{d_v}}{2}.$$
(5.17)

5.4 Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop

Zur Klärung der chemischen Zusammensetzung der Desoxidationsprodukte wurden nach den lichtoptischen Untersuchungen die am häufigsten vorkommenden Einschlüsse mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen fällt ein feinfokussierter Elektronenstrahl auf die untersuchte Probenoberfläche, wobei die Elektronen des Strahls mit den Elektronen der untersuchten Probe in Wechselwirkung treten. Als Folge dieser Wechselwirkung entstehen verschiedene Signale, die gestatten, Informationen über die Probe zu gewinnen. Im Bild 5.12. ist dieses Wechselwirkungsverfahren schematisch dargestellt. Die bei den Untersuchungen verwendete EDX-Analyse am REM erlaubt, die Zusammensetzungen der ausgesuchten Einschlüsse zu bestimmen. Der prinzipielle Aufbau des verwendeten Elektronenstrahl- Mikroanalysators ist schematisch im Bild 5.13 dargestellt.



Bild 5.12. REM -Signale, die bei der Wechselwirkung von Elektronen mit der Probe entstehen

1	charakteristische
	Röntgenstrahlung
2	Sekundärelektronen
3	Röntgenbremsstrahlung
4	rückgestreute Elektronen
5	Katodolumineszenzstrahlung
6	AUGER - Elektronen
7	absorbierte Elektronen



Bild 5.13. Prinzipieller Aufbau eines Elektronenstrahlmikroanalysators

1	Katode	8	Bildröhre	
2	WEHNELT -	9	Scanningspulen	
	Zylinder			
3	Anode	10	Rückstreuelektronendetektor	
4	Kondensorblende	11	Detektor für absorbierte	
5	Kondensor		Elektronen	
6	Objektivblende	12	Röntgensignal,	
7	Objektiv		Elektronensignale	

Bei den REM-Untersuchungen stammt die Information sofern man mit fokussiertem Strahl arbeitet, aus einem Gebiet von 1,5 bis 2 μ m Durchmesser und 1 bis 2 μ m Tiefe je nach Energie der Primärelektronen. Dieses von den Primärelektronen angeregte Probenvolumen hat birnenförmige Gestalt und umfaßt einige μ m³. Dieses Volumen dient als der kritische Wert der Auflösungsgrenze bei der Rasterelektronenmikroskopie. Es erwies sich deshalb als schwierig, die chemische Analyse der mikroskopischen Einschlüsse von weniger als 2 μ m quantitativ zu analysieren. Bei solchen Einschlußgrößen wird die Auflösungsgrenze, die birnenförmige Gestalt hat und einige μ m³ umfaßt, größer als das Volumen der analysierten Einschlüsse. Dieser Fall ist im **Bild 5.14.** schematisch dargestellt. Bei solchen kritischen Einschlußgrößen ist nur eine qualitative REM-Beurteilung der untersuchten Einschlüsse möglich. Gewinnung und Präparation der REM-Proben sind bereits im **Kapitel 5.3.1** beschrieben. Im **Bild 5.15** ist das verwendete RÖNTEC-Spektrometer für REM dargestellt.



Bild 5.14. Schematische Darstellung der quantitativen Messung von mikro- und submikroskopischen Einschlüssen



Bild 5.15. Röntgenspektrometer für das verwendete Rasterelektronen - Mikroskop

5.5 Ergebnisse und Diskussion

5.5.1 Vorversuche

5.5.1.1 EMK-Messung im flüssigen Stahl

Die Ergebnisse der EMK-Messungen in flüssigem Stahl sind in den **Bildern 5.17-5.24** dargestellt. Bei einem Versuch im niedriglegierten Stahl mit 0.036% C, 0.073% Si, 0.17% Mn und 0.008% Al (**Bild 5.17**) wurde ein stabiles EMK-Niveau erreicht. Zum Vergleich experimenteller und theoretischer Werte wurde die Sauerstoffaktivität mit





0.017% S, 0.023% Cr, 0.01% Ni, 0.004% Ti, 0.008% Al;

Wechselwirkungsparametern Ordnung nach C.Wagner und mit erster Wechselwirkungsparametern erster und zweiter Ordnung nach [134-136] in den niedriglegierten (Bild 5.17) und hochlegierten (17.5% Cr, 9.1% Ni, 0.003% Al, 0.024% C, 0.429% Si, 1.39% Mn, 0.0018% Ti) (Bild 5.18b) Schmelzen berechnet. Bild 5.17 zeigt, daß EMK der Unterschied zwischen den der bestimmten und den aus mit Wechselwirkungsparametern berechneten Sauerstoffaktivitäten in den niedriglegierten Stählen gering ist. Die nach C.Wagner und die nach [134-136] berechneten Sauerstoffaktivitäten unterscheiden sich sehr wenig voneinander. Die Gesamtsauerstoffgehalte liegen immer etwas höher, was das Vorhandensein vom an Oxideinschlüssen gebundenem Sauerstoff in der analysierten Schmelze erkennen läßt.

Bild 5.18b zeigt dagegen, daß die berechneten Sauerstoffaktivitäten in hochlegierten Stählen niedriger als die aus der EMK bestimmten Sauerstoffaktivitäten sind.





Bild 5.18. Sauerstoffmessung in einer Fe-17.5% Cr-9.1% Ni-Schmelze a) EMK-Verlauf ; b) Verlauf der Sauerstoffaktivität Stahl:17.5% Cr, 9.1% Ni, 0.003% Al, 0.024% C, 0.429% Si, 1.39% Mn, 0.0018 %Ti; Angaben in Masse-%

Es zeigt sich deutlich (**Bild 5.18a**), daß bei der zweimaligen EMK-Messung " Sonde \downarrow -Sonde \uparrow " die EMK- Signale von beiden Messungen gut übereinstimmen. Aus den **Bildern 5.17** und **5.18** ist abzulesen, daß sich die EMK nach der Stabilisierung nur um maximal 1mV ändert. Das entspricht einer Änderung der Aktivität um etwa 1ppm. Einige Versuche mit



Bild 5.19. EMK-Messung in einer Cr-Ni-Stahlschmelze mit unterschiedlicher Rührgeschwindigkeit

Stahl: 17.5% Cr, 9.1% Ni,0.003% Al, 0.024% C, 0.429% Si, 1.39% Mn,0.0018% Ti; Angaben in Masse - %



Bild 5.20. EMK-Werte und Sauerstoffgehalte in einer Fe-17,5 %Cr-9,1 % Ni Schmelze mit und ohne Rühren. Stahl: 17.5% Cr, 9.1% Ni,0.003 % Al,0.024% C, 0.429% Si,1.39% Mn, 0.0018% Ti; Angaben in Masse - %

Veränderter Rührgeschwindigkeit ergaben keinen Einfluß auf die stabile EMK (**Bild 5.19**), allerdings wurde bei einer nicht gerührten Schmelze ein erhöhter Gesamtsauerstoff bestimmt (**Bild 5.20**). Dies wird auf die schlechtere Abscheidung der Desoxidationsprodukte zurückgeführt. Das Gleichgewicht bei 1600 °C zwischen Aluminium- und Sauerstoffgehalt in einem niedriglegierten Stahl (0.013% Cr, 0.017% Ni, 0.010% C) ist in **Bild 5.21** dargestellt. Unter Aluminium versteht man hier das in Säure lösliche analytisch bestimmte Aluminium (%Al_{Säurelösl.}). Dieses Aluminium kann als das in der Schmelze gelöste Aluminium betrachtet werden. Das **Bild 5.21** bestätigt erwartungsgemäß, daß die Sauerstoffgehalte und Sauerstoffaktivitäten bei höheren Gehalten an Aluminium in den Stählen nicht übereinstimmen. Es zeigt sich wieder deutlich, daß die elektrochemisch gemessenen und die



Bild 5.21. Sauerstoffaktivität und Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt in einer niedriglegierten Stahlschmelze Stahl: 0.013% Cr, 0.017% Ni, 0.010% C, 0.001% Si, 0.13% Mn,0.0018% Ti; Angaben in Masse - %

mit den Wechselwirkungsparametern berechneten Sauerstoffaktivitäten im niedriglegierten Stahl gut übereinstimmen. Die chemisch analysierten Gesamtsauerstoffgehalte überschreiten alle anderen Sauerstoffwerte. In den **Bildern 5.22** und **5.23** sind die Reproduzierbarkeit der EMK - Messungen und die Ansprechzeit der verwendeten EMK-Sonden dargestellt. **Bild 5.22** zeigt, daß die verwendeten EMK-Sonden ein stabiles EMK- Niveau bei der viermaligen



Bild 5.22. Mehrmalige EMK-Messung in einer niedriglegierten Stahlschmelze Stahl : 0.013% Cr,0.017% Ni,0.010% C,0.001% Si,0.13% Mn,0.0018% Ti. Angaben in Masse - %



Bild 5.23. Ansprechzeit der EMK-Meßwerte t = 0 – Sonde eingetaucht $t = t_1$ - Ansprechzeit der EMK-Sonde a) niedriglegierter Stahl ; b) hochlegierter Stahl

EMK-Messung " Sonde \downarrow - Sonde \uparrow " liefern und aus diesem Grund reproduzierbar sind. Ein stabiles EMK-Niveau wird sowohl im niedriglegierten als auch im hochlegierten Stahl maximal 0.3 Minuten nach dem Eintauchen der EMK-Sonde erreicht (**Bild 5.23**).

5.5.1.2 EMK-Messung im erstarrenden Stahl

Da die EMK-Messungen für die Kontrolle der Sauerstoffaktivität bei der Al-Desoxidation nicht nur im flüssigen Stahl, sondern auch im erstarrenden Stahl vorgesehen waren, sind die EMK-Sonden auch während der Erstarrung zu testen. Im **Bild 5.24** sind die gemessenen EMK-Werte und Sauerstoffaktivitäten im flüssigen und erstarrenden niedriglegierten Stahl (0.013% Cr, 0.017% Ni, 0.01% C, 0.001% Si, 0.13% Mn, 0.0018% Ti) dargestellt. Man sieht (**Bild 5.24b**), daß die elektrochemisch gemessene Sauerstoffaktivität bei der Temperatur von



Bild 5.24. EMK-Werte (a) und Sauerstoffaktivität (b) im homogenen und erstarrenden niedriglegierten Stahl Der Stahl wurde vorher mit Aluminium desoxidiert

a_O (berechnet aus der chemischen Analyse) - Die Proben wurden nach der Erstarrung aus dem Stahl entnommen. Stahl: 0.013% Cr, 0.017% Ni, 0.01% C, 0.001% Si, 0.13% Mn, 0.0018% Ti Angaben in Masse-% 1640°C und teilweise bei der Abkühlung auf einem konstanten Niveau bleibt. Nach folgender Abkühlung und Erstarrung hat die gemessene Sauerstoffaktivität eine Tendenz zur Steigerung. Aus diesem Bild ist ersichtlich, daß die elektrochemisch gemessenen und die aus der chemischen Analysen mit Hilfe von Wechselwirkungsparametern berechneten Sauerstoffaktivitäten gut übereinstimmen.

Um die Reproduzierbarkeit der verwendeten Sonden nach der EMK-Messung im erstarrenden Stahl zu prüfen, wurde eine 17.5% Cr - 9.09% Ni- legierte Schmelze von 1610 °C bei kontinuierlicher EMK-Messung abgekühlt und danach wieder bis zur Temperatur von 1600°C aufgeheizt. Die Ergebnisse dieser EMK-Messung sind im **Bild 5.25** aufgetragen. Man sieht, daß die elektrochemisch gemessenen Sauerstoffaktivitäten vor und nach dem Zyklus "Abkühlung-Aufheizung" gleiche Werte erreichen. Das wird auch durch die Sauerstoffgehalte der vor und nach der Temperaturabsenkung aus dem flüssigen Stahl entnommenen Proben bestätigt.



Bild 5.25. Sauerstoffgehalte bei der Abkühlung von 1610°C bis 1420°C und nachfolgendem Aufheizen auf 1600°C

Stahlanalyse: 0.003% Al, 0.0244% C, 0.429% Si, 0.0179% S, 17.54% Cr, 9.09% Ni, 1.39% Mn, 0.0018% Ti. Angaben in Masse - % (EMK-Sonde permanent getaucht)

5.5.2 Desoxidationsversuche

Da der Desoxidationsvorgang und die damit verbundenen Desoxidationsprodukte durch Veränderungen der Sauerstoffaktivität in der desoxidierten Schmelze gekennzeichnet sind, ist diese Veränderung bei der Fällungsdesoxidation mit Aluminium unter Anwendung von kontinuierlichen EMK-Messungen sowohl im flüssigen als auch im erstarrenden Stahl zu kontrollieren.

Ein typischer Verlauf der EMK-Werte und der elektrochemisch gemessenen Sauerstoffaktivität in einer niedriglegierten aluminiumberuhigten Schmelze (0.01% C, < 0.001% Si, 0.009% S, 0.02% Cr, < 0.001% Ni, 0.003%Mn, < 0.001% Ti) ist im **Bild 5.26** wiedergegeben. Die Meßdauer nach dem Tauchen der Sonde betrug etwa 25 Minuten.



