



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



DIPLOMARBEIT

Thema:

Reaktionsverhalten von Desoxidationsaluminium in Stahlschmelzen



Ersteller:

Christoph Wagner

Betreuer:

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

Leoben, November 2009

Reaktionsverhalten von Desoxidationsaluminium in Stahlschmelzen

Aufgrund hoher Kundenspezifikationen sind niedrigste Sauerstoffgehalte im Stahl, bei gleichzeitig kleinsten Desoxidationsmittelmengen und geringsten nichtmetallischen Einschlüssen erforderlich. Aufgrund der hohen Affinität der Desoxidationsmittel zu Sauerstoff, kann eine Minimierung des Sauerstoffgehaltes erfolgen. Die entstehenden Reaktionsprodukte, hervorgerufen durch die Desoxidation, werden entweder abgeschieden oder verbleiben in der Schmelze. Durch dieses Zurückbleiben entstehen nichtmetallische Einschlüsse, die den Reinheitsgrad absenken und zu negativen mechanischen Eigenschaften des fertigen Produkts führen.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist auf die Thematik Desoxidation gelegt. Dabei sollen die Einflüsse oxidischer Einschlüsse im Stahl, die Beziehung zwischen Sauerstoff und Eisen, die Grundlagen der Desoxidation mit den damit verbundenen Gleichgewichten der verschiedenen Desoxidationsmittel und physikalischen Vorgänge wie Keimbildung und Keimwachstum erläutert werden. Weiters erfolgt die Betrachtung des Einflusses der Desoxidation auf die Umgebung, das heißt auf die feuerfeste Ausmauerung. Zusätzlich werden die Eigenschaften und Verhaltensweisen der Desoxidationsprodukte, genauer gesagt der nichtmetallischen Einschlüsse, erläutert. Auch ein Überblick von den wichtigsten metallurgischen Aggregaten zur Nachbehandlung soll Bestand der Arbeit sein.

Aufgrund der verschiedensten Arten der Herstellung von Desoxidationsmitteln, wie schmelzmetallurgisch, durch Kaltverformung oder Schredderverfahren, scheint eine Bewertung der einzelnen Produkte als sinnvoll. Im Versuchsteil wird auf die Vorteile des Einsatzes von schmelzmetallurgisch hergestelltem Desoxidationsaluminium gegenüber anderen Produktionsprozessen eingegangen. Als Ziel sollte ein Verbrauchs- und Verlustraster sowie eine Wirtschaftlichkeitsmatrix aufgebaut werden, um ein Einordnen der verschiedensten Desoxidationsmittel zu erleichtern und ausschlaggebende Qualitätseigenschaften der einzelnen Produkte hervorzuheben.

Leoben, im November 2009

Eidesstattliche Erklärung

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

Datum

Christoph Wagner

Danksagung

Für die fachliche Betreuung möchte ich mich besonders bei Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Franz Dobesberger und der Hütte Klein-Reichenbach, die durch Inauftraggeben der Diplomarbeit, und durch freundliche Unterstützung den Grundstein für diese Arbeit gelegt haben.

Bedanken möchte ich mich für die ausgezeichnete Betreuung bei Herrn Herbert Flankl MSc., der durch häufige Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen einen wesentlichen Beitrag zur Diplomarbeit leistete.

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts für Nichteisenmetallurgie, die mich bei der Durchführung dieser Diplomarbeit unterstützt haben, möchte ich einen Dank aussprechen.

Besonders Herrn Ing. Andreas Sprung, der durch sein Mitwirken am positiven Abschluss der Schmelzversuche maßgeblich beteiligt war.

Reaktionsverhalten von Desoxidationsaluminium in Stahlschmelzen

Der in Stahlschmelzen gelöste Sauerstoff führt zu negativen Eigenschaften wie Versprödung, Rissanfälligkeit, Lochfraßkorrosion und mangelnde Zerspanbarkeit. Eine Möglichkeit den Sauerstoffgehalt in Stahlschmelzen zu senken, ergibt sich durch Einbringung von Desoxidationsmitteln in die Schmelze. Um ein höheres Desoxidationspotenzial sicherzustellen, sind die Anforderungen bezüglich der Qualität des Desoxidationsmittels von großer Bedeutung. Aufgrund der verschiedensten Arten der Herstellungswege von Desoxidationsgranalien, wie schmelzmetallurgisch, durch Kaltverformung oder Schredderverfahren, ist eine Bewertung der einzelnen Desoxidationsmittel hinsichtlich ihres Desoxidationspotenzials von allgemeinem Interesse. Ziel dieser vorliegenden Arbeit ist die Ermittlung von Vorteilen des Einsatzes von schmelzmetallurgisch hergestelltem Desoxidationsaluminium gegenüber anderwärtig produziertem, um eine objektive Klassifizierung zu ermöglichen, ein Einordnen zu erleichtern und ausschlaggebende Qualitätseigenschaften der einzelnen Produkte herauszuheben.

Reactivity of deoxidation aluminium in molten steel

During solidification, oxygen dissolved in molten steel causes negative material properties such as embrittlement, susceptibility to cracking, pitting corrosion and poor machinability. A possible way to reduce the oxygen content of molten steel is to add deoxidisers to the melt. To achieve a high deoxidation potential the quality requirements of the deoxidisers are very important. Due to the diverse ways of producing deoxidation granules, such as by smelting, cold working or shredding, an evaluation of the individual materials with regard to their deoxidation potential is of general interest. This article aims at evaluating the advantages of deoxidation aluminium produced by smelting as opposed to differently produced deoxidation aluminium - in order to make possible objective classification, to facilitate usage allocation, and to highlight decisive quality properties of the individual products.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG.....	1
2.	OXIDISCHE EINSCHLÜSSE IM STAHL	3
2.1	Einteilung der Oxideinschlüsse	5
2.1.1	Herkunft	5
2.1.2	Chemische Zusammensetzung	5
2.1.3	Entstehungszeitpunkt	5
2.2	Erkennung der Oxideinschlüsse.....	6
2.2.1	Primäre und sekundäre Oxideinschlüsse	6
2.2.2	Tertiäre und quartäre Oxideinschlüsse	8
2.3	Größe der Oxideinschlüsse	9
2.4	Ausscheidungsprodukte	9
3.	BEZIEHUNG SAUERSTOFF-EISEN	11
3.1	Sauerstoffgehalte in Stahlschmelzen	11
3.2	Sauerstoffgehalte in Stahlschmelzen unter Schlacken verschiedener Zusammensetzung	12
3.3	Gleichgewicht Kohlenstoff-Sauerstoff und flüssige Eisenschmelze	12
3.4	Sauerstoffgehalt vor der Desoxidation	13
4.	GRUNDLAGEN DER DESOXIDATION.....	14
4.1	Gleichgewichte verschiedener Desoxidationsmittel	17
4.1.1	Gleichgewicht Aluminium-Sauerstoff	17
4.1.2	Gleichgewicht Kohlenstoff-Sauerstoff	19
4.1.3	Gleichgewicht Mangan-Sauerstoff	20
4.1.4	Gleichgewicht Silizium-Sauerstoff	22
4.2	Arten der Desoxidation	23
4.2.1	Diffusionsdesoxidation	23
4.2.2	Fällungsdesoxidation	25
4.2.3	Vakuundesoxidation	25
5.	PHYSIKALISCHE VORGÄNGE BEI DER DESOXIDATION	26
5.1	Keimbildung.....	26
5.1.1	Homogene Keimbildung	26
5.1.2	Heterogene Keimbildung	28
5.2	Keimwachstum	29
5.2.1	Wachstum durch Diffusion	29
5.2.2	Wachstum durch Kollision	29

5.3	Abscheidung.....	30
6.	EINFLUSS DER DESOXIDATION AUF DIE UMGEBUNG	32
7.	BEMESSUNG DES DESOXIDATIONSMITTELZUSATZES	33
8.	AGGREGATE FÜR DIE METALLURGISCHE NACHBEHANDLUNG	34
8.1	Konverter.....	34
8.1.1	AOD-Verfahren (Argon-Oxygen-Decarburisation).....	35
8.1.2	CLU-Verfahren (Creusot-Loire-Uddeholm).....	35
8.1.3	VOD-Verfahren (Vacuum-Oxydation-Decarburisation).....	36
8.2	Pfannen.....	36
8.2.1	LF (Ladle Furnace).....	37
8.2.2	TN-Verfahren (Thyssen Niederrhein).....	38
8.2.3	CAB-Verfahren (Capped-Argon Bubbling).....	38
8.2.4	DH-Verfahren (Dortmund-Hörde).....	39
8.2.5	RH-Verfahren (Ruhrstahl-Heräus).....	40
8.2.6	VOD-Verfahren (Vacuum-Oxygen-Decarburisation).....	40
8.2.7	VAD-Verfahren (Vacuum-Arc-Degassing).....	40
8.2.8	Asea-SKF-Verfahren.....	41
8.2.9	Gießstrahlentgasung.....	42
8.3	Vakuumbehandlungsanlagen.....	43
9.	VERSUCHSTEIL.....	44
9.1	Versuchsmaterialien.....	46
9.1.1	Verhüttet.....	46
9.1.2	Mechanisch verkugelt 1.....	47
9.1.3	Mechanisch gehackt.....	47
9.1.4	Mechanisch gerollt.....	48
9.1.5	Mechanisch verkugelt 2.....	48
9.2	Korngrößenverteilung.....	49
9.3	Dichtebestimmung.....	54
9.4	Schüttdichte und Lückengrad.....	55
9.5	Porosität.....	56
9.6	Strömungswiderstand und spezifische Oberfläche.....	58
9.7	Kornformbeschreibung.....	60
9.7.1	Breite ($x_{c \min}$).....	63
9.7.2	Länge ($x_{Fe \max}$).....	64
9.7.3	Breite $x_{c \min}$ /Länge $x_{Fe \max}$	66
9.7.4	Sphärizität.....	68
9.7.5	Konvexität.....	69
9.7.6	Symmetrie.....	71
9.8	Chemische Zusammensetzung.....	72

9.9	Bestimmung von Anhaftungen und freien Fremdstoffen	74
9.9.1	Desoxidationsmittel „Verhüttet“	75
9.9.2	Desoxidationsmittel „Mechanisch verkugelt 1“	76
9.9.3	Desoxidationsmittel „Mechanisch gehackt“	77
9.9.4	Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“	78
9.9.5	Desoxidationsmittel „Mechanisch verkugelt 2“	80
9.10	Querschnittsanalyse	82
9.10.1	Desoxidationsmaterial „Verhüttet“	82
9.10.2	Desoxidationsmaterial „Mechanisch verkugelt 1“	83
9.10.3	Desoxidationsmaterial „Mechanisch gehackt“	84
9.10.4	Desoxidationsmaterial „Mechanisch gerollt“	85
9.10.5	Desoxidationsmaterial „Mechanisch verkugelt 2“	86
9.11	Eluierbarkeit	88
9.12	Metallographische Untersuchung	88
9.13	Desoxidationsverhalten beim Schmelzversuch	89
9.13.1	Sauerstoffmessung mittels EMK	89
9.13.2	Versuchsbeschreibung	93
9.13.3	Desoxidationsversuch des Desoxidationsmittels „Verhüttet“	97
9.13.4	Desoxidationsversuch des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 1“	98
9.13.5	Desoxidationsversuch des Desoxidationsmittels „Mechanisch gehackt“	99
9.13.6	Desoxidationsversuch des Desoxidationsmittels „Mechanisch gerollt“	100
9.13.7	Desoxidationsversuch des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 2“	101
9.13.8	Vergleich Desoxidationsversuche	102
10.	GESAMTBEWERTUNG	105
11.	DISKUSSION DER EXPERIMENTELLEN UNTERSUCHUNG	106
12.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	111
13.	LITERATUR	112
14.	TABELLEN- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS	114
15.	ANHANG	119

1. Einleitung

Ständiger Wettbewerb und steigende Anforderungen an Produkten wie Stahl, führen eine permanente Weiterentwicklung und Optimierung von Tätigkeitsabläufen und technischen Aggregaten in der Prozesskette herbei. Die charakteristischen Größen dieser wachsenden Anforderungen sind grob:

- Verringerung des Verunreinigungsgrades
- Einhaltung von Analysevorschriften
- Verringerung und Kontrolle nichtmetallischer Einschlüsse

Ein großes Augenmerk wird auf den Reinheitsgrad von Produkten gelegt, was minimale Gehalte an Einschlüsse bedeutet. Die Bildung ist auf Desoxidations- und Reoxidationsvorgänge zurückzuführen. Die Einschlüsse, hervorgerufen durch Reoxidationsvorgänge, können durch sorgfältige Arbeitsweise, optimalen Einsatz und Kombination verschiedener sekundärmetallurgischer Verfahren wie z.B. Fahrweise unter Schutzgas oder Vakuum oder Einsatz von Schlacken, weitgehend vermieden werden. Das heißt, dass der entscheidende Faktor die Desoxidation des Stahles ist, und der mit ihr verbundene Abtransport des Sauerstoffs eine maßgebende Größe darstellt. Durch geeignete Bedingungen und Einstellung charakteristischer Parameter, kann eine nahezu vollständige Entfernung der Desoxidationsprodukte und damit der Einschlüsse erreicht werden.

2. Oxidische Einschlüsse im Stahl

Oxidische Einschlüsse im Stahl stammen hauptsächlich von der Umsetzung des im Stahl gelösten Sauerstoffs mit einem Desoxidationsmittel. Jene, welche durch die Feuerfestausmauerung hervorgerufen werden, sind eher selten. Diese Einschlüsse haben eine Vielzahl an negativen Eigenschaften. Bei der spanabhebenden Bearbeitung verursachen sie einen erhöhten Werkzeugverschleiß und können auch zu Werkzeugbruch führen. Bei Tiefziehblechen führen sie zu Oberflächenfehlern und bei Kaltverformungsvorgängen kommt es zur Behinderung der Verformung. Auch die Dauerfestigkeit und die Zähigkeits-eigenschaften wie Bruchdehnung und Kerbschlagzähigkeit werden durch Einschlüsse erniedrigt. Bei Wälzlagern tritt eine Beeinflussung der Laufruhe und der Lebensdauer auf. Oxidische Einschlüsse, hervorgerufen durch geringste Mengen an Sauerstoff, führen zu einer Versprödung, verstärkten Rissanfälligkeit, Lochfraßkorrosion und, wie schon vorher erwähnt, zu einer Beeinträchtigung der Zerspanbarkeit. Eine Unterscheidung der Stähle kann anhand der Sauerstoffgehalte erfolgen. Es wird zwischen

- vollberuhigten
- halbberuhigten
- durchgebrochenen und
- unberuhigten

Stahl unterteilt (Abbildung 1). Vollberuhigte Stähle entstehen durch Zusatz von Desoxidationsmittel, um den Sauerstoffgehalt so weit wie möglich zu senken und eine Bildung von Kohlenmonoxid bei der Erstarrung zu verhindern. Halbberuhigten Stählen wird nur so viel Desoxidationsmittel zugesetzt, dass sich bei der Erstarrung diejenige Menge an Kohlenmonoxid bildet, die ausreicht, um einen Überdruck zu erzeugen, damit ein Eindringen von Sauerstoff aus der Atmosphäre verhindert wird. Die Seigerungen sind schwach ausgebildet und es kommt manchmal aufgrund der blasenfreien Erstarrung zur Bildung von zusammenhängenden Schwindungslunkern. Bei unberuhigten Stählen erstarren diese unter Kohlenmonoxidentwicklung, hervorgerufen durch im Stahl gelösten Sauerstoff und Kohlenstoff. Es erfolgt eine Senkung des Sauerstoffgehaltes, Bildung einer Kochwirkung an der Erstarrungsfront und einer relativ oxidfreien Randschicht. Kohlenstoff als Desoxidationsmittel bewirkt ein gasförmiges Reaktionsprodukt, nämlich Kohlenmonoxid, welches die Schmelze vollständig verlässt. Das Ergebnis bei unberuhigten Stählen ist eine gleichmäßige Verteilung der langsam diffundierenden Elemente wie z.B. Schwefel, Phosphor oder auch Kohlenstoff, wodurch eine Blockseigerung vermieden wird. Alle anderen Desoxidationsmittel bilden flüssige oder feste Reaktionsprodukte. Diese sollen vor der

Erstarrung weitgehend aus der Schmelze entfernt werden, um oxidische Einschlüsse im Produkt zu vermeiden.

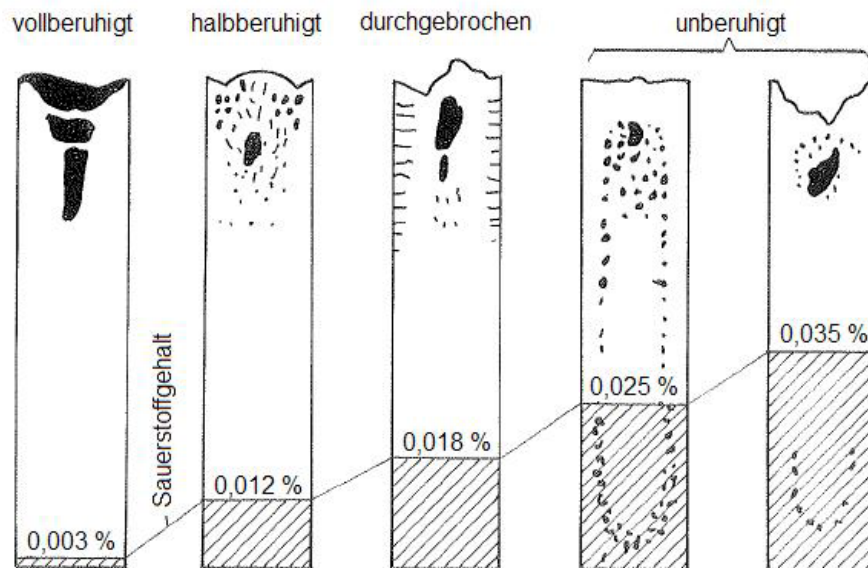


Abbildung 1: Struktur von vollberuhigt, halbberuhigt und unberuhigt erstarrten Stahlblöcken (nach E. Förster und H. Neumann) ^[1]

Daraus lässt sich schließen, dass die Bedeutung des gebundenen Sauerstoffs in Form von nichtmetallischen oxidischen Einschlüssen einen großen Stellenwert besitzt. Die Bildung der Oxideinschlüsse entsteht hauptsächlich bei der Abkühlung der Schmelze. Die Temperaturerniedrigung führt zu einer Verschiebung der Desoxidationsgleichgewichte und somit zu niedrigeren Sauerstoff- und Metallgehalten. Nach Zugabe des Desoxidationsmittels ist der Desoxidationsvorgang noch nicht gänzlich abgeschlossen (primäre Desoxidation), sondern es kommt bei weiterer Temperaturerniedrigung zu sekundären Desoxidationsprodukten. Da die Löslichkeit des Sauerstoffs und des Desoxidationsmittels im erstarrenden Stahl kleiner ist als im flüssigen, tritt eine Anreicherung des Sauerstoffs und des Metalls beim Erstarren auf. Es scheiden sich neue, so genannte tertiäre und quartäre Desoxidationsprodukte aus, die im Stahl verbleiben. ^[1]

2.1 Einteilung der Oxideinschlüsse

Die Einteilung oxidischer Einschlüsse erfolgt anhand ihrer Herkunft, ihrer chemischen Zusammensetzung oder nach dem Entstehungszeitpunkt. Nachfolgend wird diese Einteilung genauer erläutert.

2.1.1 Herkunft

Es wird zwischen

- endogene Oxideinschlüsse und
- exogene Oxideinschlüsse

unterschieden. Endogene Oxideinschlüsse entstehen aus chemischen Reaktionen im Stahl während der Desoxidation. Im Gegensatz dazu bilden sich exogene Oxideinschlüsse aufgrund äußerer Einflüsse wie z.B. abgebrochenes Feuerfestmaterial oder Einbringen von Fremdmaterialien. Exogene Einschlüsse können weitgehend durch saubere Arbeitsweise verhindert werden. Der Hauptanteil der Oxideinschlüsse ist endogener Natur. Die Abscheidung der im flüssigen Stahl gebildeten Einschlüsse erfolgt aufgrund der heutigen Techniken nahezu vollständig, während die restlichen im Stahl verbliebenen Einschlüsse (sekundäre Einschlüsse) hauptsächlich bei der Erstarrung und Abkühlung gebildet werden. ^[2]

2.1.2 Chemische Zusammensetzung

Nach der chemischen Zusammensetzung erfolgt die Einteilung der Oxideinschlüsse in verschiedene Typen ^[2].

- Typ MeO (z.B. FeO oder MnO)
- Korundtyp Me_2O_3 (z.B. Al_2O_3)
- Spinelltyp $\text{Me}(1)\text{O}\cdot\text{Me}(2)_2\text{O}_3$ (z.B. $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)
- Silikattyp $\text{MeO}\cdot\text{SiO}_2$ (z.B. $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ oder $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$)

2.1.3 Entstehungszeitpunkt

Die Einteilung nach dem Entstehungszeitpunkt führt zu folgender Gliederung.

- Primäre Desoxidationsprodukte:
Diese entstehen unmittelbar nach der Desoxidationszugabe, werden im flüssigen Stahl gebildet und vor der Erstarrung abgeschieden.

- Sekundäre Desoxidationsprodukte:

Die Bildung der sekundären Produkte erfolgt aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Desoxidationsreaktion. Durch die geringe Größe der Desoxidationsprodukte und steigende Viskosität bei der Erstarrung der Schmelze werden diese nur sehr schwer aus der Schmelze abgeschieden.

- Tertiäre Desoxidationsprodukte:

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Sauerstoff und des Desoxidationsmittels im Stahl, kommt es bei der Erstarrung zu einer Anreicherung dieser in der Schmelze. Wird die Sättigungslöslichkeit überschritten, scheiden sich neue Desoxidationsprodukte aus. Da diese Produkte im Stahl verbleiben, spielen sie eine wichtige Rolle für die Eigenschaften.

- Quartäre Desoxidationsprodukte:

Auch beim durcherstarteten Stahl kommt es aufgrund der vorhin genannten Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zur Bildung von Einschlüssen. Diese Quartäreinschlüsse werden auch Satelliteneinschlüsse genannt. ^[2]

2.2 Erkennung der Oxideinschlüsse

Die Erkennung und Zuweisung von Oxideinschlüssen in Abhängigkeit von Sauerstoff- und Aluminiumgradienten wurde mittels EMK-Messungen von E. Steinmetz^[3] in konvektionsfreien, aluminiumdesoxidierten Stahlschmelzen untersucht. Es erfolgte die Charakterisierung von Einschlüssen in Abhängigkeit der Stoffstromdichten und der Wachstumskinetik.

2.2.1 Primäre und sekundäre Oxideinschlüsse

Bei hohen Sauerstoff- (500 ppm) und niedrigen Aluminiumgehalten, was geringen Aluminiumtransportraten entspricht, kommt es zur Ausbildung von kugeligen Einschlüssen (Abbildung 2). Steigen die Aluminiumtransportraten (zunehmender Aluminiumgehalt), entstehen kompakte, dendritische Einschlüsse (Abbildung 3). Bei weiter ansteigendem Aluminiumgehalt und abnehmender Sauerstoffgehalt (< 200 ppm) werden zuerst stängelige (Abbildung 4) und danach korallenähnliche Einschlussformen (Abbildung 5) gebildet. Die Einschlüsse bestehen zu größten Teils aus Al_2O_3 , CaO , SiO_2 und MgO . ^{[3]-[7]}

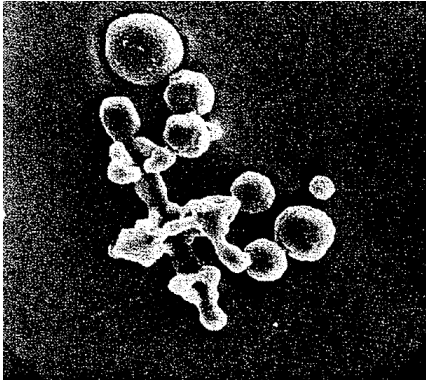


Abbildung 2: Kugelige Einschlussform ^[3]

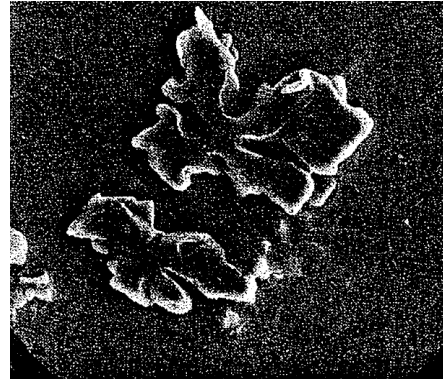


Abbildung 3: Dendritische Einschlussform ^[3]

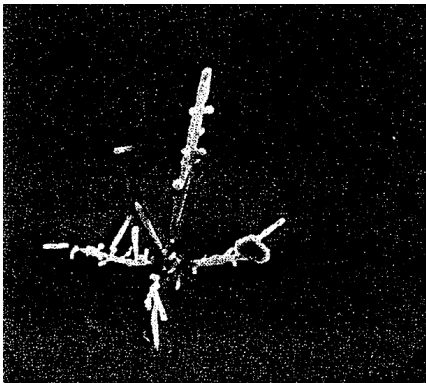


Abbildung 4: Stängelige Einschlussform ^[3]



Abbildung 5: Korallenähnliche Einschlussform ^[3]

In Abbildung 6 sind die Oxidwachstumsformen in Abhängigkeit der Aktivitätsverhältnisse von Sauerstoff und Desoxidationsmittel dargestellt.

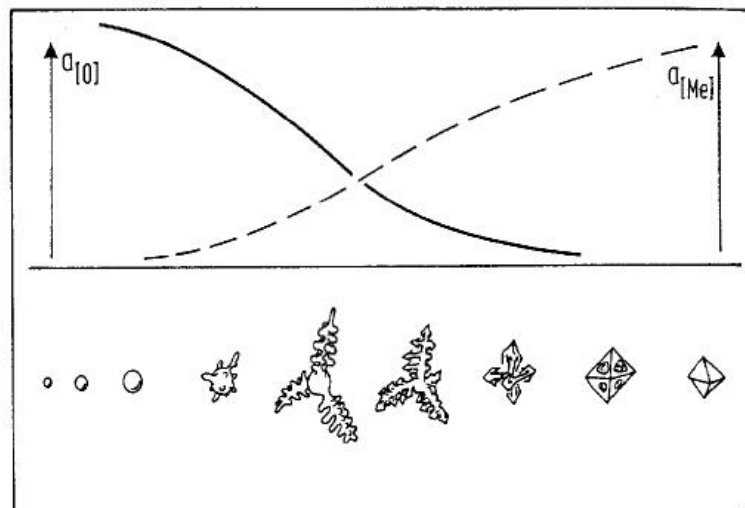


Abbildung 6: Oxidwachstumsformen in Abhängigkeit von den örtlichen Aktivitätsverhältnissen des Sauerstoffs und des Desoxidationsmetalls ^[7]

Da die primären Oxideinschlüsse meist andere physikalische Eigenschaften, wie z.B. thermische Ausdehnung oder Elastizität, als das umgebende Metall aufweisen, kommt es in der Umgebung dieser Oxideinschlüsse zu Spannungsfeldern. Diese beeinträchtigen wiederum Eigenschaften wie die Dauerfestigkeit. Durch neueste Techniken können jedoch die primären und sekundären Oxideinschlüsse sehr reduziert werden und ihre Wichtigkeit tritt im Gegensatz zu anderen festigkeitsmindernden Phänomenen in den Hintergrund. ^[2]

2.2.2 Tertiäre und quartäre Oxideinschlüsse

Aufgrund von Löslichkeitsunterschieden wird beim Fortschreiten der Erstarrung eine sauerstoffangereicherte Schicht gebildet. Dieser Sauerstoff ist auch die Ursache für die Entstehung von tertiären Einschlüssen. Quartäre Einschlüsse (Abbildung 7) bilden sich unterhalb der Solidustemperatur, weil bei den Phasenumwandlungen die Sauerstofflöslichkeit jedes Mal stark abnimmt. Die Größe der tertiären und quartären Einschlüsse ist im Gegensatz zu den primären und sekundären relativ gering, da diese im erstarrenden oder festen Metall gebildet werden und eine niedrige Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen.

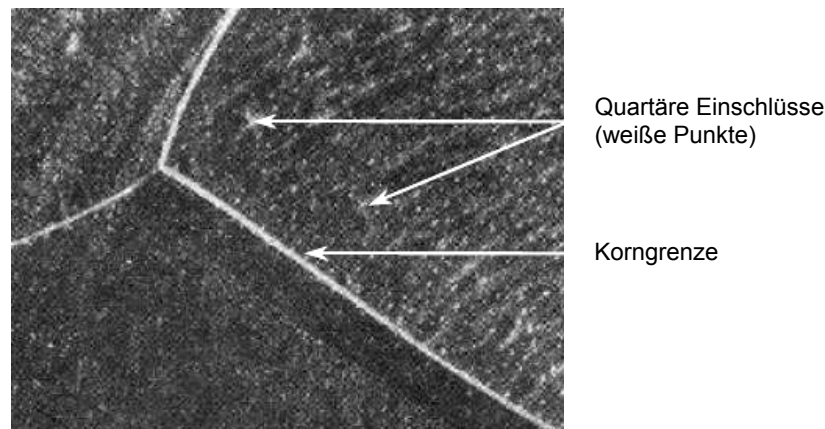


Abbildung 7: Darstellung von quartären Einschlüssen ^[2]

In der Nähe von tertiären und quartären Einschlüssen kommt es zu einer Spannungserhöhung, welche zu Rissbildung führen kann. Diese schreitet zuerst an größeren Einschlüssen und danach an kleineren fort. Die Rissbildung wirkt sich negativ auf die Kerbschlagzähigkeit in Stählen aus. ^[2]

2.3 Größe der Oxideinschlüsse

Die Oxideinschlüsse werden entsprechend ihrer Größe folgendermaßen eingeteilt:

- Makroinschlüsse ($> 20 \mu\text{m}$)
- Mikroinschlüsse ($1 - 20 \mu\text{m}$; primäre, sekundäre und tertiäre Einschlüsse)
- Submikroskopische Einschlüsse ($< 1 \mu\text{m}$; quartäre Einschlüsse)

Einen wesentlichen Einfluss auf die Größe der Oxideinschlüsse nimmt die Abkühlgeschwindigkeit. Die Größe der Einschlüsse erhöht sich bei abnehmender Abkühlgeschwindigkeit zu. Auch der Sauerstoffgehalt spielt bei der Bildung von Oxideinschlüssen eine wichtige Rolle. Die Zahl der Oxide pro Fläche steigt proportional mit dem Sauerstoffgehalt. [2]

2.4 Ausscheidungsprodukte

Aluminium stellt heutzutage das gebräuchlichste Desoxidationsmittel dar, und wird dem Stahl nach dem Frischprozess direkt zugegeben. Da Aluminium als reines Metall zugesetzt wird, kommt es zu örtlichen Konzentrationsunterschieden und das Desoxidationsgleichgewicht des Aluminiums mit der Ausscheidung der festen Tonerde als Desoxidationsprodukt hat nur bei einer Homogenisierung des gelösten Aluminiums in der Schmelze ihre Gültigkeit. In Abbildung 8 ist das Konzentrationsprofil des Aluminiums bei der Desoxidation dargestellt. Beim Zeitpunkt t_0 liegt das reine aufgeschmolzene Aluminium neben der aluminiumfreien Stahlschmelze vor. Durch Konvektion findet ein Konzentrationsausgleich statt, bis zur vollständigen Homogenisierung hinsichtlich des Aluminiumgehaltes. Für vier Zeitpunkte ist das Desoxidationsschaubild nach unten übertragen. Bei einem Anfangssauerstoffgehalt an der Stelle x' zum Zeitpunkt t_1 tritt keine Reaktion zwischen dem gelösten Aluminium und dem Sauerstoff auf. Zum Zeitpunkt t_2 sind die Aluminiumgehalte so weit gestiegen, dass es eventuell zu einer Herzynitausscheidung (FeAl_2O_4) kommt. Ist der Zeitpunkt t_3 erreicht, bildet sich im Gleichgewicht feste Tonerde oder es wächst Tonerde auf den vorher gebildeten Herzynitausscheidungen auf. Ist die Stahlschmelze vollkommen homogenisiert, stellt sich zum Zeitpunkt t_4 der Endsauerstoffgehalt ein. Anhand dieser Vorgänge lässt sich das Desoxidationsschaubild des Aluminiums für legierungselementfreie Stahlschmelzen (Abbildung 9) erstellen. Die Bildung flüssiger Desoxidationsprodukte sollte aufgrund der notwendigen hohen Sauerstoffgehalte entlang der Linie 1 nicht möglich sein. Herzynit als Desoxidationsprodukt wird im Feld II gebildet. Liegen die Sauerstoffgehalte unterhalb von ca. 0,06 %, findet unter Gleichgewichtsbedingungen eine Tonerdeausscheidung statt. [8]

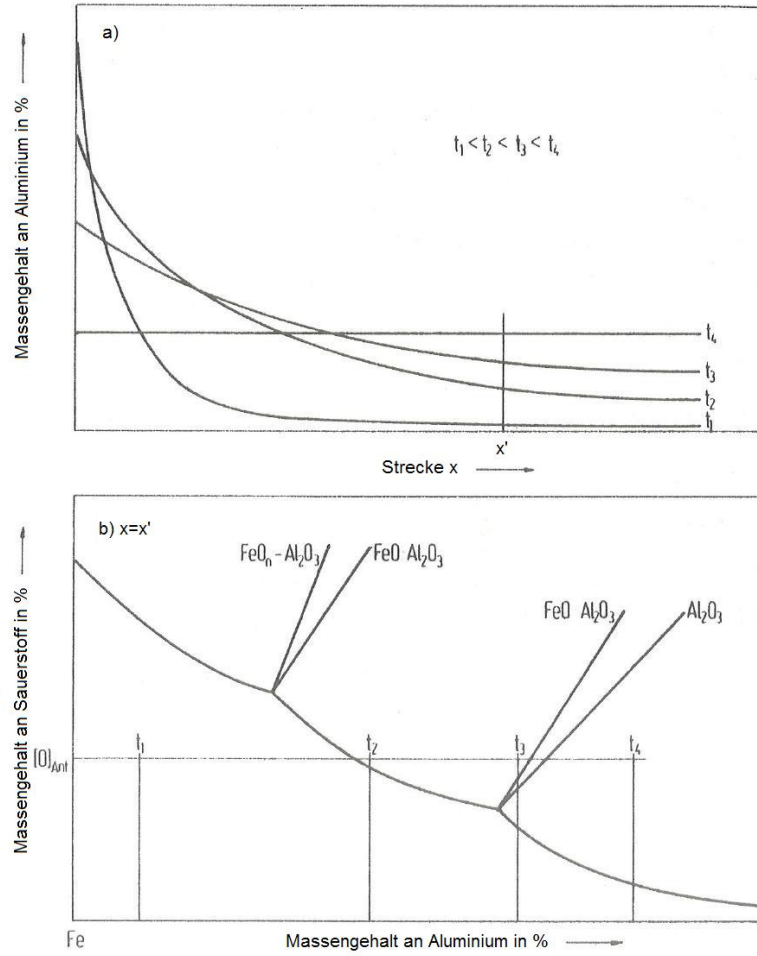


Abbildung 8: Auflösungsvergang von Aluminium in Eisen-Sauerstoff-Schmelzen ^[8]

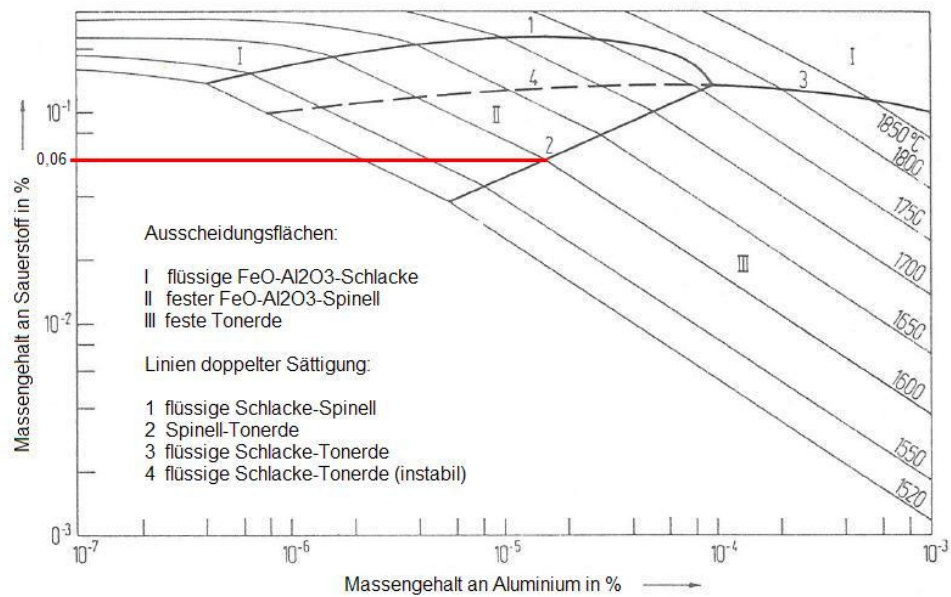


Abbildung 9: Desoxidationsschaubild für Aluminium ^[8]

3. Beziehung Sauerstoff-Eisen

Nachfolgend wird das System Sauerstoff-Eisen näher erläutert. Dazu erfolgt die Betrachtung des Sauerstoffgehalts in Stahlschmelzen ohne Schlacke, mit Schlacke verschiedener Zusammensetzung und vor der Desoxidation.