Bild 5.26. Elektrochemische Messung der Sauerstoffaktivität bei der Al-Desoxidation Stahl: 0.01% C, < 0.001% Si, 0.009% S, 0.02% Cr, < 0.001% Ni,0.003%Mn, < 0.001% Ti ; Angaben in Masse - %. Rührgeschwindigkeit: 232 Umdrehungen/min

Es zeigt sich, daß nach der Al-Zugabe eine Zunahme der EMK und entsprechend eine Abnahme der elektrochemisch gemessenen Sauerstoffaktivität erfolgt. Der gemessene Unterschied zwischen der Sauerstoffaktivität vor und nach der Al-Zugabe kann als proportional zur Menge der gebildeten primären Al₂O₃-Einschlüsse angesehen werden. Je größer der "Sprung" der EMK bzw. der Sauerstoffaktivität nach der Al-Zugabe ist, desto mehr Sauerstoff wird in den primären Al₂O₃-Einschlüssen gebunden. So ergibt sich nach der Al-

Zugabe von 0.07 Masse-% der Sprung der elektrochemisch gemessenen Sauerstoffaktivität von 0.0120 auf 0.0006. Daraus folgt, daß der gelöste Sauerstoff überwiegend durch die Bildung der primären Al₂O₃-Einschlüsse abgebaut wird. Die nach der Al-Zugabe eingestellten und mittels der EMK-Sonde gemessenen Sauerstoffaktivitäten befinden sich in guter Übereinstimmung mit den berechneten. Die Gesamtsauerstoffgehalte liegen erwartungsgemäß höher als die gelösten und nehmen einige Zeit nach der Al-Zugabe etwas ab, was auf den Übergang von Al₂O₃-Einschlüssen in die Schlacke zurückzuführen ist (**siehe Anhang 7**).

Im folgenden soll der Desoxidationsvorgang komplex im flüssigen und erstarrenden Stahl untersucht werden. Der untersuchte Stahl enthält 0.012% C, 0.001% Si, 0.017% S, 0.0081% Cr, 0.0158% Ni, 0.0358% Mn, 0.001% Ti.

Um den Stahl zu desoxidieren, muß die Sauerstoffaktivität in der Schmelze zunächst auf ein bestimmtes Niveau gebracht werden. Hierzu wurde ein Gemisch von reinem Sauerstoff und Argon im Verhältnis 1:4 oder 1:1 mittels einer keramischen Korundlanze direkt in die Schmelze eingeblasen. Nach dem Erreichen der gewünschten Sauerstoffaktivitäten wurde der Oxidationsvorgang abgebrochen und die Schmelze nach kurzer Zeit mit 0.02 Masse-% Al desoxidiert (**Bild 5.27**). Es zeigt sich, daß die Aluminiumzugabe die Sauerstoffaktivität von 0.0125 auf 0.0035 reduzierte. Der Sauerstoff wird in den primären Al₂O₃-Einschlüssen



Bild 5.27. EMK-Werte und Sauerstoffaktivität vor und nach der Aluminiumdesoxidation im flüssigen Stahl Stahl: 0.012% C, 0.001% Si, 0.017% S,0.0081% Cr,0.0158% Ni, 0.0358% Mn, 0.001% Ti; Angaben in Masse - %

gebunden und möglichst weitgehend abgeschieden.

Um die Bildung von sekundären Al_2O_3 -Einschlüssen zu untersuchen, wurde die aluminiumberuhigte Schmelze mit einer konstanten Abkühlungsgeschwindigkeit bis zur Liquidustemperatur abgekühlt. Bei der Abkühlung ändert sich die gemessene Sauerstoffaktivität nicht wesentlich (Abnahme von 0.0035 auf 0.0030, siehe **Bild 5.28**).



Bild 5.28. Sauerstoffaktivität des desoxidierten Stahls bei der Abkühlung bis zur Liquidustemperatur $(T_{\rm L})$

Damit ist festzustellen, daß im Vergleich zu den primären Al₂O₃-Einschlüssen eine geringere Menge an sekundären Al₂O₃-Einschlüssen gebildet wird. Dies ist dadurch zu erklären, daß die Aktivitäten von Sauerstoff und Aluminium bereits durch die Bildung von primären Al₂O₃-Einschlüssen ziemlich stark abgesunken sind. Der Vergleich zwischen den gemessenen und den aus der chemischen Analyse über die Wechselwirkungsparameter berechneten Sauerstoffaktivitäten ist leider in diesem Fall nicht möglich, da keine repräsentative Probenahme bei Liquidustemperatur möglich ist.

Bei fortgesetzter Abkühlung unterhalb der Liquidustemperatur (**Bild 5.29**) sinkt die gemessene Sauerstoffaktivität von 0.0030 bis auf 0.0022. Damit bildet sich eine Menge an tertiären Al_2O_3 -Einschlüssen.

Einige experimentelle und berechnete Daten des Desoxidationsversuchs sind in **Tabelle 5.3** zusammengefaßt.



Bild 5.29. Sauerstoffaktivität bei der Abkühlung des desoxidierten Stahls unterhalb der Liquidustemperatur

1. Eingangswerte						
1.1.Stahl :	С	Cr	Mn	Ni	S	Si
Masse - %	0.012	0.0081	0.0358	0.0158	0.017	0.001
1.2. Sauerstoffaktivi	0.0125					
1.3. Desoxidationstemperatur				1590 °C		
1.4. Aluminiumzugabe				0.02 Masse- %		
2. Ausgangswerte						
2.1. Sauerstoffaktivi	tät direkt nac	h der Al – D	Desoxidation :			
	0.0035					
- be	0.0026					
2.2. Sauerstoffaktivi						
	0.0030					
- Sauerstof	0.0021					
2.3. Summe der primären und sekundären						
Al ₂ O ₃ – Gehalte						
- aus der EMK – Messung				0.0201		
	0.0221					

Tabelle 5.3. Daten des Desoxidationsversuchs

5.5.3 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die qualitative und quantitative Beurteilung der entstandenen Desoxidationsprodukte erfolgte an den metallografischen Schliffen mittels der im **Kapitel 5.3** beschriebenen Methode.

In den **Bildern 5.30-5.31** sind die typischen Al₂O₃-Einschlüsse dargestellt. Man sieht, daß die gefundenen Al₂O₃-Einschlüsse einen Durchmesser von 0.1μm (**Bild 5.30a**) bis 7.5μm (**Bild 5.30c**) haben. Die ermittelte Morphologie von Al₂O₃-Einschlüssen bestätigt, daß die der theoretischen Untersuchung zugrunde gelegte Voraussetzung der Kugelform in guter Nährung erfüllt ist. Gemäß den in **Kapitel 3.1** gemachten Ausführungen sind die in den **Bildern 5.30a**, **5.30b** und **5.31b** dargestellten Al₂O₃- Einschlüsse vermutlich als tertiäre oder sekundäre Einschlüsse einzuordnen, während in den **Bildern 5.30c** und **5.31a** vermutlich die primären Al₂O₃-Einschlüsse dargestellt werden.



Bild 5.30 Typische Al₂O₃ - Einschlüsse (lichtoptische Aufnahme)
a) und b) kleiner als 5 μm; c) größer als 5 μm



Bild 5.31 Lage der Al₂O₃-Einschlüsse in Bezug auf Korngrenzen. (lichtoptische Aufnahme)

Stahlanalyse: 0.036% C, 0.073% Si, 0.17% Mn, 0.004% P, 0.017% S, 0.023 % Cr, 0.010% Ni, 0.001% Mo, 0.004% Ti, 0.001% V, 0.001% Nb, 0.008% Al. Angaben in Masse - % Im weiteren sollen die entstandenen Desoxidationsprodukte mit Hilfe der metallografischen Untersuchungsmethoden *ImageC-EPQ* und *analySIS* an den Schliffen bewertet und zu den bei den Desoxidationsversuchen gemessenen Sauerstoffaktivitäten in eine quantitative Beziehung gesetzt werden.

Einfluß der Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation auf den Volumenanteil und die Größe der Al_2O_3 - Einschlüsse

Eine klare Abhängigkeit besteht zwischen der gemessenen Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation im niedriglegierten Stahl (0.013% C, 0.001% Si, 0.009% S, 0.02% Cr, 0.01% Mn, 0.02% Ni) und dem Volumenanteil der Al₂O₃-Einschlüsse (V_{Ox.E}), (**Bild 5.32**). Mit steigender Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation nimmt der Volumenanteil der Al₂O₃-Einschlüsse zu.





Da die primären, sekundären und tertiären Al₂O₃-Einschlüsse nicht eindeutig voneinander unterschieden werden können, wurden diese Einschlußtypen gemeinsam beurteilt. In erster Nährung kann der Volumenanteil der Al₂O₃-Einschlüsse in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation durch die Gerade mit der Gleichung

$$V_{\text{Ox}.\text{E}} = 10.559 \cdot a_{[0]_0} - 0.085 \tag{5.18}$$

wiedergegeben werden. Die Variablen sind

 $V_{Ox,E}$ mittels ImageC- EPQ-Programms bestimmter Volumenanteil der Al₂O₃-Einschlüsse, % $a_{[O]_{a}}$ Gemessene Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation

Im **Bild 5.33** sind die mittleren Radien der Al₂O₃-Einschlüsse im niedriglegierten Stahl der gleichen Zusammensetzung bei unterschiedlichen Sauerstoffaktivitäten vor der Desoxidation aufgetragen.



Bild 5.33. Abhängigkeit des Radius von Al₂O₃-Einschlüssen von der Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation ($a_{[O]_0}$)

Stahl: 0.013% C, 0.001% Si, 0.009% S, 0.02% Cr, 0.01% Mn, 0.02% Ni; Angaben in Masse - %

Zwischen der Einschlußgröße und der Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation besteht gleichfalls ein Zusammenhang. Die gemessenen (r) und berechneten Punkte (r₃) können durch die Regressionsgeraden mit den Gleichungen

$$\mathbf{r} = 44.834 \cdot a_{[0]_0} + 1.632 \tag{5.19}$$

und

$$\mathbf{r}_3 = 1.9057.\,\boldsymbol{a}_{[O]_0} + 0.4957 \tag{5.20}$$

beschrieben werden.

Die Variablen sind

- r mittels analySIS-Programms gemessener Radius der Al₂O₃- Einschlüsse, µm
 Dabei wurden die Einschlußgrößen von 0 bis 10 µm gezählt.
- r₃ mittels der Gleichung (4.20) berechneter Radius von tertiären Al₂O₃- Einschlüssen, μm.

Um den Volumenanteil und die Größen der Al₂O₃-Einschlüsse im Stahl zu reduzieren, sollten folglich möglichst niedrige Sauerstoffaktivitäten vor der Desoxidation eingestellt werden.

Volumenanteil und Größe der Al₂O₃ - Einschlüsse

Die Abhängigkeit des Volumenanteils der Al₂O₃-Einschlüsse vom Sauerstoff, der in den primären Al₂O₃-Einschlüssen gebunden ist und durch die Differenz $a_{[o]_0} - a_{[o]}(T_{Des})$ bestimmt wird (im weiteren: "der in den primären Al₂O₃- Einschlüssen gebundene Sauerstoff"), ist im **Bild 5.34** dargestellt. In diesem Bild wurden folgende Al₂O₃-Einschlußgrößen berücksichtigt :

- Einschlußgrößen von 0 bis 10 µm
- < 3 µm : es wurden nur Al₂O₃- Einschlüsse mit einer Größe < 3 µm berücksichtigt





 $a_{[O]_0}$ - Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation, $a_{[O]}(T_{Des})$ - Sauerstoffaktivität direkt nach der Desoxidation; Stahl: 0.013 %C, 0.001 %Si, 0.009 %S, 0.02 %Cr, 0.01 %Mn,0.02 %Ni; Angaben in Masse -%

Es ist klar ersichtlich (**Bild 5.34**), daß der Volumenanteil der Al₂O₃-Einschlüsse mit steigender Differenz von $a_{[o]_0} - a_{[o]}(T_{Des})$ zunimmt und daß diese Abhängigkeit für die Einschlußgrößen von 0 bis 10 µm stärker als für die Größen <3µm ist. Dieser Zusammenhang läßt sich in erster Nährung durch die linearen Gleichungen wiedergegeben :

$$V_{\text{Ox.E}} = 8.4943 \cdot (a_{[O]_0} - a_{[O]}(T_{Des})) + 0.0235 \quad \text{(Einschlußgrößen von 0 bis 10}\mu\text{m})$$
(5.21)

$$V_{\text{Ox}.\text{E}} = 2.0502 \cdot (a_{[O]_0} - a_{[O]}(T_{Des})) + 0.0288 \quad \text{(Einschlußgrößen} < 3 \, \mu\text{m}), \tag{5.22}$$

wobei $a_{[O]}(T_{Des})$ die Sauerstoffaktivität direkt nach der Desoxidation ist.

In den Bildern 5.35 und 5.36 sind die Volumenanteile der Al₂O₃-Einschlüsse gegen die Sauerstoffaktivität nach der Desoxidation und die Sauerstoffaktivität bei der Liquidustemperatur aufgetragen. Aus dem Bild 5.35 erkennt man, daß keine klare zwischen Abhängigkeit dem Volumenanteil Al_2O_3 -Einschlüsse der und der Sauerstoffaktivität nach der Desoxidation besteht.





Bild 5.36 zeigt dagegen, daß ein direkter Zusammenhang zwischen dem Volumenanteil der Al_2O_3 -Einschlüsse und der Sauerstoffaktivität bei der Liquidustemperatur besteht.



Bild 5.36. Abhängigkeit des Volumenanteils der Al₂O₃-Einschlüsse (V_{Ox.E}) von der Sauerstoffaktivität bei der Liquidustemperatur ($a_{[O]}(T_L)$) Stahl: 0.013 %C, 0.001 %Si, 0.009 %S, 0.02 %Cr, 0.01 %Mn,0.02 %Ni; Angaben in Masse -%

Es ist ersichtlich, daß der Volumenanteil der Al₂O₃-Einschlüsse mit steigender Sauerstoffaktivität bei der Liquidustemperatur zunimmt. Diesen Zusammenhang kann man durch die linearen Regressionsgleichungen

$$V_{\text{Ox}.\text{E}} = 25.471 \cdot a_{[0]}(\text{T}_{\text{L}}) - 0.0134$$
 (Einschlußgrößen von 0 bis 10 µm) (5.23)

$$V_{\text{Ox.E}} = 6.1132 \cdot a_{[o]}(T_{\text{L}}) + 0.0286)$$
 (Einschlußgrößen < 3 µm) (5.24)

beschreiben.

In den **Bildern 5.37-5.39** wurden die Größen von Al₂O₃-Einschlüssen gegen die Differenz $a_{[O]_0} - a_{[O]}(T_{Des})$, die Sauerstoffaktivität nach der Desoxidation sowie die Sauerstoffaktivität bei der Liquidustemperatur entsprechend aufgetragen.

Es zeigt sich wieder (**Bild 5.37**), daß eine Abhängigkeit zwischen den Radien von Al₂O₃-Einschlüssen und der $a_{[O]_0}$ - $a_{[O]}(T_{Des})$ besteht.



Bild 5.37. Abhängigkeit der Radien von Al₂O₃-Einschlüssen vom in den primären Al₂O₃-Einschlüssen gebundenen Sauerstoff

 $a_{[O]_0}$ - Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation, $a_{[O]}(T_{Des})$ - Sauerstoffaktivität direkt nach der Desoxidation; Stahl: 0.013 %C, 0.001 %Si, 0.009 %S, 0.02 %Cr, 0.01 %Mn,0.02 %Ni; Angaben in Masse -%

Je größer die Differenz zwischen der Sauerstoffaktivität vor und nach der Desoxidation ist bzw. je stärker die Sauerstoffaktivität durch die primären Al_2O_3 - Einschlüsse abgebaut wurde, um so größer sind die Al_2O_3 -Einschlüsse. Diesen Zusammenhang kann man dadurch erklären, daß die primären Al_2O_3 -Einschlüsse einerseits am stärksten die mittlere Einschlußgröße beeinflussen und andererseits unvollständig in die Schlacke abgeschieden wurden. Die maximalen und mittleren Versuchspunkte lassen sich durch Geraden wiedergeben, deren Gleichungen lauten (r - Radien von Al_2O_3 -Einschlüssen in μ m):

für maximale Werte $r = 143.73 \cdot (a_{[o]_0} - a_{[o]}(T_{Des})) + 1.7933$ (5.25)für mittlere Werte $r = 63.569 \cdot (a_{[o]_0} - a_{[o]}(T_{Des})) + 0.8835$ (5.26)

Es wurde dagegen keine klare und erklärbare Abhängigkeit zwischen den Radien von Al₂O₃-Einschlüssen und der $a_{[O]}(T_{Des})$ gefunden (**Bild 5.38**).



Bild 5.38. Abhängigkeit der Radien von Al₂O₃-Einschlüssen von der Sauerstoffaktivität direkt nach der Desoxidation ($a_{[O]}(T_{Des})$) Stahl: 0.013 %C, 0.001 %Si, 0.009 %S, 0.02 %Cr, 0.01 %Mn,0.02 %Ni; Angaben in Masse -%

Im Gegenteil zeigt **Bild 5.39**, daß die Radien von Al₂O₃-Einschlüssen mit steigender Sauerstoffaktivität bei der Liquidustemperatur ($a_{[o]}$ (T_L)) dementsprechend zunehmen, d.h. es besteht eine Abhängigkeit der Einschlußgrößen von der Sauerstoffaktivität bei der Liquidustemperatur. Diese Abhängigkeit kann durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

für maximale Werte
$$r = 424.61 \cdot a_{[0]}(T_L) + 1.9812$$
 (5.27)

für mittlere Werte $r = 196.93 \cdot a_{[0]}(T_L) + 0.94$ (5.28)

Aus den Bildern 5.36-5.39 kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen.

Um den Volumenanteil und die Größe der Al₂O₃-Einschlüsse im fertigen Metall zu reduzieren, reicht es nicht aus, niedrige Sauerstoffaktivitäten nach der Desoxidation zu gewährleisten.



Bild 5.39. Abhängigkeit der Radien von Al₂O₃-Einschlüssen von der Sauerstoffaktivität bei der Liquidustemperatur $(a_{[O]}(T_L))$ Stahl: 0.013 %C, 0.001 %Si, 0.009 %S, 0.02 %Cr, 0.01 %Mn,0.02 %Ni; Angaben in Masse -%

Der in der Schmelze vor der Desoxidation gelöste Sauerstoff sollte möglichst weitgehend in die primären Al₂O₃-Einschlüsse überführt und möglichst weitgehend in dieser Form abgeschieden werden. Auch soll eine möglichst niedrige Sauerstoffaktivität bei der Liquidustemperatur eingestellt werden.

Einfluß der Erstarrungszeit auf die Größe der Al₂O₃-Einschlüsse

Um den Einfluß der Erstarrungszeit (Θ_f) auf die Al₂O₃-Einschlußgröße festzustellen, wurden drei niedriglegierte Schmelzen mit 0.013% C, 0.001% Si, 0.009% S, 0.02% Cr und 0.01% Mn (Angaben in Masse-%) nach der Al-Desoxidation mit möglichst unterschiedlichen Geschwindigkeiten unterhalb der Liquidustemperatur abgekühlt. Dafür wurden solche Schmelzen in Betracht gezogen, in denen die mittels der kontinuierlichen EMK gemessenen Sauerstoffaktivitäten bei der Liquidustemperatur ungefähr gleich waren. Sie lagen bei ca. 0.001. Im **Bild 5.40** sind die mit Thermoelementen aufgenommenen Abkühlungskurven dargestellt. Die Liquidustemperatur wurde aus der chemischen Analyse des Stahls nach E. Schürmann und Mitarbeitern [113-114] (siehe **Anhang 4**) berechnet.





Für die Bestimmung der Solidustemperatur wurde die Gleichung (5.29) [97-98] verwendet,

$$f_l = \left(\frac{T_{F_e} - T_L}{T_{F_e} - T}\right)^{\frac{1}{1 - k_c}}.$$
(5.29)

 $(k_c$ - Verteilungskoeffizient des Kohlenstoffs auf feste und flüssige Phase)

Als Ende der Erstarrung wurde der Zeitpunkt gewählt, an dem der Anteil der Restschmelze f_l =0.01 ist. Von den gemessen Abkühlungskurven kann die Erstarrungszeit, die als die Zeitspanne t_e-t₀ vom Anfang bis zum Ende der Erstarrung bezeichnet wird, direkt abgelesen werden. Die Häufigkeiten der Al₂O₃-Einschlüsse und deren Größenverteilungen in Abhängigkeit von der gemessenen Erstarrungszeit wurden experimentell mittels ImageC-EPQ ermittelt und im **Bild 5.41** dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Al₂O₃-Einschlüsse mit einer Größe von < 5µm am häufigsten auftreten. Es zeigt sich auch, daß die Häufigkeit der feineren Al₂O₃-Einschlüsse besonders im Bereich der Einschlußgrößen < 2µm mit steigender



Bild 5.41. Verteilung der Al₂O₃-Einschlüsse bei unterschiedlicher Erstarrungszeit Stahl: 0.013% C, 0.001% Si, 0.009% S, 0.02% Cr, 0.01% Mn, 0.02% Ni; Angaben in Masse -%

Erstarrungszeit sinkt. Im **Bild 5.42** wurden die mittels ImageC-EPQ ermittelten Radien der Al_2O_3 - Einschlüsse gegen die Erstarrungszeit aufgetragen. Bei der experimentellen Untersuchung wurden die Al_2O_3 -Einschlüsse in die Einschlußgrößen von 0 bis 1.5µm und > 1.5µm eingeteilt. Die erste Gruppe der Al_2O_3 -Einschlüsse wurde mit den mittels der

Gleichung (4.20) berechneten Radien von tertiären Al₂O₃-Einschlüssen verglichen. **Bild 5.42** zeigt, daß eine Abhängigkeit zwischen dem Einschlußradius und der Erstarrungszeit für beide Gruppen der Al₂O₃-Einschlüsse besteht.



Bild 5.42. Einfluß der Erstarrungszeit auf den mittleren Radius von Al₂O₃-Einschlüssen a) > 1.5 μ m; b)< 1.5 μ m Stahl: 0.013 %C, 0.001 %Si, 0.009 %S, 0.02 %Cr, 0.01 %Mn,0.02 %Ni; Angaben in Masse -%

Mit steigender Erstarrungszeit nimmt der mittlere Radius der Al₂O₃-Einschlüsse zu. Man sieht auch, daß die berechneten Werte von tertiären Al₂O₃- Einschlüssen etwas niedriger als die experimentell bestimmten Radien von Al₂O₃-Einschlüssen sind. Dies läßt sich vermutlich durch zu große Versuchswerte wegen der Anwesenheit der gezählten primären und sekundären Al₂O₃-Einschlüsse mit den Größen < 1.5µm erklären. Die Versuchspunkte lassen sich durch Geraden wiedergeben, die Gleichungen sind (r und r₃ in µm, Θ_f in min):

$$r = 0.0311 \cdot \Theta_f + 2.1205$$
(gemessene Radien von Al₂O₃-Einschlüssen > 1.5 µm)
(5.30)

$$r = 0.0061 \cdot \Theta_f + 0.9638$$
(5.31)
(gemessene Radien von Al₂O₃-Einschlüssen < 1.5µm)

$$r_3 = 0.0061 \cdot \Theta_f + 0.5883$$
(5.32)
(mittels der Gl.(4.20) berechnete Radien von tertiären Al₂O₃-Einschlüssen)

Demzufolge wird die Erstarrungszeit zu einem der Bestimmungswerte, die auf die Größe der Al₂O₃-Einschlüsse Einfluß haben. Um die Größen zu reduzieren und die Häufigkeit der feinen Einschlüsse im Vergleich zu groben Einschlüssen zu erhöhen, sollte der Stahl möglichst schnell unterhalb der Liquidustemperatur abgekühlt werden. In den **Tabellen 5.4-5.5** sind die verwendeten Formelzeichen und die festgestellten Zusammenhänge zusammengefaßt.

V _{Ox.E}	mittels des ImageC-EPQ-Programms bestimmter Volumenanteil der							
	Al ₂ O ₃ -Einschlüsse, Vol.%							
r	mittels des ImageC-EPQ- oder analySIS-Programms gemessener Radiu							
	von Al ₂ O ₃ -Einschlüssen, µm							
r ₃	gemäß der Gleichung (4.20) berechneter Radius von tertiären Al ₂ O ₃ -							
	Einschlüssen, µm							
$a_{[o]_0}$	gemessene Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation							
$a_{[o]}(T_{Des})$	gemessene Sauerstoffaktivität direkt nach der Desoxidation							
$a_{[o]} - a_{[o]}(T_{Des})$	der in den primären Al ₂ O ₃ - Einschlüssen gebundene Sauerstoff,							
	gemessen							
$a_{[0]}(T_L)$	gemessene Sauerstoffaktivität bei der Liquidustemperatur							
Θ_{f}	gemessene Erstarrungszeit, min.							

Tabelle 5.4 In der Tabelle 5.5 verwendete Variablen

Einfluß	Einschlußgrößen	Gleichung	Dimension
$a_{[O]_0} \rightarrow V_{\text{Ox.E}}$	Al ₂ O ₃ – Einschlüsse (Größen von 0 bis 10 μm)	$V_{\text{Ox.E}} = 10.559 \cdot a_{[0]_0} - 0.085$	[Vol. %]
$a_{[o]_0} \rightarrow r$	Al ₂ O ₃ – Einschlüsse (Größen von 0 bis 10 μm) tertiäre Al ₂ O ₃ - Einschlüsse	$r = 44.834 \cdot a_{[O]_0} + 1.632$ $r_{3} = 1.9057 \cdot a_{[O]_0} + 0.4957$	[µm]
$a_{[O]_0} - a_{[O]}(T_{Des}) \rightarrow V_{Ox E}$	< 3 µm Al ₂ O ₃ – Einschlüsse (Größen von 0 bis 10 µm)	$V_{\text{Ox.E}} = 2.0502 \cdot (a_{[O]_0} - a_{[O]}(T_{Des})) + 0.0288$ $V_{\text{Ox.E}} = 8.4943 \cdot (a_{[O]_0} - a_{[O]}(T_{Des})) + 0.0235$	[Vol. %]
$a_{[0]}(\mathbf{T}_{\mathrm{L}}) \rightarrow \mathbf{V}_{\mathrm{Ox},\mathrm{E}}$	< 3 µm Al ₂ O ₃ – Einschlüsse (Größen von 0 bis 10 µm)	$V_{\text{Ox.E}} = 6.1132 \cdot a_{[O]} (T_{\text{L}}) + 0.0286$ $V_{\text{Ox.E}} = 25.471 \cdot a_{[O]} (T_{\text{L}}) - 0.0134$	[Vol. %]
$a_{[O]_0} - a_{[O]}(T_{Des}) \to \mathbf{r}$	Al ₂ O ₃ - Einschlüsse (maximale Werte) Al ₂ O ₃ - Einschlüsse (mittlere Werte)	$r = 143.73 \cdot (a_{[O]_0} - a_{[O]}(T_{Des})) + 1.7933$ $r = 63.569 \cdot (a_{[O]_0} - a_{[O]}(T_{Des})) + 0.8835$	[µm]
$a_{[0]}(\mathbf{T}_{\mathbf{L}}) \rightarrow \mathbf{r}$	Al ₂ O ₃ - Einschlüsse (maximale Werte) Al ₂ O ₃ - Einschlüsse (mittlere Werte)	r = 424.61 · $a_{[O]}$ (T _L) + 1.9812 r = 196.93 · $a_{[O]}$ (T _L) + 0.94	[µm]
$\Theta_f \to \mathbf{r}$	>1.5 μm < 1.5 μm tertiäre Al ₂ O ₃ - Einschlüsse	$\mathbf{r} = 0.0311 \cdot \Theta_{f} + 2.1205$ $\mathbf{r} = 0.0061 \cdot \Theta_{f} + 0.9638$ $\mathbf{r}_{3} = 0.0061 \cdot \Theta_{f} + 0.5883$	[μm]

Tabelle 5.5 Zusammenfassung der im Kapitel 5.5.3 ermittelten Zusammenhänge von **Einschlußvolumen, Einschlußgröße und Sauerstoffaktivität** (Stahl: 0.013% C, 0.001% Si, 0.009% S, 0.02% Cr, 0.01% Mn,0.02% Ni; Angaben in Masse -%)

5.5.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur genaueren Klärung des Aufbaus der gebildeten Desoxidationsprodukte wurden die am häufigsten auftretenden Einschlüsse am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die verwendete Methodik wurde bereits im **Kapitel 5.4** beschrieben. In **Bild 5.43** ist die REMund lichtoptische Aufnahme der Einschlüsse nach der Al-Desoxidation jeweils des gleichen



Bild 5.43. Beispiel der REM und lichtoptischen Mikroskopie eines Schliffs nach der Al-Desoxidation

a) und b) lichtoptische Aufnahme eines Tonerdeeinschlusses
c) REM eines aufgenommenen Tonerdeeinschlusses
d) Röntgenspektrum zur Bestimmung der chemischen Analyse

1 - Meßbereich, in dem die chemische Zusammensetzung des Oxids gemessen wurde. Stahl : 0.012% C, 0.001% Si, 0.017% S, 0.0081% Cr, 0.0158% Ni, 0.0357% Mn, 0.01% Al, 0.001% Ti. Angaben in Masse - % .