3.1 Sauerstoffgehalte in Stahlschmelzen

Die Sauerstofflöslichkeit in Stahlschmelzen ist sehr temperaturabhängig. In Abbildung 10, der eisenreichen Seite im Zustandsbild Eisen-Sauerstoff, ist die Sauerstofflöslichkeit in Abhängigkeit der Temperatur ersichtlich. Im Gleichgewicht sind bei 1600 °C ungefähr 0,21 % und bei 1700 °C 0,32 % Sauerstoff gelöst (gelber Bereich). Bei 1960 °C beträgt die Löslichkeit von Sauerstoff im Eisen 0,83 %. Oberhalb von 1600 °C existieren zwei flüssige Phasen, die Metallschmelze und eine Oxidschmelze. Diese zwei Phasen zeichnen sich durch eine ausgedehnte Mischungslücke aus. Die flüssige Oxidschmelze hat einen tieferen Schmelzpunkt als die Metallschmelze. Bei der Erstarrung kommt es unterhalb von 1528 °C zu einer sprunghaften Abnahme der Löslichkeit und zur Bildung von FeO_n . Zwischen 1528 °C und 1400 °C steht die Oxidschmelze mit δ -Eisen und zwischen 1400 °C und 1371 °C mit γ -Eisen im Gleichgewicht. Sinkt die Temperatur unterhalb 1371 °C, erstarrt auch die Oxidschmelze. Unterhalb von 560 °C zerfällt FeO_n zu metallischem Eisen und Magnetit. ^[10]

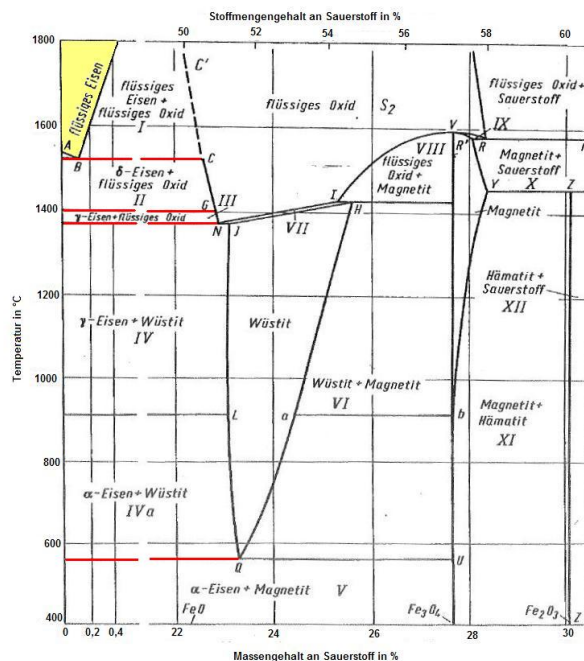


Abbildung 10: Fe-O-Zustandsschaubild ^[10]

3.2 Sauerstoffgehalte in Stahlschmelzen unter Schlacken verschiedener Zusammensetzung

Der Sauerstoffgehalt einer reinen, flüssigen Eisenschmelze unter einer reinen Eisenoxidschlacke stellt sich anhand der maximalen Löslichkeit ein. Die Schlacke besitzt die Aktivität $a_{\text{FeO}} = 1$. Technische Schlacken, die normalerweise geringere Eisenoxidgehalte aufweisen, haben eine Aktivität < 1 . Aufgrund der geringeren Aktivität liegt auch ein niedrigerer Sauerstoffgehalt gemäß Glg. (3.1) vor.

$$[\%O] = [\%O]_{\text{max}} \cdot a_{\text{FeO}} \quad (3.1)$$

Wobei $[\%O]_{\text{max}}$ die maximale Löslichkeit des Sauerstoffs im reinen Eisen ist. Aus Untersuchungen geht hervor, dass die Eisenoxidaktivität mit steigender Temperatur zunimmt.

3.3 Gleichgewicht Kohlenstoff-Sauerstoff und flüssige Eisenschmelze

Am Ende des Frischprozesses ist es der Kohlenstoff, der den Sauerstoffgehalt maßgeblich mitbestimmt. Untersuchungen des Sauerstoff-Kohlenstoff-Gleichgewichtes, durchgeführt von Vacher und Hamilton ^[1], ergaben die Gleichgewichtsbeziehung bei einer Temperatur von 1600 °C und $p_{\text{CO}}=1 \text{ atm}$:

$$[\%O] \cdot [\%C] = 0,0025 \quad (3.2)$$

Diese Gleichgewichtsbeziehung kann als gute Näherung angenommen werden (Abbildung 11). Tatsächlich sind die Aktivitätskoeffizienten für in flüssigem Eisen gelösten Kohlen- und Sauerstoff konzentrationsabhängig und die Gleichgewichtskonstante steigt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt. Liegt der Kohlenstoffgehalt der Stahlschmelze unterhalb 0,04 %, sind die Sauerstoffwerte niedriger als durch die Gleichgewichtsbeziehung angegeben. Dies tritt ein, da der Sauerstoffgehalt der Schmelze im Gleichgewicht mit der aufschwimmenden Schlacke geringer ist als im Gleichgewicht mit dem in der Schmelze gelösten Kohlenstoff. Oberhalb von 0,04 % Kohlenstoff verhält es sich genau umgekehrt. Der Sauerstoffgehalt, der mit dem Kohlenstoff im Gleichgewicht steht ist geringer als der Sauerstoffgehalt, der dem Gleichgewicht mit der Schlacke entspricht. In diesem Fall richtet

sich der Sauerstoffgehalt nach dem Kohlenstoff und dies führt zu überhöhten [C]-[O]-Produkten. ^{[1], [9]}

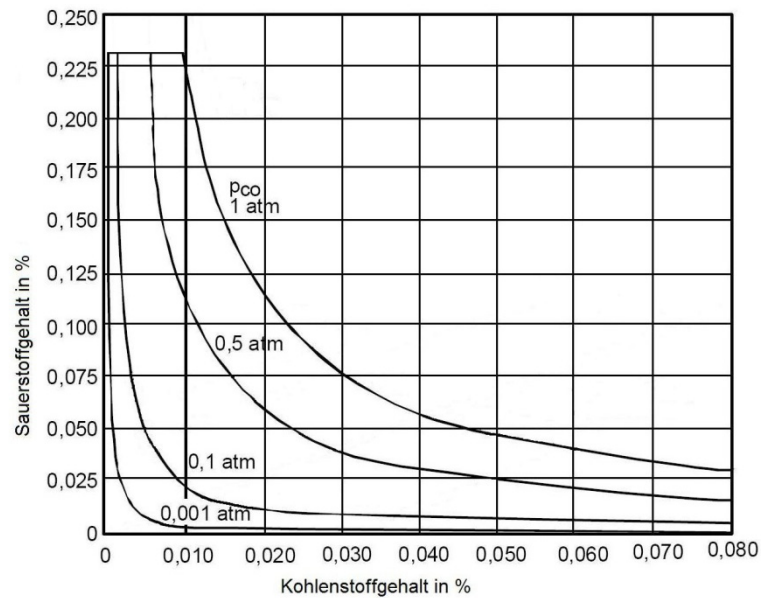


Abbildung 11: Sauerstoff-Kohlenstoffgleichgewicht ^[10]

3.4 Sauerstoffgehalt vor der Desoxidation

Der Sauerstoffgehalt der Stahlschmelze während des Frischvorgangs entspricht weder der Aktivität der Eisenoxidschlacke noch dem Gleichgewichtswert nach Vacher-Hamilton, sondern liegt dazwischen. Es gilt:

$$a_{(FeO)} < a_{[O]} < a_{[C,O]} \quad (3.3)$$

Nach der Frischebehandlung im LD-Konverter stellt sich ein Sauerstoffgehalt von ungefähr 600 – 800 ppm ein. Dieser wird dann anschließend durch Zugabe von Desoxidationsmittel erniedrigt. ^[9]

4. Grundlagen der Desoxidation

Sauerstoff hat einen wesentlichen Einfluss in der Stahlmetallurgie. Im Stahl gelöster Sauerstoff verursacht, wie schon vorher erwähnt, bei der Erstarrung schädliche oxidische Einschlüsse. Damit diese nicht entstehen, muss der Sauerstoffgehalt im flüssigen Stahl gesenkt werden. Der Vorgang der Desoxidation beruht auf der höheren Affinität einiger Metalle zu Sauerstoff im Vergleich zu Eisen. Zum Beispiel werden

- Aluminium
- Mangan
- Silizium

oder Kombinationen aus diesen als Desoxidationsmittel eingesetzt.

Ansteigende Metallpreise aber auch der ökologische Einsatz dieser Desoxidationsmittel, sowie ständig steigende Anforderungen der Kunden führen zu einer kontinuierlichen Erforschung der Desoxidationsprodukte bezüglich Reinheit von Stahl und des damit verbundenen Desoxidationspotenzials. Besonders die Einbringung von Verunreinigungen durch das Desoxidationsmittel stellt bei der weiterführenden Bearbeitung der Stähle ein großes Problem dar, da diese Verunreinigungen oftmals wenn überhaupt möglich, nur durch erheblichen finanziellen Aufwand aus dem Endprodukt entfernt werden können.

Als Grundlage der Desoxidation kann das Richardson-Ellingham-Diagramm (Abbildung 12) angesehen werden. Es gibt die Stabilität der Oxide in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpotenzials wieder. Für die Desoxidation kommen nur Elemente in Frage, die eine hohe Affinität zum Sauerstoff besitzen, stabile Oxide bilden und im Diagramm im unteren Teil angesiedelt sind. Am häufigsten Verwendung finden Kohlenstoff, Aluminium, Mangan, Silizium, Titan, Kalzium, Magnesium oder Kombinationen aus diesen wie z.B. Mn-Si. Die Reaktionsgleichung lautet:



Die Bildung der Desoxidationsprodukte kann entweder in gasförmiger, flüssiger oder fester Form erfolgen. Bei flüssigen und festen Produkten kommt es oft zur Bildung von Mischphasen, welche sich in Abhängigkeit der Stahlzusammensetzung bilden. Die vorhin aufgezeigte Reaktion kann mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten nach Glg. (4.2) beschrieben werden.

$$K_{Me_xO_y} = \frac{a_{[Me]}^x \cdot a_{[O]}^y}{a_{(Me_xO_y)}} = \frac{[\%Me]^x \cdot [\%O]^y}{(\%Me_xO_y)} \cdot \frac{f_{[Me]}^x \cdot f_{[O]}^y}{f_{(Me_xO_y)}} \quad (4.2)$$

Die Aktivität stellt die Reaktionsfreudigkeit dar und ist durch die Multiplikation der Konzentration mit dem Aktivitätskoeffizienten gegeben. Aus Gleichung (4.2) ist ersichtlich, dass mit abnehmender Aktivität des Desoxidationsprodukts und zunehmender Aktivität des Desoxidationsmittels die Desoxidationswirkung steigt. Scheidet sich das Desoxidationsprodukt rein in der auf der Schmelze schwimmenden Schlacke aus, oder ist die Schlacke an Desoxidationsprodukten gesättigt, so ist die Aktivität des Desoxidationsproduktes $a_{Me_xO_y}$ gleich 1 zu setzen. Die Aktivität des Sauerstoffs a_O wird bei der Zugabe des Desoxidationsmittels verringert. Es kommt zu einer stärkeren Bindung des gelösten Sauerstoffs in der Eisenschmelze was zur Folge hat, dass die Sauerstofflöslichkeit zuerst abfällt und bei hohen Zusätzen an Desoxidationsmittel wieder zunimmt. In Abbildung 13 sind die Aktivitäten bzw. Konzentrationen des Sauerstoffs in Abhängigkeit der Desoxidationselemente dargestellt. Bei höheren Konzentrationen weichen aber die Konzentrationen (strichlierte Linie) von den Aktivitätsgeraden (durchgezogene Linie) nach oben ab. Diese Abweichung tritt aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung des Desoxidationselements, des Sauerstoffs und des Eisens auf. Es sinkt die Aktivität des gelösten Elements (f_{Me}) und die Sauerstoffkonzentration steigt an. Die Desoxidationsmittel wirken ihrer Hauptaufgabe entgegen und die theoretisch ermittelten Restsauerstoffgehalte können nicht erreicht werden.

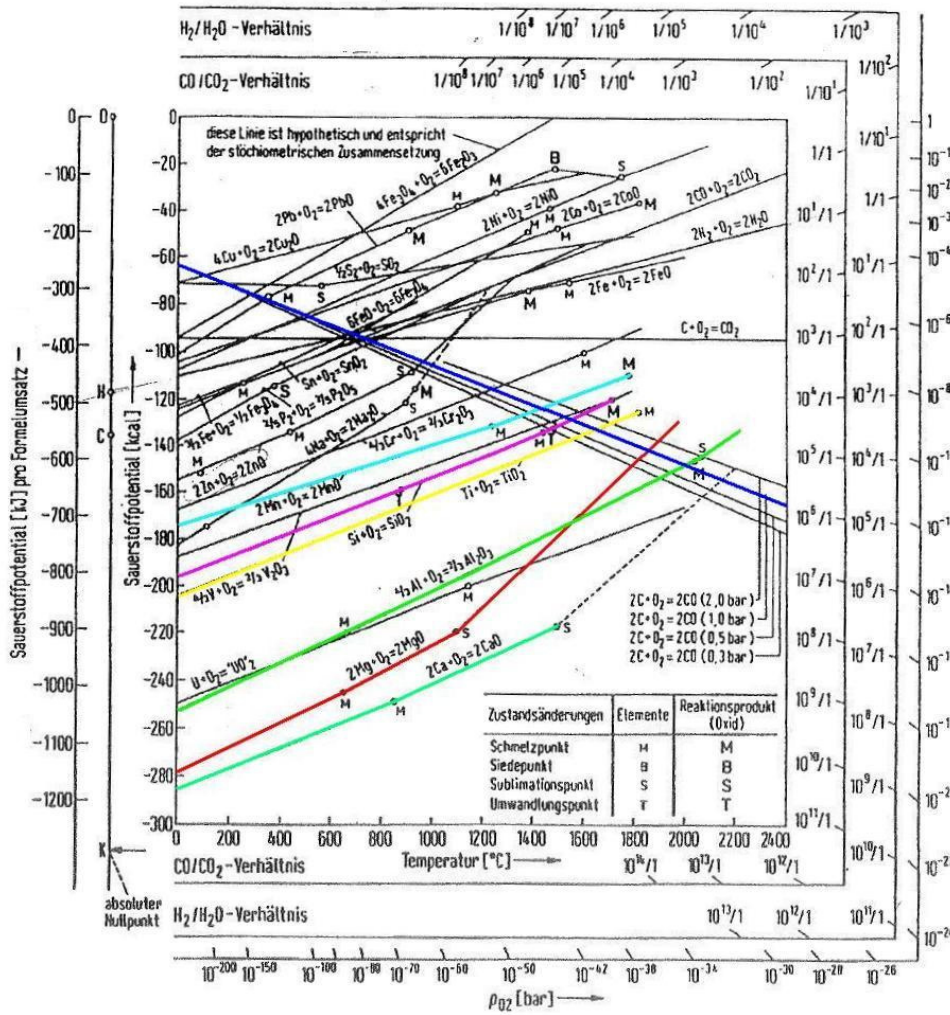


Abbildung 12: Richardson-Ellingham-Diagramm

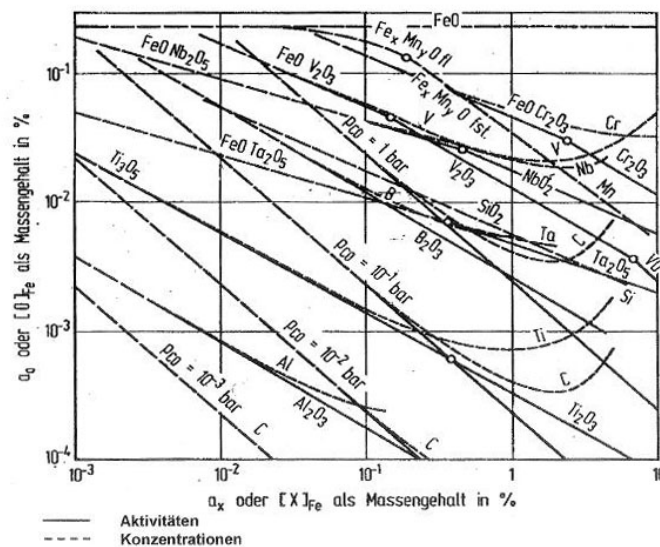


Abbildung 13: Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und in flüssigem Eisen gelösten Desoxidationselementen bei 1600 °C^[10]

4.1 Gleichgewichte verschiedener Desoxidationsmittel

Nachfolgend sollen Gleichgewichte verschiedener Desoxidationsmittel mit Sauerstoff betrachtet werden. Da es eine Vielzahl an Desoxidationsmittel und Kombinationen untereinander gibt, wird nur auf die wichtigsten eingegangen. Laut dem Richardson-Ellingham-Diagramm bilden auch Magnesium oder Kalzium sehr stabile Oxide, deren freie Bildungsenergie in einem gewissen Bereich unter jener der Tonerde liegt. Diese Eigenschaft reicht aber für den Einsatz als Desoxidationsmittel nicht aus. Vielmehr spielt die Aktivität in der Schmelze eine Rolle. Um die Elemente Magnesium oder Kalzium als Desoxidationsmittel einzusetzen, sind Legierungen mit anderen Elementen wie z.B. Silizium oder Aluminium notwendig.

4.1.1 Gleichgewicht Aluminium-Sauerstoff

Zur Charakterisierung der Desoxidation mit Aluminium können die Gleichgewichtskonstante und die Aktivitäten herangezogen werden. Die Tonerdereaktion lautet:

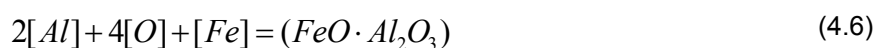


mit

$$K = \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_O^3} \quad (4.4)$$

$$\lg K = \frac{64000}{T} - 20,57 \quad (4.5)$$

Für die Herzynitreaktion gilt:



mit

$$K = \frac{a_{FeO \cdot Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_O^4 \cdot a_{Fe}} \quad (4.7)$$

$$\lg K = \frac{71730}{T} - 23,25 \quad (4.8)$$

Als Desoxidationsprodukte kommen Tonerde oder ein $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinel (Herzynit) in Frage (Abbildung 14). Der Tonerdegehalt hängt vom Verhältnis Aluminium zu Sauerstoff ab. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt sinkt der Herzynitanteil und die Produkte bestehen im Wesentlichen aus Tonerde. Ab einem Aluminium-Sauerstoff-Verhältnis von 25 entstehen nur mehr Tonerdeeinschlüsse.

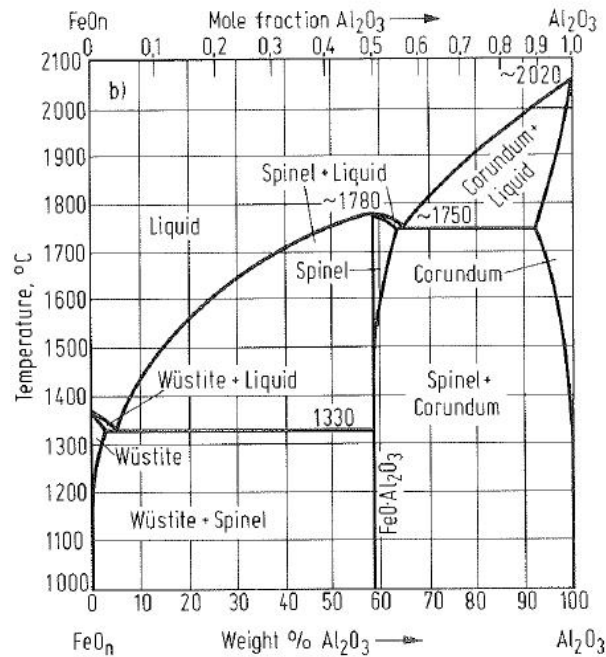


Abbildung 14: Phasendiagramm $\text{FeO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[11]

In Abbildung 15 ist der Sauerstoffgehalt in Eisenschmelzen in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt dargestellt. Bis zu einem Aluminiumgehalt von ungefähr 0,03 % stimmen die Konzentrationen (gelbe Linie) und Aktivitäten (rote Linie) überein. Steigt der Aluminiumgehalt über 0,03 %, nimmt die Aktivität des Sauerstoffs stärker ab als seine Konzentration. Bei einem Aluminiumgehalt von 0,3 % erreicht der Sauerstoffgehalt sein Minimum. Erfolgt eine weitere Erhöhung des Aluminiumgehalts, wird ein rascher Anstieg des gelösten Sauerstoffs verzeichnet (gelbe Linie). ^[1]

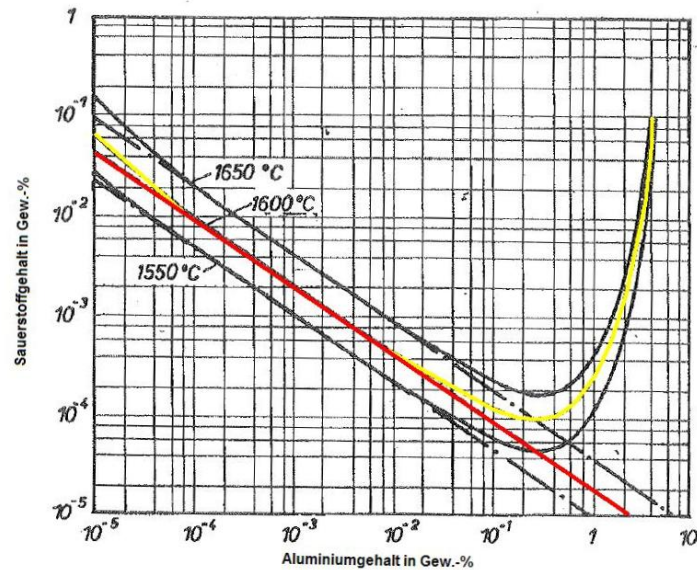


Abbildung 15: Sauerstoffgehalt in Eisenschmelzen in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt ^[1]

4.1.2 Gleichgewicht Kohlenstoff-Sauerstoff

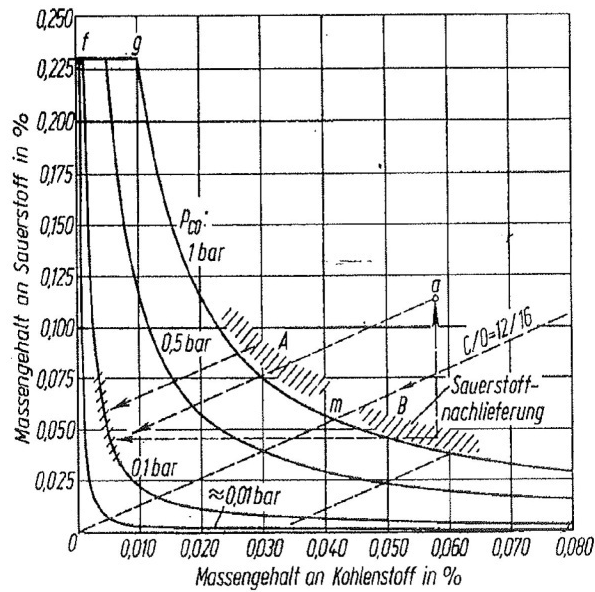
Die Desoxidation mit Kohlenstoff wird durch die Gleichungen:



beschrieben. Als Vereinfachung wird nur die Glg. (4.9) herangezogen und die Gleichgewichtskonstante ergibt, wenn anstatt der Aktivitäten von Kohlenstoff und Sauerstoff die Vacher-Hamilton-Beziehung eingesetzt wird:

$$K = \frac{P_{CO}}{a_C \cdot a_O} = \frac{P_{CO}}{[\%C] \cdot [\%O]} = \frac{P_{CO}}{2,5 \cdot 10^{-3}} \quad (4.12)$$

Diese Vereinfachung mit der Vacher-Hamilton-Beziehung gilt bis zu einem Kohlenstoffgehalt < 0,4 %. Liegt dieser darüber, müssen die Gleichungen (4.10) und (4.11) bei der Errechnung der Gleichgewichtskonstanten berücksichtigt werden. In Abbildung 16 ist das Desoxidationsschaubild des Kohlenstoffs ersichtlich. ^[1]


 Abbildung 16: Desoxidationsschaubild Kohlenstoff ^[10]

4.1.3 Gleichgewicht Mangan-Sauerstoff

Zur Charakterisierung der Desoxidation mit Mangan lauten die Reaktionen:



mit

$$K = \frac{a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot a_O} \quad (4.14)$$

bzw.



mit

$$K = \frac{a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot a_{FeO}} \quad (4.16)$$

Mangan ist im Gegensatz zu Aluminium und Silizium das schwächste unter den Desoxidationsmitteln. Abbildung 17 zeigt das Phasendiagramm FeO-MnO. Es ist ersichtlich, dass beide Komponenten im flüssigen Zustand vollkommen mischbar sind und im festen

Zustand FeO-MnO-Mischkristalle bilden. Im Bereich a-b entsteht eine flüssige FeO-MnO-Schlacke, im Gebiet c-d ein FeO-MnO-Mischkristall und im Bereich b-c stehen beide Phasen im Gleichgewicht.

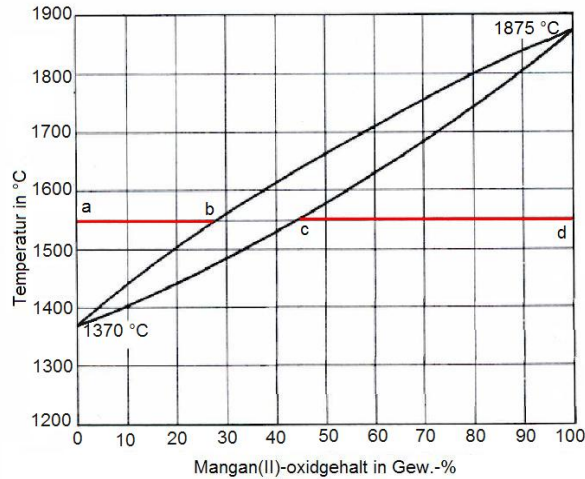


Abbildung 17: Phasendiagramm FeO-MnO [1]

In Abbildung 18 ist das Desoxidationsschaubild von Mangan ersichtlich. Feld I, abgegrenzt durch die Line E'-Q'-S', kennzeichnet die flüssige Eisen- und Manganoxidschlacke im Gleichgewicht mit der Eisenschmelze. Feld II, umgrenzt von S'-Q'-M'-R', bildet den Bereich mit festen FeO-MnO-Mischkristallen im Gleichgewicht mit der Eisenschmelze. Feld III, begrenzt durch die Linie E'-Q'-M'-R', ist durch Ausscheidung von Fe-Mn-Mischkristallen bei der Erstarrung gekennzeichnet. Aufgrund dieser Ausscheidung kommt es in der Restschmelze zu einer Anreicherung an Mangan und Sauerstoff. Die Desoxidationswirkung des Mangans wird erst bei der Erstarrung, d.h. im Feld III wirksam.

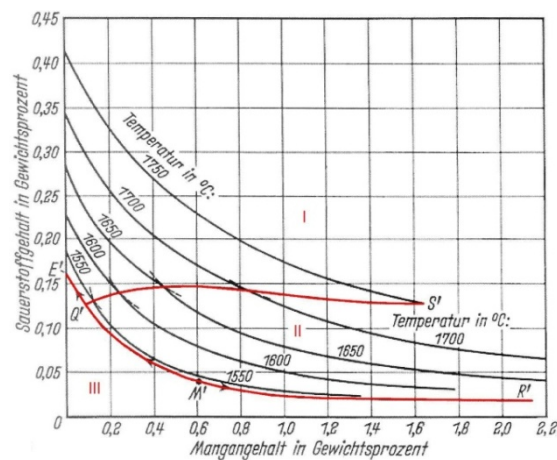


Abbildung 18: Desoxidationsschaubild Mangan [1]

4.1.4 Gleichgewicht Silizium-Sauerstoff

Bei der Desoxidation mit Silizium lautet die Teilreaktion:



mit

$$K = \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot a_O^2} \quad (4.18)$$

Wird Silizium als Desoxidationsmittel benutzt, bilden sich je nach Siliziumgehalt feste oder flüssige Kieselsäure oder flüssige Eisensilikate aus, wobei flüssige Eisensilikate bei niedrigen Silizium- und hohen Sauerstoffgehalten als Desoxidationsprodukt entstehen. Die möglichen Produkte sind im Phasendiagramm FeO-SiO₂ (Abbildung 19) ersichtlich.

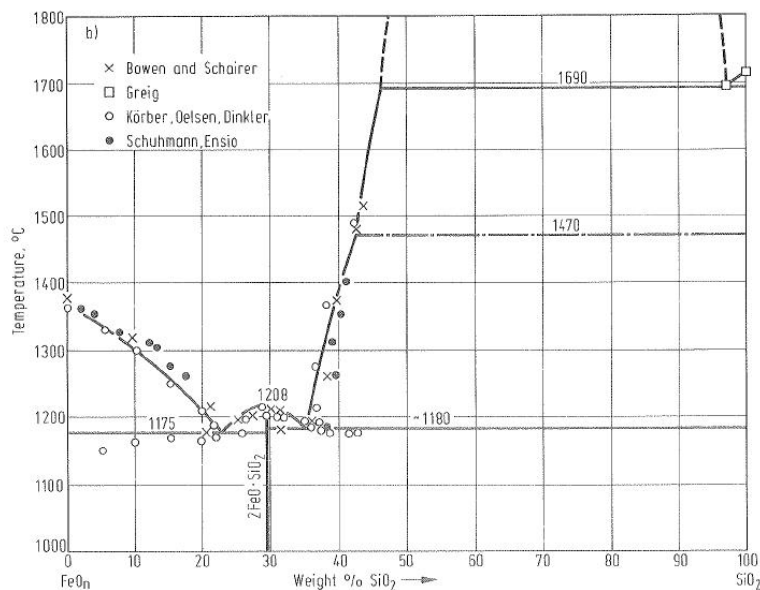
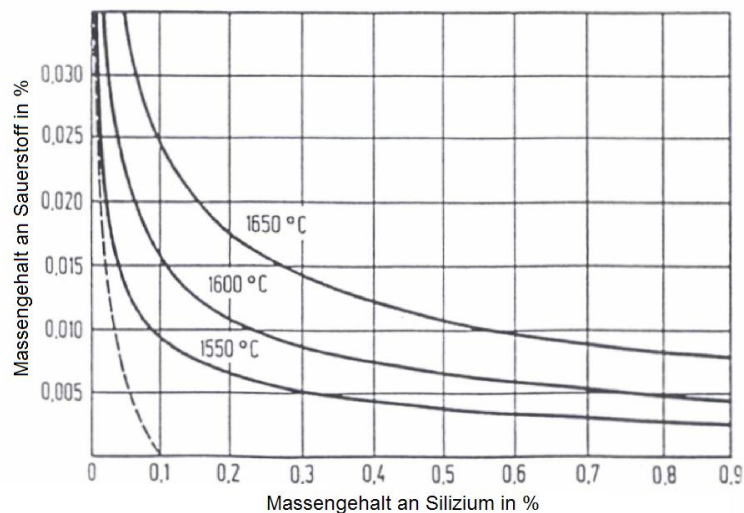


Abbildung 19: Phasendiagramm FeO-SiO₂ ^[1]

Das Desoxidationsschaubild Silizium ist in Abbildung 20 dargestellt, wobei anzumerken ist, dass Silizium ein stärkeres Desoxidationsmittel als Mangan ist und die Desoxidationswirkung mit fallender Temperatur steigt.

Abbildung 20: Desoxidationsschaubild Silizium ^[1]

4.2 Arten der Desoxidation

Der Sauerstoffabbau in Schmelzen kann über drei verschiedene Verfahren bewerkstelligt werden.

- Diffusionsdesoxidation
- Fällungsdesoxidation
- Vakuumdesoxidation

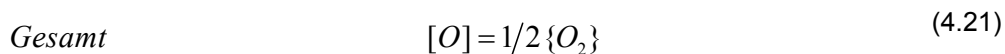
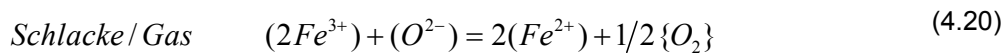
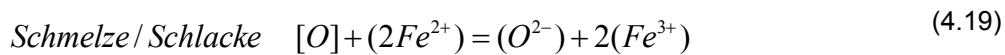
Wird die Sauerstoffentfernung über eine Schlacke durchgeführt, spricht man von Diffusionsdesoxidation. Die Fällungsdesoxidation erfolgt durch Zugabe von Elementen mit hoher Sauerstoffaffinität. Die dritte Möglichkeit ist die Vakuumdesoxidation, bei der mit Hilfe eines erzeugten Vakuums gasförmige Reaktionsprodukte entstehen und den Sauerstoff entfernen.

4.2.1 Diffusionsdesoxidation

Die Sauerstoffentfernung erfolgt mit Hilfe einer Schlacke. Hauptaufgaben von Schlacken sind:

- Vermeidung von Reoxidation
- Vermeidung von Temperaturverlusten
- Aufnahme von gelöstem Sauerstoff
- Aufnahme von Einschlüssen

Um den Sauerstoff durch die Schlacke zu entfernen, muss zuerst der Transport des gelösten Sauerstoffs an die Grenzfläche Schmelze/Schlacke erfolgen. Danach kommt es zur Aufnahme des Sauerstoffs in die Schlacke (Reduktion) und Oxidation des zweiwertigen zu dreiwertigen Eisens an der Grenze Schmelze/Schlacke (Glg.(4.19)). Daraufhin erfolgt die Reduktion des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigen Eisen unter gleichzeitiger Oxidation des Sauerstoffs zu O_2 an der Grenze Schlacke/Gas (Glg. (4.20)). Die Gesamtreaktion ist in Glg. (4.21) dargestellt.



In Abbildung 21 ist das Konzentrationsprofil der Sauerstoffentfernung über die Schlacke nochmals schematisch abgebildet.

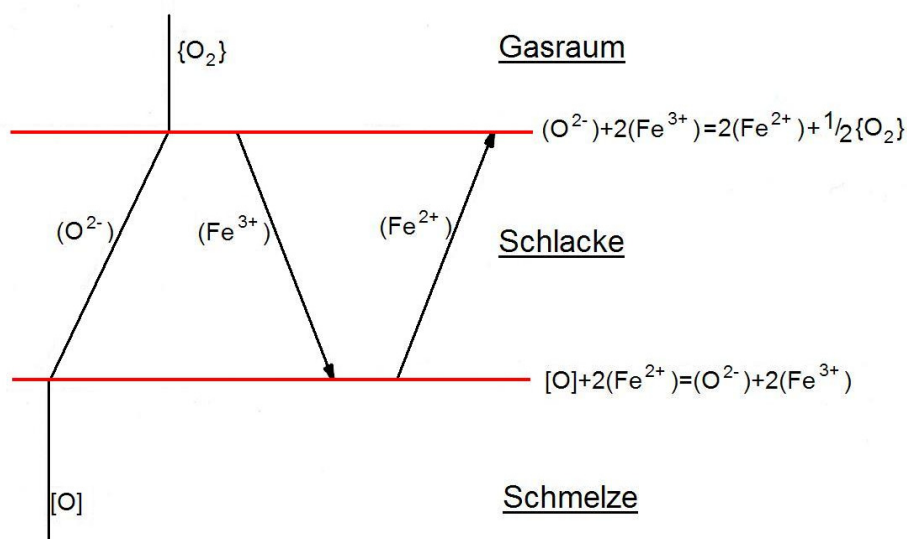


Abbildung 21: Sauerstoffentfernung über die Schlacke ^[12]

Die Abnahme des gelösten Sauerstoffs kann direkt mit dem Anteil an vorherrschendem FeO verknüpft werden. Enthält eine Schlacke geringe Gehalte an oxidierenden Bestandteilen wie z.B. FeO oder MnO, so besitzt sie ein niedriges Sauerstoffpotenzial und es ist möglich, die Sauerstoffgehalte herabzusetzen. Ist dies nicht der Fall, wird ständig aus der Schlacke

Sauerstoff in die Schmelze nachgeliefert. Durch Zusatz von Reduktionsmitteln kann die FeO-Aktivität gesenkt werden. ^[12]

4.2.2 Fällungsdesoxidation

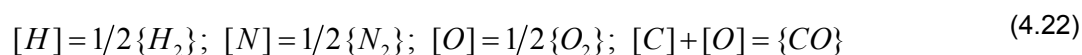
Die Fällungsdesoxidation ist das gängigste Verfahren zur Desoxidation von Stahlschmelzen. Die Desoxidationselemente werden normalerweise direkt in die Schmelze eingebracht und reagieren mit dem dort vorhandenen gelösten Sauerstoff. Voraussetzung dafür ist eine Übersättigung der Schmelze die durch:

- Übersättigung durch Zusatz von Desoxidationsmittel;
- Übersättigung durch Abkühlung oberhalb des Liquiduspunktes oder
- Übersättigung durch Erstarrungsvorgänge

eintreten kann. Bei der Desoxidation mit z.B. Aluminium tritt der Fall der Übersättigung durch Zusatz von Desoxidationsmittel ein. Bei der Fällungsdesoxidation kommt es bei verschiedensten Verunreinigungen zu einer heterogenen Keimbildung und die Desoxidation läuft spontan unmittelbar nach der Zugabe des Desoxidationsmittels ab. Der weitere Verlauf hängt dann anschließend von der Keimbildung und der Abscheidung der Desoxidationsprodukte ab. ^[12]

4.2.3 Vakuumdesoxidation

Durch Erniedrigung des Druckes über der Stahlschmelze ist es möglich, gelöste Gase zu entfernen und somit eine Desoxidation durchzuführen. Das Reaktionsprodukt fällt gasförmig an und kann vollständig aus der Schmelze entfernt werden. Die Löslichkeit der Gase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Metallen ist durch das Sievert'sche Quadratwurzelgesetz gegeben. Die wichtigsten Reaktionen bei der Vakuumdesoxidation sind:



$$K_H = \frac{a_{[H]}}{p_{H_2}^{0,5}}; K_N = \frac{a_{[N]}}{p_{N_2}^{0,5}}; K_O = \frac{a_{[O]}}{p_{O_2}^{0,5}}; K_{CO} = \frac{a_{[C]} \cdot a_{[O]}}{p_{CO}} \quad (4.23)$$

Durch Entgasungsverfahren kann eine Wasserstoff- und Stickstoffentfernung erfolgen. Aufgrund der hohen Gleichgewichtskonstante von Sauerstoff ist ein direkter Abbau dessen nicht möglich. Da aber der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid reagiert, wird die Desoxidation mit Hilfe des Vakuums realisiert. ^[12]

5. Physikalische Vorgänge bei der Desoxidation

Die physikalischen Vorgänge bei der Desoxidation, vor allem bei der Bildung und Abscheidung von Phasen im flüssigen Metallen, lassen sich unterteilen in:

- Keimbildung
- Keimwachstum
- Koagulations- und Sammelprozesse
- Abscheidung der Produkte

Entscheidend für den Desoxidationsprozess sind die Keimbildung und die Abscheidung des Produktes. Anschließend wird näher auf diese physikalischen Vorgänge eingegangen.

5.1 Keimbildung

Es wird zwischen zwei Keimbildungsmechanismen unterschieden:

- Homogene Keimbildung
- Heterogene Keimbildung

Nachfolgend werden die beiden Mechanismen näher erläutert.