Schliffes dargestellt. Es zeigt sich, daß die Tonerdeeinschlüsse, die nach der Desoxidation mit Aluminium entstehen, globular sind und leicht elliptisch in die vertikale Richtung gestreckt werden (**Bild 5.43c**).
Die Oxideinschlüsse besitzen einen Kern vom Aluminiumoxid mit einem geringen Anteil an anderen Elementen. In den **Bildern 5.44** und **5.45** sind die Desoxidationsprodukte in einem niedriglegierten Stahl (0.013% C, 0.001% Si, 0.009% S, 0.02% Cr, 0.01% Mn,0.02% Ni) nach der Al-Desoxidation dargestellt.



Bild 5.44. Schliffbild und Analysenergebnisse eines großen Tonerdeeinschlusses im niedriglegierten Stahl. Metallografischer Schliff nach Tiefätzung in 5%-iger Brommethanollösung. REM-Aufnahme. Stahl: 0.013% C, 0.001% Si, 0.009% S, 0.02% Cr, 0.01% Mn,0.02% Ni; Angaben in Masse -%



Bild 5.45. REM-Aufnahme eines großen Tonerdeeinschlusses im niedriglegierten Stahl, (vermutlich primärer Einschluß). Ohne Ätzung. Stahl: 0.013% C, 0.001% Si, 0.009% S, 0.02% Cr, 0.01% Mn,0.02% Ni; Angaben in Masse -%

Diese Einschlüsse können wegen ihrer Größe als primäre eingeordnet werden. Es ist klar ersichtlich, daß die primären Oxideinschlüsse überwiegend aus Aluminiumoxid bestehen.

Dies bestätigt, daß die der Modellierung zugrunde gelegte Voraussetzung - Einschlußbildung aus reinem Aluminiumoxid - in guter Nährung erfüllt ist. In die **Bilder 5.46** und **5.47** sind solche Desoxidationsprodukte aufgenommen, die wegen ihrer Größe als sekundäre oder tertiäre klassifiziert werden können. Es zeigt sich (**Bild 5.46**), daß die quantitative Beurteilung der mikroskopischen Oxideinschlüsse in einigen Fällen erschwert ist, da ein überhöhter Eisengehalt gemessen wird. Diese Schwierigkeit ist bereits im **Kapitel 5.4** erörtert worden. Trotzdem kann man schlußfolgern, daß die sekundären und/oder tertiären Oxideinschlüsse auch wie die primären vorwiegend aus Aluminiumoxid bestehen.



Bild 5.46. Schliffbild und Analysenergebnisse eines Oxids (vermutlich tertiärer Einschluß) im niedriglegierten Stahl. Metallografischer Schliff nach Tiefätzung in 5%-iger Brommethanollösung. REM-Aufnahme Stahl: 0.013% Cr, 0.017% Ni, 0.01% C, 0.001% Si, 0.13% Mn, 0.0018% Ti. Angaben in Masse - %



Bild 5.47. REM-Aufnahme eines Tonerdeeinschlusses (vermutlich tertiärer Einschluß) im niedriglegierten Stahl. Ohne Ätzung. Stahl: 0.013% Cr, 0.017% Ni, 0.01% C, 0.001% Si, 0.13% Mn,0.0018% Ti. Angaben in Masse - %

In den **Bildern 5.48- 5.49** sind die Einschlüsse in einem hochlegierten Stahl (17.5% Cr, 9.1% Ni,0.003% Al, 0.024% C, 0.429% Si, 1.39% Mn, 0.0018% Ti) dargestellt. In diesem Fall wurde eine größere Palette von Elementen festgestellt. Es wurden die Elemente Fe, Cr, Ni, Mn und O in den Einschlüssen gefunden (**Bild 5.48**).



Bild 5.48. Schliffbild und Analysenergebnisse in Masse-% eines Oxids (vermutlich tertiärer Einschluß) in einem Cr - Ni - Stahl. Ohne Ätzung. REM – Untersuchungen; Stahl: 17.5% Cr, 9.1% Ni, 0.003% Al, 0.024% C, 0.429% Si, 1.39% Mn, 0.0018% Ti, 0.018% S; Angaben in Masse-%



14%

Ni 5%

Cr 15%



Im **Bild 5.49** ist ein Mischeinschluß dargestellt. Dieser Einschluß besteht aus Oxisulfiden, die als Einschlußkerne betrachtet werden können und aus Elementen wie Fe, Cr, Ni, Mn, Si, O und S bestehen. Um diese Kerne findet man einen oxisulfidischen Bereich abweichender Zusammensetzung, der als Ganzes vorwiegend globular bleibt und leicht elliptisch in die vertikale Richtung gestreckt ist.

5.6 Zusammenfassung

Versuche im Tammannofen:

Zur vollständigen experimentellen Untersuchung des Desoxidationsvorgangs wurde eine Versuchsmethode mit kontinuierlicher EMK-Messung im Tammannofen entwickelt. Folgende Versuche im Tammannofen bildeten die Grundlage:

EMK–Messung im flüssigen Stahl:

Für die entwickelte Methode wurden spezielle EMK-Sonden aus einer stabilisierten Zirkonoxidkeramik hergestellt und in unterschiedlichen Regimen sowohl im niedriglegierten (0.036% C, 0.073% Si, 0.17% Mn, 0.004% P, 0.017% S, 0.023% Cr, 0.01% Ni, 0.004% Ti, 0.008% Al) als auch im hochlegierten (**17.5% Cr, 9.1% Ni**, 0.003% Al, 0.024% C, 0.429% Si, 1.39% Mn, 0.0018% Ti) Stahl getestet. Die Sauerstoffaktivitäten wurden unter Anwendung von dieser Methode experimentell ermittelt. Sie sind mit den theoretischen auf der Basis von Wechselwirkungsparametern berechneten Sauerstoffaktivitäten und Gehalten sowie mit den aus den chemischen Analysen bestimmten Gesamtsauerstoffgehalten verglichen worden.

EMK-Messung im erstarrenden Stahl:

Da die EMK-Messungen für die Untersuchung des Desoxidationsvorgangs nicht nur im flüssigen Stahl, sondern auch im erstarrenden Stahl vorgesehen waren, wurden die EMK-Sonden auch erstmals während der Stahlerstarrung getestet. Die aus der EMK erhaltenen Sauerstoffaktivitäten wurden mit den berechneten Werten sowie mit den aus den chemischen Analysen bestimmten Gesamtsauerstoffgehalten sowohl im niedriglegierten (0.013% Cr, 0.017% Ni, 0.01% C, 0.001% Si, 0.13% Mn, 0.0018% Ti) als auch im hochlegierten (**17.54%** Cr, **9.1%** Ni, 0.003% Al, 0.02% C, 0.43% Si, 0.02% S, 1.39% Mn, 0.0018% Ti) Stahl verglichen. Es wurde geschlußfolgert, daß die verwendeten EMK-Sonden auch zur Kontrolle der Sauerstoffaktivität während der Stahlerstarrung eingesetzt werden können.

Desoxidationsversuche:

Die Veränderung der Sauerstoffaktivität während der Fällungsdesoxidation mit Aluminium wurde unter Anwendung von kontinuierlichen EMK-Messungen im flüssigen und erstarrenden niedriglegierten Stahl (0.012%C, 0.001% Si, 0.017% S, 0.0081% Cr, 0.0158% Ni, 0.0358% Mn, 0.001% Ti) gemessen und mit den auf der Basis von Wirkungsparametern

berechneten Werten sowie mit den aus den chemischen Analysen bestimmten Gesamtsauerstoffgehalten verglichen.

Lichtmikroskopische Untersuchungen:

Mit Hilfe der metallografischen Untersuchungsmethoden ImageC-EPQ und analySIS wurden die gebildeten Desoxidationsprodukte an Schliffen untersucht. Die experimentellen den Desoxidationsversuchen Zusammenhänge zwischen aus den gemessenen Sauerstoffaktivitäten im flüssigen und erstarrenden Stahl und dem Volumenanteil und der Größe von Al₂O₃-Einschlüssen wurden ermittelt und durch Regrissionsgleichungen quantitativ beschrieben. Es wurde experimentell festgestellt, daß eine klare Abhängigkeit zwischen der gemessenen Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation und dem Volumenanteil sowie der Größe der Al₂O₃-Einschlüsse besteht. Mit steigender Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation nimmt der Volumenanteil sowie die Einschlußgrößen von Al₂O₃-Einschlüssen zu. Gleichfalls besteht ein Zusammenhang zwischen der gemessenen Sauerstoffaktivität bei der Liquidustemperatur und der Größe von Al₂O₃-Einschlussen. Je größer diese Aktivität ist, um so gröber sind die Einschlüsse.

Um den Einfluß der Erstarrungszeit auf die Größe der Al₂O₃-Einschlusse festzustellen, wurden drei niedriglegierte Schmelzen nach der Desoxidation mit nterschiedlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten unterhalb der Liquidustemperatur abgekühlt. Es zeigte sich, daß die Häufigkeit der feineren Al₂O₃-Einschlüsse besonders im Bereich der Einschlußgrößen $< 2\mu$ m mit steigender Erstarrungszeit sinkt. Es wurde auch festgestellt, daß die Größe von Al₂O₃-Einschlüssen mit steigender Erstarrungszeit zunimmt. Diese Abhängigkeit läßt sich durch Regressionen quantitativ beschreiben.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen:

Zur genaueren Klärung des Aufbaus der gebildeten Desoxidationsprodukte wurden die am häufigsten auftretenden Einschlüsse am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Es zeigte sich, daß die gebildeten Desoxidationsprodukte überwiegend aus Aluminiumoxid bestehen und Kugelform besitzen.

6. Fazit der Arbeit

Im Zusammenhang mit den ständig steigenden Anforderungen an die Stahlqualität und der Einführung neuer technologischer Lösungen zur Reduzierung des Schwefel- und Stickstoffgehalts im Stahl gewinnt der oxidische Reinheitsgrad eine besondere Bedeutung. Die gegenwärtig verfügbaren Verfahren zur Flüssigstahlnachbehandlung in der Pfanne sowie in den Zwischengefäßen und der Kokille der Stranggießanlage ermöglichen eine deutliche Reduzierung des Gehalts an Oxideinschlüssen im flüssigen Stahl, können jedoch das Entstehen der bei der Erstarrung gebildeten Oxideinschlüsse nicht ausschließen. Diese Einschlüsse beeinflussen die technologischen Eigenschaften des Stahls in den meisten Fällen negativ. Mit steigenden Anforderungen an die Stahlqualität und wegen des erreichten hohen Reinheitsgradniveaus im flüssigen Stahl sowie besonders mit der Einführung des endabmessungsnahen Gießens gewinnen genauere Kenntnisse über die Entstehung, Gehalte, Größe, Verteilung und Zusammensetzung dieser Einschlüsse eine immer größere Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit stellte sich daher die Aufgabe, den Desoxidationsvorgang in den niedriglegierten Stählen und die als dessen Folge eintretende Ausscheidung von Oxideinschlüssen im flüssigen und erstarrenden Stahl theoretisch und experimentell zu untersuchen. Dabei wurden die entstehenden Desoxidationsprodukte nach dem Zeitpunkt der Entstehung (primäre, sekundäre und tertiäre) betrachtet. Insbesondere die tertiären Oxideinschlüsse sind bislang kaum untersucht worden. Da bei der modernen Stahlerzeugung überwiegend das Aluminium zur Desoxidation verwendet wird, wurde sich auf dieses Desoxidationsmittel konzentriert. Vor allem wurden die niedriglegierten Stähle betrachtet.

Es wurden bestehende Ansätze für die Beschreibung der tertiären Oxideinschlüsse bei der einfachen Desoxidation der niedriglegierten Stähle weiterentwickelt und ein auf diesen Ansätzen basierendes Computerprogramm für die Aluminium-Desoxidation geschrieben. Mit diesem Programm kann man folgende Parameter der Al₂O₃–Oxideinschlüsse bei einfacher Desoxidation vorhersagen :

- Massengehalt der primären und sekundären Al₂O₃-Einschlüsse
- Erstarrungsgrad, Abkühlungszeit, Temperatur sowie Gehalte an Sauerstoff und Desoxidationsmittel f
 ür die Bildung der terti
 ären Al₂O₃-Einschl
 üsse
- Bildungsgeschwindigkeit von tertiären Al₂O₃-Keimen

Massengehalte und Größen der tertiären Al₂O₃-Einschlüsse

Dieses Programm ermöglicht zahlreiche Untersuchungen zur Klärung des Einflusses von Parametern wie Stahlzusammensetzung, Sauerstoffaktivität vor der Desoxidation, Desoxidationswirkung, Erstarrungsgeschwindigkeit auf die Ausscheidung der tertiären Al₂O₃-Einschlüsse in niedriglegierten Stählen. Als ein Einsatzbeispiel des Programms wurden die Rechnungen für einen Stahl mit 0.03% C, 0.0044% Cr, 0.152% Mn, 0.0047% Si und 0.0044% S bei einfacher Desoxidation mit Aluminium durchgeführt.

Da der Desoxidationsvorgang und als die Folge Ausscheidung der Oxideinschlüsse durch Veränderungen der Sauerstoffaktivität in der desoxidierten Schmelze gekennzeichnet ist und seit einigen Jahren die elektrochemischen Sonden zur Bestimmung des in der Schmelze gelösten Sauerstoffs eingesetzt werden, besteht die Möglichkeit, die Ausscheidung von Oxideinschlüssen sowohl im flüssigen als auch im erstarrenden Stahl experimentell zu untersuchen. Dafür wurde eine Versuchsmethode zur kontinuierlichen EMK-Messung entwickelt. Hierzu wurden EMK-Sonden aus einer stabilisierten Zirkonoxidkeramik hergestellt und in unterschiedlichen Regimen sowohl im flüssigen als auch im erstarrenden Stahl eingesetzt. Die experimentellen Sauerstoffaktivitäten wurden mit theoretischen aus Wechselwirkungsparametern berechneten Werten sowie mit den aus den chemischen Analysen bestimmten Gesamtsauerstoffgehalten verglichen. Es wurde geschlußfolgert, daß die hergestellten EMK-Sonden auch zur Kontrolle der Sauerstoffaktivität während der Stahlerstarrung eingesetzt werden können. Die Aluminium-Desoxidation ist unter Anwendung dieser Versuchsmethode sowohl im flüssigen und anschließend im erstarrenden Stahl untersucht worden.

Mit Hilfe der metallografischen Untersuchungsmethoden *ImageC-EPQ* und *analySIS* wurden die gebildeten Desoxidationsprodukte an Schliffen untersucht. Die Volumenanteile und Einschlußgrößen der entstandenen Desoxidationsprodukte wurden in Korrelation zu den gemessenen Sauerstoffaktivitäten gesetzt.

Um den Einfluß der Erstarrungszeit auf die Größe der Al₂O₃-Einschlusse festzustellen, wurden drei niedriglegierte Schmelzen nach der Al-Desoxidation mit möglichst unterschiedlichen Geschwindigkeiten unterhalb der Liquidustemperatur abgekühlt. Es zeigte sich, daß die Häufigkeit der feineren Al₂O₃-Einschlüsse besonders im Bereich der $\label{eq:ender} Einschlußgrößen < 2 \mu m mit steigender Erstarrungszeit sinkt. Es wurde auch festgestellt, daß die Größen von Al_2O_3-Einschlüssen mit steigender Erstarrungszeit zunehmen.$

Zusammensetzung genaueren Klärung gebildeten Zur chemischen der der Desoxidationsprodukte wurden die häufigsten auftretenden Einschlüsse am am Rasterelektronenmikroskop untersucht.

7. Ausblick

Sicher ist, daß die Entwicklung des Werkstoffs Stahl noch einen langen und erfolgversprechenden Weg vor sich hat. Eine der wichtigsten Aufgaben ist die Verbesserung des Reinheitsgrades. Hochreine Stähle sind bei der heutzutage üblichen Verfahrenstechnik eine Realität. Für die Vision der "Null-Fehlerrate" mit Bezug auf den oxidischen Reinheitsgrad bleibt jedoch einerseits eine Unsicherheit, andererseits aber auch eine Entwicklungschance Die gegenwärtig verfügbaren Verfahren zur Nachbehandlung des Stahls ermöglichen eine deutliche Verbesserung des oxidischen Reinheitsgrades. Diese Verfahren können jedoch das Entstehen der während der Erstarrung gebildeten mikro- und submikroskopischen Oxideinschlüsse nicht ausschließen. In dieser Situation gewinnen diese Oxideinschlüsse eine große Bedeutung für die weitere Verbesserung des Reinheitsgrades. Gegenwärtig ist es noch schwierig, diese Oxideinschlüsse experimentell zu charakterisieren und zu kontrollieren. Als wissenschaftlicher Begriff sind diese Oxideinschlüsse nicht ganz klar definiert und in der theoretischen und experimentellen Durchdringung nicht exakt nachprüfbar. Doch sind sie in der Metallurgie sowie in Fertigung und Gebrauch der Stähle allgegenwärtig.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die Ausccheidung der Oxideinschlüsse im erstarrenden Stahl im großen und ganzen grundsätzlich beschrieben werden kann. Die Genauigkeit der berechneten Daten ist aber stark von der Genauigkeit der verwendeten Einflußgrößen abhängig. In diesem Zusammenhang sind die in der Berechnung verwendeten Werte und Abhängigkeiten aus der Literatur ausführlich und kritisch zu betrachten und ihre Werttoleranzen nach Möglichkeit zu reduzieren. Ebenfalls sind einige bei den Berechnungen betroffenen Annahmen ausführlich nachzuprüfen und möglichst weitgehend zu realisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, daß mittels der längst entwickelten und erprobten elektrochemischen Bestimmung des in der Schmelze gelösten Sauerstoffs zahlreiche Einsatzmöglichkeiten zur Kontrolle und als Folge Verbesserung des oxidischen Reinheitsgrades sowohl im flüssigen als auch im erstarrenden Stahl bestehen.

Ein hoher oxidischer Makro- und Mikroreinheitsgrad läßt sich durch eine Kombination von Stahlanalyse und Erstarrungstechnologie (z.B. über die Abkühlungsgeschwindigkeit) erzielen.

Hierbei sind systematische Untersuchungen der Kausalitätskette "Sauerstoffaktivität \rightarrow Abkühlungsgeschwindigkeit \rightarrow Parameter der Oxideinschlüsse (Volumenanteil, Größe, Verteilung) \rightarrow mechanische Eigenschaften des Stahls" nötig.

Es ist zu hoffen, daß durch diese Arbeit Forschung und Technologie zur Herstellung reiner Stähle durch den Einsatz von elektrochemischen Meßsonden für die Kontrolle des Reinheitsgrades besonders im Erstarrungsintervall neue Impulse erhalten. Es erscheint hierdurch nicht zuletzt im Bereich des endabmessungsnahen Gießens möglich, für den Stahl neue Chancen zu erschließen.

Literaturverzeichnis

- [1] Internes Lehrmaterial: Eisenwerkstoffe, Teil1, Bergakademie Freiberg (1972)
- [2] E. Plöckinger, H. Straube: Die Desoxidation ; in "Die physikalische Chemie der Eisenund Stahlerzeugung "Verlag Stahleisen ", Düsseldorf (1964), S. 303 -349
- [3] V.I. Javoiskij: Trans. Iron Steel. Inst. Japan 15(1975) 10, S.493-502
- [4] V.I. Javoiskij, : Theorie der Stahlerzeugung, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1969)
- [5] V.I. Javoiskij, S.A. Blisnukov, A.F. Vischkaröv: Nichtmetallische Einschlüsse und Gase in den Stählen: Izdatelstwo, Metallurgiy, (1979)
- [6] F. Rakoski: Stahl und Eisen 114 (1994), Nr. 7, S. 71 77
- [7] Internes Material: ENV 10 247 Mikroskopische Untersuchung des Einschlußgehaltes in Stählen mittels Bildrichtreihen, (1994)
- [8] Internes Material: DIN 50 602 Mikroskopische Prüfung von Edelbaustählen auf nichtmetallische Einschlüsse, Sept. (1985)
- [9] E. Steinmetz, H.-U. Lindenberg, P. Hammerschmid und W. Glitscher: Stahl und Eisen 103 (1983), Nr. 11, S. 539 -545
- [10] E. Steinmetz, H.-U. Lindenberg, W. Mörsdorf und P. Hammerschmid: Stahl und Eisen 97 (1977), Nr. 23, S. 1154 -1159
- [12] E. Steinmetz, H.-U. Lindenberg, W. Mörsdorf und P. Hammerschmid: Arch. Eisenhüttenwes. 48 (1977), Nr. 11, S.569 -574
- [13] E. Steinmetz und H.-U. Lindenberg : Arch. Eisenhüttenwes. 51 (1980), Nr. 6, S. 227-234
- [14] H. Jacobi, R. Klemp und K. Wünnenberg: Stahl und Eisen 107 (1987), Nr. 17, S.773 -779
- [15] E.Steinmetz, H.-U. Lindenberg: Arch. Eisenhüttenwes. 47 (1976), S. 71 -76
- [16] E. Steinmetz, H.-U. Lindenberg und Fr.-J. Wahlers: Stahl und Eisen 106 (1986), Nr.11, S. 619 - 622
- [17] Y. Kojiama , H. Sakano: Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968), Nr.3, S.187 190
- [18] H. M. Chen und J. Chipman: Trans. ASM 38 (1947), S. 70-116
- [19] B. V. Lintchevsky und A.M. Samarin: Stahl und Eisen 74 (1954), S. 1780 1781
- [20] E.T. Turkdogan: J. Iron Steel Inst. 176 (1954), S. 278 283

- [21] D.C. Hilty und W.D. Forgeng: J. Metals. Trans. 7 (1955), Nr.2, S.253 268
- [22] H.Sakao und K.Sano: J. Jap. Inst. Met. 26 (1962), Nr.4, S.236 240
- [23] P. Apte, C. Stounaras und D. A.R.Kay: 61th National Open Hearth and Basic Oxygen Steel Conference, Chicago 1978, Vol. 51
- [24] V.I. Javoiskij, S.A. Blisnukov, A.F. Vischkaröv und L.S.Gorochov: Stal, Nr.1,(1975), S. 25 - 31
- [25] G.W. Kupcow, V.I. Javoiskij, L.S.Gorochov und S.A. Blisnukov: Izwestie Vyschich uchebnych zawedenii, Chernay Metallurgiy, Nr.9, (1971), S. 54 57
- [26] H. Schrewe, und F.-P. Pleschiutschnigg: Colorado Springs, USA, Mannesmann Strangguß - Lizenznehmertagung (1981)
- [27] F.-P. Pleschiutschnigg: Dr.-Ing.-Dissertation, RWTH Aachen (1989)
- [28] Nippon Steel Pipe Paper: Fukuyama Foundry, (1977)
- [29] M. Fukuda, T. Hashimoto und Yoshiyasu Kitagawa: The Sumitomo Search N_{0.} 14, November (1975)
- [30] Andre L. Guenssier: Iron and Steel Engineer (1982), S. 53
- [31] H. Jacobi und F. Rakoski: Stahl und Eisen 116 (1996), Nr.5, S. 59 68
- [32] B.Hoh, H. Jacobi, H.-E. Wiemer und K. Wünnenberg : Stahl und Eisen 109 (1989), Nr.2, S. 69- 76
- [33] H. Goto, K. Miyazawa und K. Tanaka: ISIJ International, Vol.35 (1995), Nr.3, S. 286-291
- [34] H. Shibata, D.R. Poirier und T. Emi: ISIJ International, Vol.38 (1998), Nr.4, S. 339-347
- [35] C.J. Simensen und T.A. Engh: Principles of Metal Refining, Oxford University Press, Oxford, UK, (1992), 1.38
- [36] H. Goto, K. Miyazawa und H. Honma: ISIJ International, Vol.36 (1996), Nr.5, S.537-542
- [37] H. Goto, K. Miyazawa, W. Yamada und K. Tanaka : ISIJ International, Vol.35(1995), Nr.6, S. 708 - 714
- [38] H.-J. Böhmer: Materialprüfung 36 (1994) Nr. 1-2, S.16-20
- [39] J. Monnot und B. Heritier: American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1988), S. 149 -165

- [40] H.Hartmann, H. Reichelt, F. Schulz und H. Rühl : Stahl, (1998), Nr.5, S.48-51
- [41] K. Lücke: Stahl und Eisen 104 (1984) S.5-18
- [42] Werkstoffkunde STAHL, Band 1: Grundlagen; Verlag: "Stahleisen mbH Düsseldorf"
- [43] A.G. Guy: Physical metallurgy for engineers. Reading Mass. (1962)
- [44] Plastizität und Härtephysik, Ein Buch, Verlag VDEh, (1972), S.420
- [45] M. Koen: In: "Plastizität und Härtephysik", (1972), S.258-268
- [46] W. Hüther und B. Reppich: Z. Metallkunde 69, (1978) S. 628-34
- [47] R.L. Fleischer: In: The Strengthening of metals. Ed. By D. Peckner. New York, London (1964), S. 93-140 - Ders.: Acta metallurg., New York, 15 (1967) S.1513-19
- [48] T. Ekobori: In: "Physik, Bruchmechanik und Festigkeit des härten Körpers", (1971), S.ab.264
- [49] C.I. Mahon und C. Morris: Acta Metall, (1965), Nr.6, v. 13, S. 591-604
- [50] G.I.Belchenko und S.I. Gubenko:In: "Nichtmetallische Einschlüsse und Stahlqualität", (1980), Kiew, Verlag "Technika"
- [51] J.T. Barnby: Acta metallurg.,5,(1967), Nr.5
- [52] A.S.Blisnukov: Dr.-Ing.-Dissertation, Moskauer Institut für Eisen- und Legierungen (MISiS) (1990)
- [53] I.P.Wolchok: Kritische Größe der nichtmetallischen Einschlüsse Probleme der Festigkeit, (1978), Nr. 9, S.87-89
- [54] D.E. Passoja und D.C. Hill: Met. Trans.,5,(1974), Nr.8, S. 1851-1854
- [55] Werkstoffprüfung: 6,(1994), Herausgegeben von H.Blumenauer, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig- Stuttgart
- [56] G.P. Cherepanow: In: "Mechanik des Spaltbruches", (1974), S.640
- [57] A.W. Smirnowa : In: "Verwendung der Rastermikroskopie im Metallkunde", (1976), Verlag Metallurgiy
- [58] W.W. Medvedev: Wissenschaftliche Konferenz, Buch 2, Sofia , (1983)
- [59] M.L. Bernstein: In: "Stahlfestigkeit", (1973), S.200
- [60] A. Preist und M. Mei: In: "Bruchzähigkeit der hochfesten Materialien", (1973), Verlag Metallurgiy, S. 161 193