5.1.1 Homogene Keimbildung

Eine durch Temperatur und Zusammensetzung definierte homogene Phase kann durch Änderung einer oder beider Einflussgrößen thermodynamisch instabil werden. Es entsteht ein heterogenes Phasengemenge. Der einleitende Vorgang wird als homogene Keimbildung bezeichnet. Der gebildete Keim verursacht eine Veränderung der freien Enthalpie des Systems. Diese Enthalpieabnahme, einerseits hervorgerufen durch den Übergang vom untergeordneten Zustand der Schmelze in den Zustand höherer Ordnung des Keimes, ist dem Keimvolumen proportional und wird als Volumenenthalpie bezeichnet.

$$\Delta G_P = \frac{4}{3} \cdot r^3 \cdot \pi \cdot \Delta G_V = \frac{4}{3} \cdot r^3 \cdot \pi \cdot \frac{\Delta G^0}{V_M} \quad (5.1)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{K_a}{K} = RT \ln \varphi \quad (5.2)$$

Wobei ΔG_P die Phasenbildungsenthalpie sowie ΔG_V die auf die Volumeneinheit bezogene Enthalpiedifferenz zwischen der Matrix und der neuen Phase und φ die Übersättigung ist. Andererseits kommt es auch zu einer Enthalpieabnahme, da sich der Energiebedarf für den Aufbau der Grenzfläche des Keimes gegen die Grenzflächenspannung (σ) ändert. Die Grenzflächenenthalpie wird mit Glg. (5.3) errechnet:

$$\Delta G_G = 4 \cdot r^2 \cdot \pi \cdot \sigma \quad (5.3)$$

Für die freie Enthalpie der Keimbildung ergibt sich somit:

$$\Delta G_K = \Delta G_P + \Delta G_G \quad (5.4)$$

Die Summe der Kurven für die Volumenenthalpie und die Grenzflächenenthalpie weist bei einem kritischen Keimradius ein Maximum auf (Abbildung 22).

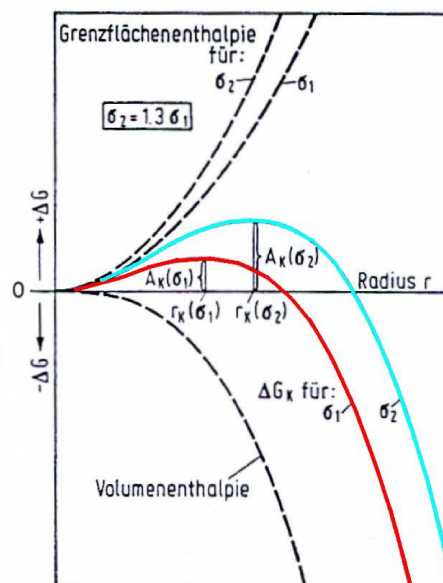


Abbildung 22: Grafische Darstellung der freien Keimbildungsenthalpie bei homogener Keimbildung ^[13]

Keime mit einem Radius kleiner r_K können nur durch Energieaufnahme (thermische Schwankungen) wachsen. Wogegen Keime größer r_K unter Energiegewinn weiter wachsen. Je höher die Übersättigung ist, desto kleiner ist der kritische Keimradius. Im Gegensatz dazu steigt die Grenzflächenspannung. Je größer diese Spannung ist, desto größer ist auch der kritische Keimradius. Jedoch senkt Sauerstoff als grenzflächenaktives Element die Grenzflächenspannung. ^{[13], [14]}

5.1.2 Heterogene Keimbildung

Bei der heterogenen Keimbildung lagert sich ein Keim an einem Fremdkeim an. Die Wirkung der Fremdkeime besteht in der Herabsetzung der Keimbildungsarbeit, welche zu überwinden ist. Die heterogene Keimbildungsarbeit setzt sich aus der homogenen Keimbildungsarbeit multipliziert mit der Funktion des Benetzungswinkels zwischen Keim und Fremdkeim zusammen.

$$A_{K,het} = A_{K,hom} \cdot f(\Theta) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_K^2 \cdot \sigma_{K,S} \cdot f(\Theta) \quad (5.5)$$

Begünstigt wird die heterogene Keimbildung durch möglichst großen Energiegewinn, hervorgerufen durch:

- Kleinen Benetzungswinkel
- Gute Benetzung zwischen Fremdkeim und Eigenkeim
- Große Adhäsionskräfte
- Verwandtschaft zwischen dem Kristallaufbau des Fremdkeimes und des Eigenkeimes

In Abbildung 23 sind die verschiedenen Grenzflächenspannungen zwischen Fremdkeim-Schmelze, Keim-Fremdkeim und Keim-Schmelze dargestellt.

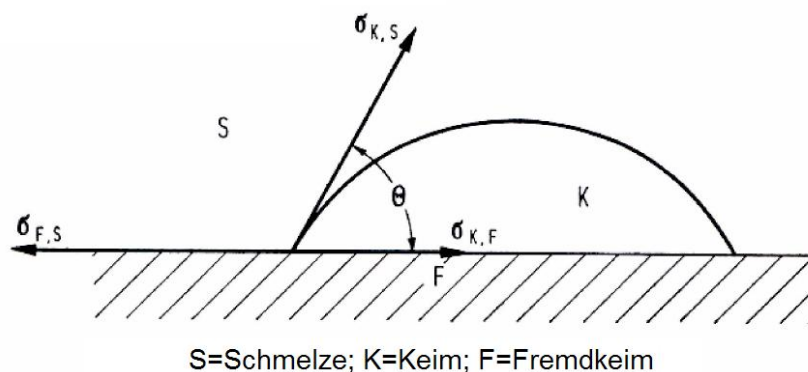


Abbildung 23: Grenzflächenspannungen bei heterogener Keimbildung ^[13]

5.2 Keimwachstum

Es wird zwischen zwei Keimwachstumsmechanismen unterschieden:

- Diffusionswachstum
- Kollisionswachstum

Nachfolgend werden die beiden Mechanismen näher erklärt.

5.2.1 Wachstum durch Diffusion

Kommt die Keimbildung aufgrund der mangelnden Übersättigung zum Erliegen, kann diese durch Diffusion weiter aufrechterhalten werden. Es tritt in der Nähe des Keimes eine Verringerung an Sauerstoff und Desoxidationsmittel auf. Gleichzeitig stellt sich ein Gleichgewicht ein und das Wachstum der Teilchen ist vom Transport der gelösten Elemente zum Teilchen abhängig. Dieser Wachstumsmechanismus ist am Anfang bei der Zugabe der Desoxidationsmittel der wesentliche Faktor, während später das Wachstum durch Kollision bestimmt wird. ^[12]

5.2.2 Wachstum durch Kollision

Herrschen in der Schmelze Bedingungen, die ein Zusammentreffen der Teilchen erleichtern, erfolgt das weitere Keimwachstum durch Kollisionsvorgänge. Diese können mit Hilfe von Einbauten wie Rührer oder Spülsystemen, die zu einer Badbewegung führen, das Wachstum beschleunigen. Es ist zwischen festen und flüssigen Einschlüssen zu unterscheiden. Flüssige oder plastische Desoxidationsprodukte können unter Gewinn an Oberflächenenergie zusammenfließen. Dieser Vorgang wird Koagulation bezeichnet. Treffen flüssige und feste Teilchen aufeinander, ist ein ähnlicher Mechanismus gegeben. Das feste wird vom flüssigen Teilchen aufgenommen. Stoßen zwei feste Teilchen zufällig aufeinander, können sie aneinander haften bleiben, sofern die nötigen Grenzflächenbedingungen gegeben sind. Bei der Wachstumskollision wird zwischen:

- Gradientenkollision (natürliche oder erzwungene Strömungen führen zu Geschwindigkeitsgradienten)
- Stokes-Kollision (Teilchen unterschiedlicher Größe und Dichte steigen unterschiedlich schnell auf)

unterschieden. Abschließend kann es noch zu einer Diffusionskoaleszenz (Ostwaldreifung) kommen, wobei nach genügend langen Desoxidationszeiten große Teilchen auf kleinen Teilchen aufwachsen. In Abbildung 24 ist der schematische Desoxidationsablauf von der Keimbildung über das Keimwachstum abgebildet^{[12], [14]}.

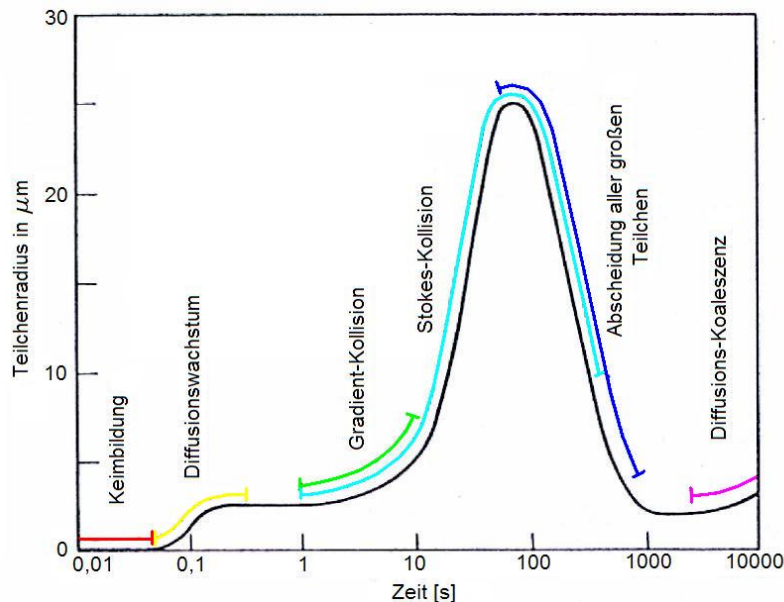


Abbildung 24: Schematische Darstellung eines Desoxidationsablaufes^[13]

5.3 Abscheidung

Die Abscheidung der Desoxidationsprodukte erfolgt normalerweise über die Schlackenphase, welche die Einschlüsse aus der Schmelze aufnimmt. An der Grenzfläche der Schlacke spielen vor allem physikalisch-chemische Bedingungen eine wesentliche Rolle für den Aufnahmeprozess. Bei gasgerührten Schmelzen können die Einschlüsse nicht nur aufgrund von Konvektion, sondern auch durch eine Anlagerung an Gasblasen zur Grenzfläche transportiert und abgeschieden werden. Die Anlagerung an die Gasblasen ist wiederum von den kinetischen Bedingungen wie Grenzflächen- und Oberflächenspannungen abhängig. Zur Erklärung der Ausbildung und Abscheidung nichtmetallischer Einschlüsse in der Anfangsphase soll Abbildung 25 dienen. Nach Zugabe des Desoxidationsmittels Aluminium zu einer sauerstoffhaltigen Schmelze weist der mittlere Gehalt an Sauerstoff und Aluminium etwa den, durch die ausgezogenen Linien (rot und grün) dargestellten Verlauf, auf. Örtlich treten jedoch unmittelbar nach der Auflösung des Desoxidationsmittels Konzentrationsunterschiede auf. In der Schmelze sind zum Zeitpunkt t_x Bereiche mit hoher, mittlerer und niedriger Konzentration (P_1 , P_2 und P_3) des Desoxidationsmittels gegenwärtig. Liegen Gebiete mit hoher Konzentration vor, so werden sich vermehrt Einschlüsse mit der Zusammensetzung Me_xO_y bilden. Die Form und Größe der Einschlüsse ist von der

Konzentration an Sauerstoff, der Temperatur und den Strömungsverhältnissen abhängig. Treten geringere Konzentration an Desoxidationsmittel auf, wie es im Punkt P_2 der Fall ist, entstehen flüssige oder teigige Einschlüsse, je nach Zusammensetzung der Form $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$. Treten sehr niedrige Konzentrationen auf (P_3), geht der Anteil des Desoxidationsmittels in den Einschlüssen noch weiter zurück und die Oxide anderer Elemente wie z.B. FeO überwiegen. Aufgrund der verschiedenen örtlichen vorhandenen Aluminiumgehalte ergibt sich eine Vielzahl an Einschlüssen verschiedenster Zusammensetzungen. Jedoch ist die Einschlussbildung nach dieser ersten Phase noch nicht gänzlich abgeschlossen und es kommt durch Reduktionsvorgänge an der Oberfläche gebildeter Einschlüsse zu einer Anreicherung an Oxiden z.B. Al_2O_3 .^[1]

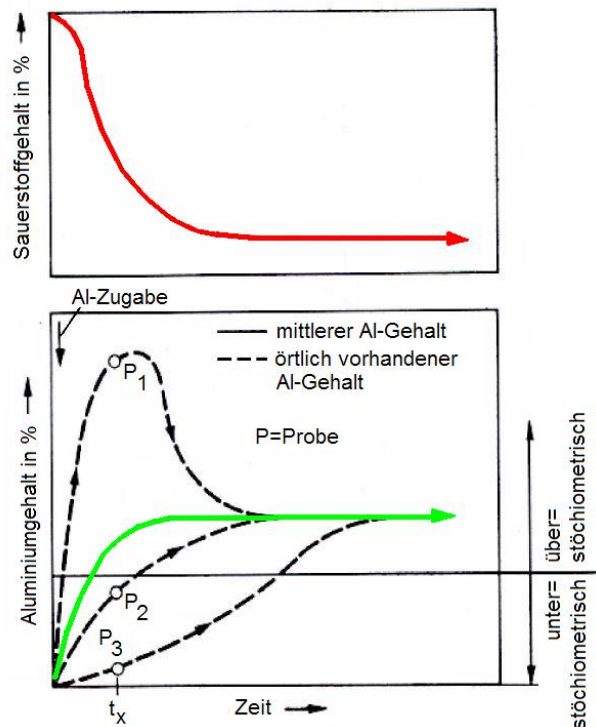


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Aluminiumauflösung während der Desoxidation^[13]

6. Einfluss der Desoxidation auf die Umgebung

Da die Desoxidationsreaktion in einem quasichemischen Reaktor durchgeführt wird, sind folgende Reaktionen für die Betrachtung des Desoxidationsvorganges essentiell:

- Reaktionen innerhalb der Stahlschmelze
- Reaktionen zwischen Stahlschmelze und Ausmauerung
- Reaktionen zwischen Schlacke und Stahlschmelze
- Reaktionen zwischen Schlacke und Feuerfestzustellung
- Einfluss der Atmosphäre oder Vakuum

Ist das Desoxidationsmittel stärker als das Oxid der Ausmauerung, erfolgt eine Reduzierung des Oxids und das entsprechende Element gelangt ins Stahlbad und führt zu Verunreinigungen. Daher ist auf eine geeignete Werkstoffwahl bei den Reaktionsgefäßen zu achten. In Abbildung 26 ist der Einfluss von Schlacke und feuerfester Ausmauerung schematisch dargestellt ^[13].

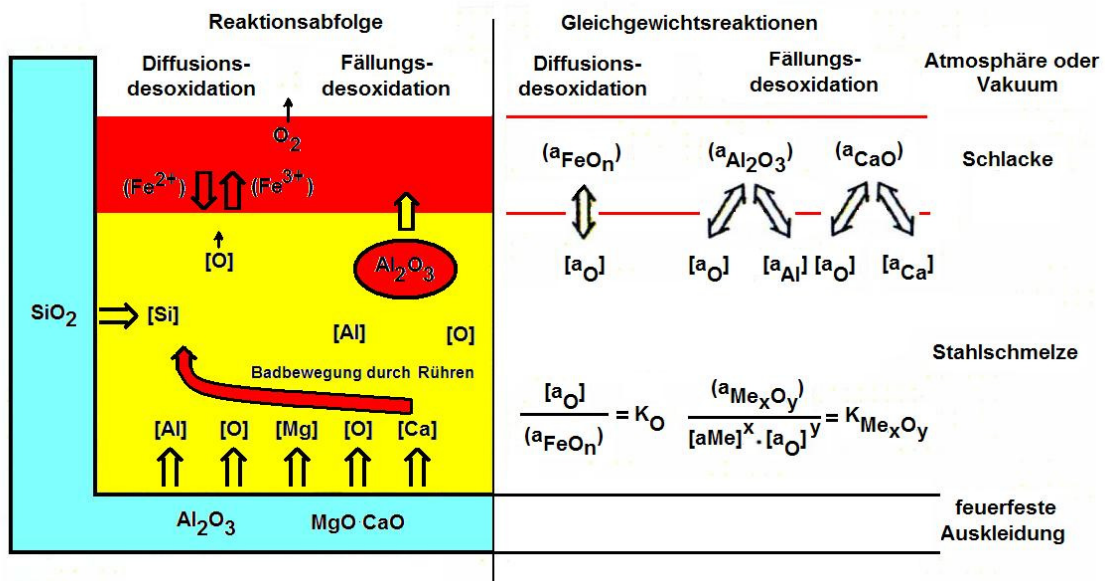


Abbildung 26: Einfluss von Schlacke und Feuerfestauskleidung auf die Desoxidation ^[13]

7. Bemessung des Desoxidationsmittelzusatzes

Aus den vorher erwähnten Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Sauerstoff und den jeweiligen Desoxidationselement kann auf den verbleibenden Gehalt an Desoxidationsmittel in der Schmelze geschlossen werden. Die Bemessung der Menge an Desoxidationsmittel, welches zugeführt werden muss, richtet sich nach dem Anteil des zu entfernenden Sauerstoffs, den Verlusten durch verschiedene Reaktionen, der Feuerfestauskleidung, der Schlacke und den verbleibenden Desoxidationsmittelgehalt. Die Menge an Aluminium als Desoxidationsmittel m_{Al} kann mit Hilfe von Glg. (7.1) errechnet werden.

$$m_{Al} [kg] = \frac{100 \% \cdot \left(\frac{MM_{Al_2} [g/mol]}{MM_{O_3} [g/mol]} \right) \cdot \left(O_{Ist} [\%] - O_{Soll} [\%] \right) \cdot m_{Schmelze} [kg]}{X_{Al} [\%] \cdot r [\%]} \quad (7.1)$$

wobei:	m_{Al}	Menge an Desoxidationsmittel in kg
	MM	Molekularmasse [g/mol]
	O_{Ist}	Anfangssauerstoffgehalt [%]
	O_{Soll}	Sollsauerstoffgehalt [%]
	$m_{Schmelze}$	eingesetzte Schmelzemenge in kg
	X_{Al}	Aluminiumgehalt Desoxidationsmittel in %
	r	Ausbringungsrate in %

Wird ein hoher verbleibender Gehalt an Desoxidationsmittel im Stahl erwünscht, ist die Bemessung des Einsatzes um ein Vielfaches leichter. Auch bei Elementen mit hohem Desoxidationsvermögen gestaltet sich die Ermittlung schwierig, da diese heftig mit der Schlacke, dem Luftsauerstoff und der feuerfesten Ausmauerung reagieren. Zusätzlich bewirkt auch noch die geringere Dichte der Desoxidationsmittel ein Aufschwimmen und damit verbundenen Abbrand an der Oberfläche. ^[9]

Im Einsatz sind verschiedensten Formen von Desoxidationsmitteln wie:

- Ein- und Mehrteiler
- Tabs
- Halbkugeln
- Barren
- Gries
- Stückiger Schredderschrott
- Granalien
- Proberzzi-Draht

8. Aggregate für die metallurgische Nachbehandlung

Die Verfahren der metallurgischen Nachbehandlung können in drei Gruppen unterteilt werden.

- Oxidierende Nachbehandlung
 - bei z.B. unlegierten Stählen zur Einstellung niedrigster Kohlenstoffgehalte
- Reduzierende Nachbehandlung
 - Desoxidieren
 - Legieren
 - Entschwefeln
 - Homogenisieren
- Vakuumbehandlung
 - Absenkung der Gasgehalte (Wasserstoff, Stickstoff)
 - Verminderung der Reoxidation
 - Verbesserung des Reinheitsgrades durch Vakuumdesoxidation

In der Metallurgie stehen für diese Behandlungen Pfanen, Konverter und Vakuumbehandlungsanlagen zur Verfügung. Die oxidierende Nachbehandlung durch Zugabe von Sauerstoff wird vorwiegend in Konvertern oder Pfanen durchgeführt. Für die reduzierende Behandlung sind Konverter, Pfanen und Vakuumanlagen mit entsprechenden Zusatzeinrichtungen im Einsatz. Die Vakuumanlagen erlauben eine oxidierende oder reduzierende Fahrweise. Aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen im stationären Zustand bei allen Nachbehandlungsverfahren ist eine Intensivierung des Stoffaustausches des Stahls mit der Schlacke bzw. des Stahls mit dem Reaktionspartner unerlässlich, um hohe Ausbeuten und Umsatzgeschwindigkeiten zu erreichen. Auch Störreaktionen wie die Sauerstoffnachlieferung aus Schlacken, Feuerfestausmauerung oder der Atmosphäre sollen insbesondere bei reduzierender Nachbehandlung möglichst vermieden werden. ^{[15]-[17]}

8.1 Konverter

Die Konverter weisen bei der Nachbehandlung im Gegensatz zu Pfanen ein größeres spezifisches Volumen auf. Bei den Konverterverfahren kann eine Einteilung in drei Verfahrensentwicklungen vorgenommen werden.

- AOD-Verfahren (Argon-Oxygen-Decarburisation)
- CLU-Verfahren (Creusot-Loire-Uddeholm)
- VOD-Verfahren (Vacuum-Oxydation-Decarburisation)

Die verschiedensten Konverterverfahren sind in Abbildung 27 dargestellt.

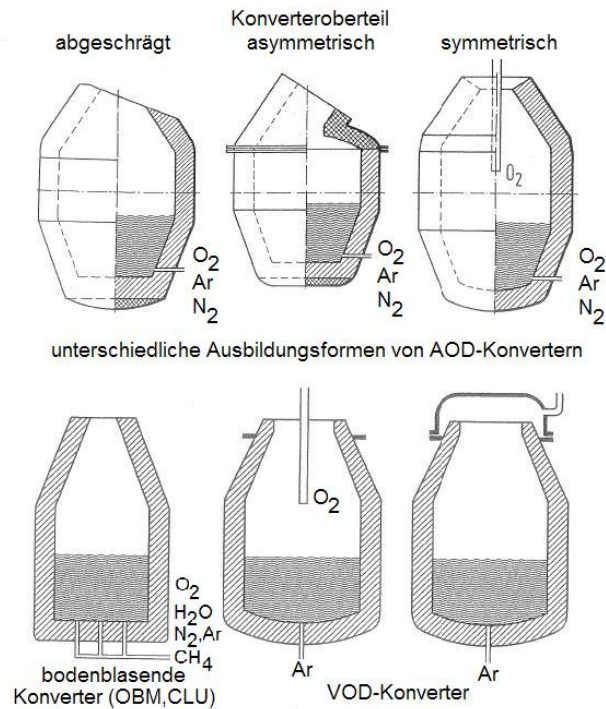


Abbildung 27: Konverterverfahren ^[15]

8.1.1 AOD-Verfahren (Argon-Oxygen-Decarburisation)

Beim AOD-Verfahren wird durch mehrere, im unteren Teil eines Konverters angebrachten, Düsen das Prozessgas (Argon oder Stickstoff), mit dem Ziel den Kohlenstoffgehalt zu senken, eingebracht. Durch das Zusetzen des Prozessgases wird der CO-Partialdruck gesenkt und es kommt zu der erwünschten Minderung des Kohlenstoffgehalts. Das AOD-Verfahren wird bei der Herstellung von rost-, säure- und hitzebeständigen Stählen sowie Bau- und Werkzeugstählen eingesetzt.

8.1.2 CLU-Verfahren (Creusot-Loire-Uddeholm)

Das CLU-Verfahren verwendet im Gegensatz zum AOD-Verfahren ein Gasgemisch aus Sauerstoff und überhitzten Wasserdampf zum Frischen. Der Wasserdampf spaltet sich

vollständig in Wasser und Sauerstoff auf und hat die gleiche metallurgische Aufgabe wie das Argon beim AOD-Verfahren.

8.1.3 VOD-Verfahren (Vacuum-Oxydation-Decarburisation)

Das VOD-Verfahren kombiniert die hohen Frischgeschwindigkeiten beim Sauerstoffblasen mit den Vorteilen des Vakuumfrischens. Nach dem Frischen unter Atmosphärendruck mittels einer Lanze wird anschließend durch Anlegen eines Vakuums eine Spülbehandlung mit Argon zur Restentkohlung durchgeführt. ^{[15]-[17]}

8.2 Pffannen

Bei den Pffannen zeigte sich die Entwicklung ausgehend von der reinen Gießpfanne über die Behandlungspfanne bis hin zum geschlossenen Reaktor mit mehreren Spülsteinen. Es wird unterschieden zwischen Pffannen die ohne Vakuum arbeiten (Abbildung 28) und Pffannen mit Vakuumfahrweise (Abbildung 29).

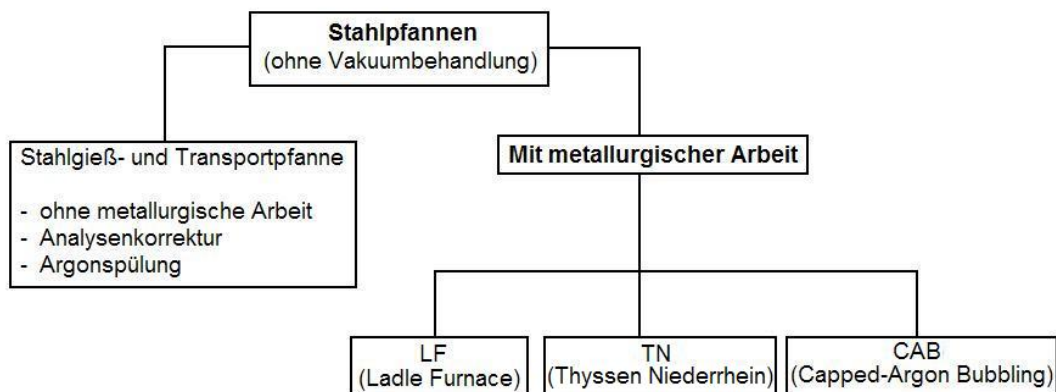


Abbildung 28: Pffannenverfahren ohne Vakuum

Bei den Pffannenverfahren mit Vakuum erfolgt eine Einteilung in Teilmengenentgasung, Behandlungen mit oder ohne Zusatzheizung und Entgasungsbehandlungen allgemein. Von Teilmengenentgasung wird gesprochen, wenn nur ein Teil der Schmelze in ein evakuiertes Gefäß befördert und einer Behandlung unterzogen wird.

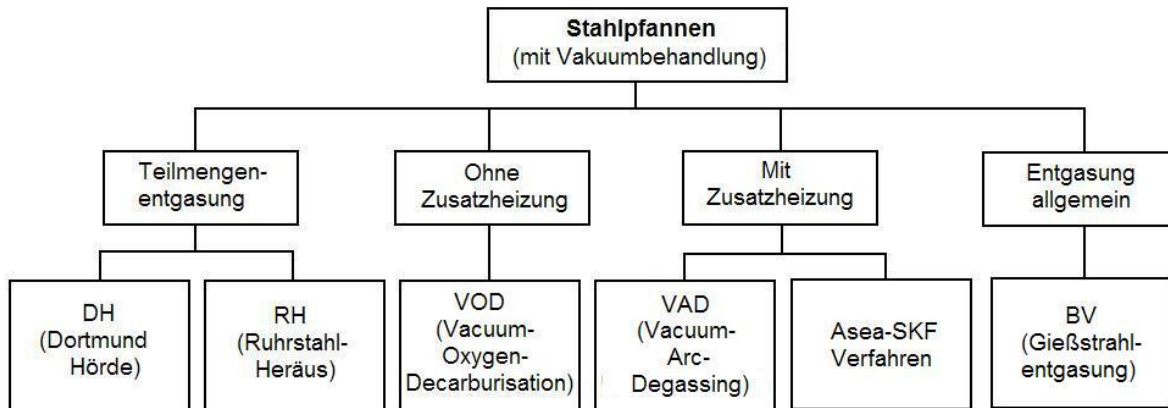
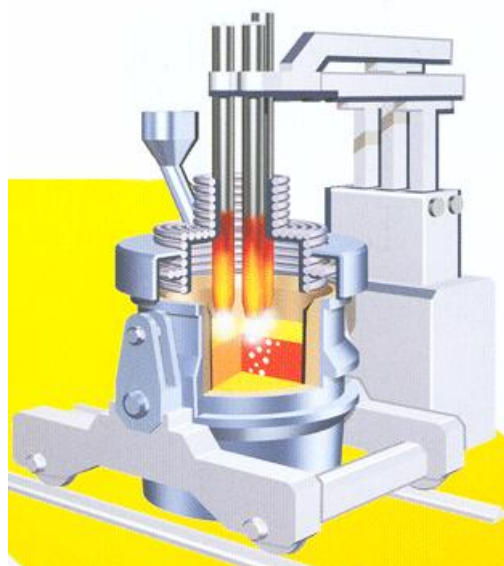


Abbildung 29: Pfannenverfahren mit Vakuum

8.2.1 LF (Ladle Furnace)

Beim Ladle Furnace (Abbildung 30), oder auch Pfannenofen genannt, erfolgt die Beheizung entweder über Graphitelektroden, Plasmabrenner oder induktiv. Die Homogenisierung wird durch Argonspülung bewerkstelligt. Der Pfannenofen dient zum Legieren, zur Desoxidation, zum Entschwefeln und zur Temperatureinstellung. Nachteil des Pfannenofens ist, dass ohne zusätzliche Behandlungsmaßnahme keine Reduktion von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff möglich ist.

Abbildung 30: Schematische Darstellung eines Pfannenofens ^[18]

8.2.2 TN-Verfahren (Thyssen Niederrhein)

Als Grundlage dieses Verfahrens dient das Einblasen von Feststoffen in die Schmelze mit Argon als Fördergas (Abbildung 31). Eingebracht werden vor allem Desoxidations- und Entschwefelungsmittel. Die rasche Auflösung der Feststoffe bei gleichzeitiger Homogenisierung führt zu einer intensiven Reaktion und somit zu einer guten Desoxidation und Entschwefelung.

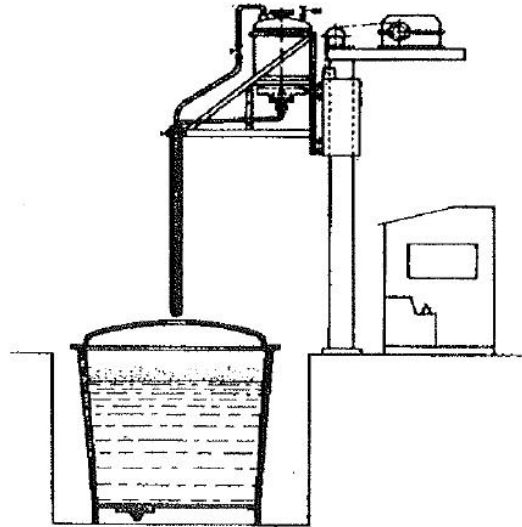
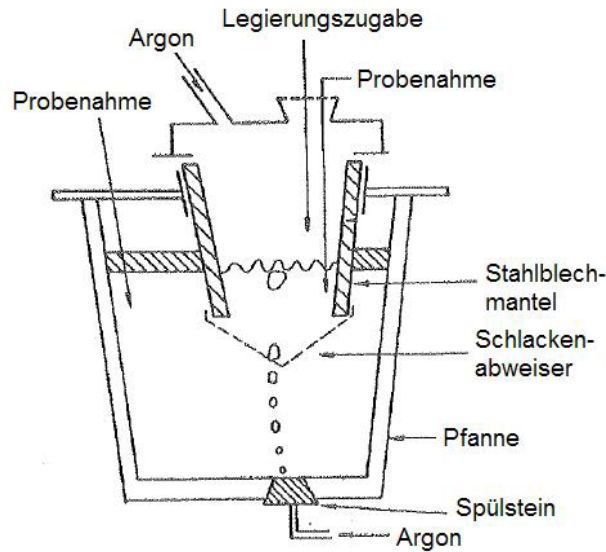


Abbildung 31: Schematische Darstellung des TN-Verfahrens ^[19]

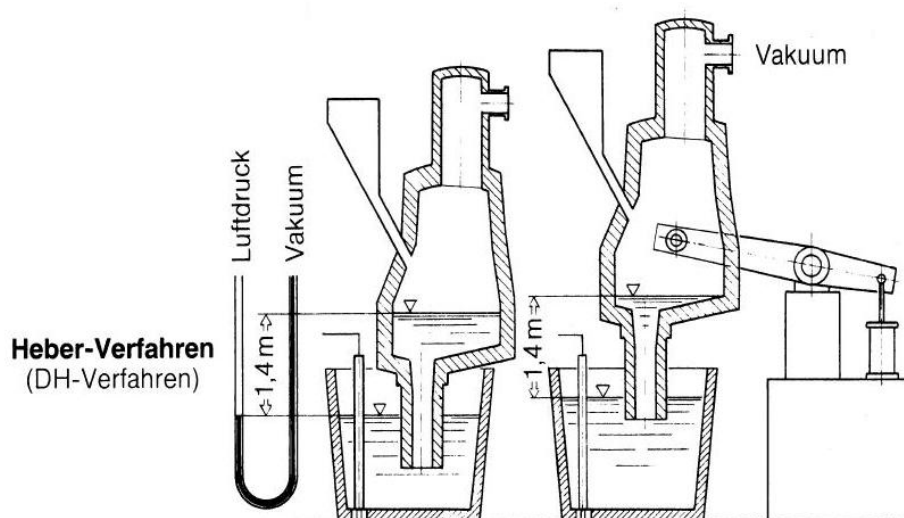
8.2.3 CAB-Verfahren (Capped-Argon Bubbling)

Üblicherweise kommt es bei der Zugabe der Desoxidationsmittel zu einer Reaktion des Luftsauerstoffs mit der Pfannenschlacke und zu erhöhtem Abbrand. Beim CAB-Verfahren (Abbildung 32) wird aufgrund eines konischen Stutzens, welcher oberhalb des Spülkegels in die Schmelze eingetaucht wird, die abbrandfördernde Reaktion durch Ausbildung einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre möglichst vermieden. Der konische Stutzen ist mit einem Deckel verschlossen und besitzt an der Unterseite einen Schlackenabweiser. Die Luft, die sich im Kegel befindet, wird durch Spülen mit Argon verdrängt und es kommt zu der vorhin genannten neutralen Zone.

Abbildung 32: Schematische Darstellung des CAB-Verfahrens ^[19]

8.2.4 DH-Verfahren (Dortmund-Hörde)

Die Entgasung findet mit Hilfe eines Gefäßes statt, welches mit einem Ansaugstutzen in die Schmelze getaucht wird. Nach Anlegen des Vakuums steigt die Schmelze hoch und es beginnt die Entgasungsreaktion. Durch Heben und Senken des aufgesetzten Gefäßes wird unter Aufrechterhaltung des Drucks das Pfannenvolumen umgewälzt und die Entgasung vollzogen. Das DH-Verfahren, welches sich auch zu den Vakuumbehandlungsverfahren zählt, ist in Abbildung 33 schematisch dargestellt.

Abbildung 33: Schematische Darstellung des DH-Verfahrens ^[19]

8.2.5 RH-Verfahren (Ruhrstahl-Heräus)

Im Gegensatz zum DH-Verfahren besitzt dieses Gefäß zum Entgasen zwei Stutzen. Das Gefäß wird wiederum in die Schmelze eingetaucht und ein Vakuum angelegt. Durch den Druckunterschied gelangt die Schmelze in den oberen Bereich. Mit Hilfe von Argon, eingesetzt als Treibgas bei einem Stutzen, wird in einem Stutzen eine Aufwärtsströmung und im zweiten eine Abwärtsströmung erzwungen. Durch diese sich einstellenden Strömungsbedingungen kommt es zu einer kontinuierlichen Umwälzung und Entgasung. Die schematische Funktion des RH-Verfahrens ist in Abbildung 34 ersichtlich.

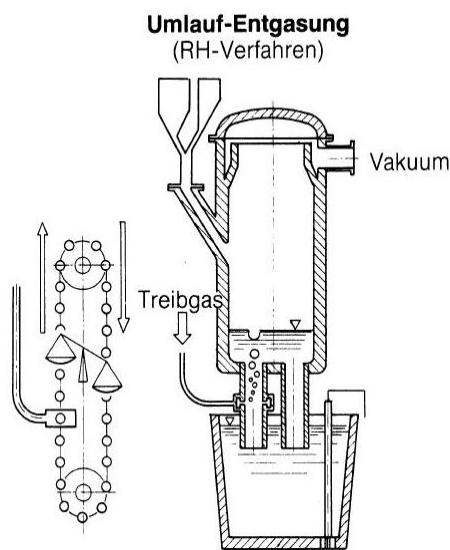


Abbildung 34: Schematische Darstellung des RH-Verfahrens ^[19]

8.2.6 VOD-Verfahren (Vacuum-Oxygen-Decarburisation)

Das VOD-Verfahren in der Pfanne ist dem vorhin genannten VOD-Verfahren bei den Konvertern ähnlich. Einziger Unterschied liegt im Behandlungsgefäß. Es erfolgt ein Abstich der Schmelze in eine Pfanne und nach Anlegen des Vakuums der Beginn des Sauerstofffrischens. Das Vakuum kann durch einen Vakuumkessel oder anhand eines vakuumdichten Pfannendeckels erzeugt werden. Das VOD-Verfahren ist in Abbildung 39 dargestellt.

8.2.7 VAD-Verfahren (Vacuum-Arc-Degassing)

Das VAD-Verfahren zählt wie viele andere schon erwähnte Prozesse sowohl zu den Pfannenbehandlungen als auch zu den Vakuumbehandlungsanlagen. Mit Hilfe einer zusätzlichen Beheizung (Lichtbogenheizung) und Argonspülung ist eine optimale

Homogenisierung der Schmelze möglich. Die Zugabe verschiedenster Legierungselemente und der Desoxidationsmittel erfolgt über ein Schleusensystem. Das VAD-Verfahren ist in Abbildung 35 mit Vakuumkessel und in Abbildung 36 mit vakuumdichten Deckel abgebildet.

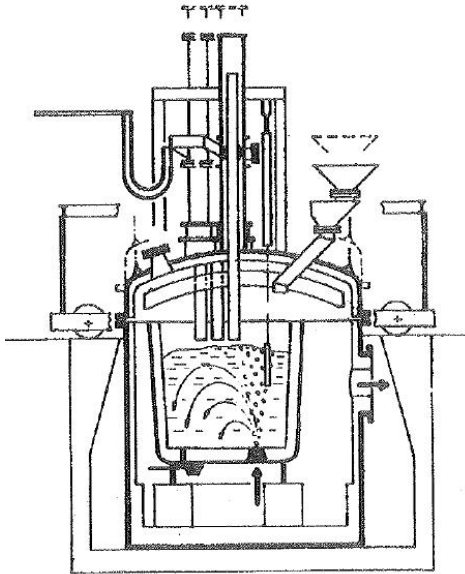


Abbildung 35: VAD-Verfahren im Vakuumkessel^[19]

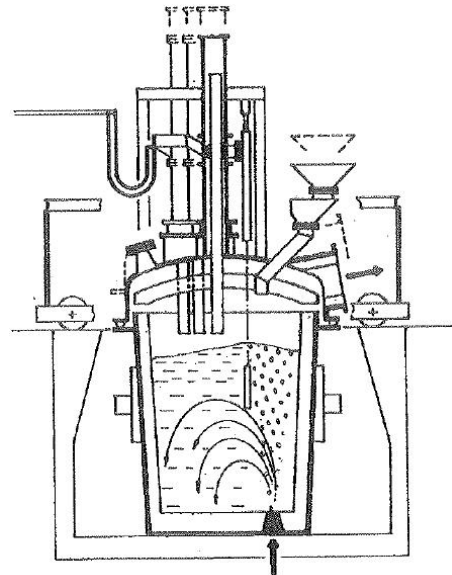
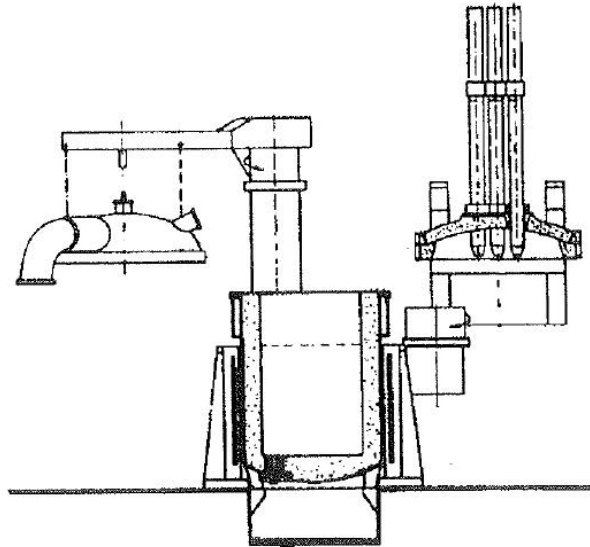


Abbildung 36: VAD-Verfahren mit vakuumdichtem Deckel^[19]

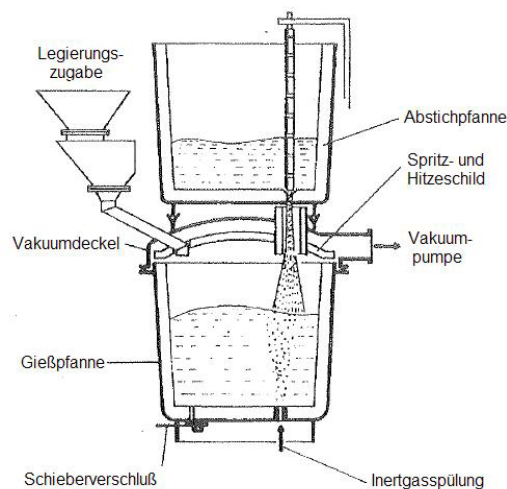
8.2.8 Asea-SKF-Verfahren

Das Asea-SKF-Verfahren arbeitet mit einer induktiven Spüle für den Zweck der Badbewegung. Die Pfanne wird wiederum mit einem vakuumdichten Deckel geschlossen und evakuiert. Die Zugabe der Desoxidationsmittel oder Legierungselemente erfolgt entweder während oder nach der Entgasung. Ist die Vakuumbehandlung abgeschlossen, wird der Deckel zur Seite geschwenkt und die Elektrolichtbogeneinrichtung auf die Pfanne gesetzt. Es erfolgt eine weitere Zugabe der Desoxidationsmittel und Legierungszusätze. Die Temperatur in der Pfanne kann nur mittels der Elektrolichtbogenheizung geregelt werden. Die Behandlung wird so lange durchgeführt, bis die Schmelze die gewünschte Zusammensetzung aufweist.

Abbildung 37: Schematische Darstellung des Asea-SKF-Verfahrens ^[19]

8.2.9 Gießstrahlentgasung

Diese Nachbehandlung, welche in der Pfanne durchgeführt wird, zählt auch auf der einen Seite zu den Pfannen- und auf der anderen Seite zu den Vakuumbehandlungsanlagen. Bei den Gießstrahlentgasungen sitzt ein Gefäß auf einer bereits evakuierten Pfanne. Dies wird durch eine Düse in den evakuierten Raum entleert. Durch das Eintreten des Gießstrahls in diesen Bereich zerfällt der Strahl in kleine Tropfen, die spezifische Oberfläche wird vergrößert und die gewünschten Entgasungsreaktionen laufen ab. In Abbildung 38 ist die Pfannendurchlaufentgasung schematisch dargestellt.

Abbildung 38: Schematische Darstellung der Pfannendurchlaufentgasung ^[19]

8.3 Vakuumbehandlungsanlagen

In der Sekundärmetallurgie nimmt die Vakuumbehandlung heute einen sehr hohen Stellenwert ein. Vakuumbehandlungsverfahren können eine Feinentkohlung, eine Entschwefelung, die Desoxidation und die Abscheidung von Einschlüssen in die Schlacke leisten. Ebenso ist die Entgasung von Elementen wie Wasserstoff und Stickstoff durch Verminderung des Partialdruckes möglich. Abbildung 39 gibt einen Überblick über eingesetzte Vakuumbehandlungsverfahren. ^{[15]-[17]}

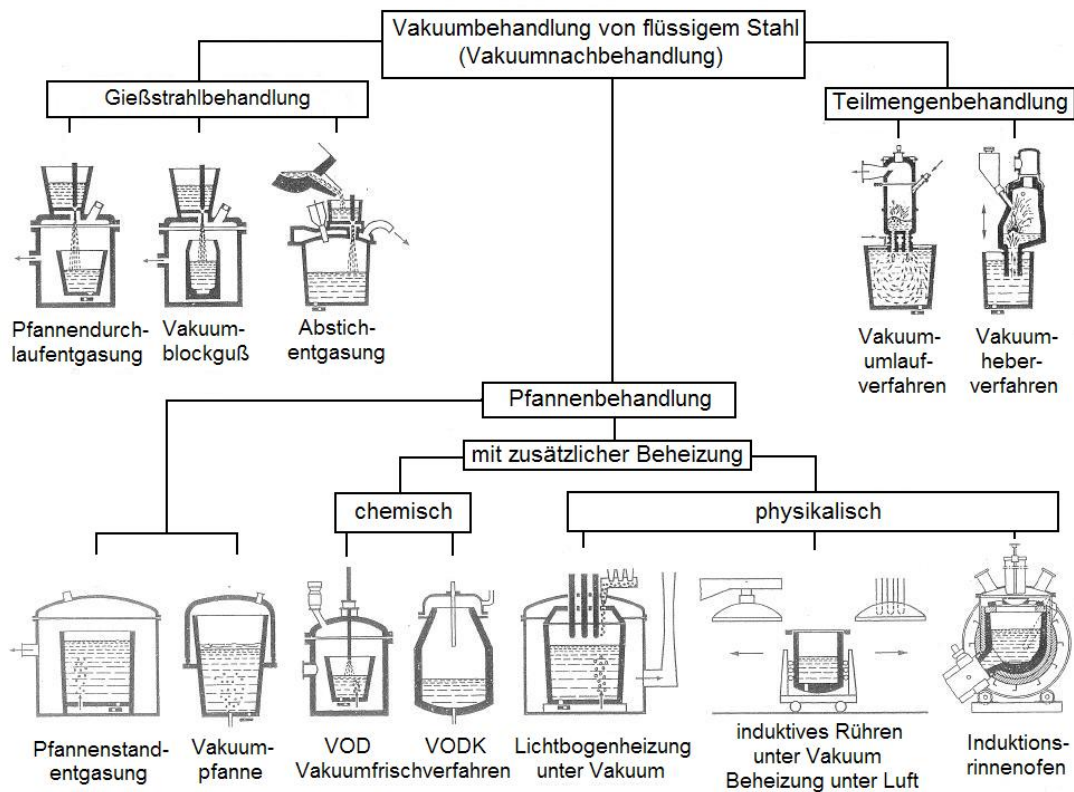


Abbildung 39: Darstellung der verschiedenen Vakuumbehandlungsverfahren ^[15]

9. Versuchsteil

Eine Möglichkeit den Sauerstoffgehalt in Stahlschmelzen zu senken, ergibt sich durch Einbringung von Desoxidationsmitteln in die Schmelze. Um dieses Desoxidationspotenzial sicherzustellen, sind Anforderungen bezüglich der Qualität des Desoxidationsmittels von großer Bedeutung. Aufgrund der verschiedensten Arten der Herstellung dieser Desoxidationsmittel, wie schmelzmetallurgisch, durch Kaltverformung oder Schredderverfahren, scheint eine Bewertung der einzelnen Produkte als sinnvoll.

Im Weiteren soll das Reaktionsverhalten von Aluminium in Abhängigkeit von Form und Herstellungsverfahren hinsichtlich der Minimierung des Sauerstoffgehalts in Stahlschmelzen untersucht werden. Ziel ist es, Vorteile des Einsatzes von schmelzmetallurgisch hergestelltem Desoxidationsaluminium gegenüber alternativ produziertem zu ermitteln, und untereinander einen repräsentativen Vergleich der Desoxidationsmittel zu schaffen. Als Ergebnis sollte ein Verbrauchs- und Verlustraster sowie eine Wirtschaftlichkeitsmatrix aufgebaut werden, um ein Einordnen der verschiedensten Desoxidationsmittel zu erleichtern und ausschlaggebende Qualitätseigenschaften der einzelnen Produkte herauszuheben.

Die Herkunft, der zur Durchführung der Untersuchungen bereitgestellten Desoxidationsqualitäten ist bekannt, wird aber aus Datenschutzgründen geheim gehalten. Bezüglich der Charakterisierung von Desoxidationsmitteln ist in der Literatur sehr wenig angeführt. Es gibt derzeit keinen Vergleich zwischen schmelzmetallurgisch hergestelltem und auf andere Weise produziertem Desoxidationsmaterial. Aufgrund der schon vorher erwähnten Vielfältigkeit kommt es zu gegensätzlichen Eigenschaften. Der zukünftige Einsatz des, aus ökologischer und ökonomischer Sichtweise, besten Desoxidationsproduktes, welches sich aus der Bewertung herauskristallisieren wird, kann einen wesentlichen Beitrag zur Ressourcenschonung und Optimierung des Wirkungsgrades erzielen. Weiters ist es möglich, durch den verminderten Einsatz von Desoxidationsmitteln, sowie geringere Verunreinigungsgehalte eine CO₂-Einsparung zu erreichen.

Die Charakterisierung der Desoxidationsmittel erfolgt mit Hilfe von Eigenschaften wie:

- Korngrößenverteilung
- Dichte
- Schüttdichte
- Lückengrad
- Porosität
- Bestimmung des Strömungswiderstandes
- Bestimmung verschiedener Kornformfaktoren
- Chemische Zusammensetzung

- Anhaftungen und freie Fremdstoffe
- Querschnittsanalyse
- Eluierbarkeit
- Metallographische Untersuchung
- Desoxidationsverhalten bei Schmelzversuchen

Die Beschreibung der einzelnen Versuche sowie deren Auswertung wird in den nachfolgenden Kapiteln durchgeführt.

9.1 Versuchsmaterialien

Zur Bewertung des Reaktionsverhaltens von Aluminium in Abhängigkeit von Form und Herstellungsverfahren wurde ein Vergleich zwischen mechanisch und schmelzmetallurgisch hergestellten Desoxidationsprodukten hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Anwendung in der Stahlmetallurgie durchgeführt. Die Hauptprozessschritte der mechanischen Herstellung von Desoxidationsprodukten umfassen die Schrotterfassung, Zerkleinerung, Sortierung und Trennung. Im Gegensatz dazu erfolgt bei schmelzmetallurgisch hergestelltem Desoxidationsmittel die Unterteilung in Schrotterfassung, Aufbereitung und Verhüttung (Schmelzen und Gießen). Nachfolgend sind die bewerteten Desoxidationsprodukte angeführt. Die Bestimmung der Korngrößenverteilung, der Stoff- und Schüttdichte, des Lückenraumanteils, der Porosität und des Strömungswiderstandes wurden am Lehrstuhl für Aufbereitung an der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

9.1.1 Verhüttet

Das Desoxidationsmittel in Abbildung 40 wird als Aluminiumgranulat „Verhüttet“ bezeichnet und stellt ein Standardprodukt für die Desoxidation dar. Die Herstellung erfolgt auf schmelzmetallurgischem Weg durch Vergießen auf einem gekühlten Drehteller.



Abbildung 40: Darstellung des Materials „Verhüttet“

9.1.2 Mechanisch verkugelt 1

Die Bezeichnung des Desoxidationsmittels in Abbildung 41 lautet „Mechanisch verkugelt 1“. Die Herstellung erfolgt anhand einer kalt-mechanischen Prozessroute.



Abbildung 41: Material mit der Bezeichnung „Mechanisch verkugelt 1“

9.1.3 Mechanisch gehackt

Das Desoxidationsmittel in Abbildung 42 wird „Mechanisch gehackt“ bezeichnet. Die Herstellung erfolgt anhand eines mechanischen Zerkleinerungsprozesses.



Abbildung 42: Darstellung des Desoxidationsmittels „Mechanisch gehackt“

9.1.4 Mechanisch gerollt

Die Bezeichnung des Desoxidationsmittels in Abbildung 43 lautet „Mechanisch gerollt“. Die Herstellung erfolgt ebenfalls anhand einer mechanischen Prozessroute.

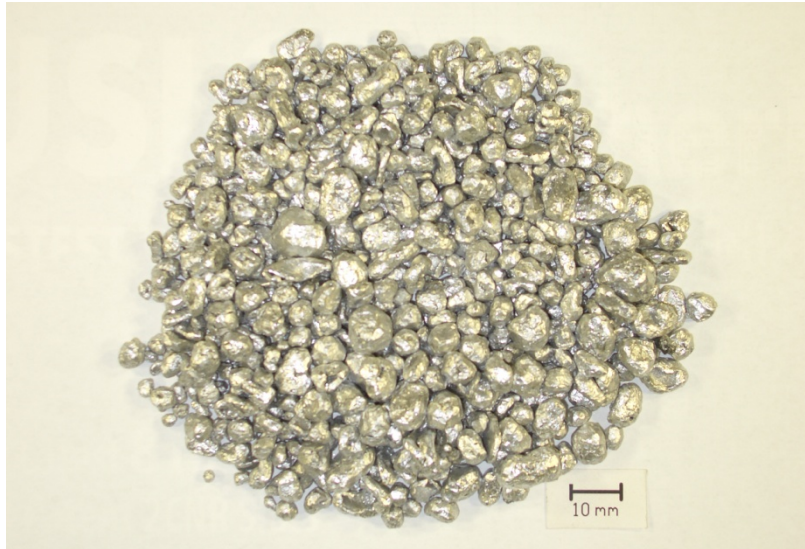


Abbildung 43: Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“

9.1.5 Mechanisch verkugelt 2

Das Desoxidationsmittel in Abbildung 44 wird als „Mechanisch verkugelt 2“ bezeichnet. Die Herstellung erfolgt auf mechanischem Wege.



Abbildung 44: Darstellung des Materials „Mechanisch verkugelt 2“

9.2 Korngrößenverteilung

Zur Ermittlung der Korngrößenverteilung wurden Siebanalysen durchgeführt. Diese erfolgten mittels einer Handsiebung an 1,5 – 2 kg Teilproben (Riffelteiler). Bei den Verteilungsfunktionen (Abbildung 45 - Abbildung 46) handelt es sich um Durchgangssummenkurven (Gates-Gaudin-Schuhmann-Verteilung, GGS-Verteilung).

Tabelle 1: Korngrößenverteilung des Materials „Verhüttet“

Maschenweite [mm]	Masse [g]	Klasse [%]	Rückstand [%]	Durchgang [%]
10,0	11,78	0,58	0,58	99,42
8,0	200,43	9,85	10,43	89,57
6,3	1134,00	55,74	66,18	33,82
4,0	687,68	33,80	99,98	0,02
2,0	0,37	0,02	100,00	0,00
1,0	0,02	0,00	100,00	0,00
0,0	0,01	0,00	100,00	0,00
Summe	2034,29	100,00	-	-

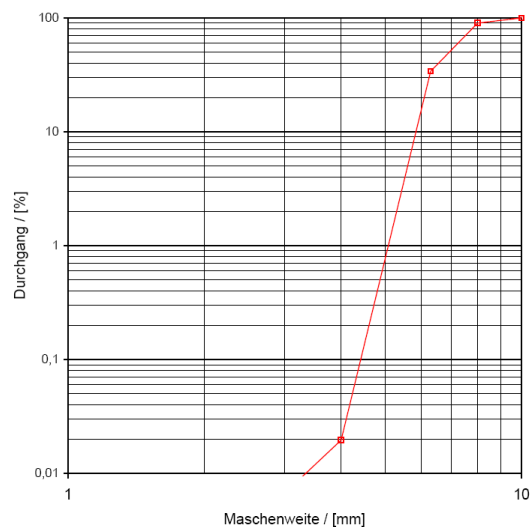


Abbildung 45: GGS-Netz für das Material „Verhüttet“

Tabelle 2: Korngrößenverteilung des Desoxidationsmaterials „Mechanisch verkugelt 1“

Maschenweite [mm]	Masse [g]	Klasse [%]	Rückstand [%]	Durchgang [%]
12,5	0,00	0,00	0,00	100,00
10,0	214,88	10,18	10,18	89,82
8,0	1030,17	48,80	58,98	41,02
6,3	661,73	31,35	90,33	9,67
4,0	199,44	9,45	99,78	0,22
2,0	4,56	0,22	99,99	0,01
1,0	0,04	0,00	100,00	0,00
0,0	0,08	0,00	100,00	0,00
Summe	2110,90	100,00	-	-

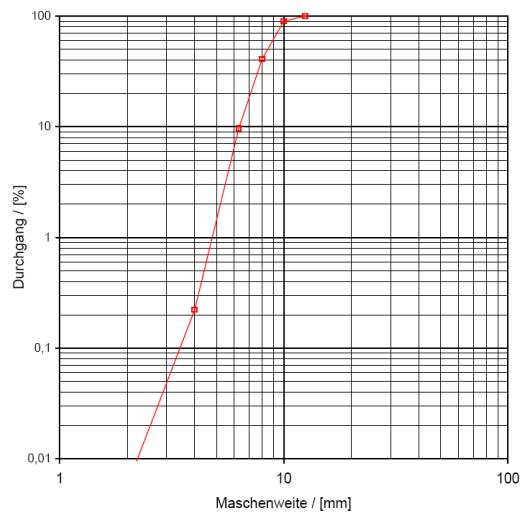


Abbildung 46: GGS-Netz für das Material „Mechanisch verkugelt 1“

Tabelle 3: Korngrößenverteilung für das Material „Mechanisch gehackt“

Maschenweite [mm]	Masse [g]	Klasse [%]	Rückstand [%]	Durchgang [%]
12,5	0,00	0,00	0,00	100,00
10,0	4,13	0,30	0,30	99,70
8,0	263,74	19,00	19,30	80,70
6,3	530,65	38,23	57,53	42,47
4,0	527,25	37,98	95,51	4,49
2,0	62,15	4,48	99,99	0,01
1,0	0,07	0,01	99,99	0,01
0,0	0,12	0,01	100,00	0,00
Summe	1388,11	100,00	-	-

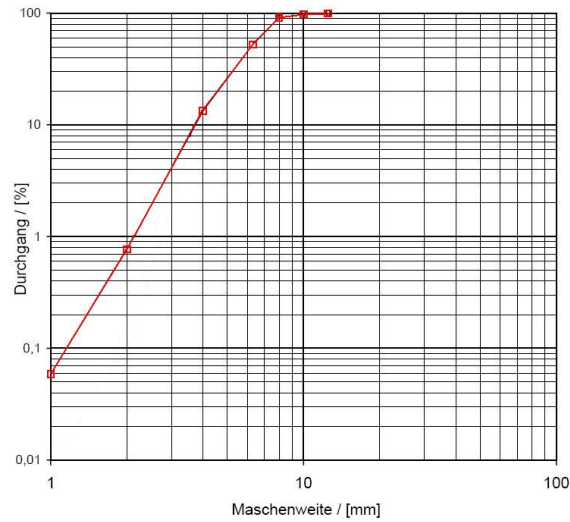


Abbildung 47: GGS-Netz für das Material „Mechanisch gehackt“

Tabelle 4: Korngrößenverteilung des Desoxidationsmaterials „Mechanisch gerollt“

Maschenweite [mm]	Masse [g]	Klasse [%]	Rückstand [%]	Durchgang [%]
12,5	0,00	0,00	0,00	100,00
10,0	2,67	0,12	0,12	99,88
8,0	92,55	4,16	4,28	95,72
6,3	319,28	14,34	18,62	81,38
4,0	1401,00	62,92	81,54	18,46
2,0	408,09	18,33	99,87	0,13
1,0	2,68	0,12	99,99	0,01
0,0	0,22	0,01	100,00	0,00
Summe	2226,49	100,00	-	-

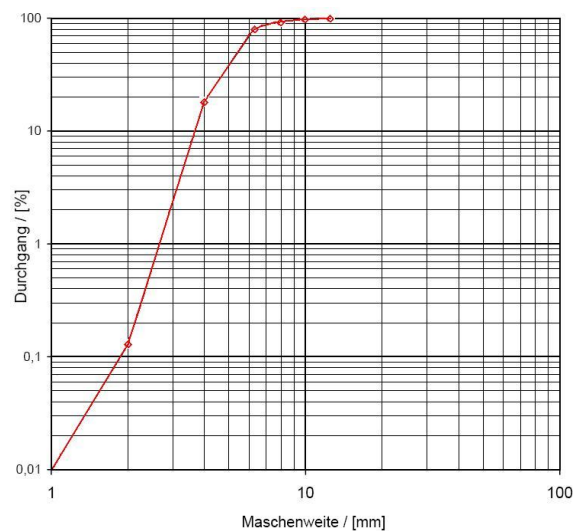


Abbildung 48: GGS-Netz für das Material „Mechanisch gerollt“

Tabelle 5: Korngrößenverteilung des Materials „Mechanisch verkugelt 2“

Maschenweite [mm]	Masse [g]	Klasse [%]	Rückstand [%]	Durchgang [%]
12,5	0,00	0,00	0,00	100,00
10,0	19,22	1,26	1,26	98,74
8,0	114,43	7,53	8,80	91,20
6,3	588,50	38,73	47,52	52,48
4,0	594,39	39,12	86,64	13,36
2,0	191,30	12,59	99,23	0,77
1,0	10,81	0,71	99,94	0,06
0,0	0,89	0,06	100,00	0,00
Summe	1519,54	100,00	-	-

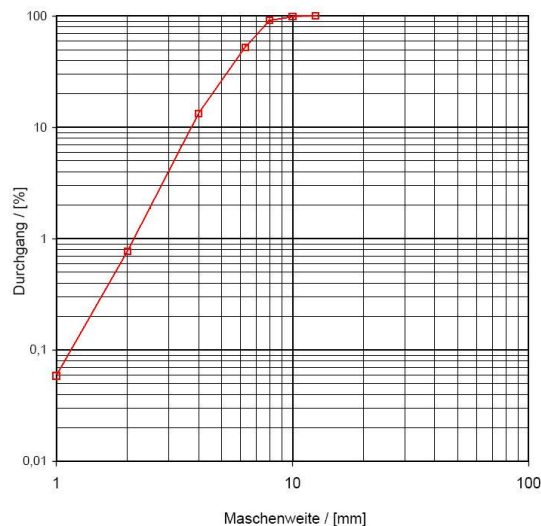


Abbildung 49: GGS-Netz für das Material „Mechanisch verkugelt 2“

Die einzelnen Korngrößenverteilungen lassen sich durch ein RRSB-Körnungsnetz (Rosin-Rammler-Sperling-Bennet) nach DIN 66145 (Abbildung 50) beschreiben. Mit Hilfe des Körnungsnetzes sind die Feinheitsparameter d' (Korngrößenmittelwert) und n (Gleichmäßigkeitsszahl) zur Charakterisierung des Pulvers zu bestimmen. Der Korngrößenmittelwert gibt die Maschenweite an, durch die 63,2 % der Gesamtmasse der Körner fallen. Die Gleichmäßigkeitsszahl n , ermittelt aus dem Schnittpunkt der Geraden mit dem inneren Randmaßstab, lässt eine Aussage über die Streubreite der Verteilung zu. Die Streubreite ist umso größer, je kleiner die Gleichmäßigkeitsszahl n ist.

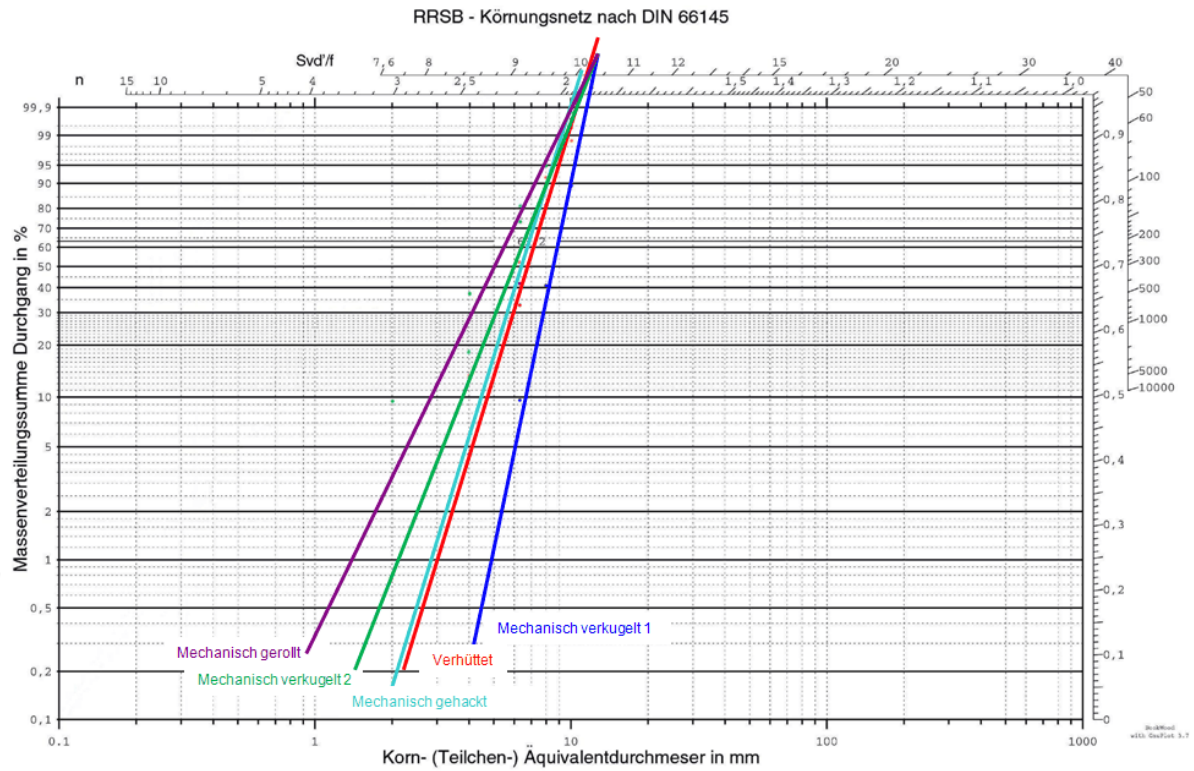


Abbildung 50: RRSB-Körnungsnetz

Tabelle 6: Darstellung der Feinheitparameter für die unterschiedlichen Qualitäten

Probenbezeichnung	d' [mm]	n
„Verhüttet“	7,0	5,0
„Mechanisch verkugelt 1“	9,0	6,5
„Mechanisch gehackt“	5,7	5,2
„Mechanisch gerollt“	7,3	3,3
„Mechanisch verkugelt 2“	6,8	4,0

9.3 Dichtebestimmung

Die Dichten der jeweiligen Proben wurden in den einzelnen Korngrößenklassen mit Hilfe eines Helium-Gaspyknometers (AkkuPyk 1330) ermittelt und masseäquivalent zur Gesamtdichte zusammengefasst.

Nachfolgend sind in Tabelle 7 bis Tabelle 11 die Dichteverteilungen der einzelnen Desoxidationsmittel nach Maschenweite und der Mittelwert der Dichte aufgelistet.

Tabelle 7: Dichteverteilung des Desoxidationsmittels „Verhüttet“

Maschenweite [mm]	Klasse [%]	Stoffdichte [g/cm ³]
8,0	9,85	2,756
6,3	55,74	2,757
4,0	33,80	2,757
Mittelwert	-	2,757

Tabelle 8: Dichteverteilung des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 1“

Maschenweite [mm]	Klasse [%]	Stoffdichte [g/cm ³]
10,0	10,18	2,680
8,0	48,80	2,686
6,3	31,35	2,678
4,0	9,45	2,683
2,0	0,22	2,680
Mittelwert	-	2,681

Tabelle 9: Dichteverteilung des Desoxidationsmittels „Mechanisch gehackt“

Maschenweite [mm]	Klasse [%]	Stoffdichte [g/cm ³]
8,0	19,30	2,703
6,3	38,23	2,693
4,0	37,98	2,666
2,0	4,48	2,695
Mittelwert	-	2,685

Tabelle 10: Dichteverteilung des Desoxidationsmittels „Mechanisch gerollt“

Maschenweite [mm]	Klasse [%]	Stoffdichte [g/cm ³]
8,0	4,28	2,703
6,3	14,34	2,693
4,0	62,92	2,666
2,0	18,33	2,695
Mittelwert	-	2,677

Tabelle 11: Dichteverteilung des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 2“

Maschenweite [mm]	Klasse [%]	Stoffdichte [g/cm ³]
10,0	1,26	2,464
8,0	7,53	2,511
6,3	38,73	2,522
4,0	39,12	2,512
2,0	12,59	2,504
1,0	0,71	2,542
Mittelwert	-	2,514

Die Dichte der einzelnen Produkte ist vor allem vom Herstellungsprozess, mechanisch oder thermisch, abhängig. Die niedrigeren Werte sind bei mechanisch hergestellten Desoxidationsmitteln zu finden. Besonders im Bereich der unteren Kornklassen ist ein Trend bezüglich niedrigerer Dichten, hervorgerufen durch eingeschlossene Hohlräume bei der Fertigung, feststellbar.

9.4 Schüttdichte und Lückengrad

Unter der Schüttdichte eines Materials wird das Verhältnis der Masse zu seinem Volumen einschließlich der Hohlräume zwischen den Materialteilchen verstanden. Für die Schüttdichte gilt:

$$\rho_{SchProbe} = \frac{m_{SchProbe}}{V_{SchProbe}} \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (9.1)$$

wobei $m_{SchProbe}$ die Masse der Schüttung und $V_{SchProbe}$ das Volumen der Schüttung ist. Die Schüttdichtebestimmung erfolgte mit Hilfe eines 1000 ml Standzylinders. Die Eingangspröbe wurde geteilt und mit einer Fritsch-Analysette 1 Minute bei einer Intensität von 35 gerüttelt.

Der Lückengrad ε ergibt sich aus dem Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen der Schüttung. Dieser errechnet sich durch:

$$\varepsilon_{Einteiler} = \frac{\text{Hohlraumvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{\rho_{Sch_{Probe}}}{\rho} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (9.2)$$

In Tabelle 12 sind die Mittelwerte der Schüttdichte und der Lückenraumanteil im ungerüttelten und gerüttelten Zustand der untersuchten Desoxidationsmittel aufgelistet.

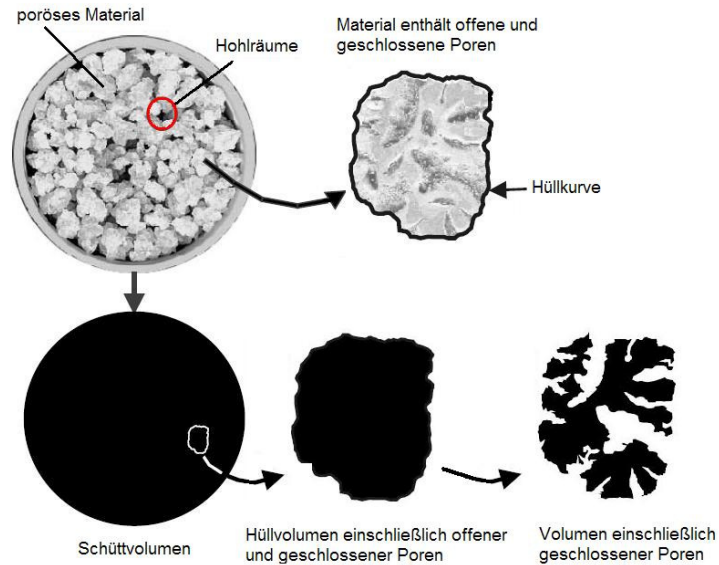
Tabelle 12: Schüttdichte und Lückengrad der unterschiedlichen Desoxidationsmittel

Probenbezeichnung	Mittelwert Schüttdichte (g/cm ³)		Lückenraumanteil (Vol.-%)	
	ungerüttelt	gerüttelt	ungerüttelt	gerüttelt
„Verhüttet“	1,439	1,636	47,8	40,7
„Mechanisch verkugelt 1“	1,339	1,426	50,1	46,8
„Mechanisch gehackt“	1,093	1,278	59,3	52,4
„Mechanisch gerollt“	1,508	1,609	43,7	39,9
„Mechanisch verkugelt 2“	1,041	1,126	58,6	55,2

Die Schüttdichte hängt im Wesentlichen von der Stückgröße und Körperform ab, da bei abnehmendem Teilchendurchmesser die Körper bei vorgegebenen Volumen mehr Raum besetzen als größere Körper. Die Ergebnisse zeigen, dass „Verhüttet“ im gerüttelten Zustand im Gegensatz zu den anderen Proben die größte Schüttdichte besitzt.

9.5 Porosität

Die Ermittlung der Porosität erfolgte anhand der Feststoffpyknometrie. Dabei wird das Kornvolumen durch Verdrängung eines flüssigkeitsähnlichen Messpulvers ermittelt. Das Messmedium, Pulver mit enger Korngrößenverteilung (mittlere Korngröße $d_m \sim 100 \mu\text{m}$), passt sich ähnlich einer Flüssigkeit an die Konturen der zu messenden Probe an. Durch die Messmethode mittels Feststoffpyknometrie lässt sich die Porosität von Partikeln bestimmen. Geschlossene Poren werden bei diesem Verfahren indes nicht berücksichtigt. In Abbildung 51 sind die verschiedenen Bezeichnungen der Volumina von Schüttung und Partikel aufgezeigt.

Abbildung 51: Darstellung der Volumina von Schüttung und Partikeln ^[21]

In einer Referenzmessung wird das Messmedium mit einer definierten Kraft verdichtet. Aufgrund des Vorschubs des Kolbens und der Abmessungen der Messzelle kann das Volumen des Messmediums bestimmt werden. Anschließend erfolgt die Zugabe der Probemenge zum Messmedium und durch eine erneute Verdichtung mittels gleich bleibender Kräfteinleitung lässt sich das Volumen einschließlich geschlossener Poren und somit die Porosität der Probe ermitteln. Tabelle 13 zeigt die ermittelten Porositätswerte der Desoxidationsmittel. „Mechanisch verkugelt 2“ weist mit Abstand die höchste Porosität auf, gefolgt von „Mechanisch verkugelt 1“ und „Mechanisch gehackt“. Die niedrigsten Porositäten besitzen „Verhüttet“ und „Mechanisch gerollt“.