- [61] R. Folkner und I. Filding: In: "Bruchzähigkeit der hochfesten Materialien", (1973), Moskau, Verlag Metallurgiy
- [62] A.H. Cottrell: In "Bruchzähigkeit der hochfesten Materialien", (1973), Moskau, Verlag Metallurgiy
- [63] N.C. Feige und T. Murphy: Metals, Eng. Q.- 1967. 7,53
- [64] W.P. Lusgin, S.A. Blisnukov und A.S.Blisnukov: Stal, Nr.6, (1995), S. 21-26
- [65] J. Monnot : Revue de Metallurgie CIT (1986) Oktober, S.761 769
- [66] G. Baudry und G. Camus: Revue de Metallurgie CIT (1989) April, S.343 350
- [67] J. Sateil und G. Gatellier: Revue de Metallurgie CIT (1993) April, S. 479 486
- [68] D. Janke und W.A. Fischer: Arch. Eisenhüttenwes. 49 (1978) S.425 -430
- [69] E. Plöckinger und M. Wahlster: Stahl und Eisen 80 (1960), Nr. 10, S. 659 -669
- [70] F. Oeters, H.- J. Selenz und E. Förster: Stahl und Eisen 99 (1979), Nr.8, S.389 -397
- [71] A.M. Samarin: In: "Physikalisch chemische Grundlagen der Desoxidation von Stahl", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1960)
- [72] L. von Bogdandy, W. Meyer und I. N. Stranski : Archiv für das Eisenhüttenwesen, 32 Jahrgang, Heft 7, (1961), S. 45-459
- [73] W. Wenzel: Internes Lehrmaterial der Sektion Metallurgie und Werkstofftechnik der TU, Bergakademie Freiberg (1976)
- [74] J. Mukai, H. Sakao und K. Sano: Trans. Iron Steel Inst. Japan 9 (1969) 3, S. 196 -215
- [75] E. Förster und H. Richter: Archiv für das Eisenhüttenwesen ,(1968), 39, S. 595-604
- [76] W. Wenzel: Thermodynamische und kinetische Grundlagen der Fällungsdesoxidation. In Stahlerzeugung (1973). Weiterbildung des WB Eisenwerkstoffe der Bergakademie Freiberg 18.-22.6.(1973); Teil 1, S. 99 - 147
- [77] M. Wahlster: Archiv für das Eisenhüttenwesen ,(1967), 8, S. 618- 619
- [78] A.M. Samarin: Neue Hütte 7 (1962) 4, S. 206 212
- [79] S.I.Popel und A.A.Derybin: Izwestie Vyschich uchebnych zawedenii, Chernay Metallurgiy, Nr.4, (1965), S. 25 29
- [80] D.J. Powolockiy, W.A. Kozeurov und W.E. Roschin: Izwestie Vyschich uchebnych zawedenii , Chernay Metallurgiy, Nr.11, (1967), S. 20 24

- [81] W.I. Baptizmanskiy, N. Bachman und U.W. Dmitriev: Izwestie Vyschich uchebnych zawedenii, Chernay Metallurgiy, Nr.3, (1969), S. 42 45
- [82] T. Kawawa und M. Ohkuto: Trans. Iron Steel Inst. Japan 8 (1968) 4, S.203 219
- [83] C. Wagner: J. Metals . Trans., 6 (1954) S.154-160
- [84] J.A. Burton, R.C. Prim und W.P. Slichter: J. Chem. Phys. 21 (1953), S. 1987 1991
- [85] W.G. Pfann: J. Metals . Trans., (1952) S. 747-753
- [86] I.W. Rutter und B. Chalmers: Canad. J. Phys. 31(1953) S.15-39
- [87] V.G. Smith : Canad. J. Phys. 33(1955) S.723-745
- [88] W.A. Tiller: J. Iron Steel Inst. 152 (1959) S.338 350
- [89] Fr. Oeters, K. Rüttiger, A. Diener und G.Zahs: Archiv für das Eisenhüttenwesen, (1969), 8, S. 603- 613
- [90] K. Schwerdtfeger: Archiv für das Eisenhüttenwesen ,(1970), 9, S. 923-937
- [91] K. Schwerdtfeger: Archiv für das Eisenhüttenwesen ,(1972), 3, S. 201-205
- [92] Y.K. Chuang, W. Wepner und K. Schwerdtfeger : Archiv für das Eisenhüttenwesen,(1973), 4, S. 243- 250
- [93] M.C. Flemings und H.D. Brody: Trans. metallurg. Soc. AIME 236 (1966) S. 615 62
- [94] A. Papapetrou: Z. Kristallogr. 92 (1935) S. 89-130
- [95] T.F. Bower und M.C. Flemings: Trans. metallurg. Soc. AIME 236 (1966), S.624-634
- [96] T.Z.Kattamis und M. C. Flemings: Trans. metallurg. Soc. AIME 239 (1967) S.1504 -1511
- [97] W. T. Borissov: In: "Desoxidationsprozesse und Einschlußbildung im Stahl", Verlag M. Nauka, (1977)
- [98] W. A. Petrowski, A.E. Volkov und W.T. Borissov: Metally, Nr. 5, (1990), S. 57
- [99] A. Weyl: Dr.-Ing.-Dissertation: Untersuchungen zur Ionenleitfähigkeit neuer phasenstabiler Mischoxidelektrolyte bei 1000 bis 1600°C: Technische Universität Clausthal (1993)
- [100] S.W. Tu: Dr.-Ing.-Dissertation: Neu strukturierte EMK-Sonden f
 ür schnelle und kontinuierliche Tauchmessungen in Metallschmelzen: Reihe 8: Me
 ß -, Steuerungs und Regelungstechnik, Nr. 359 VDI Verlag
- [101] D. Janke und W.A. Fischer: Archiv Eisenhüttenwes. 46 (1975) Nr.12, S. 755 760

- [102] S.A. Blisnukov: Dr.-Ing.-Dissertation (habil.): Oxideinschlüsse und Verbesserung des Reinheitsgrades:Moskauer Institut für Stahl und Legierungen (1994)
- [103] I. Barin und O. Knacke: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Berlin Heidelberg, New York und Düsseldorf, (1973), Supplement - Bd. (1977)
- [104] A.V. R. Rao und V.B. Tare: Scripta Metallurgica 6 (1972), S. 141 -148
- [105] S.R. Richards und D.A. J. Swinkels: Suppl. Trans . ISIJ 11 (1971) S.371- 376
- [106] W.A. Fischer und D. Janke: "Metallurgische Elektrochemie", Verlag Stahleisen m.b.H.
 Düsseldorf, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, (1975)
- [107] G. Wagner: Zeitschrift für physikalische Chemie B, 22 (1933), S. 181 194
- [108] S.A. Saltykov: In: "Stereometrische Metallographie",(1973),VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, (übersetzt aus [109])
- [109] S.A. Saltykov: In: "Stereometricheskay Metallographia", Moskau, Verlag Metallurgiy
- [110] J. Ohser und U. Lorz: Quantitative Gefügeanalyse Theoretische Grundlagen und Anwendung, in: "Freiberger Forschungshefte", B276 Metallurgie und Werkstofftechnik, Werkstoffeinsatz, (1996)
- [111] M. Volmer: Kinetik der Phasenbildung . Dresden (1939)
- [112] R. Kaischew und I.N. Stranski: Z. phys. Chem. 26 (1934) S. 317-326 Knacke, O.,
 I.N. Stranski : Ergebn. exakt. Naturwiss. 26 (1952) S. 383-427
- [113] E. Schürmann: steel research 68 (1997) Nr.3, S. 101-106
- [114] E. Schürmann und T. Stisovic: Stahl und Eisen 118 (1998) Nr. 11, S. 97 102
- [115] Solidification of Steel, Suppl., Solidification Committee. ISIJ . Tokyo (1977), 1
- [116] H. Goto, K. Miyazawa , K. Yamaguchi, S. Ogibayashi und K. Tanaka: ISIJ Int., 34 (1994), S. 414-419
- [117] Chemical Handbook, ed. by Chemical Soc. Of Jpn., Maruzen Co., Ltd., Tokyo (1966)
- [118] I. Barin: Thermochemical Data of pure Substances, Part 1, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, (1993)
- [119] A.N. Smirnov, L. Nedelkowich, M. Dzurdzewich, T.W. Chernobaewa und Z. Odanowich: Stal,(1996), Nr. 3, S. 15-19
- [120] Slag Atlas, Stahleisen, Düsseldorf, 2. Auflage

- [121] S. Dimitrov, A. Weyl und D. Janke: Steel research 66 (1995) Nr. 1, S. 3 7
- [122] L. Liao und R.J. Fruehan: ISS Trans. 11 (1990) S. 105-11
- [123] Sh. Mizoguchi: Dr.-Ing.-Dissertation, The University of Tokyo (1996) A study on segregation and oxide inclusions for the control of steel properties
- [124] J. Chipman und J.F. Elliott: Electric Furnace Steelmaking, ed. by C.E. Sims, Vol.II., John Wiley & Sons, New York, (1962), 95
- [125] K. Schwerdtfeger: Trans. Metall. Soc. AIME 239 (1967), 134
- [126] H. Bester und K.W. Lange: Archiv für Eisenhüttenwesen, 43 (1972), S. 207
- [127] K. Oikawa: Tetsu-to-Hagane, 68 (1982), 1489
- [128] R.E. Grace und G. Derge: Trans. Metall. Soc. AIME, 212 (1958), 331
- [129] E. Scheil: Z. Metallkunde . 34 (1942) S. 70-72
- [130] W.G. Pfann: Trans. metallurg. Soc. AIME 194 (1952) S. 747-54
- [131] Leitner Plöckinger: Die Edelstahlerzeugung ; Zweite Auflage von E. Plöckinger und H. Straube, (1965) , Springer-Verlag, Wien-New York
- [132] G. Wagner: Thermodynamics of alloys. Addison Wesley, Cambridge-Mass., (1952)
- [133] G.K. Sigworth und J. F. Elliott: Metal Science, (1974) Vol 8, S. 298-310
- [134] T. Laag, J.Ohser und D. Janke: Modelling of oxygen activity in Fe-Ni-Cr melts, steel research 68 (1997) Nr. 8
- [135] Z. T. Ma und D. Janke: Activities of Al, Ti and Ca in Fe-Cr-Ni-Melts; Metall, 53. Jahrgang, (1999) Juni
- [136] Z. T. Ma, J. Ohser und D. Janke: Thermodynamic treatment of multicomponent systems using interaction parameters, Acta Metallurgica Sinica (English Letters), Vol.10, Nr.5, S. 375 - 385 October (1997)
- [137] A. Jungreithmeier und H. Preßlinger: BHM, 142 (1997), Heft 5, S. 204
- [138] H.Shibata, D.R. Poirier und T. Emi: ISIJ International, Vol. 38 (1998), Nr. 4, S. 339 -347
- [139] W.P. Lusgin: Stal, Nr. 10, (1999), S. 22 25
- [140] H. Jacobi und Fritz Rakoski: Stahl und Eisen 116 (1996) Nr. 5, S. 59 68

- [141] E. Koch, H.-P. Narzt, H. Preßlinger, R. Steffen und H. Richter : BHM, 143. Jg. (1998), Heft 9, S. 338-344
- [142] M. Lohoff: Dr.-Ing.- Dissertation: Beitrag zur Entwicklung einer reoxidationsarmen Stranggießschlacke für Stahl im System Al₂O₃-MgO-CaO-SrO-SiO₂-TiO₂-Li₂O: TU Bergakademie Freiberg (1999)
- [143] W.A. Grigoryn, L.N. Belynchikov und A.J. Stomachin: In: "Theoretische Grundlagen der Stahlerzeugung in den Lichtbogenöfen , Moskau, Verlag Metallurgiy, (1987)
- [144] H.-U. Lindenberg: Stahl und Eisen 119 (1999) Nr. 5, S. 79 85
- [145] J. Matsuno: Proc. Symp. Solidification Phenomena, Solidification Comm., ISIJ, Tokyo (1976),2
- [146] D. Janke und W.A. Fischer: Archiv Eisenhüttenwes. 47 (1976) Nr.4, S. 195 198

Anhang 1. Erstarrungsmodell für die Modellierung der Seigerung und der Ausscheidung von Sulfideinschlüssen,

(Theorie nach K. Schwerdtfeger [90-92])

Das dem Modell zugrunde gelegte Erstarrungsmodell wird im **Bild A.1** erläutert. In der heterogenen Schicht (**Bild A.1.a**) sinkt die Temperatur vom Liquiduswert an der Grenze zur Schmelze auf den Soliduswert an der Grenze zur vollständig erstarrten Randschicht ab. Je nach den Erstarrungsbedingungen bestehen die Dendriten



Bild A.1. Erläuterung des Erstarrungsmodells, [90] a) Lage eines Volumenelementes zwischen den Dendriten in der erstarrenden Zone b) vergrößertes Volumenelement und Konzentrationsverlauf im Volumenelement

Die Variablen sind:

- *a* Abstand vom Blockrand
- *L* Abstand zwischen den Dendritenarmen
- *x* Ortskoordinate im erstarrenden Volumenelement
- *x_s* Ortskoordinate der Phasengrenze fest/flüssig
- c_L Konzentration in der Schmelze des Volumenelementes
- c_s* Konzentration an der Phasengrenze fest/flüssig

aus mehr oder weniger kompliziert geformten Gebilden. Es wurde die vereinfachte Geometrie der Dendriten angenommen, die von M.C.Flemings und H.D.Brody [93] zur Berechnung von Seigerungserscheinungen in Aluminium-Kupfer-Legierungen benutzt wurde. Hierbei werden die Dendritenarme als parallele, im Abstand *L* voneinander stehende Platten angesehen.

Bild A.1.b zeigt ein *Volumenelement* (bzw. eine *dendritische oder Anreicherungszelle*). Die Erstarrung des Volumenelementes beginnt zur Zeit $t = t_0$. Zur Zeit $t = t (L_p)$ ist bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und [Mn], die Anreicherung der Restschmelze an diesen Stoffen so groß geworden, daß die tertiären Mangansulfide ausgeschieden werden können. Die Erstarrung des Volumenelementes ist zur Zeit $t = t_e$ beendet, wenn der Anteil an Schmelze im Volumenelement gleich 0 ist.

Zur Berechnung der Konzentrationsänderungen im Volumenelement werden folgende Annahmen gemacht :

- Während der Erstarrung erfolgt kein Stoffaustausch zwischen dem Volumenelement und seiner Umgebung
- In der Restschmelze des Volumenelementes besteht wegen des hohen Diffusionskoeffizienten und der kleinen Werte von L kein Konzentrationsgradient. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde rechnerisch in [90] bewiesen
- Unterkühlungen treten nicht auf. An der Phasengrenze fest/flüssig herrscht Gleichgewicht
- Die gebildeten tertiären Mangansulfide besitzen Kugelform
- Die gebildeten MnS Einschlüsse bestehen aus reinem Mangansulfid

Anhang 2. Bildung der Oxideinschlüsse während der Erstarrung,

(Theorie nach W.T. Borissov [97])

Bei der Erstarrung nimmt der Anteil f_s an festem Metall des Volumenelementes pro Zeiteinheit dt um die Größe df_s zu (entsprechend nimmt der Anteil $f_l = 1 - f_s$ an flüssigem Metall um die Größe df_l ab). Auf diesem Grund wird wegen des Löslichkeitsunterschiedes pro Zeiteinheit dt die Stoffmenge $(1-k_o) \times [\% O]_L$ df_s frei. Gleichzeitig wird

eine Stoffmenge $\frac{dm_3}{dt}$ beim Reaktionsverlauf zur Bildung der tertiären Oxideinschlüsse verbraucht. Die verwendeten Variablen sind

 $[\% O]_L$ Gehalt des Sauerstoffs in der Restschmelze des Volumenelementes bei der Erstarrung unterhalb der Liquidustemperatur, in Masse - %

- f_l Anteil an Schmelze im Volumenelement
- f_s Anteil an festem Metall im Volumenelement
- k_i Verteilungskoeffizient des Elements i
- m_3 Gehalt der tertiären Oxideinschlüsse nach Abschluß der Keimbildung, in Masse-%.

Die Bilanz ergibt für $[\% O]_L$ den Ausdruck:

$$\frac{d(f_l \cdot [\%O]_L)}{dt} = -k_o \cdot [\%O]_L \cdot \frac{df_s}{dt} - \mathbf{x}_{[O]} \cdot \frac{dm_3}{dt}$$
(A2.1)

oder

$$\frac{d(f_{l} \cdot [\% O]_{L})}{dt} = k_{O} \cdot [\% O]_{L} \cdot \frac{df_{l}}{dt} - \mathbf{x}_{[O]} \cdot \frac{dm_{3}}{dt}$$
(A2.2)

(A2.3)

mit

 $(M_{[i]}$ – Atommasse des Elements *i*, in g/mol, *x*, *y* – stöchiometrische Koeffizienten, [Me]-Desoxidationsmittel). Der gleiche Ausdruck ist für $[\% Me]_L$ gültig :

 $\mathbf{x}_{[O]} = \frac{y \cdot M_{[O]}}{y \cdot M_{[O]} + x \cdot M_{[Me]}}$

$$\frac{d(f_{l} \cdot [\% Me]_{L})}{dt} = k_{Me} \cdot [\% Me]_{L} \cdot \frac{df_{l}}{dt} - \mathbf{x}_{[Me]} \cdot \frac{dm'_{3}}{dt}$$
(A2.4)

mit

 $[\% Me]_L$ Gehalt des Desoxidationsmittels in der Restschmelze des Volumenelementes bei der Erstarrung unterhalb der Liquidustemperatur, in Masse - %

$$\boldsymbol{x}_{[Me]} = \frac{x \cdot M_{[Me]}}{y \cdot M_{[O]} + x \cdot M_{[Me]}}.$$
(A2.5)

Besteht zwischen Schmelze und Reaktionsprodukt das Gleichgewicht, so gilt

$$[\% O]_{L}^{y} \cdot [\% Me]_{L}^{x} \cdot \left(f_{O}^{(\Sigma)}(L)\right)^{y} \cdot f_{Me}^{x}(L) = K' \left(Me_{x}O_{y}\right).$$
(A2.6)

Die verwendeten Variablen sind

 $f_{O}^{(\Sigma)}(L)$ Aktivitätskoeffizient des Sauerstoffs unterhalb der Liquidustemperatur

 $f_{Me}(L)$ Aktivitätskoeffizient des Desoxidationsmittels unterhalb der Liquidustemperatur

$$K'(Me_xO_y) = (K(Me_xO_y))^{-1}$$
 Gleichgewichtskennzahl

Anhang 3. Wachstum der gebildeten tertiären Oxideinschlüsse,

(Theorie nach W.T. Borissov [97])

Die theoretischen Ansätze von W.T. Borissov und Mitarbeitern [97-98] werden quantitativ behandelt. Die verwendeten Formelzeichen sind im **Kapitel 4** erläutert. Es wurde von der Annahme ausgegangen, daß das [Me] im Überschuß vorhanden ist. In diesem Zusammenhang wird im weiteren nur Sauerstoff betrachtet. Im **Bild A.3** sind schematisch die wichtigsten Parameter von tertiären Oxideinschlüssen dargestellt. Als weitere Vereinfachung wurde angenommen, daß die tertiären Oxideinschlüsse Kugelform besitzen.



Bild A.3. Schematische Darstellung der Seigerung im Volumenelement (**a**) und die Gehalte in der Nähe eines tertiären Oxideinschlusses (**b**)

Die verwendeten Variablen sind

$[\% O]_{L}(t)$	Sauerstoffgehalt in der Restschmelze des Volumenelementes, Masse - %
$\left[\%O\right]_{s}(t)$	Sauerstoffgehalt im festen Metall des Volumenelementes, Masse - %
$\mathbf{k}_{\mathrm{O}} \cdot \left[\% O\right]_{L}(\mathbf{t})$	Sauerstoffgehalt an der Phasengrenze fest/flüssig, Masse - %
$[\% O]_i$	Gleichgewichtsgehalt des Sauerstoffs im Metall an der Grenzfläche des Oxideinschlusses, Masse - %
$\langle \% O \rangle$	Sauerstoffgehalt im Me _x O _y - Einschluß, Masse - %
$\begin{array}{c} \mathbf{k}_{\mathrm{O}} \\ n_{3l}(t) \end{array}$	Verteilungskoeffizient von Sauerstoff auf feste und flüssige Phase Zahl der Oxideinschlüsse in der flüssigen Phase des Volumenelementes, Zahl/cm ³
$n_{3_{s}}(t)$	Zahl der Oxideinschlüsse in der festen Phase des Volumenelementes, Zahl/cm ³
$r_{3l}(t)$	Radius der als kugelig angenommenen tertiären Oxideinschlüsse in der flüssigen Phase, cm
$r_{3s}(t)$	Radius der als kugelig angenommenen tertiären Oxideinschlüsse in der festen Phase, cm
$egin{array}{c} f_l \ f_s \ t \end{array}$	Anteil an Schmelze im Volumenelement, 0 bis 1 Anteil an festem Metall im Volumenelement, 0 bis 1 Erstarrungszeit ,min.
	-

Nach der Theorie [97-98] gibt es folgende Gründe für die Veränderung der Einschlußgröße bei der Erstarrung:

- Wachstum der gebildeten Teilchen mit einer kritischen Größe infolge Diffusion von Elementen zur Phasengrenze Oxid/Schmelze
- Koagulation der wachsenden Teilchen

In der weiteren Auswertung wird zur Vereinfachung nur ein Diffusionsmechanismus betrachtet. Durch die interdendritische Anreicherung bei der Erstarrung wird die Restschmelze des Volumenelementes in einigem Abstand von dem Teilchen in Verhältnis zu diesem Teilchen an Sauerstoff übersättigt, d.h. $[\% O]_L$ (t)> $[\% O]_i$ (siehe **Bild A3.b**). Dies verursacht die Entstehung der Konzentrationsinhomogenität in der ganzen homogenen Schmelze, wodurch ein *Diffusionsstrom j*₁ in Keimrichtung entsteht. Dieser Strom führt zum Diffusionswachstum des gebildeten Keims. Der j₁-Strom läßt sich nach [97-98] bei der Annahme bestimmen, daß das Teilchen Kugelform besitzt und daß der Bereich der Konzentrationsinhomogenität kugelsymmetrisch und klein ist

$$4 \cdot \boldsymbol{p} \cdot r_3^2(t) \cdot \frac{dr_3(t)}{dt} \cdot \left(\left\langle \% O \right\rangle - \left[\% O \right]_i \right) = j_1 = 4 \cdot \boldsymbol{p} \cdot r_3(t) \cdot D_{[O]} \cdot \left(\left[\% O \right]_L(t) - \left[\% O \right]_i \right)$$
(A3.1)

mit

j₁ Diffusionsstrom in Keimrichtung

 $r_3(t)$ Radius des wachsenden tertiären Keimes, cm

 $D_{[O]}$ Diffusionskoeffizient von Sauerstoff, cm²/min.

Für n - Keime erhält man

$$j_n = j_1 \cdot n \cdot f_l = 4 \cdot \boldsymbol{p} \cdot r_3(t) \cdot D_{[O]} \cdot \left([\%O]_L(t) - [\%O]_i \right) \cdot n \cdot f_l, \qquad (A3.2)$$

wobei j_n der Diffusionsstrom in Richtung der n - Keime ist.

Damit sind die Bilanzgleichungen des Typs (4.12) und (4.13) (siehe Kapitel 4.1) auf folgende Weise umzuformen

$$\frac{d(f_l \cdot [\%O]_L)}{dt} = k_O \cdot [\%O]_L \cdot \frac{df_l}{dt} - 4 \cdot \boldsymbol{p} \cdot D_{[O]} \cdot r_3(t) \cdot n \cdot f_l \cdot ([\%O]_L - [\%O]_i)$$
(A3.3)

$$\frac{d(f_l \cdot [\% Me]_L)}{dt} = k_{Me} \cdot [\% Me]_L \cdot \frac{df_l}{dt} - 4 \cdot \boldsymbol{p} \cdot D_{[Me]} \cdot r_3(t) \cdot n \cdot f_l \cdot ([\% Me]_L - [\% Me]_i)$$
(A3.4)

oder nach der Umformung nach $[\% O]_L$ und $[\% Me]_L$

$$\frac{d([\% O]_{L})}{dt} = \frac{1}{f_{l}} \cdot \left[\left(k_{O} \cdot [\% O]_{L} - [\% O]_{L} \right) \cdot \frac{df_{l}}{dt} - 4 \cdot \boldsymbol{p} \cdot D_{[O]} \cdot r_{3}(t) \cdot n \cdot f_{l} \cdot \left([\% O]_{L} - [\% O]_{l} \right) \right]$$
(A3.5)
$$\frac{d([\% Me]_{L})}{dt} = \frac{1}{f_{l}} \cdot \left[\left(k_{Me} \cdot [\% Me]_{L} - [\% Me]_{L} \right) \cdot \frac{df_{l}}{dt} - 4 \cdot \boldsymbol{p} \cdot D_{[Me]} \cdot r_{3}(t) \cdot n \cdot f_{l} \cdot \left[\left([\% Me]_{L} - [\% Me]_{l} \right) \right) \right]$$
(A3.6)

Aus Gleichung (A3.1) ergibt sich die Gleichung für die Einschlußgröße

$$\frac{dr_{3}(t)}{dt} = \frac{D_{[O]} \cdot \left([\%O]_{L}(t) - [\%O]_{i} \right)}{r_{3}(t) \cdot \left(\langle \%O \rangle - [\%O]_{i} \right)} \quad .$$
(A3.7)

Für *n* folgt

$$\frac{d(n \cdot f_l)}{dt} = \beta \cdot n \cdot \frac{df_l}{dt}$$
(A3.8)

oder

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{f_l} \cdot \left[\left(\beta \cdot n - n \right) \cdot \frac{df_l}{dt} \right], \tag{A3.9}$$

wobei $\beta = \frac{n_{3_s}(t)}{n_{3_l}(t)}$ der Verteilungskoeffizient der Einschlüsse bei der Erstarrung ist und für das Erstarrungsintervall ein konstanter Wert von 0 bis 1 gemäß [97-98] angenommen wird.

Anhang 4. Berechnung der Liquidustemperatur,

(Methode nach E.Schürmann und Mitarbeitern [113-114])

Zur Berechnung der Liquidustemperatur wurde eine neue Differenzmethode von E.Schürmann und Mitarbeitern [113-114] benutzt. Diese Methode ist für unlegierte und legierte Stahlschmelzen auf der Basis der Stoffmengengehalte dadurch entwickelt worden, daß die schmelzpunkteniedrigende Wirkung der jeweiligen Legierungselemente umgewertet und die Wirkung aller Elemente zu einer fiktiven äquivalenten Gesamtkonzentration zusammengefaßt wird. Die durch diese Gleichungen berechneten Liquidustemperaturen sind mit den experimentellen Werten verglichen, und es ist gute Genauigkeit erzielt worden. Die Liquidustemperaturen werden durch die Gleichungen (A4.1 und A4.2)

$$T_{L}(\delta/\alpha) = 1539-76.77 \cdot [[\%C] + \Sigma[[\%i] \cdot (1 + a^{i}_{d/a} + b^{i}_{d/a} \cdot [\%i])]] - 6.89 \cdot [[\%C] + \Sigma[\%i] \cdot (1 + a^{i}_{d/a} + b^{i}_{d/a} \cdot [\%i])]^{2}$$
(A4.1)

$$T_{L}(\gamma) = 1529 - 58.74 \cdot [[\%C] + \Sigma[[\%i] \cdot (1 + a_{I}^{i} + b_{g}^{i} \cdot [\%i])]] - 4.64 \cdot [[\%C] + \Sigma[\%i] \cdot (1 + a_{g}^{i} + b_{g}^{i} \cdot [\%i])]^{2}$$
(A4.2)

berechnet. Die verwendeten Variablen sind

$T_L(\delta/\alpha)$	Liquidustemperatur für δ/α-Umwandlung, °C		
$T_L(\gamma)$	Liquidustemperatur für γ-Umwandlung, °C		
[%C]	Kohlenstoffgehalt, Masse - %		
i	chemische Elemente		
[% <i>i</i>]	Gehalt des Elementes <i>i</i> , Masse - %		
a und b	Koeffizienten für die Umwertung.		