Tabelle 13: Porositätswerte

Probenbezeichnung	Porositätswerte [%]
	6,3/4 mm
„Verhüttet“	1,06
„Mechanisch verkugelt 1“	4,79
„Mechanisch gehackt“	3,99
„Mechanisch gerollt“	0,00
„Mechanisch verkugelt 2“	18,47

9.6 Strömungswiderstand und spezifische Oberfläche

Der Strömungswiderstand wurde auf einer Teststrecke als Druckabfall über eine Schüttschicht von etwa 170 – 200 mm Höhe bestehend aus dem gesamten Körnungsband der jeweiligen Probe (Schüttung ca. 300 g, eingerüttelt 1 min, Intensität 15, Fritsch-Analysette) bei Durchströmung mit Luft bei Raumtemperatur ermittelt. Die Probe ruht auf einem Sieb und wird saugend durchströmt. Die Bestimmung des Druckverlustes erfolgt mit einem U-Rohrmanometer, die des Volumenstroms über eine Blendenmessung. Die Saugstrecke besteht aus einem Stahlrohr von etwa 1,5 m Länge, 50 mm Innendurchmesser und einer Einlaufstrecke von 700 mm vor der Schüttung. In Abbildung 52 sind die Ergebnisse des Durchströmversuchs als Druckzunahme über steigenden Volumenstrom dargestellt. Nach Anpassung der Punktfolgen über eine Potenzialfunktion und Korrektur um den reinen Messstreckenwiderstand (Leermessung) wurde der Strömungswiderstand „R“ (Verhältnis aus Druckabfall über die Probe zum zugeordneten Volumenstrom) über dem Volumenstrom dargestellt (Abbildung 53). Die zugehörigen Anpassungsfunktionen und die Porenraumanteile in der Schüttung sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

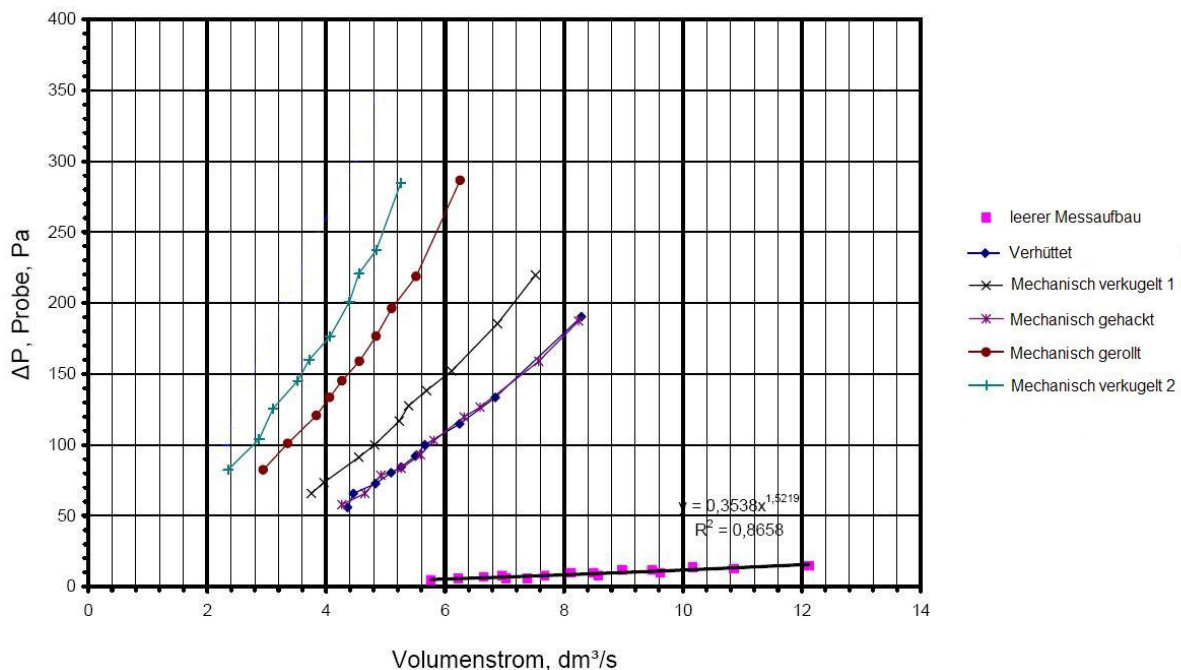


Abbildung 52: Durchströmversuch in Abhängigkeit von Druckzunahme und Volumenstrom

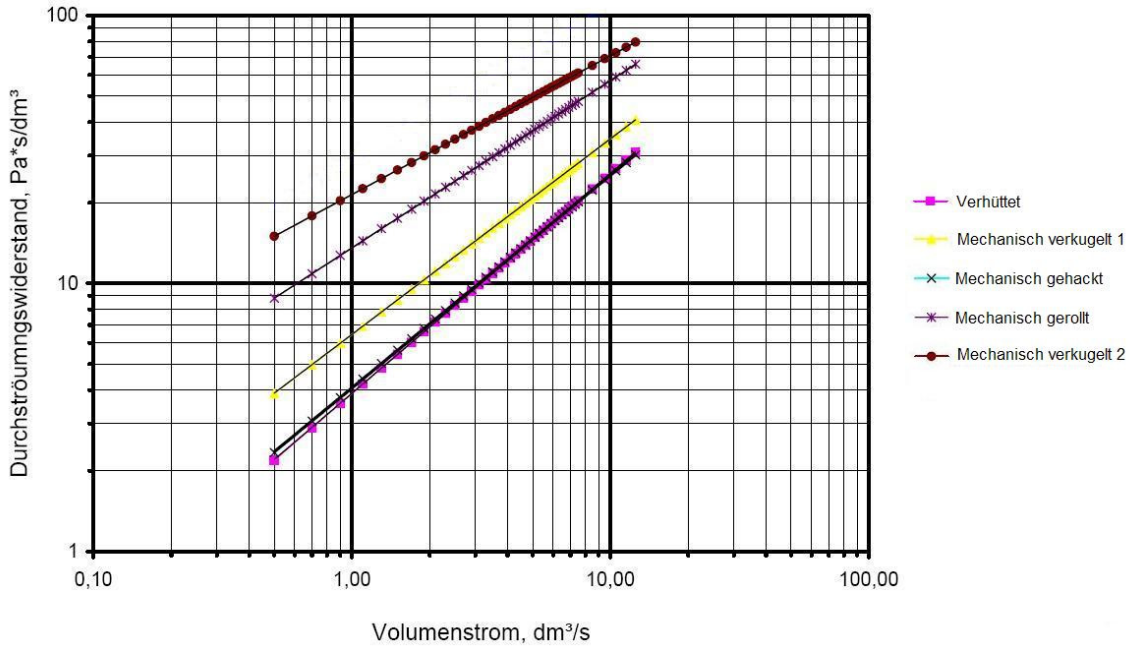


Abbildung 53: Durchströmungswiderstand in Abhängigkeit vom Volumenstrom

Tabelle 14: Porenraumanteil und Strömungswiderstand

Probenbezeichnung	Porenraumanteil [Vol.-%]	Anpassungskurven Strömungswiderstand [Pa·s/dm³]
„Verhüttet“	68,7	$4,075 \cdot V^{0,794}$
„Mechanisch verkugelt 1“	68,2	$6,455 \cdot V^{0,729}$
„Mechanisch gehackt“	73,4	$3,892 \cdot V^{0,821}$
„Mechanisch gerollt“	67,2	$13,58 \cdot V^{0,624}$
„Mechanisch verkugelt 2“	70,1	$21,47 \cdot V^{0,517}$

Anhand des Durchströmversuchs kann auf die spezifische Oberfläche, welche die Gesamtheit aller Oberflächen einschließlich der Oberfläche in den Poren berücksichtigt, geschlossen werden.

Das Prinzip beruht darauf, dass der Widerstand einer Kornschüttung, der dem Gasdurchfluss entgegenwirkt, in erster Linie von der Oberfläche der Lückenräume abhängt. Grundlage dieses Messprinzips ist die Gleichung nach Carman-Kozeny, welche einen Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche, Druckdifferenz, Porosität und Strömungsgeschwindigkeit herstellt.

$$s_v^2 = k \cdot \frac{\Delta p \cdot \varepsilon^3}{l \cdot \eta \cdot v \cdot (1 - \varepsilon)^2} \tag{9.3}$$

Wobei s_v die volumenbezogene spezifische Oberfläche in m^2/m^3 , k eine Konstante, Δp die Druckdifferenz in Pa, ε die Porosität, l die Länge der durchströmten Strecke in m, η die dynamische Viskosität des Fluid in Pa·s und v die Strömungsgeschwindigkeit in m/s ist.

Aus den Durchströmversuchen geht hervor, dass bei Berücksichtigung von Porosität und Druckabfall der Schüttung sich die spez. Oberfläche verhältnismäßig wie in Tabelle 15 ergibt.

Tabelle 15: Verhältnismäßige Angabe der spezifischen Oberfläche

Desoxidationsmittel	spez. Oberfläche []
"Verhüttet"	
"Mechanisch verkugelt 1"	
"Mechanisch verkugelt 2"	
"Mechanisch gehackt"	
"Mechanisch gerollt"	

Es ist zu erkennen, dass „Verhüttet“ die verhältnismäßig kleinste spezifische Oberfläche aufweist. Gefolgt von „Mechanisch gehackt“, „Mechanisch verkugelt 1“ und „Mechanisch gerollt“. Die größte spezifische Oberfläche besitzt „Mechanisch verkugelt 2“. Die spezifische Oberfläche wird auch häufig als ein Maß für den möglichen Abbrand herangezogen. Je kleiner die spezifische Oberfläche, desto kleiner der Abbrand und umso geringer die Verluste.

9.7 Kornformbeschreibung

Bei der Beschreibung von Korngemischen wird die Form hauptsächlich unter zwei Gesichtspunkten betrachtet:

- Verwendung von Bewertungsfaktoren (Formfaktoren) zur Bestimmung der Kornform; die tatsächliche Form spielt keine Rolle
- Ist die tatsächliche Form ausschlaggebend (Oberflächenstruktur, Kornform), kann wieder unterschieden werden zwischen
 - Verbaler Beschreibung (Wort oder Bild)
 - Mathematischer Beschreibung durch Funktionen

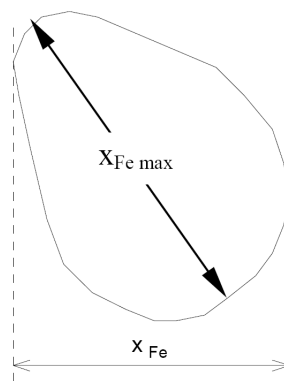
Da die Charakterisierung der Kornform mittels verbaler Beschreibung nur Aussagen liefert, welche von der subjektiven Einordnung des Betrachters abhängig sind, wurde die Kornformcharakterisierung mit Hilfe von Formfaktoren gewählt.

Die Formfaktoren sind messbare dimensionslose Größen, die von den Teilcheneigenschaften beeinflusst werden. Folgende Messgrößen kamen zur Anwendung:

$Q_3(x)$ Verteilungssumme, volumenbezogen: auf das Gesamtvolumen bezogener Volumenanteil der Partikel, die kleiner als x sind

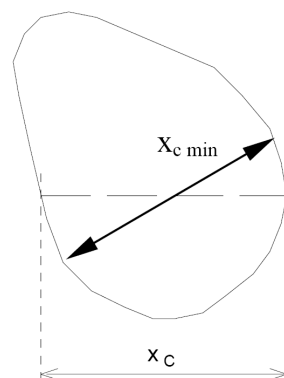
$P_3(x_1, x_2)$ Fraktionen $p_3(x_1, x_2)$ – Volumenanteile im Bereich (x_1, x_2) : $p_3(x_1, x_2) = Q_3(x_2) - Q_3(x_1)$ (zeigt an, wie viel Volumen-% sich in einer Fraktion befinden)

X_{Fe} Feret-Durchmesser: Abstand zweier Tangenten, die senkrecht zur Messrichtung an das Partikel angelegt wurden. Der über alle Richtungen gemittelte Feret-Durchmesser eines konvexen Partikels ist gleich dem Durchmesser eines Kreises mit gleichem Umfang.



$X_{Fe \max}$ Größter Feret-Durchmesser eines Partikels, ermittelt aus verschiedenen Messrichtungen. Der größte Feret-Durchmesser ist eine Partikellänge.

X_c maximale Sehne x_c senkrecht zur Messrichtung



$X_{c \min}$ Minimum aller maximalen Sehnen x_c (beim Scannen in mehreren Richtungen).
= Breite der Partikelprojektion oftmals ähnlich der Siebmaschenweite

SPHT Sphärizität:

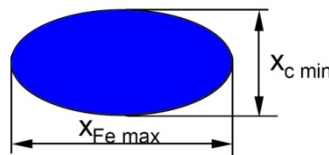
$$SPHT = \frac{4\pi A}{U^2}$$



Für einen Kreis (Kugel) gilt $SPHT=1$, bei abweichenden Partikelformen $SPHT < 1$

b/l Breiten-/Längenverhältnis:

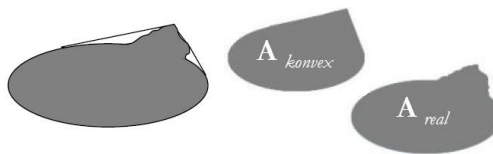
$$b/l = \frac{x_{cmin}}{x_{Fe max}}$$



Minimum- und Maximumsuche über alle gescannten Richtungen

Conv Konvexität:

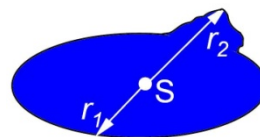
$$\sqrt{\frac{A_{real}}{A_{konvex}}}$$



Wurzelverhältnis der realen Fläche zur konvexen Fläche des Partikels, als würde man ein Band um ein Partikel legen und die Fläche messen, die innerhalb dieses Gummibandes liegt.

Symm Symmetrie:

$$Symm = \frac{1}{2} \left(1 + \min \left(\frac{r_1}{r_2} \right) \right)$$



r_1 und r_2 sind die Abstände des Flächenschwerpunktes zu den Rändern in der gegebenen Richtung. Das Vorzeichen des betragsmäßig kleineren Abstandes ist negativ, wenn der Schwerpunkt außerhalb der Fläche liegt. Die Minimumsuche erfolgt über alle Richtungen. Die Symmetrie ist kleiner 1, wenn die Fläche nicht zentralsymmetrisch ist.

Die Kornformcharakterisierung erfolgte mit dem Prinzip der digitalen Bildverarbeitung (Retsch Camsizer). Dabei wird die Probe über eine Vibrationsrinne in den Messkanal befördert, und mittels einer Lichtquelle und zwei Kameras die Schattenprojektionen aufgezeichnet und ausgewertet.

Für die Beurteilung hinsichtlich Form wird die Breite, die Länge, das Verhältnis Breite/Länge, die Sphärizität, die Konvexität sowie die Symmetrie der einzelnen Desoxidationsprodukte herangezogen.

9.7.1 Breite ($x_{c \min}$)

Nachfolgend sind in Abbildung 54 und Abbildung 55 die Breitenverhältnisse der einzelnen Desoxidationsmaterialien ersichtlich. Die Ordinate gibt die volumenbezogene Verteilungssumme wieder. Auf der Abszisse ist die Breite der Partikelprojektion aufgetragen. Würde die Verteilung einer Sprungfunktion gleichkommen, so würden alle Partikel eine einheitliche Breite aufweisen. Je mehr die Funktion von dieser abweicht, umso größer ist die Streuung der Breite der untersuchten Materialien.

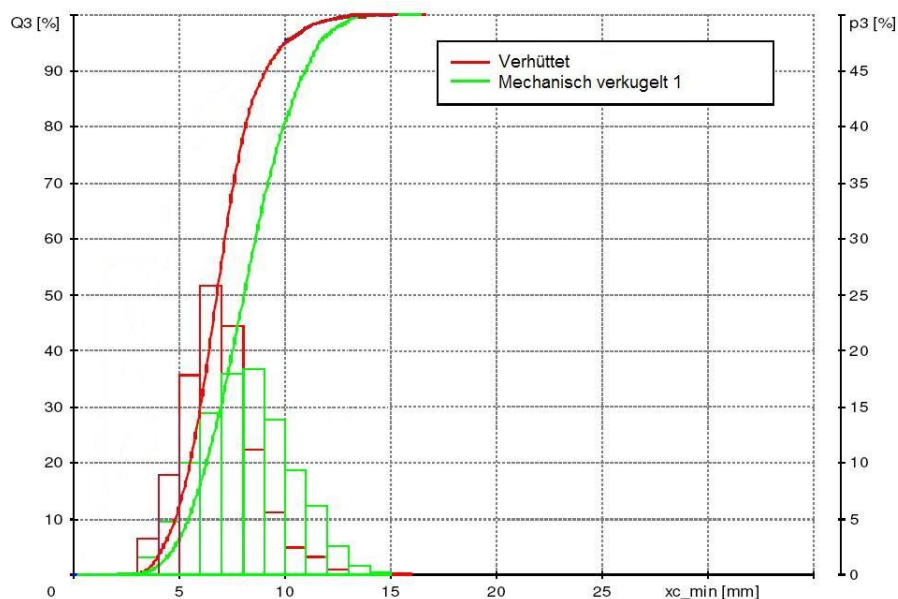


Abbildung 54: Vergleich $x_{c \min_1}$ der Desoxidationsmittel „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 1“

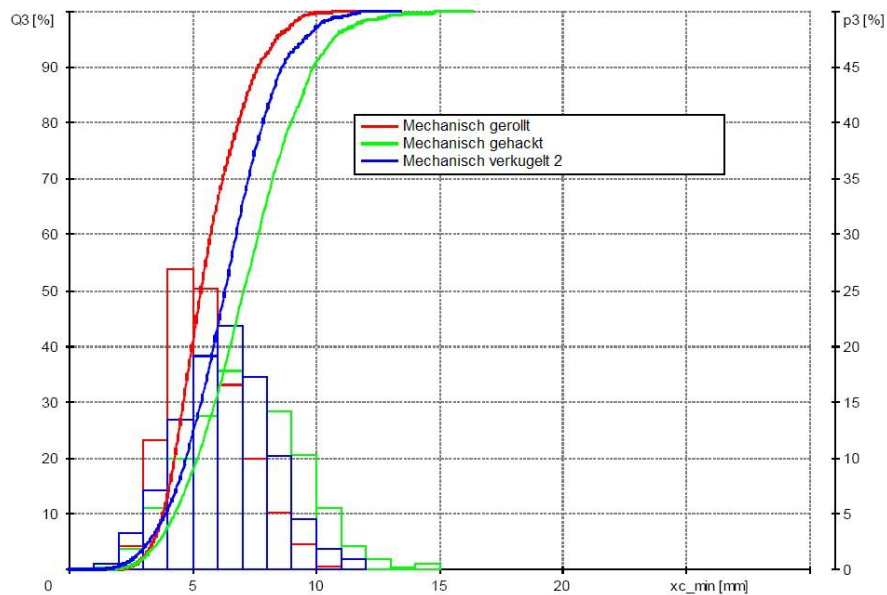


Abbildung 55: Vergleich $x_{c \min_2}$ der Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“

Die Breite $x_{c \min}$ ist am besten mit den Ergebnissen der Siebung vergleichbar. Eine Unterscheidung der Proben lässt sich quantitativ mit der Breite $x_{c \min}$ bei 10 %, 50 % und 90 % Durchgang vornehmen. Die Breiten $x_{c \min}$ bei unterschiedlichen Durchgangswerten der verschiedenen Desoxidationsmittel sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: $x_{c \min}$ bei verschiedenen Durchgangswerten der Desoxidationsmaterialien

	"Verhüttet"	"Mechanisch verkugelt 1"	"Mechanisch gehackt"	"Mechanisch gerollt"	"Mechanisch verkugelt 2"
$x_{c \min} 10 \%$	4,742	5,37	4,288	3,787	3,897
$x_{c \min} 50 \%$	6,771	8,071	7,055	5,329	6,309
$x_{c \min} 90 \%$	9,107	10,978	9,891	7,647	8,618

Es ergibt sich, dass „Mechanisch gerollt“ die kleinste Breite aufweist. Das Aluminiumgranulat „Mechanisch verkugelt 1“ besitzt die größte Breite und reicht von 5,4 mm bis 11,0 mm. Aluminiumgranulat „Verhüttet“, „Mechanisch gehackt“ und Mechanisch verkugelt 2 liegen im mittleren Bereich.

9.7.2 Länge ($x_{Fe \max}$)

In Abbildung 56 und Abbildung 57 sind die Längenverhältnisse der verschiedenen Desoxidationsmittel dargestellt. Die Ordinate gibt die volumenbezogene Verteilungssumme wieder. Auf der Abszisse ist die Länge der Partikelprojektion aufgetragen. Würde die Verteilung einer Sprungfunktion gleichkommen, so würden alle Partikel eine einheitliche

Länge aufweisen. Je mehr die Funktion von dieser abweicht, umso größer ist die Streuung der Länge der untersuchten Materialien.

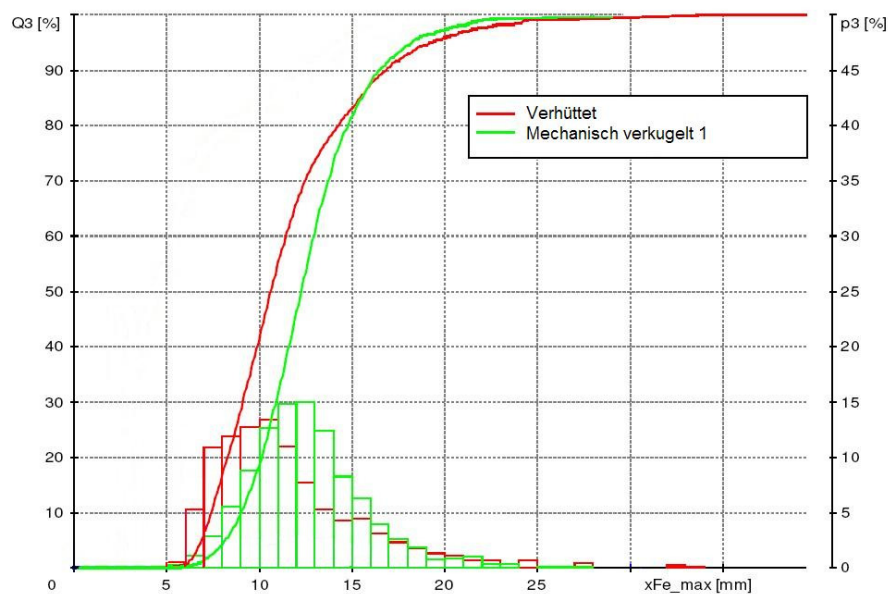


Abbildung 56: Vergleich $x_{Fe_max_1}$ der Desoxidationsmittel „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 1“

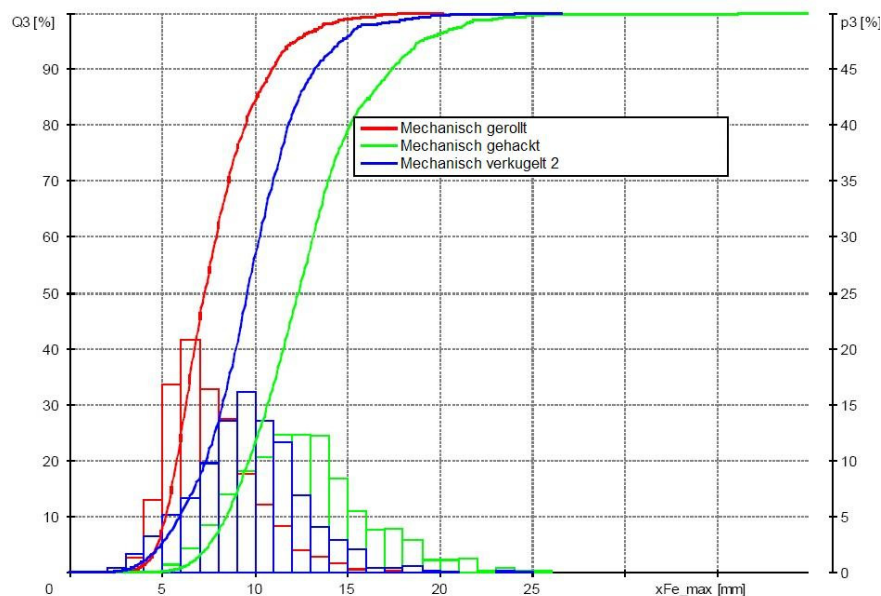


Abbildung 57: Vergleich $x_{Fe_max_2}$ der Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“

Die gleiche Unterscheidung wie für die Breite trifft auch bei der Länge x_{Fe_max} zu. Tabelle 17 zeigt die Länge x_{Fe_max} bei unterschiedlichen Durchgangswerten der verschiedenen Desoxidationsmittel.

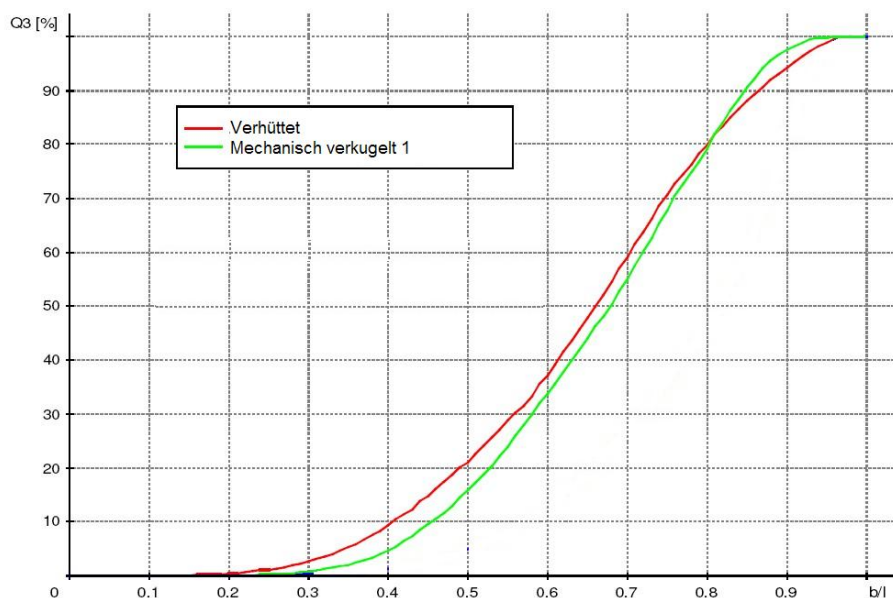
Tabelle 17: $x_{\text{Fe max}}$ bei verschiedenen Durchgangswerten der Desoxidationsmaterialien

	"Verhüttet"	"Mechanisch verkugelt 1"	"Mechanisch gehackt"	"Mechanisch gerollt"	"Mechanisch verkugelt 2"
$x_{\text{Fe max}}$ 10 %	7,376	9,023	8,39	5,127	5,9
$x_{\text{Fe max}}$ 50 %	10,642	12,268	12,327	7,277	9,587
$x_{\text{Fe max}}$ 90 %	16,833	16,55	17,412	10,916	13,294

Es ergibt sich, dass „Mechanisch gerollt“ die kleinste Länge aufweist. Das Aluminiumgranulat „Mechanisch verkugelt 1“ und „Mechanisch gehackt“ besitzen die größten Längen. „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 2“ liegen im mittleren Bereich.

9.7.3 Breite $x_{\text{C min}}$ /Länge $x_{\text{Fe max}}$

In Abbildung 56 und Abbildung 59 sind die Breiten/Längenverhältnisse der verschiedenen Desoxidationsmittel dargestellt. Die Ordinate gibt die volumenbezogene Verteilungssumme wieder. Auf der Abszisse ist das Breiten/Längen-Verhältnis aufgetragen. Würde die Verteilung einer Sprungfunktion gleichkommen, so würden alle Partikel ein einheitliches Breiten/Längen-Verhältnis aufweisen. Bei einer Sprungfunktion bei $b/l = 1$ sind Breite und Länge der Partikel ident.

Abbildung 58: Vergleich b/l_1 der Desoxidationsmittel „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 1“

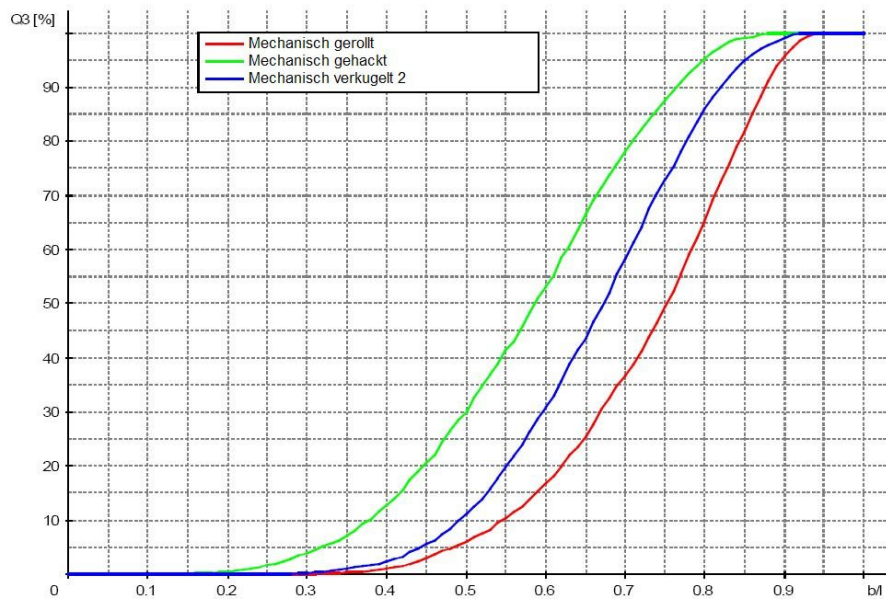


Abbildung 59: Vergleich b/l_2 der Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“

Das Breite/Länge-Verhältnis der einzelnen Desoxidationsprodukte lässt sich durch den Mittelwert der Breite/Länge-Verhältnisse über die Kornklassen beschreiben. Diese sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Mittelwerte der Breite/Länge-Verhältnisse der verschiedenen Desoxidationsmaterialien

	"Verhüttet"	"Mechanisch verkugelt 1"	"Mechanisch gehackt"	"Mechanisch gerollt"	"Mechanisch verkugelt 2"
b/l	0,579	0,625	0,576	0,729	0,662

Ergibt das Breite/Länge-Verhältnis den Wert 1, so ist der Körper optimal rund bzw. kompakt. Liegt der Wert bei < 1 so weicht dieser entsprechend von der runden Form ab. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass „Mechanisch gerollt“ am nächsten an die optimale Rundheit bzw. Kompaktheit herankommt, gefolgt von „Mechanisch verkugelt 2“ und „Mechanisch verkugelt 1“. „Verhüttet“ und „Mechanisch gehackt“ weisen eine geringfügig niedrigere Rundheit auf.

9.7.4 Sphärizität

Da die Kugel die kleinste Oberfläche von allen Körpern mit vorgegebenen Volumen aufweist, und diese Oberfläche als Maß für den Oxideintrag von Desoxidationsmittel (Oxidhaut an der Oberfläche) in Schmelzen dienen kann, wurde die Sphärizität der einzelnen Materialien bestimmt. Die Sphärizität charakterisiert die Abweichungen der Gestalt von der Kugelform. In Abbildung 60 und Abbildung 61 sind die Sphärizitäten der Desoxidationsmaterialien aufgezeigt.

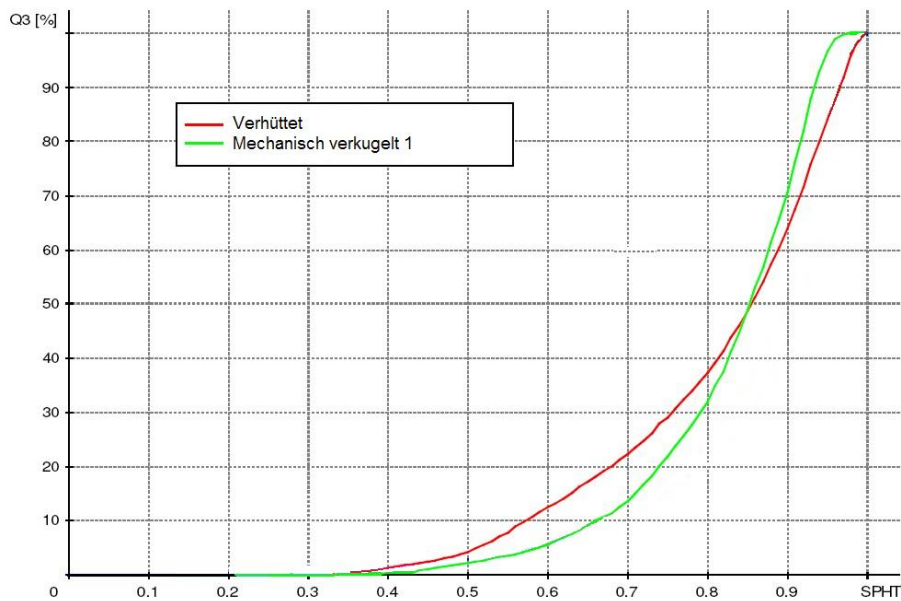


Abbildung 60: Sphärizität_1 der Desoxidationsmittel „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 1“

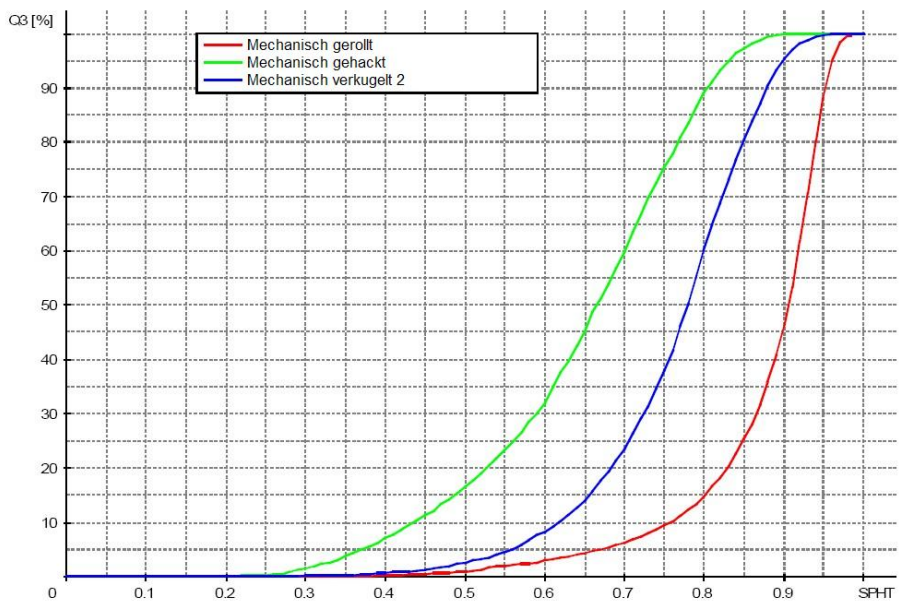


Abbildung 61: Sphärizität_2 der Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“

Die Sphärizität (volumenbezogen) der einzelnen Desoxidationsprodukte lässt sich durch den Mittelwert der einzelnen Sphärizitäten über die Kornklassen beschreiben, welche in Tabelle 19 dargestellt sind.

Tabelle 19: Mittelwerte der Sphärizitäten der verschiedenen Desoxidationsmaterialien

	"Verhüttet"	"Mechanisch verkugelt 1"	"Mechanisch gehackt"	"Mechanisch gerollt"	"Mechanisch verkugelt 2"
$x_{Fe \max} 10 \%$	7,376	9,023	8,39	5,127	5,9

Ergibt die Sphärizität den Wert 1, so ist der Körper optimal rund. Liegt der Wert bei < 1 , so weicht dieser von der runden Form ab. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass „Mechanisch gerollt“ am nächsten an die optimale Rundheit herankommt gefolgt von „Mechanisch verkugelt 2“ und „Mechanisch verkugelt 1“. „Verhüttet“ und „Mechanisch gehackt“ weisen eine geringfügig niedrigere Rundheit auf. Allerdings ist zu beachten, dass die Sphärizität für die einzelnen Kornklassen sehr unterschiedlich sein können. Als Beispiel sei hier „Verhüttet“ angeführt, welches im mittleren Kornklassenbereich eine wesentlich höhere Sphärizität aufweist.

9.7.5 Konvexität

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der Desoxidationsmittel kann durch die Konvexität ausgedrückt werden, welches auch als Maß für die Oberflächenbeschaffenheit gilt. In Abbildung 62 und Abbildung 63 sind die Konvexitäten der verschiedenen Materialien ersichtlich.

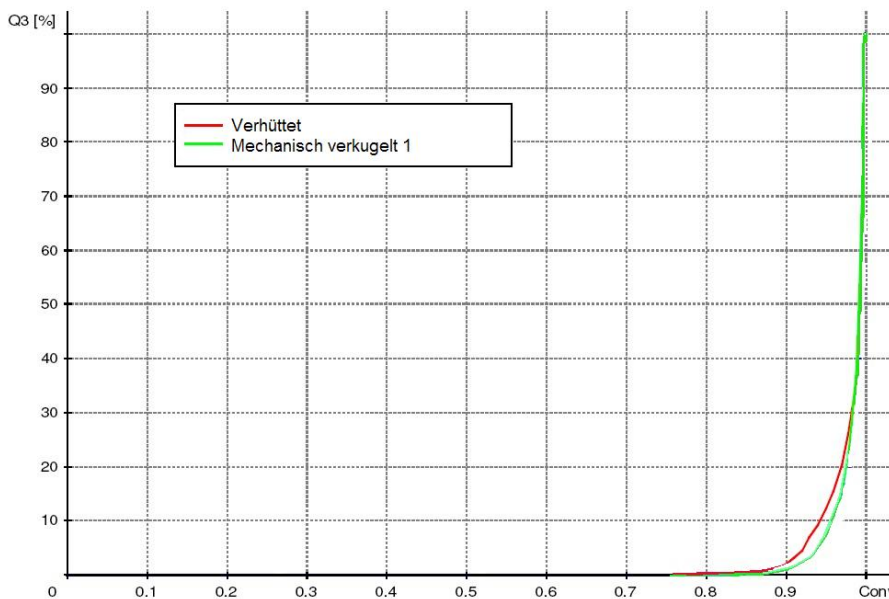


Abbildung 62: Konvexität₁ der Desoxidationsmittel „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 1“

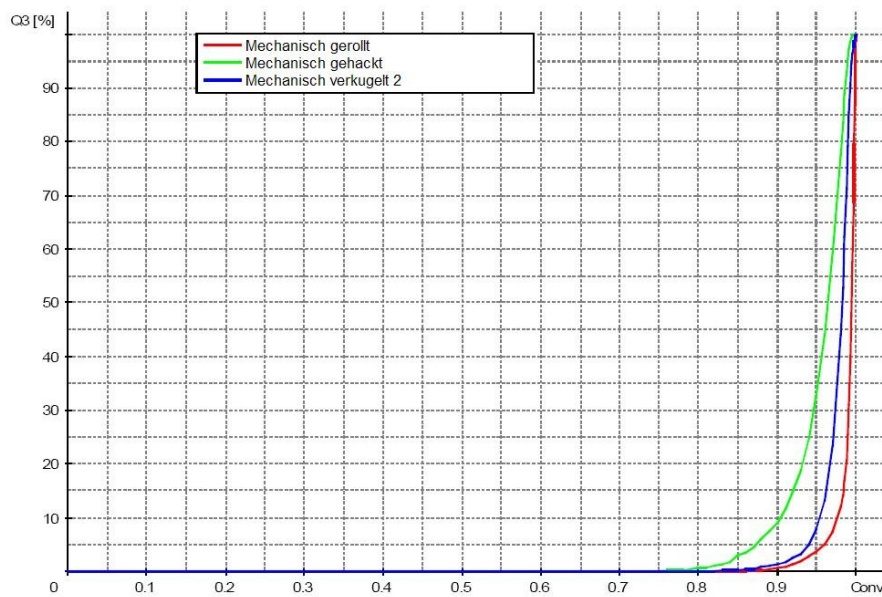


Abbildung 63: Konvexität_2 der Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“

Die Konvexität der einzelnen Desoxidationsprodukte lässt sich durch den Mittelwert der Konvexität über die Kornklassen beschreiben (siehe Tabelle 20).

Tabelle 20: Mittelwerte der Konvexität der verschiedenen Desoxidationsmaterialien

	"Verhüttet"	"Mechanisch verkugelt 1"	"Mechanisch gehackt"	"Mechanisch gerollt"	"Mechanisch verkugelt 2"
Conv	0,955	0,973	0,953	0,989	0,976

Die Konvexität lässt Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit zu. Umso mehr der Wert der Konvexität von 1 abweicht, desto ungleichmäßiger ist die Oberflächenbeschaffenheit. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass „Mechanisch gerollt“ die höchste mittlere Konvexität besitzt. Die anderen Desoxidationsmittel weisen eine geringfügig niedrigere Konvexität auf.

9.7.6 Symmetrie

In Abbildung 64 und Abbildung 65 sind die Symmetrien der untersuchten Desoxidationsmaterialien dargestellt. Die Symmetrie ist kleiner 1, wenn die Fläche nicht zentralsymmetrisch ist.

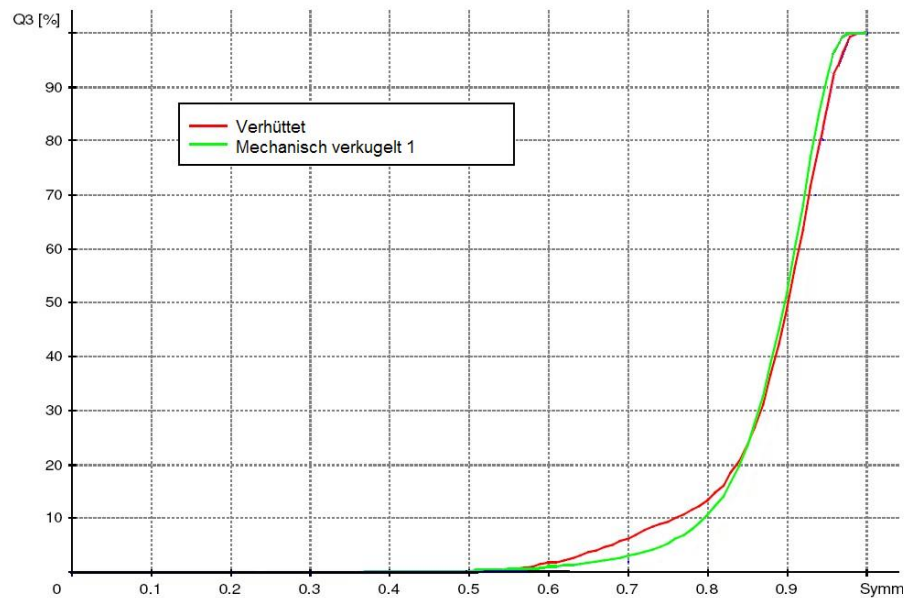


Abbildung 64: Symmetrie_1 der Desoxidationsmittel „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 1“

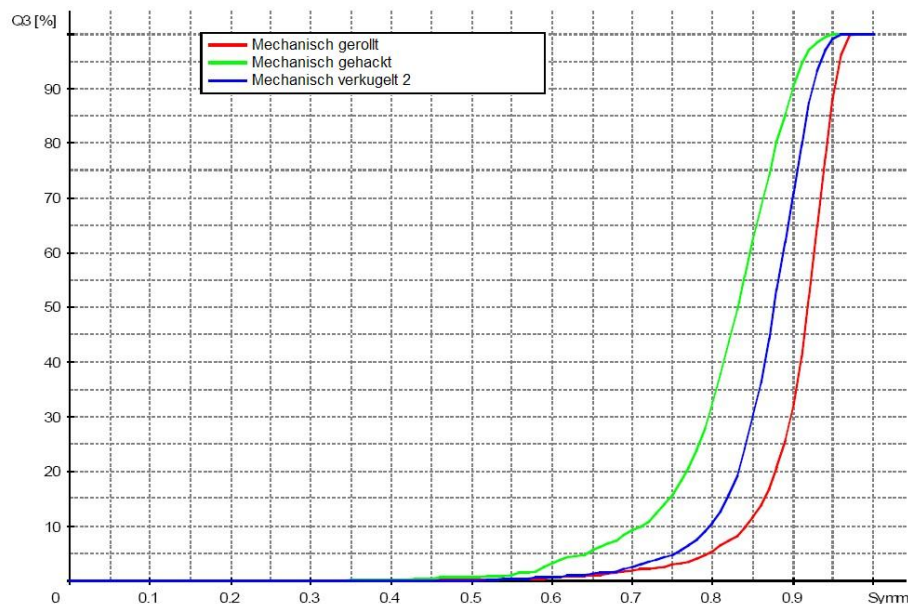


Abbildung 65: Symmetrie_2 der Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“

Die Symmetrie der einzelnen Desoxidationsprodukte lässt sich durch den Mittelwert der Symmetrie über die Kornklassen beschreiben. Diese sind in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Mittelwerte der Symmetrie der verschiedenen Desoxidationsmaterialien

	"Verhüttet"	"Mechanisch verkugelt 1"	"Mechanisch gehackt"	"Mechanisch gerollt"	"Mechanisch verkugelt 2"
Symm	0,817	0,853	0,814	0,903	0,865

Die Symmetrie ist kleiner 1, wenn die Fläche nicht zentralsymmetrisch ist. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass „Mechanisch gerollt“ die größte Symmetrie aufweist, gefolgt von „Mechanisch verkugelt 2“ und „Mechanisch verkugelt 1“. „Verhüttet“ und „Mechanisch gehackt“ weisen eine geringfügig niedrigere Symmetrie auf.

9.8 Chemische Zusammensetzung

Zur Bestimmung von Fremdelementen und der Beurteilung der Qualität des Desoxidationsmittels kann die chemische Zusammensetzung herangezogen werden. Die chemische Zusammensetzung wurde bei den Proben auf nasschemischem Wege bestimmt. Die Analyseergebnisse sind nachfolgend in den Tabelle 22 -Tabelle 26 aufgezeigt.

Tabelle 22: Chemische Zusammensetzung des Desoxidationsmaterials „Verhüttet“

Probenbezeichnung: „Verhüttet“									
Nr.	Si	Fe	Cu	Zn	Mg	Cr	Pb	Cd	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0,59	1,00	0,28	0,43	0,43	0,06	0,04	< 0,01	97,1

Tabelle 23: Chemische Zusammensetzung des Desoxidationsmaterials „Mechanisch verkugelt 1“

Probenbezeichnung: Aluminiumgranulat DAR									
Nr.	Si	Fe	Cu	Zn	Mg	Cr	Pb	Cd	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0,43	0,16	< 0,01	< 0,01	0,40	< 0,01	< 0,01	< 0,01	99,0

Tabelle 24: Chemische Zusammensetzung des Desoxidationsmaterials „Mechanisch gehackt“

Probenbezeichnung: „Mechanisch gehackt“									
Nr.	Si	Fe	Cu	Zn	Mg	Cr	Pb	Cd	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0,37	0,25	0,02	0,02	0,63	0,01	< 0,01	< 0,01	98,6

Tabelle 25: Chemische Zusammensetzung des Desoxidationsmaterials „Mechanisch gerollt“

Probenbezeichnung: „Mechanisch gerollt“									
Nr.	Si	Fe	Cu	Zn	Mg	Cr	Pb	Cd	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0,50	0,30	0,26	0,16	0,40	0,01	0,01	< 0,01	98,3

Tabelle 26: Chemische Zusammensetzung des Desoxidationsmaterials „Mechanisch verkugelt 2“

Probenbezeichnung: „Mechanisch verkugelt 2“									
Nr.	Si	Fe	Cu	Zn	Mg	Cr	Pb	Cd	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0,67	0,44	0,03	0,14	0,88	0,24	0,02	< 0,01	97,5

Als ein wichtiges Qualitätsmerkmal kann die chemische Zusammensetzung der Desoxidationsmittel angesehen werden. Die Spezifikation ist in Tabelle 27 aufgezeigt. Der Gehalt an Aluminium und Magnesium im Desoxidationsmaterial muss mindestens 97 Gew.-% betragen, wobei der Magnesiumgehalt 1 Gew.-% nicht überschreiten darf. Der Anteil an Eisen ist mit maximal 3 Gew.-%, der an Si mit 0,8 Gew.-%, der von Kupfer und Zink jeweils mit 0,6 Gew.-% und der an sonstigen Elementen mit 0,2 Gew.-% limitiert.

Tabelle 27: Spezifikation von Desoxidationsmaterial

Element	Gew.-%
Al und Mg	mind. 97,00
Fe	max. 3,00
Mg	max. 1,00
Si	max. 0,80
Cu	max. 0,60
Zn	max. 0,60
Sonstige	max. 0,20

Die Ergebnisse der chemischen Analysen ergaben, dass alle Desoxidationsmaterialien die vorgegebene Spezifikation erreichten. Der Gehalt an Silizium bei den Desoxidationsmitteln liegt im Bereich von 0,37 – 0,69 Gew.-%. Größere Abweichungen zu höheren oder niedrigeren Gehalten sind nicht zu erkennen. Schwankungen liegen beim Eisen- und Zinkgehalt nicht vor. Während das Material „Verhüttet“ bei den Eisen- und Zinkgehalten nach oben abweicht (1,0 Gew.-% bzw. 0,43 Gew.-%), liegen alle anderen Desoxidationsprodukte beim Eisengehalt ziemlich gleich auf (ca. 0,3 Gew.-%), und beim Zinkgehalt ergibt sich eine weitere Aufteilung in „Mechanisch gerollt“ und „Mechanisch verkugelt 2“ (ca. 0,15 Gew.-%) und „Mechanisch verkugelt 1“ sowie „Mechanisch gehackt“ (0,01 Gew.-%). Beim Magnesium liegt die Gehaltsspanne zwischen 0,4 und 0,88 Gew.-%, wobei die Sorte „Mechanisch verkugelt 2“ den höchsten Gehalt aufweist. Die Kupferwerte schwanken zwischen 0,01 und 0,34 Gew.-%. Die Desoxidationsmittel „Mechanisch gehackt“, „Mechanisch verkugelt 1“ und

„Mechanisch verkugelt 2“ zeigen fast gar kein Kupfer. Im Gegensatz dazu liegen „Verhüttet“ und „Mechanisch gerollt“ ziemlich nah beieinander (ca. 0,3 Gew.-%). Im Bezug auf den Aluminiumgehalt befinden sich alle Proben über der geforderten Spezifikation im Bereich von 97,1 – 99 Gew.-%. Nachfolgend ist in Abbildung 66 ein Vergleich jener Elemente der verschiedenen Desoxidationsmittel angeführt, denen eine besondere Bedeutung in der Stahlindustrie zukommt. Die maximalen und minimalen Gehalte der Elemente Al, Si, Fe, Cu, Mg und Zn laut vorheriger Spezifikation spannen im Netzdiagramm eine rote Linie auf. Jede weitere Farbe ist einem Desoxidationsmittel zugewiesen.

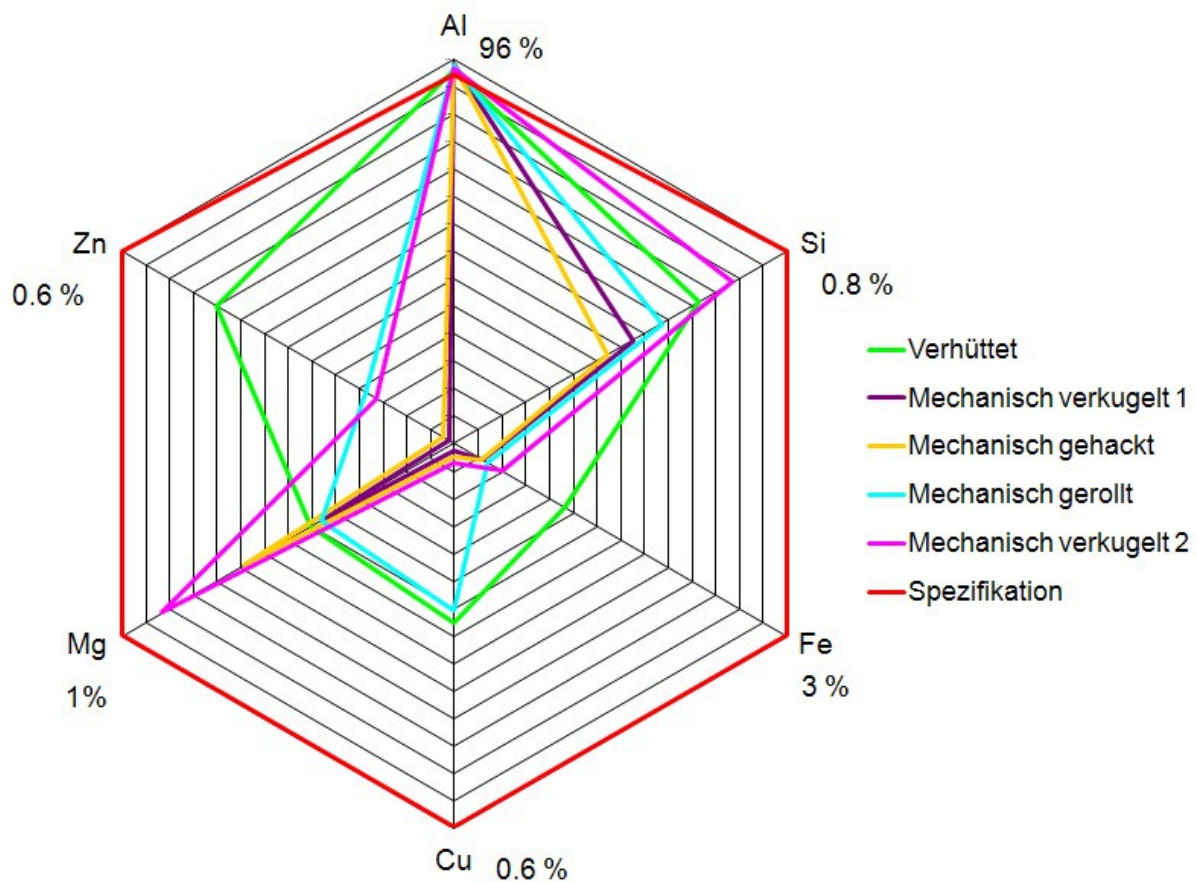


Abbildung 66: Chemische Zusammensetzung der verschiedenen Desoxidationsmaterialien

9.9 Bestimmung von Anhaftungen und freien Fremdstoffen

Die Anhaftungen und freien Fremdstoffe am Desoxidationsmittel wurden mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Versuchen beurteilt. Zuerst erfolgte eine optische Bestimmung bei einem Einschmelzvorgang im Induktionstiegelofen. Dabei wurde in einem Tiegel flüssiges Aluminium auf ca. 700 °C aufgeheizt und danach das jeweilige Desoxidationsmittel zugegeben. Der Dosiervorgang wurde mit Hilfe einer Kamera festgehalten und anhand der Kriterien Rauch- und Feuerentwicklung charakterisiert. Die zweite Beurteilung auf Anhaftungen und freie Fremdstoffe erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop. Die

Analysenwerte von Aluminium und Sauerstoff sind gelb eingefärbt, während die Anhaftungen und freien Fremdstoffe, welche einen etwas höheren Gehalt aufweisen, eine orange Einfärbung aufweisen. Es sei angemerkt, dass nachfolgend nur stichprobenartig einzelne Proben der jeweiligen Desoxidationsmittel zwar analysiert sind, aber keine vollständige Beurteilung erfolgte. Weitere Abbildungen (REM-Beurteilung) der einzelnen Desoxidationsmittel sind im Anhang ersichtlich.

9.9.1 Desoxidationsmittel „Verhüttet“

In Abbildung 67 ist ersichtlich, dass beim Dosieren vom Aluminiumgranulat „Verhüttet“ keine sichtbare Rauch- und Feuerentwicklung stattfindet. Es ist davon auszugehen, dass Anhaftungen und freien Fremdstoffe an der Produktoberfläche nicht vorhanden sind.



Abbildung 67: Rauchentwicklung beim Einschmelzen des Desoxidationsmaterials „Verhüttet“

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops wurde ein Spotscan des Desoxidationsmaterials durchgeführt (Abbildung 68). Durch die Analyse kann auf Anhaftungen und freie Fremdstoffe geschlossen werden.

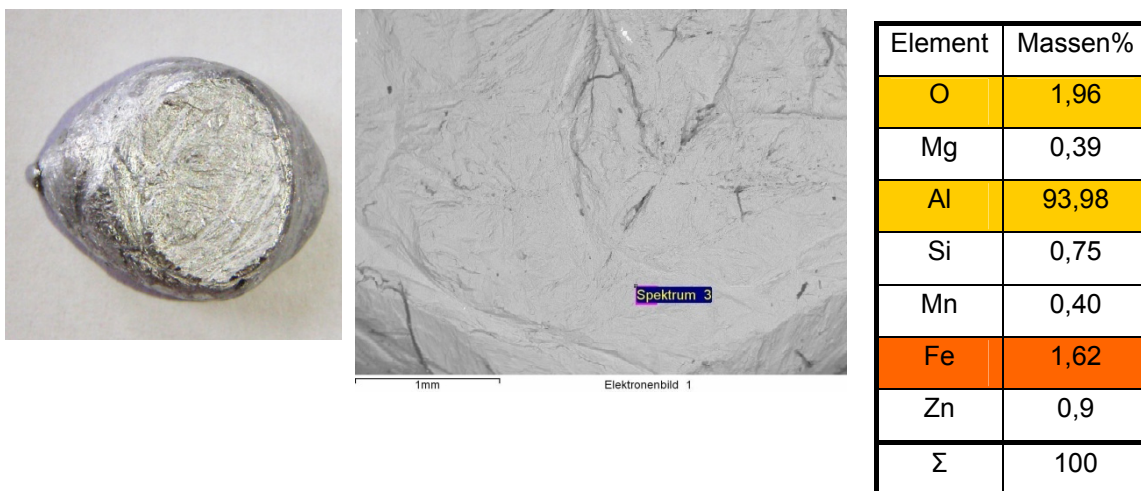


Abbildung 68: Spotscan des Materials „Verhüttet“

Beim Desoxidationsmittel „Verhüttet“ wurden keine Anhaftungen und freie Fremdstoffe festgestellt. Das bedeutet, dass beim Desoxidationsvorgang keine Verunreinigungen in den Prozess verschleppt werden.

9.9.2 Desoxidationsmittel „Mechanisch verkugelt 1“

Aufgrund von Anhaftungen und freien Fremdstoffen ist beim Dosiervorgang des Materials „Mechanisch verkugelt 1“ (Abbildung 69) starke Rauch- und Feuerentwicklung sichtbar.



Abbildung 69: Rauchentwicklung beim Einschmelzen des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 1“

Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden stichprobenartig einzelne Desoxidationsproben des Materials von „Mechanisch verkugelt 1“ analysiert (Abbildung 70 – Abbildung 71).

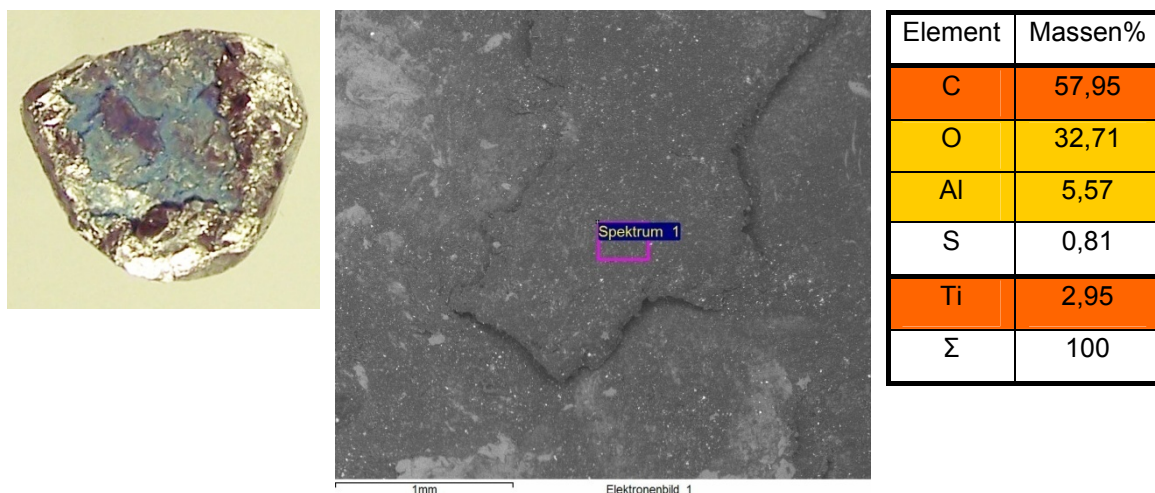


Abbildung 70: Spotskan des Materials „Mechanisch verkugelt 1“_1

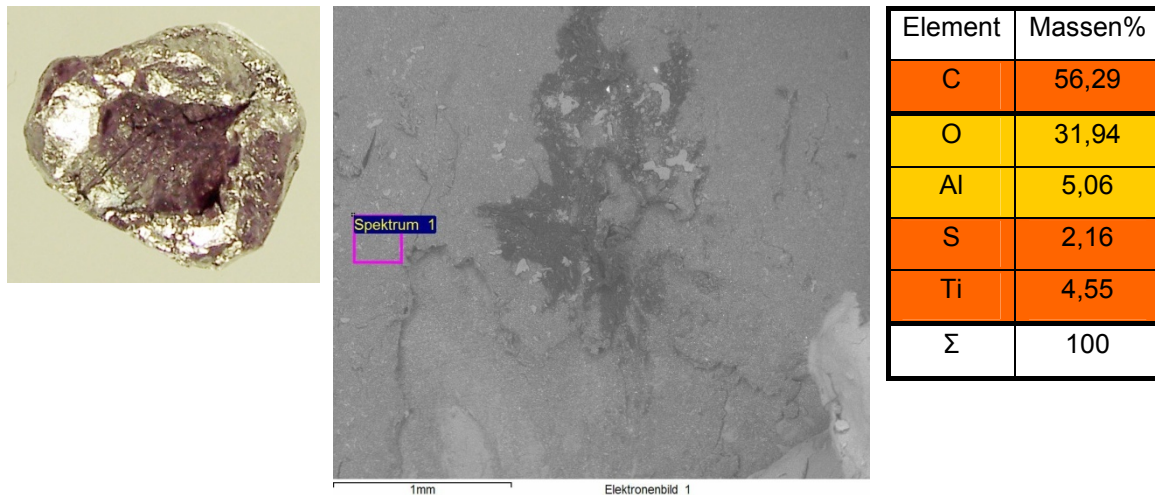


Abbildung 71: Spotscan des Materials „Mechanisch verkugelt 1“_2

Beim Desoxidationsmittel „Mechanisch verkugelt 1“ wurden Anhaftungen und freie Fremdstoffe, hervorgerufen durch Lack- und Farbschichten und dem Herstellungsprozess festgestellt. Es ist zu erkennen, dass aufgrund der an den Granalien haftenden Schichten es zu starker Feuer- und Rauchentwicklung beim Dosiervorgang kommt (siehe Abbildung 69).

9.9.3 Desoxidationsmittel „Mechanisch gehackt“

In Abbildung 72 ist beim Dosieren vom Desoxidationsmittel „Mechanisch gehackt“ mäßige Rauch- und Feuerentwicklung ersichtlich.

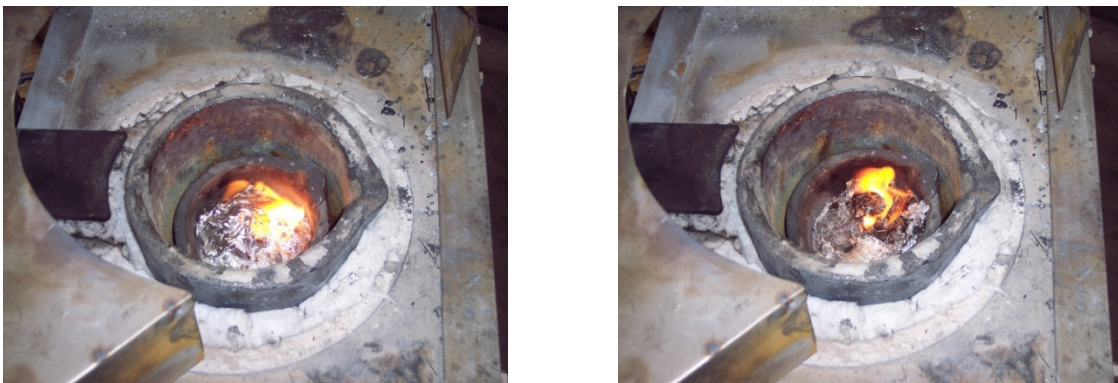


Abbildung 72: Rauchentwicklung beim Einschmelzen vom Material „Mechanisch gehackt“

Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden stichprobenartig einzelne Proben des Materials „Mechanisch gehackt“ analysiert (Abbildung 73 – Abbildung 74).

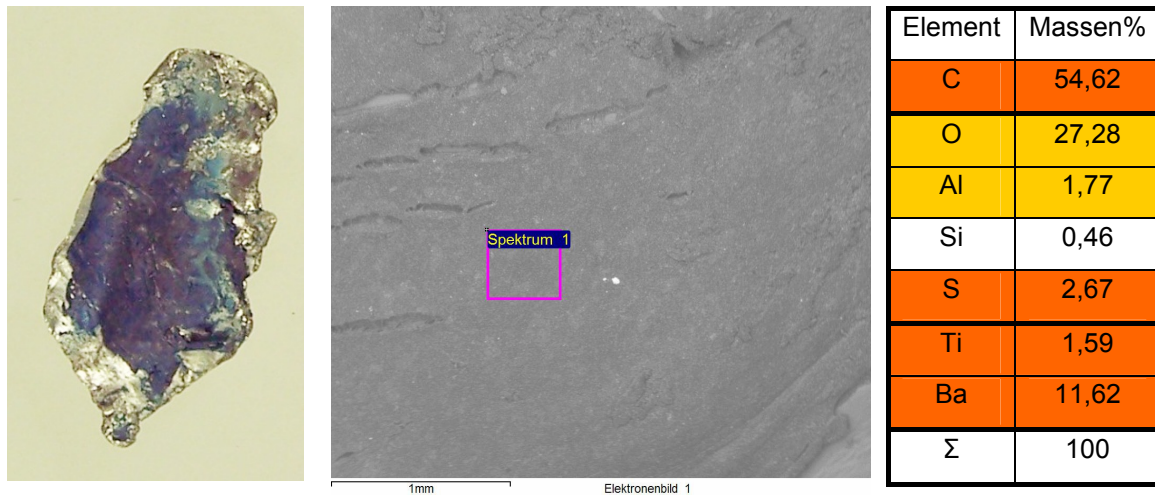


Abbildung 73: Spotscan des Materials „Mechanisch gehackt“_1

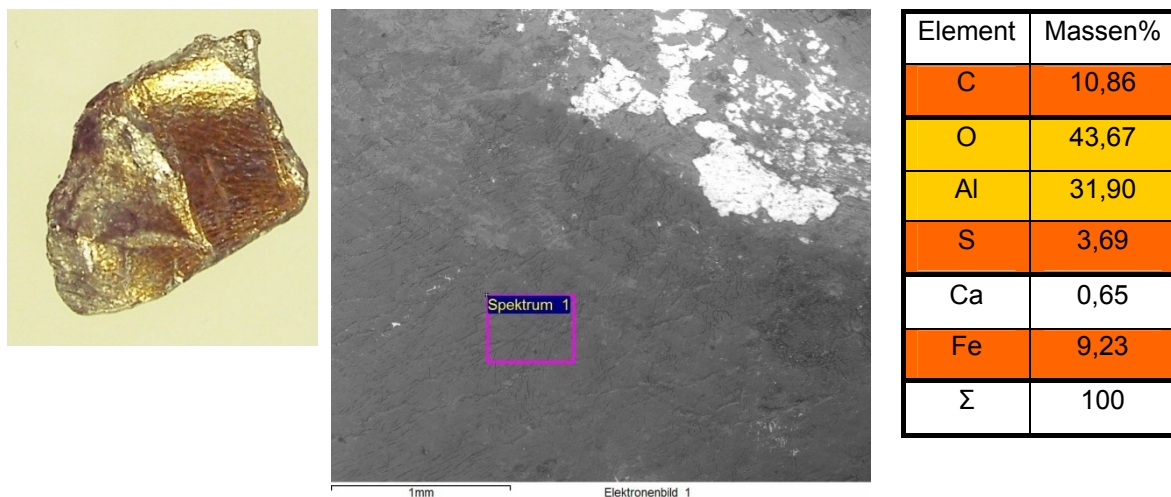


Abbildung 74: Spotscan des Materials „Mechanisch gehackt“_2

Bei „Mechanisch gehackt“ wurden Anhaftungen und freie Fremdstoffe, hervorgerufen durch Lack- und Farbschichten und dem Herstellungsprozess festgestellt. Es ist zu erkennen, dass aufgrund der an den Granalien haftenden Schichten es zu mäßiger Feuer- und Rauchentwicklung beim Dosiervorgang kommt (siehe Abbildung 72).

9.9.4 Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“

Das Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“ zeigt beim Dosiervorgang im Induktionstiegel (Abbildung 75) starke Rauch- und Feuerentwicklung infolge von Anhaftungen und freien Fremdstoffen.



Abbildung 75: Rauchentwicklung beim Einschmelzen des Desoxidationsmaterials „Mechanisch gerollt“

Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden stichprobenartig einzelne Proben des Materials „Mechanisch gerollt“ analysiert (Abbildung 76 – Abbildung 77).

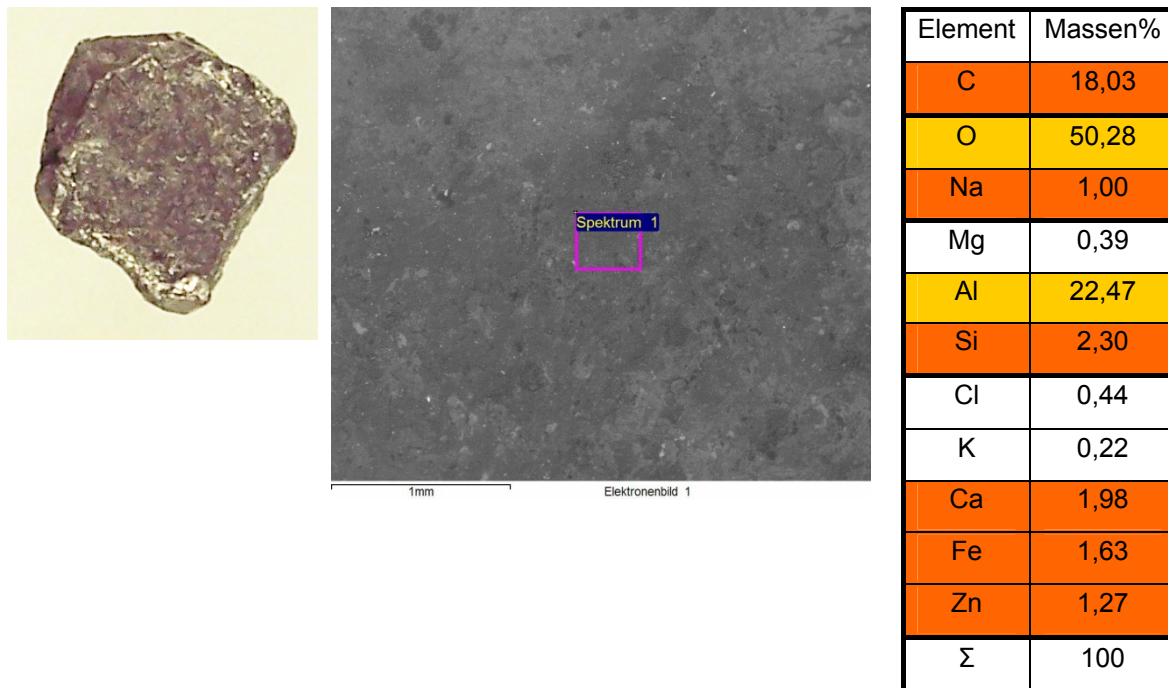


Abbildung 76: Spotscan des Materials „Mechanisch gerollt“_1

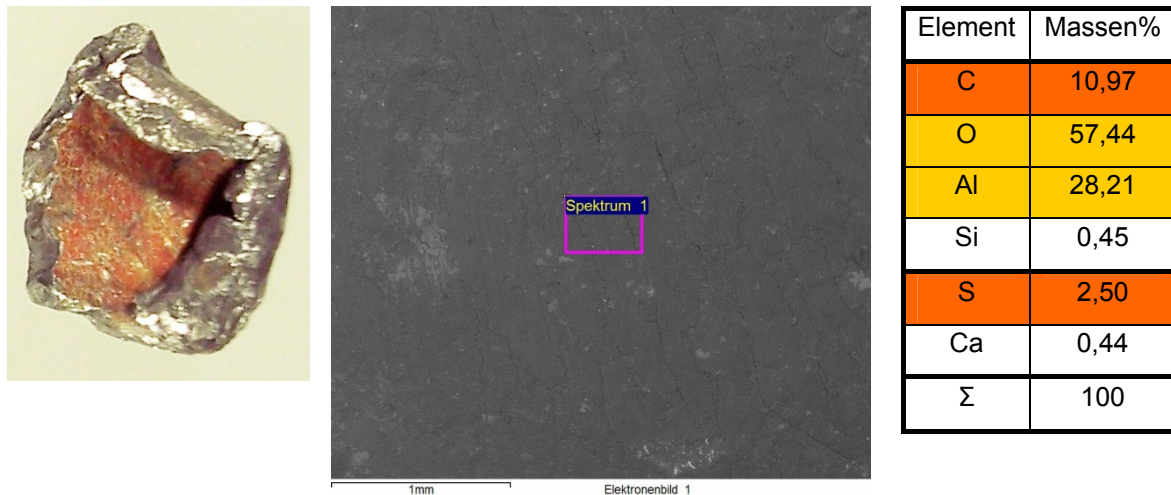


Abbildung 77: Spotscan des Materials „Mechanisch gerollt“_2

Es wurden Anhaftungen und freie Fremdstoffe, hervorgerufen durch Lack- und Farbschichten und dem Herstellungsprozess festgestellt. Es ist zu erkennen, dass aufgrund der an den Granalien haftenden Schichten es ebenfalls (siehe Desoxidationsmaterial „Mechanisch gehackt“, „Mechanisch verkugelt 2“) zu starker Feuer- und Rauchentwicklung beim Dosiervorgang kommt (siehe Abbildung 75).

9.9.5 Desoxidationsmittel „Mechanisch verkugelt 2“

Das Desoxidationsmaterial „Mechanisch verkugelt 2“ zeigt beim Dosiervorgang durch die anhaftenden Fremdstoffe sehr starke Rauch- und Feuerentwicklung (Abbildung 78).



Abbildung 78: Rauchentwicklung beim Einschmelzen vom Material „Mechanisch verkugelt 2“

Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden stichprobenartig einzelne Desoxidationsproben von „Mechanisch verkugelt 2“ analysiert (Abbildung 79 – Abbildung 80).

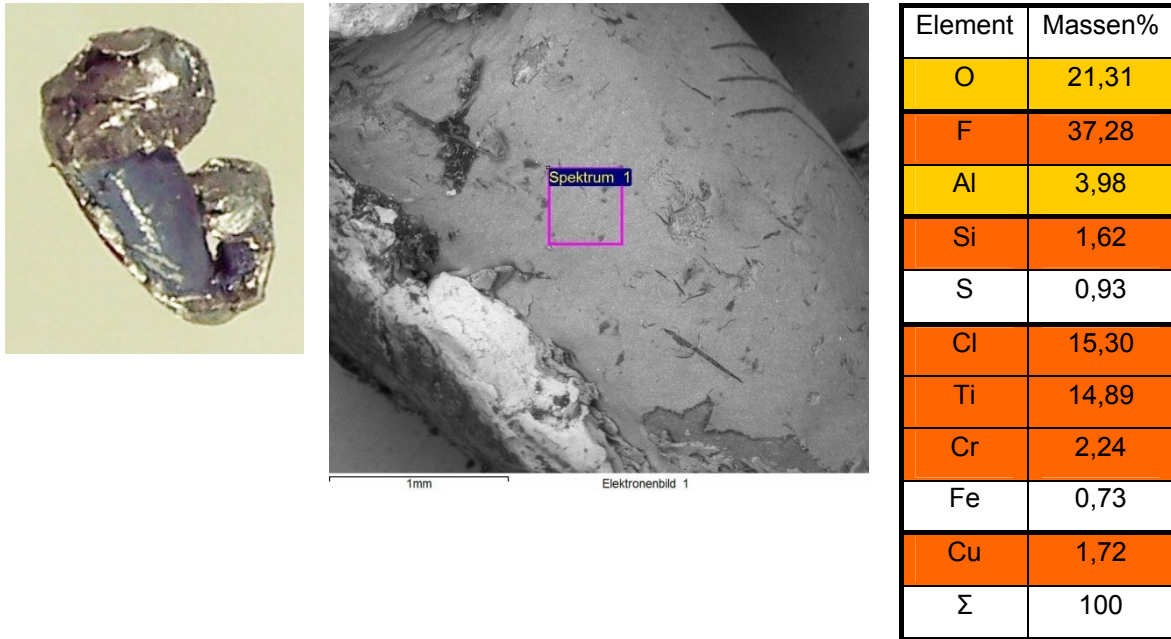


Abbildung 79: Spotscan des Materials „Mechanisch verkugelt 2“_1

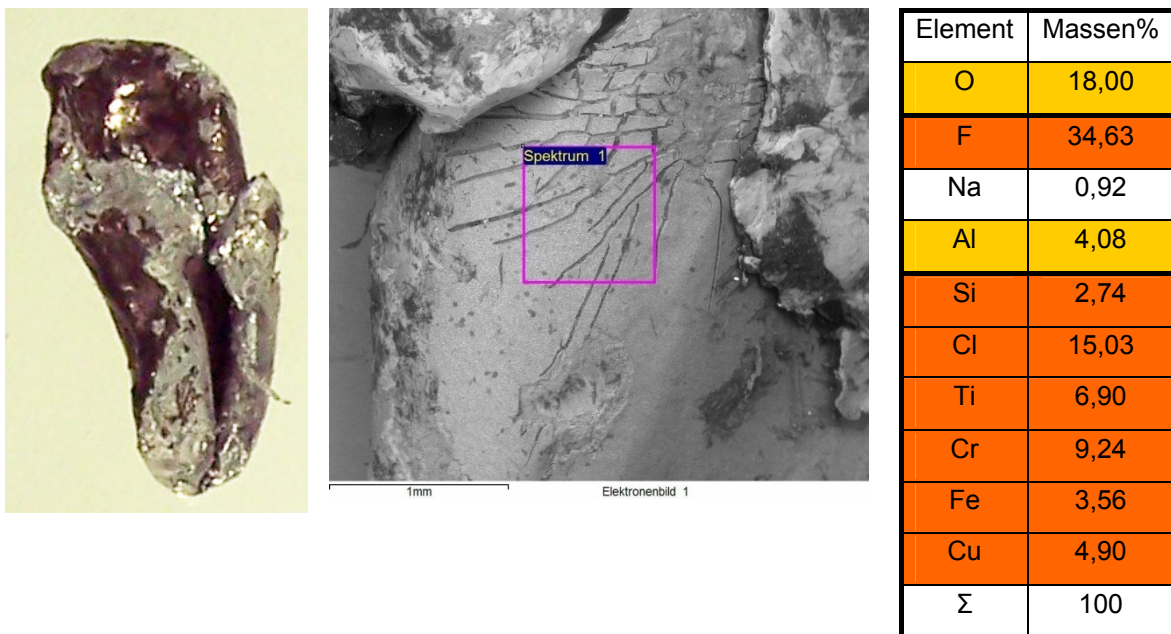


Abbildung 80: Spotscan des Materials „Mechanisch verkugelt 2“_2

Bei „Mechanisch verkugelt 2“ wurden ebenfalls Anhaftungen und freie Fremdstoffe, hervorgerufen durch Lack- und Farbschichten und dem Herstellungsprozess festgestellt. Beim Dosiervorgang kommt es zu sehr starker Feuer- und Rauchentwicklung (siehe Abbildung 78).

9.10 Querschnittsanalyse

Um den Anteil am wirksamen Desoxidationsmaterial zu quantifizieren, erfolgte die Anfertigung von Schliffen der jeweiligen Probematerialien. Es sei angemerkt, dass die Einschlüsse und Hohlräume normalerweise eine dreidimensionale Form aufweisen aber durch die Schliffpräparation diese nur zweidimensional erfasst werden. Die Auswertung der jeweiligen Flächenanteile an wirksamen Material, Einschlüssen und Hohlräumen erfolgte unter Verwendung der Software analySIS. Weiters ist zu erwähnen, dass nachfolgend nur stichprobenartig einzelne Proben der jeweiligen Desoxidationsmittel analysiert wurden, welche aber die realen Verhältnisse sehr gut wiedergeben. In den nächsten Kapiteln sind für jedes Desoxidationsmittel beispielhaft zwei bis drei Abbildungen aufgezeigt. Weitere Schliffbilder der einzelnen Probenmaterialien sind im Anhang ersichtlich.