	Koeffizienten					
Element	d/a		g			
	a _{d/a}	b _{d/a}	a_{g}	b_g		
Si	-0.8384	3.5440·10 ⁻³	-0.6931	-0.0459		
Mn	-0.9433	-2.6000·10 ⁻⁴	-0.9323	-4.1584·10 ⁻⁴		
Cr	-0.9713	$6.8400 \cdot 10^{-4}$	-0.9789	-4.2246.10-4		
Ni	-0.9485	$4.0600 \cdot 10^{-4}$	-0.9147	-1.4619· 10 ⁻³		
Мо	-0.9361	-6.3700·10 ⁻⁴	-0.9365	1.0973·10 ⁻³		
Cu	-0.9576	-1.0140·10 ⁻³	-0.4998	0.3483		
Al	-1.0011	-2.8154·10 ⁻⁵	-0.9169	-0.3084		

Tabelle A4.1 stellt die Koeffizienten in den Gleichungen (A4.1) und (A4.2) für die Umwertung zusammen.

Tabelle A4.1. Koeffizienten für die Umwertung, [113-114].

Die Berechnung der Liquidustemperatur gemäß der Gleichung (A4.1) oder (A4.2) und **Tabelle A4.1** bei angegebener chemischer Zusammensetzung wurde mittels *VISUAL BASIC5.0 Microsoft* programmiert und ins gesamte Programm zur Bestimmung der Liquidustemperatur integriert.

Anhang 5. Anwendung des Modells zur Desoxidation mit Aluminium

Im folgenden sind die allgemeinen Gleichungen (4.1) bis (4.24) für die einfache Desoxidation mit Aluminium umzuformen. Die verwendeten Formelzeichen sind im **Kapitel 4** erläutert.

Die Desoxidation mit Aluminium beschreibt die Gleichung (A5.1)

$$2[AI] + 3[O] = (AI_2O_3), \tag{A5.1}$$

wobei reines Aluminiumoxid mit $a_{Al_2O_3} = 1$ als Desoxidationsprodukt entsteht. Diese Reaktion wird durch die entsprechende Gleichgewichtskennzahl

$$K'(Al_2O_3) = [\% O]^3 \cdot [\% Al]^2 \cdot (f_O^{(\Sigma)})^3 \cdot f_{Al}^2$$
(A5.2)

beschrieben. Der Gehalt $m_1(Al_2O_3) + m_2(Al_2O_3)$ erhält man aus der Gleichung (A5.3),

$$\left(f_{O}^{(\Sigma)}(T_{L})\right)^{3} \cdot \left(\frac{a_{[O]_{0}}}{f_{O}^{(\Sigma)}(0)} - \frac{m_{1}(Al_{2}O_{3}) + m_{2}(Al_{2}O_{3})}{1 + \frac{2 \cdot 27}{3 \cdot 16}}\right)^{3} \cdot (A5.3)$$

$$\cdot f_{Al}^{2}(T_{L}) \cdot \left(\frac{a_{[Al]_{0}}}{f_{Al}(0)} - \frac{m_{1}(Al_{2}O_{3}) + m_{2}(Al_{2}O_{3})}{1 + \frac{3 \cdot 16}{2 \cdot 27}}\right)^{2} = K^{*}(Al_{2}O_{3}).$$

Aus diesem Wert erhält man die Massengehalte bei der Liquidustemperatur entsprechend der Gleichungen (A5.4 und A5.5)

$$\left[\% O\right]_{T_{L}} = \left(\frac{a_{[O]_{0}}}{f_{O}^{(\Sigma)}(0)} - \frac{m_{1}(Al_{2}O_{3}) + m_{2}(Al_{2}O_{3})}{1 + \frac{2 \cdot 27}{3 \cdot 16}}\right)$$
(A5.4)

$$\left[\% Al\right]_{T_L} = \left(\frac{a_{[Al]_0}}{f_{Al}(0)} - \frac{m_1(Al_2O_3) + m_2(Al_2O_3)}{1 + \frac{3 \cdot 16}{2 \cdot 27}}\right)$$
(A5.5)

Die Anreicherung der Restschmelze ergibt sich aus den Gleichungen (A5.6)

$$[\% O]_{L} = [\% O]_{T_{L}} \cdot f_{l}^{k_{0}-1} \quad \text{und} \quad [\% Al]_{L} = [\% Al]_{T_{L}} \cdot f_{l}^{k_{Al}-1}$$
(A5.6)

Die Bildung der tertiären Al₂O₃-Desoxidationsprodukte nach dem Überschreiten der $K'(Al_2O_3)$ bei $f_l = f_l$ (L_p) beschreiben die Bilanzgleichungen (siehe auch **Anhang 2**)

$$\frac{d([\% O]_L)}{dt} = \frac{1}{f_l} \cdot \left\{ \left(k_O \cdot [\% O]_L - [\% O]_L \right) \cdot \frac{df_l}{dt} - \mathbf{x}_{[O]} \cdot \frac{dm_3^2 (Al_2 O_3)}{dt} \right\}$$
(A5.7)

$$\frac{d(\llbracket\%Al]_L)}{dt} = \frac{1}{f_l} \cdot \left\{ \left(k_{Al} \cdot \llbracket\%Al \end{bmatrix}_L - \llbracket\%Al \end{bmatrix}_L \right) \cdot \frac{df_l}{dt} - \mathbf{x}_{\llbracketAl} \cdot \frac{dm_3(Al_2O_3)}{dt} \right\}$$
(A5.8)

$$K(Al_2O_3) = [\% O]^3 \cdot [\% Al]^2 \cdot (f_O^{(\Sigma)}(L))^3 \cdot f_{Al}^2(L)$$
(A5.9)

Mit

$$\mathbf{x}_{[o]} = \frac{3 \cdot 16}{3 \cdot 16 + 2 \cdot 27}, \ \mathbf{x}_{[AI]} = \frac{2 \cdot 27}{3 \cdot 16 + 2 \cdot 27}$$

Aus den Gleichungen (A5.7) bis (A5.9) können die drei Unbekannten $[\% O]_L$, $[\% Al]_L$ und $\frac{dm'_3(Al_2O_3)}{dt}$

nach Abschluß der Keimbildung berechnet werden.

Die weitere Ausscheidung der tertiären Oxideinschlüsse erfolgt ohne neue Keimbildung durch Wachstum der während der kurzen Keimbildungsperiode gebildeten Oxidteilchen. Es gelten folgende Gleichungen (siehe auch **Anhang 3**)

$$\frac{d([\%O]_{L})}{dt} = \frac{1}{f_{l}} \cdot \left[\begin{pmatrix} k_{o} \cdot [\%O]_{L} - [\%O]_{L} \end{pmatrix} \cdot \frac{df_{l}}{dt} - 4 \cdot \boldsymbol{p} \cdot D_{[o]} \cdot r_{3} (Al_{2}O_{3}) \cdot n \cdot f_{l} \cdot \\ ([\%O]_{L} - [\%O]_{i}) \end{pmatrix} \right]$$
(A5.10)

$$\frac{d([\% Al]_{L})}{dt} = \frac{1}{f_{l}} \cdot \begin{bmatrix} \left(k_{Al} \cdot [\% Al]_{L} - [\% Al]_{L}\right) \cdot \frac{df_{l}}{dt} - 4 \cdot \mathbf{p} \cdot D_{[Al]} \cdot r_{3} \left(Al_{2}O_{3}\right) \cdot n \cdot \\ f_{l} \cdot \left([\% Al]_{L} - [\% Al]_{i}\right) \end{bmatrix}$$
(A5.11)

$$\frac{dr_{3}(Al_{2}O_{3})}{dt} = \frac{D_{[O]} \cdot ([\%O]_{L} - [\%O]_{i})}{r_{3}(Al_{2}O_{3}) \cdot (\langle\%O\rangle - [\%O]_{i})}$$
(A5.12)

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{f_l} \cdot \left[\left(\beta \cdot n - n \right) \cdot \frac{df_l}{dt} \right]$$
(A5.13)

Aus den Gleichungen (A5.10) bis (A5.13) können die vier Unbekannten $[\% O]_L$, $[\% Al]_L$, $r_3(Al_2O_3)$ und *n* beim Keimwachstum ausgerechnet werden.

Für
$$m_3(Al_2O_3)$$
 folgt
 $m_3(Al_2O_3) = m_3(Al_2O_3) + m_3(Al_2O_3) = \int_{t(L_p)}^{t_e} (\frac{dm_3(Al_2O_3)}{dt}) dt + \frac{4 \cdot \mathbf{p} \cdot r_3^3(Al_2O_3) \cdot n \cdot \mathbf{r}_{Al_2O_3}}{3 \cdot 100}$
(A5.14)

Anhang 6. Software für die Modellierung

Dieses Programm richtet sich auf die komplexe Lösung der Gleichungen (4.1) bis (4.24) bzw. (A5.1) bis (A5.14). Diese Gleichungen sind im **Kapitel 4** und im **Anhang 5** dargestellt. Als Zeitschritt $t_{i+1} - t_i$ wurde ein Wert von 0.0001 min gewählt. Im weiteren sind einige Elemente des entwickelten Programms als Anwendungsbeispiele angegeben.





Bild A6.1.Fragment des Programmcodes

Bild A6.2. Programmschritt: Laden des Programms



Bild A6.3. Programmschritt: Einfügen der Input-Werte



unif Excel - Ergebnia.bd - 9 × X Mit 🕙 Datsi Bearbailan Anacht Emisigen . 7 × Formet Exten Dates Fee Frid St Um einen Zellbereich einzufügen, holten Sie die UMSCHWLTTASTE gedrückt, während Sie das Ausfüllkästehen in der Ecke der Markierung ziehen. 9 E B 3 X DIFIE 美国國 🥑 🗢 이 포 🎵 회 위 🖉 🖉 💵 I 🛛 🖬 ٠ в C E A D E G J . н Protokol des Programms: V = 100 °C/min; Oo=0.0250 %, Al.=0.05 2 Werte unterhalb der Liquidustemperatur : 3 Zeit Temperatur 0 A ħ fa 4 (°C) (Masse- %) (Masse- %) (Masse- %) (1/am^3) (min) (µm) 5 1537.86 0.0012 0.0232 n 0.0001 0.99 6 1537.85 0.0012 0.0233 7 0.0002 1537.84 0.98 0.0012 0.0234 0.0003 1537.83 0.97 0.0012 0.0035 8 0.0004 1537.82 0.0238 0.98 0 0012 9 10 11 0 1537.81 0 0005 0.95 0 0013 0.0237 0.0006 1537.8 0.94 0.0013 0.0238 12 0.0007 1537.79 0.93 0.0013 0.0239 13 14 0.0008 1537.78 0.82 0.0013 0.0240 0 0009 1537.77 0.91 0.0013 0.0241 15 0.001 1537.78 0.8 0.0013 0.0242 16 0.0011 1537.75 0.89 0.0013 0.0243 17 0.0012 1537.74 0.0244 0.88 0.0013 18 0.0013 • • • • Piełekol/ 1537.73 0.87 0.0014 8.0245 14 N D 🗿 Start 🕹 Explore - D. L. 🗽 Hicrosoft ... 🖉 Microsoft Wo. 🖉 Microsoft Wo. 🔥 Project 1 - M. 💆 ADesceidator 🔄 🛛 🛁 1205 FN

Bild A6.4.Programmschritt: Berechnung der Daten

Bild A6.5.Programmschritt. Bearbeitung der Output-Daten im *Microsoft Excel*

Anhang 7. Analyse des Gesamtsauerstoffgehaltes

Im folgenden soll erörtert werden, warum der Gesamtsauerstoffgehalt bei einigen Versuchen deutlich größer als die mittels der EMK gemessene Sauerstoffaktivität ist. Bei den Untersuchungen wurde der Gesamtsauerstoffgehalt mit einem STRÖHLEIN ON-MA-8500-Analysator (**Bild A7.1**) als Summe des

- physikalisch (interstitiell) gelösten und
- chemisch gebundenen Sauerstoffs



bestimmt. Davon ausgehend, wird qualitativ als richtig angenommen, daß der Gesamtsauerstoffgehalt größer ist als der Gehalt an gelöstem Sauerstoff. Der Unterschied zwischen dem gesamten und gelösten Sauerstoffgehalt läßt das Vorhandensein von Oxideinschlüssen in der Schmelze erkennen.

Im Bild A7.2 sind die typischen Evologramme für die Bestimmung des Gesamtsauerstoffs schematisch dargestellt



Bild A7.2. Evologramme zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffgehalts (schematisch) Evologramm: Typ 1 - Ohne grobe Al₂O₃-Einschlüsse

Evologramm: Typ 2 - Mit groben Al₂O₃-Einschlüssen

Während der Untersuchung wurde festgestellt, daß der Gesamtsauerstoffgehalt besonders bei den Evologrammen vom Typ 2 groß war. Man kann voraussetzen, daß der gelöste und teilweise gebundene Sauerstoff den ersten Hauptpeak ergeben, während die besonders stabilen Oxide den zweiten "kleineren" Peak verursachen. Diese

vom Typ 2 groß war. Man kann voraussetzen, daß der gelöste und teilweise gebundene Sauerstoff den ersten Hauptpeak ergeben, während die besonders stabilen Oxide den zweiten "kleineren" Peak verursachen. Diese Einschlüsse können sowohl die Schlackenoxide als auch die noch in der Schmelze gebliebenen stabilen Al_2O_3 -sowie die exogenen Einschlüsse sein. Solche Einschlüsse, die als zweiter Peak in den Evologrammen auftreten, können die erhöhten Gesamtsauerstoffgehalte verursachen.