9.10.1 Desoxidationsmaterial „Verhüttet“

In Abbildung 81 und Abbildung 82 ist ein Schliffbild des Desoxidationsmittels „Verhüttet“ samt ausgewertetem Schliffbild ersichtlich. Im Material befinden sich keine Einschlüsse, Hohlräume oder dergleichen.

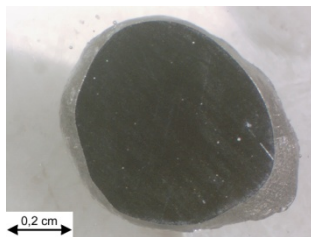


Abbildung 81: Schliffbild „Verhüttet“_1

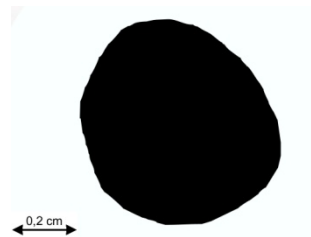


Abbildung 82: Analyse „Verhüttet“_1

Beim Desoxidationsmaterial „Verhüttet“ sind keine unwirksamen Flächenanteile detektiert worden. Es handelt sich hierbei um ausschließlich aktives Material, welches daher als sehr qualitativ hochwertiges Desoxidationsmaterial eingeschätzt wird.

9.10.2 Desoxidationsmaterial „Mechanisch verkugelt 1“

In Abbildung 83 - Abbildung 88 sind Schliffbilder des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 1“ ersichtlich. Die einzelnen Proben wurden stichprobenartig ausgewählt.

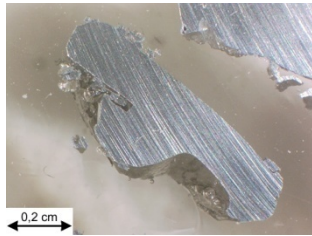


Abbildung 83: Schliffbild „Mechanisch verkugelt 1“_1

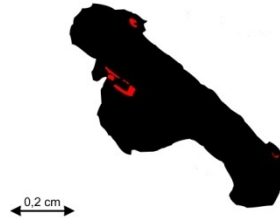


Abbildung 84: Analyse „Mechanisch verkugelt 1“_1

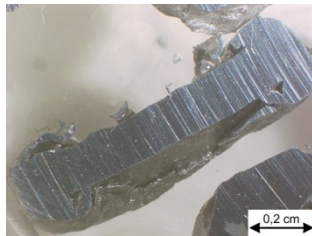


Abbildung 85: Schliffbild „Mechanisch verkugelt 1“_2

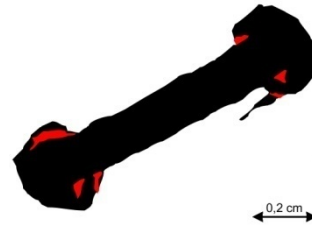


Abbildung 86: Analyse „Mechanisch verkugelt 1“_2

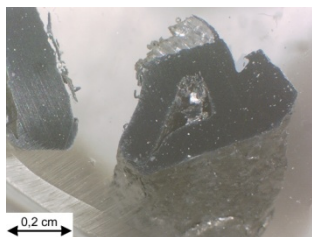


Abbildung 87: Schliffbild „Mechanisch verkugelt 1“_3

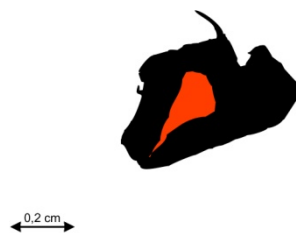


Abbildung 88: Analyse „Mechanisch verkugelt 1“_3

Im Desoxidationsmaterial „Mechanisch verkugelt 1“ befinden sich zwar Hohlräume, Poren und Einschlüsse aber in wesentlich geringerer Anzahl als beim Material „Mechanisch verkugelt 2“.

9.10.3 Desoxidationsmaterial „Mechanisch gehackt“

In Abbildung 89 – Abbildung 94 sind Schliffbilder des Desoxidationsmittels „Mechanisch gehackt“ ersichtlich.



Abbildung 89: Schliffbild „Mechanisch gehackt“_1



Abbildung 90: Analyse „Mechanisch gehackt“_1



Abbildung 91: Schliffbild „Mechanisch gehackt“_2



Abbildung 92: Analyse „Mechanisch gehackt“_2

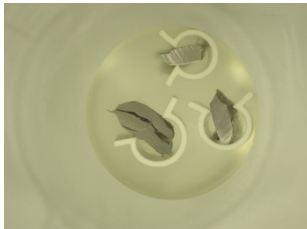


Abbildung 93: Schliffbild „Mechanisch gehackt“_3



Abbildung 94: Analyse „Mechanisch gehackt“_3

9.10.4 Desoxidationsmaterial „Mechanisch gerollt“

In Abbildung 95 bis Abbildung 100 sind Schliffbilder des Desoxidationsmittels „Mechanisch gerollt“ ersichtlich. Die sich im Material befindlichen Einschlüsse, Hohlräume und Poren sind wiederum rot eingefärbt.



Abbildung 95: Schliffbild „Mechanisch gerollt“_1

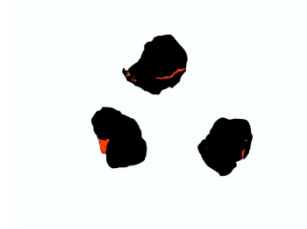


Abbildung 96: Analyse „Mechanisch gerollt“_1



Abbildung 97: Schliffbild „Mechanisch gerollt“_2



Abbildung 98: Analyse „Mechanisch gerollt“_2



Abbildung 99: Schliffbild „Mechanisch gerollt“_3



Abbildung 100: Analyse „Mechanisch gerollt“_3

Beim Desoxidationsmaterial „Mechanisch gerollt“ befinden sich ebenfalls Hohlräume, Poren und Einschlüsse. Diese stammen, wie auch bei den anderen durch Kaltverformung oder Schredderverfahren hergestellten Desoxidationsmaterialien, aus dem Herstellungsprozess.

9.10.5 Desoxidationsmaterial „Mechanisch verkugelt 2“

In Abbildung 101 – Abbildung 106 sind Schliffbilder des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 2“ ersichtlich.

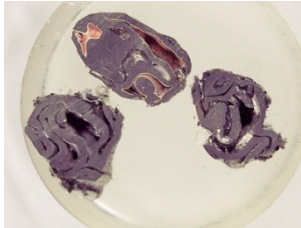


Abbildung 101: Schliffbild „Mechanisch verkugelt 2“_1



Abbildung 102: Analyse „Mechanisch verkugelt 2“_1

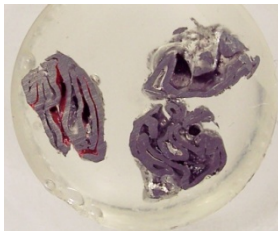


Abbildung 103: Schliffbild „Mechanisch verkugelt 2“_2



Abbildung 104: Analyse „Mechanisch verkugelt 2“_2

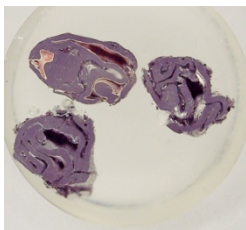


Abbildung 105: Schliffbild „Mechanisch verkugelt 2“_3



Abbildung 106: Analyse „Mechanisch verkugelt 2“_3

Das Material „Mechanisch verkugelt 2“ zeigt mit Abstand die größte Anzahl an Hohlräumen, Einschlüssen und Poren im Vergleich zu den anderen untersuchten Materialien.

Nachfolgend sind in die Tabelle 28 die Flächenanteile der Querschnittsanalyse der Schliffbilder an wirksamen Desoxidationsmaterial und unwirksamen Hohlräumen, Poren und Einschlüssen dargestellt.

Tabelle 28: Flächenanteile Schliffbilder

	wirksame Flächenanteile [%]	unwirksame Flächenanteile [%]
„Verhüttet“	100	0
„Mechanisch verkugelt 1“	97,2	2,8
„Mechanisch gehackt“	96,4	3,6
„Mechanisch gerollt“	94,6	5,4
„Mechanisch verkugelt 2“	74,1	25,9

Wie in Abbildung 107 ersichtlich, befinden sich im Desoxidationsmaterial „Verhüttet“ keine Hohlräume, Poren und Einschlüsse. Gefolgt von den Materialien „Mechanisch verkugelt 1“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch gerollt“, bei denen ein unwirksamer Flächenanteil von 2,8 – 7,1 % ermittelt wurde. Das Aluminiumgranulat „Mechanisch verkugelt 2“ besitzt mit einem unwirksamen Flächenanteil von 25,9 % die größte Anzahl an Hohlräumen, Poren und Einschlüssen. Die unwirksamen Flächenanteile sind wie schon vorher erwähnt ein Maß für die Desoxidationswirkung. Je größer dieser unwirksame Teil, desto schlechter die Desoxidationswirkung, da nicht so viel aktives Material zu Desoxidation zur Verfügung steht.

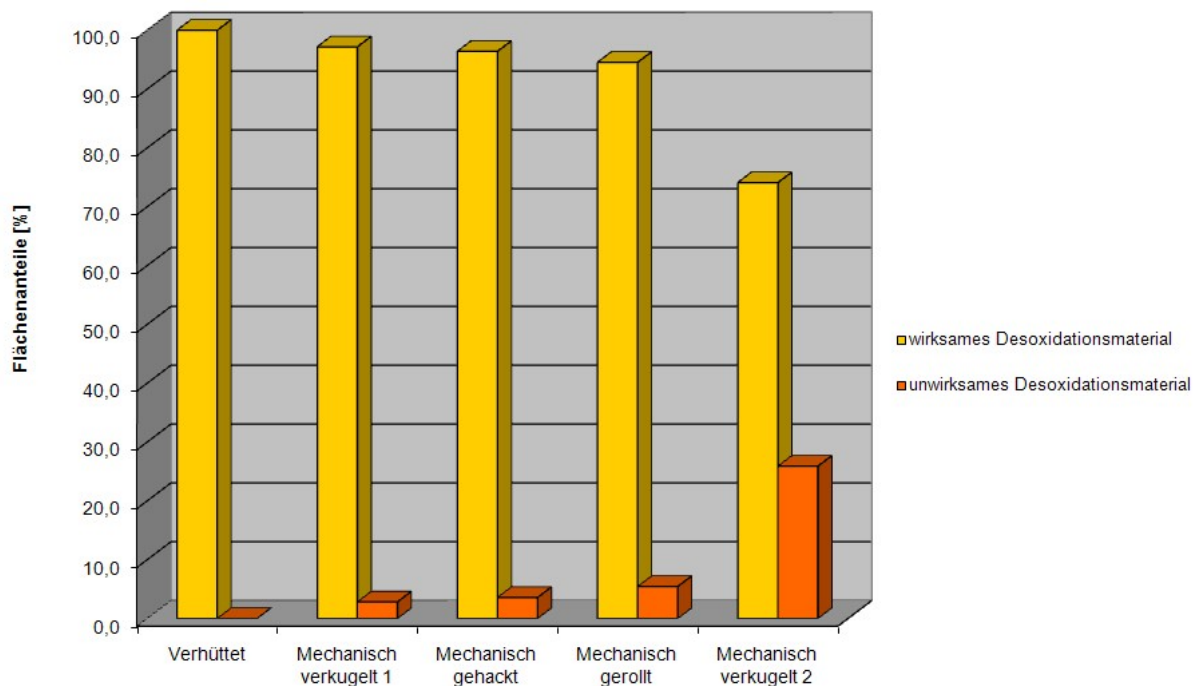


Abbildung 107: Wirksame und unwirksame Flächenanteile der Desoxidationsmaterialien

9.11 Eluierbarkeit

Um die löslichen Anteile in den verschiedenen Desoxidationsmaterialien zu bestimmen, erfolgte die Durchführung von Eluierversuchen. Die untersuchten Gehalte der Elemente Cr, Pb und Cd sollten Aufschluss darüber geben, welche Gefährdung oder Beeinträchtigung eintreten können, wenn die Materialien gelagert werden. Die Messmethode nach DIN EN ISO 11885 beschreibt ein chemisch/physikalisches Analyseverfahren zur Bestimmung von Elementen in Wasser mit Hilfe der Atomemissionsspektroskopie. Die Ergebnisse der einzelnen Proben sind in Tabelle 29 ersichtlich.

Tabelle 29: Eluierversuche der verschiedenen Desoxidationsmaterialien

lösliche Anteile	"Verhüttet"	"Mechanisch verkugelt 1"	"Mechanisch verkugelt 2"	"Mechanisch gerollt"	"Mechanisch gehackt"
Cd [mg/l]	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Pb [mg/l]	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01
Cr [mg/l]	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01

Bezüglich der Eluierbarkeit weisen keine der untersuchten Desoxidationsmaterialien Besonderheiten auf. Elemente wie Cadmium, Blei und Chrom gehen nicht in Lösung.

9.12 Metallographische Untersuchung

Mikroskopische Einschlüsse entstehen durch die Reaktion von Legierungselementen und Desoxidationselementen mit Sauerstoff, weshalb sie nicht vermieden werden können. Falls diese nicht agglomerieren und abgeschieden werden, bleiben sie in der Schmelze suspendiert und gelangen beim Abguss in den Stahl. Ihre Anzahl und Größe bestimmen den Reinheitsgrad. Für die mikroskopische Prüfung auf nichtmetallische Einschlüsse wurden Proben während des Desoxidationsvorganges (Anfang, Mitte, Ende) entnommen und drei davon aus dem abgegossenen Block (Oben, Mitte, Unten) zur Untersuchung herangezogen. Es erfolgte ein Schleifen und Polieren, um die Einschlüsse mittels Mikroskop zu untersuchen. Die Auswertung der Größenverteilung von den nichtmetallischen Einschlüssen erfolgte unter Verwendung der Software AxioVision. Dabei wurde die Anzahl der Einschlüsse in den jeweiligen Größenklassen für eine definierte Fläche bestimmt.

Aussagen und Trends bezüglich des Reinheitsgrades der Schmelze und der Desoxidationswirkung der einzelnen Aluminiumproben sind durch die metallographische Analyse sehr schwierig zu tätigen. Probleme entstehen z.B. bei den Probenahmen aus der Schmelze, da die zu analysierende Fläche nahe an Lufteinschlüssen liegen kann oder die Probe beim Herausziehen Luft gezogen hat. Eine Aussage über den Einfluss des

Desoxidationsmittels auf den Reinheitsgrad ist somit nicht möglich, da das untersuchte Volumen im Vergleich zum Gesamtvolumen sehr gering war, die Ergebnisse streuen und sich kein Trend abzeichnet.

9.13 Desoxidationsverhalten beim Schmelzversuch

Um die Vorteile des Einsatzes von schmelzmetallurgisch hergestelltem Desoxidationsaluminium gegenüber anderwärtig produzierten Desoxidationsmaterial z.B. durch Kaltverformung oder Schredderverfahren herauszuarbeiten, wurde das Desoxidationsverhalten der unterschiedlichen Materialien bei Schmelzversuchen untersucht. Anhand des Vergleichs der Ergebnisse, sollen wiederum ausschlaggebende Qualitätseigenschaften der Produkte hervortreten.

Nachfolgend sind kurz die Grundlagen der Sauerstoffmessung aufgeführt, gefolgt von der Versuchsbeschreibung der Schmelzversuche und den Ergebnissen.

9.13.1 Sauerstoffmessung mittels EMK

Bei der Desoxidation ist die Kenntnis der Menge an gelöstem Sauerstoff ein wesentlicher Faktor zur Beschreibung des Gesamtprozesses. Im Rahmen dieses Kapitels werden auch kurz die Grundlagen der Bestimmung des Sauerstoffs mittels EMK-Messungen und die thermodynamischen Beziehungen für die Berechnung der Sauerstoffaktivität erläutert.

Das Grundprinzip der Sauerstoffmessung mit Festelektrolyten basiert auf der Potenzialdifferenz zwischen zwei Zellräumen mit unterschiedlichen Sauerstoffpotenzialen (Abbildung 108). Die Messzelle, bestehend aus zwei Zellräumen wird durch einen Festelektrolyten getrennt. Wobei der eine Zellraum durch die Metallschmelze und der andere durch das Referenzgemisch (Metall/Metalloxid) bestimmt ist.

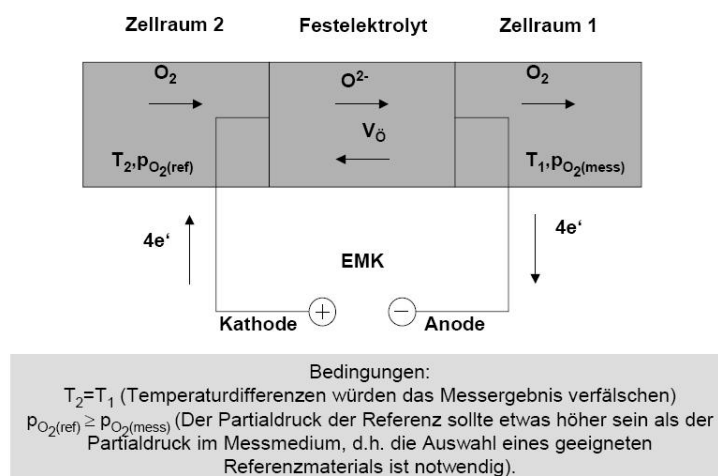


Abbildung 108: Aufbau einer Sauerstoffmesszelle ^[20]

Die Messzelle, bestehend aus zwei Zellräumen, wird durch einen Festelektrolyten getrennt, wobei der eine Zellraum durch die Metallschmelze und der andere durch das Referenzgemisch (Metall/Metalloxid) bestimmt ist. Befindet sich die Zelle im stromlosen Zustand, so kann die elektromotorische Kraft über die Spannung gemessen werden.

Stellt sich ein Gleichgewicht an den Phasengrenzen Elektrolyt/Zellraum/Ableitelektrode ein, so kann die EMK mittels Gleichung (9.4) nach C. Wagner^[28] beschrieben werden.

$$(EMK)_{Zelle} = \frac{RT}{4 \cdot F} \int_{p_{O_2}^I}^{p_{O_2}^{II}} t_{ion} \cdot d(\ln p_{O_2}) \quad (9.4)$$

$(EMK)_{Zelle}$	EMK der Zelle [V]
R	Gaskonstante 8,314 [J/molK]
T	Temperatur [K]
F	Faradaykonstante 96487 [J/Vmol]
t_{ion}	Ionenüberföhrungszahl im Festelektrolyten (ideale Ionenleitung $t_{ion}=1$)
$p_{O_2}^I, p_{O_2}^{II}$	Sauerstoffpartialdruck der Zellräume I und II

Bei Annahme einer reinen Ionenleitung ($t_{ion}=1$), kann die Gleichung (9.4) zur Nernst'schen Grundgleichung vereinfacht werden.

$$(EMK)_{Zelle} = \frac{RT}{4 \cdot F} \ln \frac{p_{O_2}^{II}}{p_{O_2}^I} \quad (9.5)$$

Ist die Temperatur und der Sauerstoffpartialdruck eines Zellraums bekannt, lässt sich der unbekannte Sauerstoffpartialdruck über die gemessene $(EMK)_{Zelle}$ ermitteln.

Berechnung der Sauerstoffaktivität der Schmelze aus der EMK-Messung:

Die in der Literatur publizierten Werte der Variablen soll Folge geleistet werden. Nachstehend sind die verwendeten Werte in Tabelle 30 aufgelistet.

Tabelle 30: Hilfsgrößen für die Berechnung der Sauerstoffaktivität aus der EMK-Messung

ΔG_o^0 [J/mol]	Temperatur [K]	Verfasser
-137118+7,79T	1803 – 1978	Janke, [22]
200499-185T	1796 – 1663	Blisnukov, [23]
-167899+36,5T	1663 – 1173	Blisnukov, [23]

P_{O_2} (Ref) [bar]	Temperatur [K]	Verfasser
$\exp(-744725+168,67T/RT)$	1473 – 1923	Barin, [24]

P_e [bar]	Temperatur [K]	Verfasser
$10^{(9,1-46750/T)}$	1273 – 1673	Rao, Tare, [25]
$10^{(15,8-57700/T)}$	1823 – 1923	Richards, [26]

Berechnung der Sauerstoffaktivität in der Schmelze aus Wirkungsparametern:

Die Aktivität des Sauerstoffs in der Schmelze kann nach der Lösungstheorie gemäß Gleichung (9.6) berechnet werden.

$$a_{[O]} = f_o^{(\Sigma)} \cdot [\%O] \quad (9.6)$$

Dabei sind

$a_{[O]}$ berechnete Sauerstoffaktivität

$f_o^{(\Sigma)}$ Summenaktivitätskoeffizient des Sauerstoffs in einer Mehrstoffschmelze

$[\%O]$ Konzentration des Sauerstoffs in Masse-%

Der Summenaktivitätskoeffizient des Sauerstoffs in einer Mehrstoffschmelze ergibt sich als Produkt aus den Sauerstoffaktivitätskoeffizienten in Eisenschmelze f_o und allen anderen Wechselwirkungskoeffizienten $f_o^{(i)}$.

$$\lg f_o^{(\Sigma)} = \lg f_o + \sum \lg f_o^{(i)} \quad (9.7)$$

Werden die zu einem Zusatzelement gehörigen Wechselwirkungskoeffizienten in der Berechnung berücksichtigt, so lässt sich die Sauerstoffaktivität der Eisenschmelze zuzüglich

enthaltener Zusatzelemente bestimmen. Der lineare Ansatz zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach C. Wagner kann als eine abgebrochene MaLaurinsche Reihe Glg. (9.8) aufgefasst werden.

$$\lg f_O^{(i)} = [\%i] \cdot e_O^i \quad (9.8)$$

In Tabelle 31 sind die Wechselwirkungsparameter in ternären Fe-O-i-Legierungen nach G.K. Sigworth und J.F. Elliott aufgezeigt. ^[28]

Tabelle 31: Wechselwirkungsparameter e_O^i und e_{Al}^i in flüssigen Fe-O-i-Legierungen

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_{Al}^S	0,03
e_O^N	0,057	e_{Al}^{Si}	0,0056
e_O^{Nb}	-0,14	e_{Al}^O	$-34740/T+11,95$
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_O^O	$-1750/T+0,734$

Es sei angemerkt, dass der lineare Ansatz nur für sehr geringe Gehalte von i [in %] Gültigkeit besitzt. Durch geeignete Erweiterungen können auch die Aktivitätskoeffizienten hochlegierter Schmelzen ermittelt werden.

9.13.2 Versuchsbeschreibung

Die Schmelzversuche zur Bestimmung des Desoxidationsverhaltens erfolgten in einem Induktionstiegelofen mit einer Kapazität von 100 kg Reineisen (Abbildung 109).



Abbildung 109: Induktionstiegelofen

Als Einsatzmaterial bei den Desoxidationsversuchen diente jeweils 50 kg Reineisen. Damit soll sichergestellt sein, dass die Desoxidationsmaterialien nur mit dem im Reineisen gelösten Sauerstoff reagieren. Tabelle 32 zeigt die chemische Zusammensetzung des verwendeten Reineisens.

Tabelle 32: Chemische Zusammensetzung von Reineisen

Chemische Zusammensetzung [%]										
C	Mn	P	S	Cu	N	Ni	Cr	Mo	Al	Fe
0,007	0,06	0,005	0,0029	0,008	0,0037	0,017	0,025	0,003	0,005	99,8

Als charakteristische Größe bei der Fällungsdesoxidation und Entstehung der Desoxidationsprodukte kann die Sauerstoffaktivität der Schmelze herangezogen werden. Diese wird mit Hilfe einer EMK-Messung aufgezeichnet. Nach der Aluminiumzugabe zur Schmelze erfolgt eine Abnahme der Sauerstoffaktivität und simultan eine Zunahme der EMK (elektromotorische Kraft). Die Differenz der Sauerstoffaktivität vor und nach der Al-Zugabe ist proportional der Menge an gebildeten Desoxidationsprodukten (Al_2O_3 -Einschlüsse).

Das Reineisen wurde bis zur gewünschten Temperatur von 1600 °C im Induktionstiegelofen erschmolzen (Abbildung 110). Nach Erreichen der Temperatur erfolgte eine Inertisierung der Schmelze mit Argon. Durch diesen Schmelzvorgang soll sichergestellt werden, dass die Sauerstoffaktivität in der Schmelze auf ein bestimmtes Niveau angehoben wird. Bei Versuchsbeginn erfolgten nach Einstellen der Temperatur eine Probeentnahme und eine EMK-Messung, die als Bezug für den Anfangssauerstoffgehalt der Schmelze dient. Anschließend wurde 50 g an Desoxidationsmittel zugegeben. In einem Zeitintervall von

2 min und 3 min nach der Desoxidation wurde der Sauerstoffgehalt mittels EMK-Sonde gemessen. Danach erfolgten wieder eine Probeentnahme und eine weitere Zugabe von 50 g Desoxidationsmittel. Es wurde solange Desoxidationsmittel zugesetzt, bis sich ein Sauerstoffgehalt < 50 ppm einstellte. Am Ende erfolgte nochmals eine Probeentnahme. Im Anschluss wurde der Stahl in eine Kokille abgegossen (Abbildung 111).

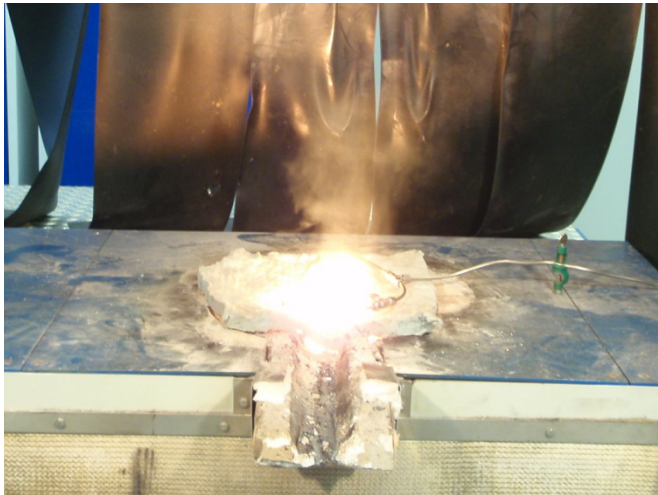


Abbildung 110: Aufheizen der Schmelze



Abbildung 111: Abguss der Schmelze

Der Versuchsablauf ist nochmals graphisch in Abbildung 112 ersichtlich.

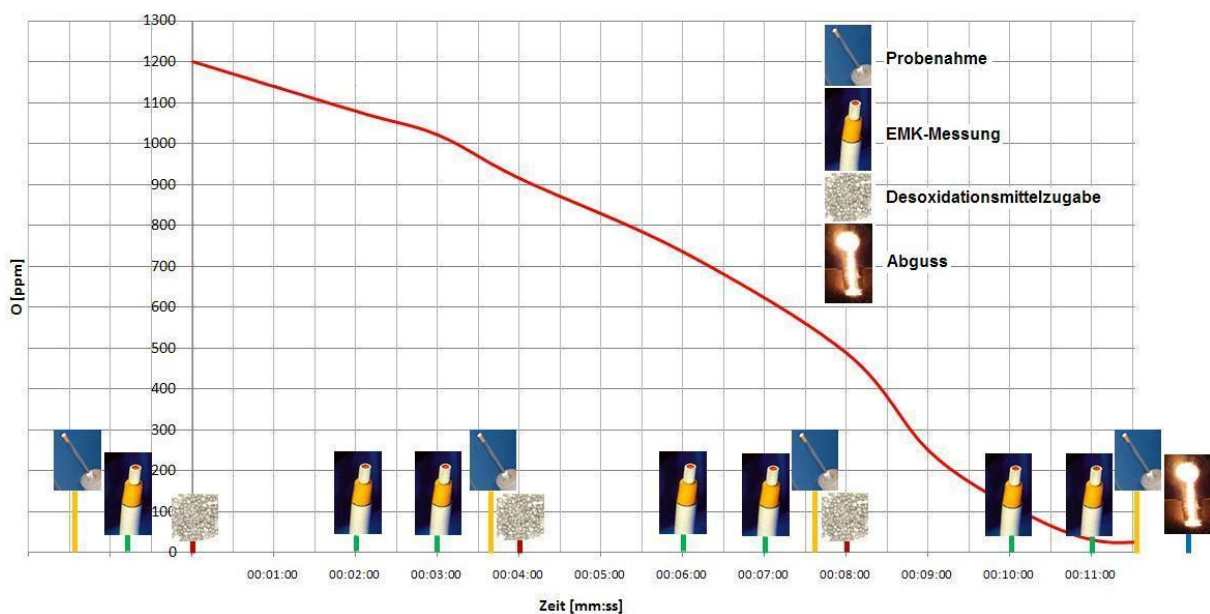


Abbildung 112: Versuchsablauf bei der Desoxidation der Schmelze

Der Sauerstoff wird in den primären Al_2O_3 -Einschlüssen gebunden und möglichst weitgehend abgeschieden. Die Auswertung der Versuche des erreichten

Desoxidationsgrades erfolgt über die Ergebnisse der EMK-Messung. In Abbildung 113 sind die ausgegebenen Werte der EMK-Messung wie Temperatur, elektromotorische Kraft in mV, gelöster Sauerstoff in ppm und der Gehalt an Kohlenstoff in % der Schmelze ersichtlich. Der Sauerstoffgehalt wird mit den Messwerten Temperatur und elektromotorischer Kraft nach Glg. (9.9) errechnet.

$$[O_2] = 10^{(0,000198 \cdot EMK \cdot (T-1550) + 0,54 \cdot (T-1550) + EMK) - 0,0059 + 1,36} \quad (9.9)$$

O ₂	Sauerstoffgehalt [ppm]
EMK	Elektromotorische Kraft [mV]
T	Temperatur [°C]

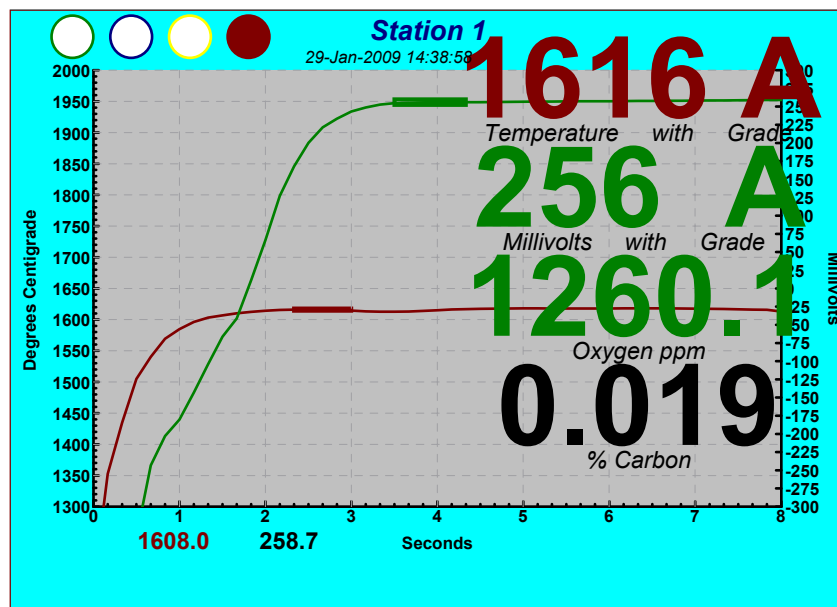


Abbildung 113: Werte der EMK-Messung

Bei Verwendung von reinem Aluminium zur Desoxidation erfolgt der Desoxidationsvorgang anhand Gleichung (9.10).



Die Menge an Aluminium, welche für den Desoxidationsvorgang benötigt wird, errechnet sich wie folgt:

$$m_{Al} [kg] = \frac{100 \% \cdot \left(\frac{MM_{Al_2} [g/mol]}{MM_{O_3} [g/mol]} \right) \cdot \left(O_{Ist} [\%] - O_{Soll} [\%] \right) \cdot m_{Schmelze} [kg]}{X_{Al} [\%] \cdot r [\%]} \quad (9.11)$$

m_{Al}	Menge an Desoxidationsmittel in kg
MM	Molekularmasse [g/mol]
O_{Ist}	Anfangssauerstoffgehalt [%]
O_{Soll}	Sollsauerstoffgehalt [%]
$M_{Schmelze}$	eingesetzte Schmelzemenge in kg
X_{Al}	Aluminiumgehalt Desoxidationsmittel in %
r	Ausbringungsrate in %

Mit Hilfe von Glg. (9.11) kann durch Umformen auf die Ausbringungsrate der einzelnen Desoxidationsmaterialien geschlossen werden, die ein Maß für die Qualität des Desoxidationsvorgangs ist und ein Vergleichen der einzelnen eingesetzten Materialien zulässt. Durch diese Ausbringungsrate erfolgt ein Herausheben der ausschlaggebenden Qualitätseigenschaften der einzelnen Produkte. Nachfolgend werden die Desoxidationsversuche der einzelnen Materialien näher erläutert. Es sei angemerkt, dass ein Desoxidationsversuch mit Aluminiumgries nicht angestellt wurde, da dieses Material eigentlich nur auf die Schlacke aufgegeben wird und damit kein Desoxidationsvorgang im vorher beschriebenen Sinne in der Praxis durchgeführt wird.

9.13.3 Desoxidationsversuch des Desoxidationsmittels „Verhüttet“

Abbildung 114 zeigt den Verlauf des Sauerstoffgehalts in der Schmelze, der mit der EMK-Messung bei der Desoxidation mit dem Material „Verhüttet“ gemessen wurde.

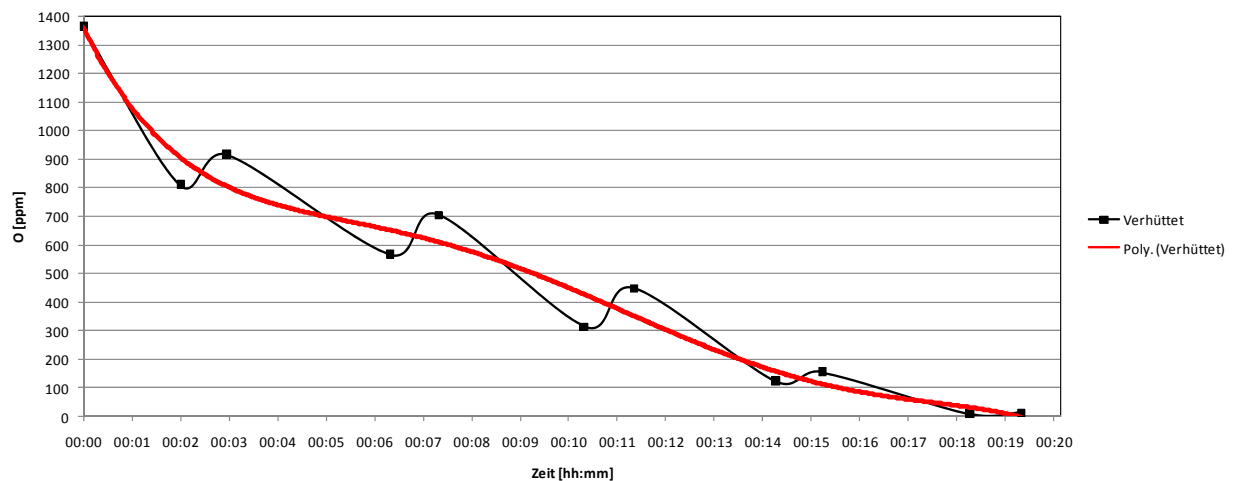


Abbildung 114: Desoxidationsverlauf bei der Desoxidation des Materials „Verhüttet“ (1600 °C)

Die Ausbringungsrate dieses Desoxidationsversuches errechnet sich laut Glg. (9.12):

$$r_{\text{„Verhüttet“}} [\%] = \frac{100 \% \cdot \left(\frac{54 \text{ g/mol}}{48 \text{ g/mol}} \right) \cdot \left(0,1362 [\%] - 0,0013 [\%] \right) \cdot 50 [\text{kg}]}{97,1 [\%] \cdot 0,25 [\text{kg}]} = 31,3 \% \quad (9.12)$$

9.13.4 Desoxidationsversuch des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 1“

In Abbildung 115 ist der Verlauf des Sauerstoffgehaltes zu sehen, der bei der Desoxidation mit dem Material „Mechanisch verkugelt 1“ gemessen wurde.

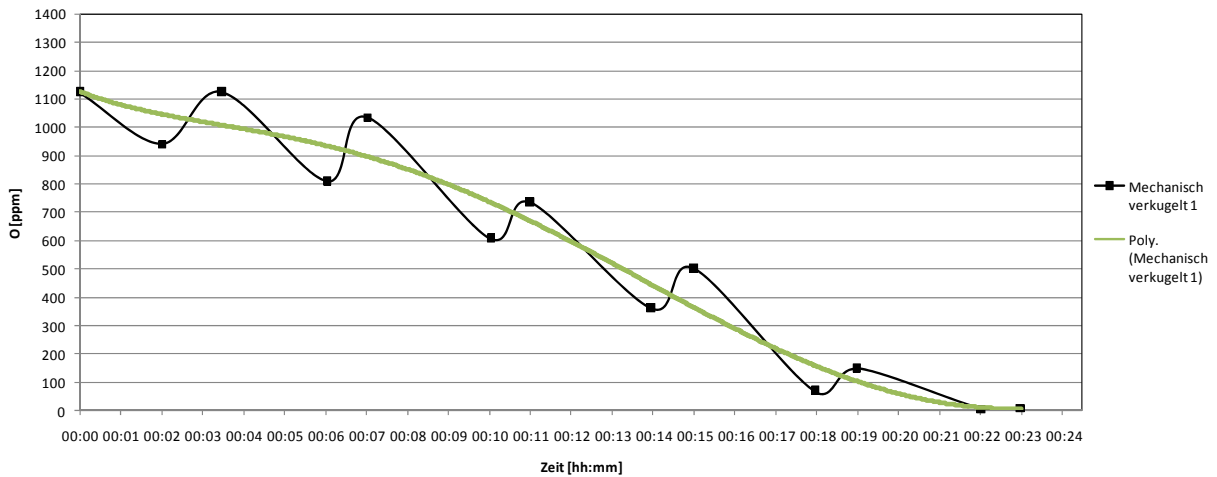


Abbildung 115: Desoxidationsverlauf bei der Desoxidation des Materials „Mechanisch verkugelt 1“ (1600 °C)

Die Ausbringungsrate des Desoxidationsversuches ist nachfolgend in Glg. (9.13) angeführt:

$$r_{\text{„Mechanisch verkugelt 1“}} [\%] = \frac{100 \% \cdot \left(\frac{54 \text{ g/mol}}{48 \text{ g/mol}} \right) \cdot (0,1124 [\%] - 0,0009 [\%]) \cdot 50 [\text{kg}]}{99 [\%] \cdot 0,3 [\text{kg}]} = 21,1 \% \quad (9.13)$$

9.13.5 Desoxidationsversuch des Desoxidationsmittels „Mechanisch gehackt“

In Abbildung 116 ist der Verlauf des Sauerstoffgehalts beim Einsatz des Desoxidationsmittels „Mechanisch gehackt“ angeführt.

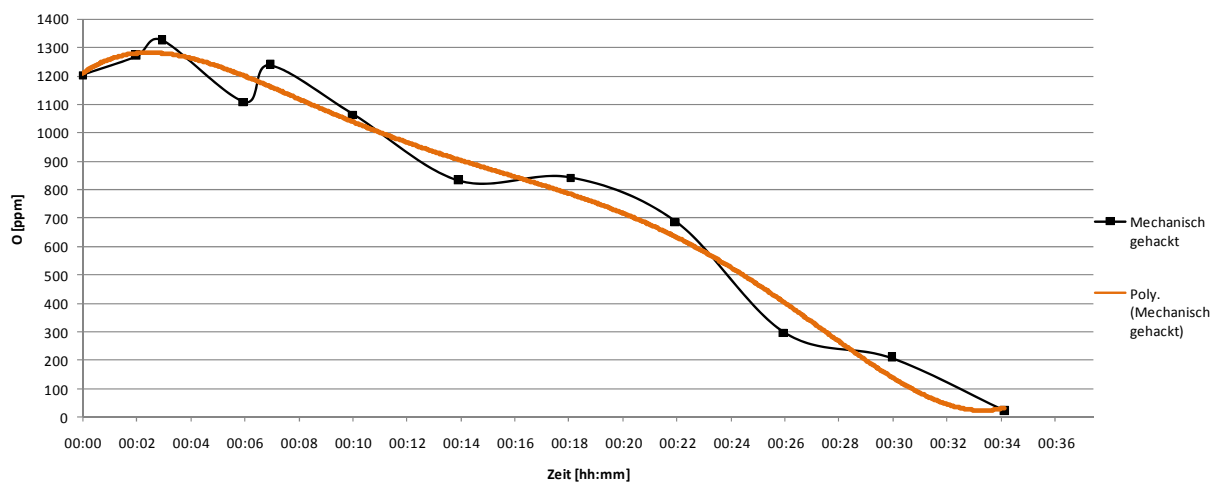


Abbildung 116: Desoxidationsverlauf bei der Desoxidation des Materials „Mechanisch gehackt“ (1600 °C)

Die Ausbringungsrate des Materials „Mechanisch gehackt“, ist nachfolgend laut Glg. (9.14) errechnet:

$$r_{\text{„Mechanisch gehackt“}} [\%] = \frac{100 \% \cdot \left(\frac{54 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{48 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \cdot \left(0,1203 [\%] - 0,0020 [\%] \right) \cdot 50 [\text{kg}]}{98,6 [\%] \cdot 0,45 [\text{kg}]} = 15,0 \% \quad (9.14)$$

9.13.6 Desoxidationsversuch des Desoxidationsmittels „Mechanisch gerollt“

Abbildung 117 zeigt den Verlauf des Sauerstoffgehalts in der Schmelze, der mit der EMK-Messung bei der Desoxidation mit dem Material „Mechanisch gerollt“ gemessen wurde.

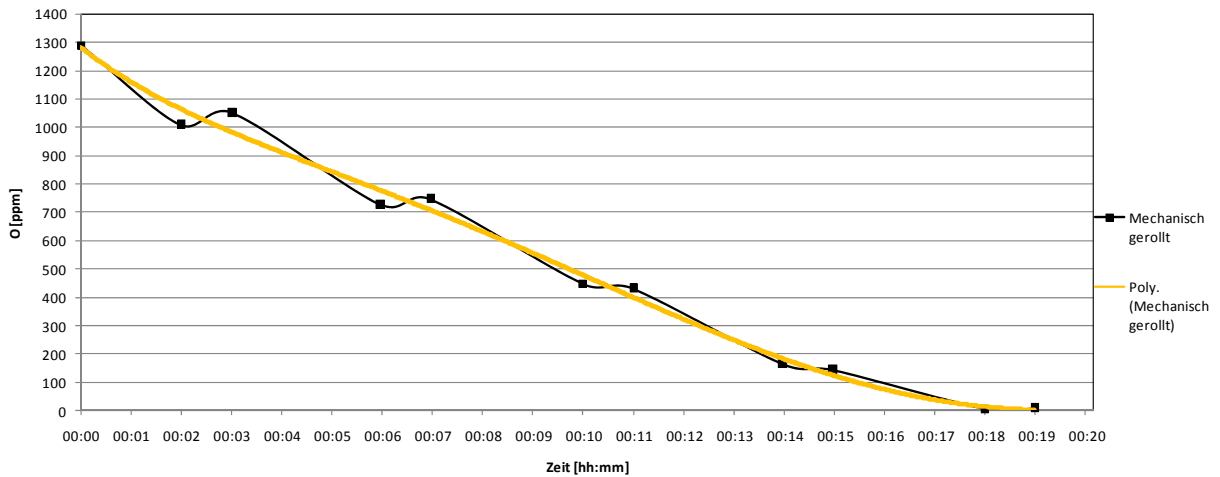


Abbildung 117: Desoxidationsverlauf bei der Desoxidation des Materials „Mechanisch gerollt“ (1600 °C)

Die Ausbringungsrate dieses Desoxidationsversuches errechnet sich laut Glg. (9.15):

$$r_{\text{„Mechanisch gerollt“}} [\%] = \frac{100 \% \cdot \left(\frac{54 \text{ g/mol}}{48 \text{ g/mol}} \right) \cdot \left(0,1289 [\%] - 0,0007 [\%] \right) \cdot 50 [\text{kg}]}{98,3 [\%] \cdot 0,25 [\text{kg}]} = 29,3 \% \quad (9.15)$$

9.13.7 Desoxidationsversuch des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 2“

In Abbildung 118 ist der Verlauf des Sauerstoffgehalts beim Einsatz des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 2“ angeführt.

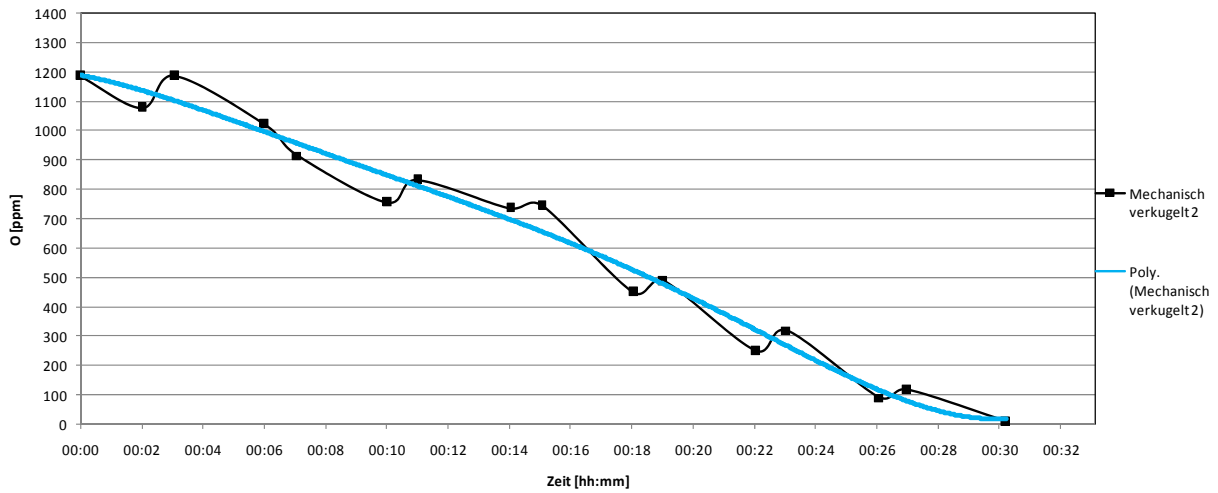


Abbildung 118: Desoxidationsverlauf bei der Desoxidation des Materials „Mechanisch verkugelt 2“ (1600 °C)

Die Ausbringungsrate des Desoxidationsversuches mit „Mechanisch verkugelt 2“ errechnet sich laut Glg. (9.16):

$$r_{\text{„Mechanisch verkugelt 2“}} [\%] = \frac{100 \% \cdot \left(\frac{54 \text{ g/mol}}{48 \text{ g/mol}} \right) \cdot \left(0,1187 [\%] - 0,0007 [\%] \right) \cdot 50 [\text{kg}]}{97,5 [\%] \cdot 0,4 [\text{kg}]} = 17,0 \% \quad (9.16)$$

9.13.8 Vergleich Desoxidationsversuche

Da die einzelnen Schmelzversuche bei unterschiedlichen Startgehalten an gelösten Sauerstoff stattgefunden haben, wurden diese aufgrund der Vergleichbarkeit auf einen Startgehalt von 1400 ppm Sauerstoff und eine Temperatur von 1600 °C normiert. Aus den Verläufen ist zu erkennen, dass jeweils nach Zugabe der Al-Mengen zuerst der Sauerstoffgehalt sinkt und dann eine Aufoxidation stattfindet. In Abbildung 119 sind die Verläufe mit einer polynomischen Regression dargestellt.

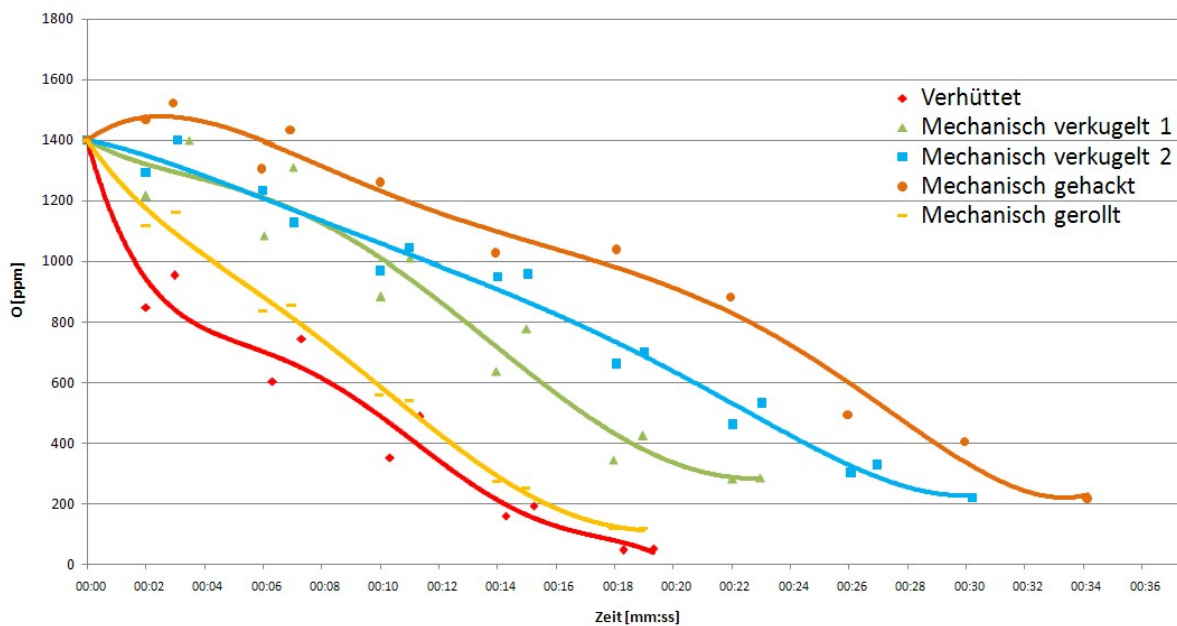


Abbildung 119: Desoxidationsverläufe normiert 1600 °C, 1400 ppm (polynomische Regression)

Es ist ersichtlich, dass das Material „Mechanisch gehackt“ die schlechteste Desoxidationswirkung erzielt. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die Abmessungen zurückzuführen, da die Form ein großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis besitzt. Auch die sehr dünnen Plättchen führen im Gegensatz zu den anderen Materialien zu einem schlechteren Desoxidationsergebnis. Das Desoxidationsmittel „Mechanisch verkugelt 2“ und „Mechanisch verkugelt 1“ erzielen im Gegensatz dazu eine bessere Desoxidationswirkung, gefolgt von „Mechanisch gerollt“. Das beste Ergebnis hinsichtlich Desoxidationswirkung wird aber vom Aluminiumgranulat „Verhüttet“ erreicht.

Mit den vorhin erhaltenen Ausbringungsraten der einzelnen Materialien kann als Vergleichswert der einzelnen Produkte die Menge an Desoxidationsmittel herangezogen werden, welche für die Desoxidation pro Tonne Rohstahl von 800 ppm auf 50 ppm notwendig ist.

Desoxidationsmittelverbrauch pro t Rohstahl (Desoxidation von 800 ppm auf 50 ppm):

„Verhüttet“:

$$m_{Al} [kg] = \frac{100 \% \cdot \left(\frac{54 \text{ g/mol}}{48 \text{ g/mol}} \right) \cdot (0,08 \% - 0,005 \%) \cdot 1000 \text{ kg}}{97,1 \% \cdot 31,3 \%} = 2,8 \text{ kg}$$

„Mechanisch verkugelt 1“:

$$m_{Al} [kg] = \frac{100 \% \cdot \left(\frac{54 \text{ g/mol}}{48 \text{ g/mol}} \right) \cdot (0,08 \% - 0,005 \%) \cdot 1000 \text{ kg}}{99 \% \cdot 21,1 \%} = 4,0 \text{ kg}$$

„Mechanisch gehackt“:

$$m_{Al} [kg] = \frac{100 \% \cdot \left(\frac{54 \text{ g/mol}}{48 \text{ g/mol}} \right) \cdot (0,08 \% - 0,005 \%) \cdot 1000 \text{ kg}}{98,6 \% \cdot 15 \%} = 5,7 \text{ kg}$$

„Mechanisch gerollt“:

$$m_{Al} [kg] = \frac{100 \% \cdot \left(\frac{54 \text{ g/mol}}{48 \text{ g/mol}} \right) \cdot (0,08 \% - 0,005 \%) \cdot 1000 \text{ kg}}{98,3 \% \cdot 29,3 \%} = 2,9 \text{ kg}$$

„Mechanisch verkugelt 2“:

$$m_{Al} [kg] = \frac{100 \% \cdot \left(\frac{54 \text{ g/mol}}{48 \text{ g/mol}} \right) \cdot (0,08 \% - 0,005 \%) \cdot 1000 \text{ kg}}{97,5 \% \cdot 17 \%} = 5,1 \text{ kg}$$

In Tabelle 33 sind die Ausbringungsraten und Desoxidationsmittelverbräuche der verschiedenen Desoxidationsmittel, ermittelt anhand der Schmelzversuche als Verbrauchs- und Verlustraster aufgelistet.

Tabelle 33: Verbrauchs- und Verlustraster der einzelnen Desoxidationsmittel

	Al-Gehalt [%]	Ausbringungsrate [%]	Desoxidationsmittelverbrauch [kg Al/t RSt]
"Verhüttet"	97,10	31,40	2,80
"Mechanisch verkugelt 1"	99,00	21,10	4,00
"Mechanisch gehackt"	98,60	15,00	5,70
"Mechanisch gerollt"	98,30	29,30	2,90
"Mechanisch verkugelt 2"	97,50	17,00	5,10

Bei der Desoxidation mit Aluminiumgranulat „Verhüttet“ wird am wenigsten Desoxidationsmaterial benötigt. Gefolgt vom Material „Mechanisch gerollt“. Ein erhöhter Verbrauch ist beim Desoxidationsmaterial „Mechanisch verkugelt 1“ zu erwarten. Die Materialien „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“ weisen den höchsten Desoxidationsmittelverbrauch auf.

10. Gesamtbewertung

Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen soll eine Gesamtbewertung und Gegenüberstellung der einzelnen Desoxidationsmaterialien erstellt werden. Die verschiedenen Desoxidationsprodukte können anhand mehrerer Parameter objektiv verglichen werden. Nachfolgend ist die Gesamtbewertung dargestellt (Abbildung 120).

	Korngröße Gleichmäßigkeit		Dichte		Schüttdichte		Lückengrad		Desoxidationsmittelverbrauch		Anhaftungen und freie Fremdstoffe					
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓				
Verhüttet	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓				
Mechanisch verkugelt 1	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓				
Mechanisch gehackt	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓				
Mechanisch gerollt	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓				
Mechanisch verkugelt 2	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓				
	Chemische Zusammensetzung		Porosität		Querschnittsanalyse		Eluierbarkeit		spezifische Oberfläche		Kornformfaktoren		Desoxidationsverhalten Schmelzversuche		Gesamtbewertung	
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Verhüttet	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Mechanisch verkugelt 1	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Mechanisch gehackt	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Mechanisch gerollt	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Mechanisch verkugelt 2	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓

Abbildung 120: Gesamtbewertung

11. Diskussion der experimentellen Untersuchung

Die untersuchten Eigenschaften und Merkmale waren:

- Korngrößenverteilung
- Dichtebestimmung
- Schüttdichte
- Porosität
- Spezifische Oberfläche
- Kornformbeschreibung
- Chemische Zusammensetzung
- Bestimmung von Anhaftungen und freier Fremdstoffe
- Querschnittsanalyse
- Eluierbarkeit
- Metallographische Untersuchung
- Desoxidationsverhalten

Mit Hilfe der Auswertung von Ausbringungsrate, Desoxidationsmittelverbrauch sowie der Gesamtbewertung können Aussagen über die Qualität und damit zusammenhängende Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Desoxidationsmittel getroffen werden.

Kenntnisse über die physikalischen Kennwerte wie Korngrößenverteilung, Dichte, Schüttdichte, Lückengrad, Kornform etc. sind vor allem für den Transport, Lagerung und die unterschiedlichen Beschickungseinrichtungen ein wesentlicher Faktor. Die Korngrößenanalysen lassen sich durch ein RRSB-Körnungsnetz nach DIN 66145 beschreiben. Die dabei ermittelte Gleichmäßigkeitszahl, welche die Streubreite der Verteilung charakterisiert, kann als Qualitätsmerkmal herangezogen werden. Die geringsten Streubreiten der Korngrößenverteilungen weisen die Sorten „Mechanisch verkugelt 1“, „Mechanisch gehackt“ und „Verhüttet“ auf. Die Streubreite steigt dann in der Reihenfolge „Mechanisch verkugelt 2“ und „Mechanisch gerollt“.

Die Dichte wird vom Herstellungsverfahren beeinflusst. Das thermisch erzeugte Aluminiumgranulat „Verhüttet“ zeigt eine höhere Dichte als die mechanisch hergestellten Desoxidationsprodukte. Die nach unten abweichende Dichte der Sorte „Mechanisch verkugelt 2“ lässt darauf schließen, dass das Volumen etwaige Poren und Hohlräume einschließt. Diese Poren und Hohlräume, welche vor allem bei den mechanisch hergestellten Desoxidationsprodukten vorkommen, führen wiederum zu einem Verlust an wirksamem Desoxidationsmaterial. Außerdem werden zusätzlich Oxide eingetragen, welche bei nicht

optimaler Abscheidung der nichtmetallischen Bestandteile die Einschlüsse im Stahl erhöhen können.

Beim Transport und der Lagerung spielt die Schüttdichte eine große Rolle. Es wurde festgestellt, dass die Sorten „Verhüttet“ und „Mechanisch gerollt“ die höchsten Schüttdichten aufweisen. Gefolgt von den Materialien „Mechanisch verkugelt 1“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“. Bezüglich der Lagerung kann die Aussage getroffen werden, dass das Herstellungsverfahren der Desoxidationsprodukte durch Schmelzmetallurgie oder Kaltverformung keinen Einfluss auf die Schüttdichte hat.

Hinsichtlich der spezifischen Oberfläche, die aus Strömungsversuchen abgeleitet wurde, zeigt sich das Ergebnis, dass diese in folgender Reihenfolge ansteigt: „Verhüttet“, „Mechanisch gehackt“, Mechanisch verkugelt 1, „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch verkugelt 2“. Weiters beeinflusst die spezifische Oberfläche die Kinetik thermischer Prozesse. Da die spezifische Oberfläche ein Maß für den Abbrand darstellt, wird davon ausgegangen, dass das schmelzmetallurgisch hergestellte Aluminiumgranulat „Verhüttet“ den kleinsten Abbrand im Gegensatz zu den mechanisch hergestellten Desoxidationsprodukten aufweist. Als Abbrand wird die Oxidation des Aluminiums mit Sauerstoff zu Aluminiumoxid bezeichnet. Aufgrund der chemischen Eigenschaften von Aluminium und der spezifischen Oberfläche des jeweiligen Desoxidationsmittels ist ein gewisser Anteil an Aluminiumoxid bereits im Produkt vorhanden. Auch die Anzahl an eingeschlossenen Hohlräumen führt zu einer Erhöhung des Anteils an Aluminiumoxid und somit zur vermehrten Krätzbildung. Die Abbrandrate ist ein Maß für das Potenzial eines Desoxidationsmittels und weist nicht reaktionsfähiges Aluminium, welches zur Bildung von Oxiden verantwortlich ist, aus.

Weiters wurde eine Kornformbeschreibung der einzelnen Produkte durchgeführt. Die dabei ermittelten Werte waren Breite, Länge, Breite/Länge, Sphärizität, Konvexität und Symmetrie. Es sei angemerkt, dass manche Kennwerte eine deutliche Abhängigkeit untereinander aufweisen. Dabei sind die Schüttdichte und die spezifische Oberfläche von der Kornform und Korngröße abhängig. Eine zunehmende Schüttdichte bei abnehmenden Lückengrad stellt sich ein, wenn sich die Korngröße bei zunehmender Sphärizität verringert. Ebenfalls nimmt die spezifische Oberfläche mit kleiner werdender Korngröße und Sphärizität zu.

Die Bestimmung von Fremdelementen und Analyse der chemischen Zusammensetzung spiegelt ein wichtiges Qualitätsmerkmal der Desoxidationsprodukte wider. Die geforderten Aluminiumgehalte und Gehalte an Begleitelementen wurden von allen Desoxidationsprodukten eingehalten.

Die Bestimmung von Anhaftungen und freien Fremdstoffen wurde anhand von zwei Methoden bestimmt. Bei der ersten Untersuchung erfolgte die Beobachtung der Reaktion der jeweiligen Desoxidationsprodukte bei einem Dosiervorgang. Dabei kam eine Rutsche für die jeweilige Sorte als Dosierhilfe in eine vorgelegte Schmelze zum Einsatz. Die entstehende Feuer- und Rauchentwicklung aufgrund der mit eingebrachten Anhaftungen und freien Fremdstoffe wurde aufgezeichnet und bewertet. Es konnte festgestellt werden, dass beim Einbringen vom Desoxidationsmittel „Verhüttet“ keine Feuer- und Rauchentwicklung eintrat. Daraus lässt sich schließen, dass keine Anhaftungen und freien Fremdstoffe beim schmelzmetallurgisch hergestellten Produkt vorliegen und es so zu einem Dosiervorgang ohne sichtbare Reaktionen kommt. Vollkommen gegenteiliges Verhalten zeigen die Produkte, welche als Herstellungsprozess die Kaltverformung aufweisen. Bei diesen tritt in der Reihenfolge „Mechanisch gehackt“, „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch verkugelt 1“ und „Mechanisch verkugelt 2“ mäßige bis sehr starke Rauch- und Feuerentwicklung aufgrund von Anhaftungen und freier Fremdstoffe auf. Bei der zweiten Methode wurde mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops die chemische Zusammensetzung ausgewählter Granalienteilchen untersucht. Als Ergebnis liefert wiederum das schmelzmetallurgisch hergestellte Material „Verhüttet“ keine Anhaftungen und Fremdstoffe. Im Gegensatz dazu sind bei den kaltverformten Desoxidationsprodukten Lackschichten auf den Produkten ersichtlich, welche teilweise zu einer heftigen Reaktion beim Dosieren führen. Weiters sind auch Fremdstoffe in Form von Leiterplattenreste, Kupferstücke etc. in den Produkten vorhanden, die höchstwahrscheinlich durch das Schredderverfahren erzeugt wurden.

Eine Quantifizierung des wirksamen Anteils an Desoxidationsmaterial kann einerseits über die Dichte oder andererseits durch eine Querschnittsanalyse erfolgen. Die Einschlüsse und Hohlräume, welche normalerweise in dreidimensionaler Form vorliegen, werden aber mittels der Schliffpräparation nur zweidimensional erfasst. Die Ergebnisse der Querschnittsanalyse ergeben, dass das schmelzmetallurgisch hergestellte Aluminiumgranulat „Verhüttet“ keine Einschlüsse und Hohlräume aufweist. Bei den durch Kaltverformung hergestellten Sorten schneidet am besten das Aluminiumgranulat „Mechanisch verkugelt 1“ ab. Gefolgt von „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch gerollt“. „Mechanisch verkugelt 2“ weist die meisten Einschlüsse und Hohlräume über den Querschnitt auf, was einen größeren Anteil an unwirksamem Material darstellt. Aus der Querschnittsanalyse kann abgeleitet werden, dass mehr unwirksames Desoxidationsmaterial zu einem schlechteren Desoxidationsergebnis führen sollte.

Eine Bestimmung der löslichen Anteile der Elemente Cr, Pb und Cd der einzelnen Desoxidationsmaterialien mit Hilfe von Eluierversuchen nach DIN EN ISO 11885 ergab bei allen Sorten keine nennenswerten Löslichkeiten.

Eine Aussage über den Einfluss des Desoxidationsmittels auf den Reinheitsgrad durch die metallographische Untersuchung kann sehr schwierig getroffen werden, da das untersuchte Volumen im Vergleich zum Gesamtvolumen sehr gering war und die Ergebnisse relativ weit streuen.

Die Auswertung der Desoxidationsversuche hat gezeigt, dass das Aluminiumgranulat „Verhüttet“ den in der Schmelze gelösten Sauerstoff fast vollständig abgebaut hat und das beste Ergebnis bezüglich Desoxidation lieferte. Die anderen Desoxidationsmittel weisen ein schlechteres Ergebnis bezüglich Desoxidationsverhalten auf.

Der Vergleich der verschiedensten Anforderungen lässt für den Einsatz von Desoxidationsprodukten in der Stahlmetallurgie einen Unterschied zwischen schmelzmetallurgisch und mechanisch hergestelltem Desoxidationsaluminium erkennen. Die chemische Zusammensetzung liegt zwar bei allen Produkten über der Spezifikation, jedoch ergeben sich wesentliche Unterschiede anhand von physikalischen Kennwerten wie Korngröße, Gleichmäßigkeit, spezifischer Oberfläche, Porosität und Anhaftungen freier Fremdstoffe. Auch bei den Desoxidationsversuchen im Induktionsofen zeigten sich sehr große Unterschiede bezüglich der Desoxidationswirkung der einzelnen Aluminiumsorten. Die schmelzmetallurgisch hergestellten Produkte zur Desoxidation führen unter anderem aufgrund des besseren Wirkungsgrads und anderer Eigenschaften zu einer größeren Ausbeute an Wirtschaftlichkeit und rechtfertigen daher die Feststellung, dass aufgrund dieses Untersuchungsumfanges der Einsatz gegenüber anderen Produkten zu bevorzugen ist. In Abbildung 121 ist eine Portfolioanalyse ersichtlich, welche die Eigenschaften spezifische Oberfläche (als Maß für den Abbrand) und Desoxidationsmittelverbrauch der untersuchten Desoxidationsmaterialien bewertet.

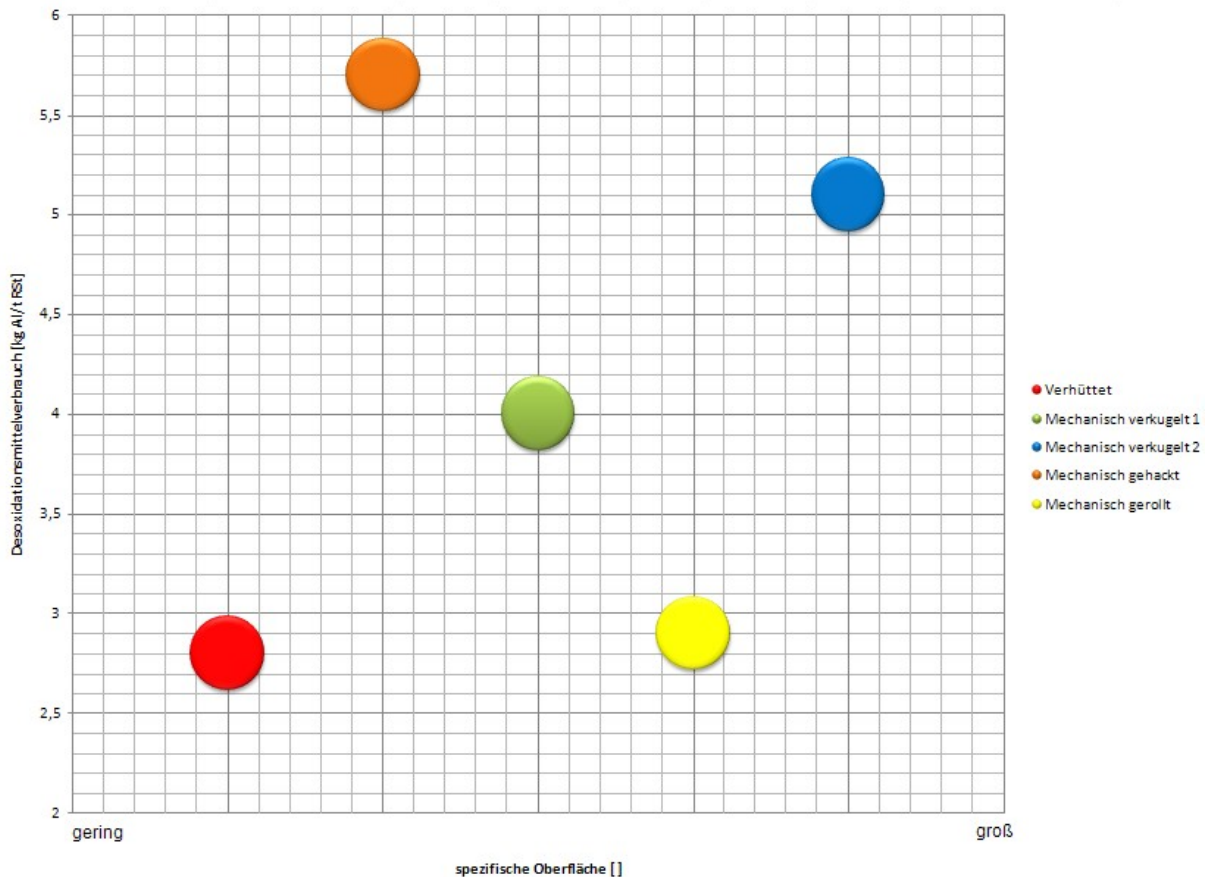


Abbildung 121: Portfolioanalyse der untersuchten Desoxidationsmaterialien

Die Darstellung bezieht sich auf das reine Metall ohne Quantifizierung der Fremdanhaftungen bei den mechanisch hergestellten Desoxidationsmaterialien.

Die schmelzmetallurgischen Produkte weisen im Allgemeinen einen besseren Wirkungsgrad auf als die mechanisch hergestellten. Dies ist dadurch bedingt, dass bei verhüttetem Desoxidationsmaterial das Entfernen von Verunreinigungen wie Beschichtungen usw. bereits beim Herstellungsprozess auftreten. Im Gegensatz dazu kommt es bei dem mechanisch hergestellten Desoxidationsmaterial erst im Stahlwerk zu den Abbränden von Fremdanhaftungen, sodass eine wesentlich geringere Desoxidationseffizienz vorliegt.

12. Zusammenfassung und Ausblick

Der in Stahlschmelzen gelöste Sauerstoff führt zu negativen Eigenschaften wie Versprödung, Rissanfälligkeit, Lochfraßkorrosion und mangelnde Zerspanbarkeit von Stählen. Daher gewinnt der Desoxidationsvorgang bei ständig steigenden Anforderungen an Qualitätsmerkmalen immer mehr an Bedeutung. Besonders das Desoxidationspotenzial der einzelnen Einsatzmaterialien scheint der wesentlicher Faktor für die Verringerung des Sauerstoffgehalts in Stahlschmelzen zu sein.

Aufgrund der verschiedenen Arten der Herstellung von Desoxidationsmitteln wie schmelzmetallurgisch, durch Kaltverformung oder Schredderverfahren erfolgte eine Bewertung der einzelnen Produkte. Da heutzutage überwiegend Aluminium zur Desoxidation eingesetzt wird, wurde ausschließlich der Fokus auf dieses Desoxidationsmittel gelegt.

Die empirische Erforschung der Vor- und Nachteile der verschiedenen Desoxidationsmaterialien mit dem Hintergrund eine Wirtschaftlichkeitsmatrix zu erstellen, um das Einordnen der Produkte hinsichtlich Dichte, Schüttdichte, Kornform, Wirkungsgrad, Desoxidationsverhalten, Ausbringungsrate etc. zu erleichtern und ausschlaggebende Qualitätseigenschaften herauszuheben war primäres Ziel dieser Arbeit. Zurzeit liegen in der Literatur noch keine umfassenden und systematischen Untersuchungen bezüglich des Vergleichs zwischen verschiedenen hergestellten Desoxidationsprodukten vor. Weiters soll durch die Evaluierung der einzelnen Produkte ein Vergleich untereinander ermöglicht werden, um zu ermitteln, welche Desoxidationsmittel aus ökologischer und ökonomischer Sicht einen Beitrag zur Ressourcenschonung und Optimierung des Wirkungsgrades des Desoxidationsvorgangs beitragen.

Im Zuge einer Literaturrecherche wurde auf die Thematik Desoxidation eingegangen. Dabei beschränkt sich der Fokus auf die Einflüsse oxidischer Einschlüsse im Stahl, die Beziehung zwischen Sauerstoff und Eisen, die Grundlagen der Desoxidation mit den damit verbundenen Gleichgewichten der verschiedenen Desoxidationsmittel und die physikalischen Vorgänge wie Keimbildung und Keimwachstum. Auch ein Überblick von den wichtigsten metallurgischen Aggregaten zur Nachbehandlung ist Bestand der Arbeit.

Durch die vorliegende Untersuchungen kann ein Vergleich zwischen den verschiedenen Desoxidationsmitteln angestellt werden, der weiters als Entscheidungsgrundlage für die Wirtschaftlichkeit von Desoxidationsmitteln dient.

13. Literatur

- [1] H. Knüppel: Desoxydation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen, Band I, Düsseldorf, Verlag Stahleisen GmbH, 1970
- [2] S. Ovtchinnikov: Kontrollierte Erstarrung und Einschlußbildung bei der Desoxydation von hochreinen Stahlschmelzen, Dissertation Bergakademie Freiberg, 2002
- [3] E. Steinmetz, et.al.: Oxidbildung in aluminiumdesoxidierten Stahlschmelzen bei Rückoxidationsvorgängen, Stahl und Eisen 103 (11) (1983) 539 - 545
- [4] E. Steinmetz, et.al.: Wachstumsformen von Aluminiumoxiden in Stählen, Arch. Eisenhüttenwes. 48 (11) (1977) 569 - 574
- [5] E. Steinmetz, et.al.: Nichtmetallische Einschlüsse bei der Stahlnachbehandlung, bei Abguß und Erstarrung, Archiv Eisenhüttenwesen 51 (6) (1980) 227 - 234
- [6] E. Steinmetz, et.al.: Ausbildungsformen und Entstehung von Aluminiumoxiden in Rohblöcken und Strangußbrammen, Stahl und Eisen 97 (23) (1977) 1154 - 1159
- [7] E. Steinmetz, H.U. Lindenberg: Oxidmorphologie bei Mangan- und Mangan-Silizium-Desoxydation, Archiv Eisenhüttenwesen 47 (1976) 71 - 76
- [8] N. Bannenberg: Entwicklung der kombinierten Desoxydationsgleichgewichte mit Mangan, Aluminium und Silizium von schwefelfreien und schwefelhaltigen Stahlschmelzen und ihre Bedeutung für die Bildung von Einschlüssen bei der Erstarrung, Dissertation TU Clausthal, 1983
- [9] M. Göhler: Über die Abscheidbarkeit der bei der Desoxydation von Stahl mit Mangan-Silizium-Aluminium-Legierungen und mit höheren Aluminiumumsatz gebildete Oxyde, Dissertation Bergakademie Freiberg, 1963
- [10] F. Oeters: Metallurgie der Stahlherstellung, Düsseldorf, Verlag Stahleisen GmbH, 1989, ISBN 3-514-00354-8
- [11] Verein Deutscher Eisenhüttenleute: Schlackenatlas, Düsseldorf, Verlag Stahleisen GmbH, 1981, ISBN 3-514-00228-2
- [12] B. Prothmann: Einfluss des Mischens auf den oxidischen Reinheitsgrad unter synthetischen Schlacken, Dissertation TH Aachen, 1993
- [13] Institut für Eisenhüttenkunde: Desoxydation – Kinetische Grundlagen, Vorlesungsunterlagen zu ESM II, Modul 1, SS 2007
- [14] M. Parekadavil: Beitrag zur Desoxydation von Stahlschmelzen unter besonderer Berücksichtigung von Mangan, Dissertation TU Berlin, 1973
- [15] E. Plöckinger, O. Etterich: Elektrostahlerzeugung, Band 8, 3. Auflage, Düsseldorf, Verlag Stahleisen GmbH, 1979, ISBN 3-514-00230-4
- [16] V. Javojskij: Theorie der Stahlerzeugung, Leipzig, Verlag Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1969
- [17] The Metals Society: Secondary Steelmaking, London, Verlag The Metals Society, 1978, ISBN 3-904357-14-7
- [18] Ukrainian State Institut for Designing Iron and Steel Works: Ladle Furnace, Online im Internet: <<http://www.gipromez.com.ua>>, (Abruf: 26.3.2008)

-
- [19] H. Knüppel: Desoxydation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen, Band II, Düsseldorf, Verlag Stahleisen GmbH, 1970, ISBN 3-514-00276-2
- [20] M. Vogel: Messung und Modellierung der Sauerstoffaktivität in Schmelzen aus hochlegiertem Stahlguss, Dissertation TU Bergakademie Freiberg
- [21] Micromeritics Analytical Services, P. Webb: Volume and Density Determinations for Particle Technologists, 2001, Online im Internet: <<http://www.particletesting.com>>, (Abruf: 20.10.2008)
- [22] D. Janke und W.A. Fischer: Thermochemische Kennwerte für die Reaktionen in Eisenschmelzen, Archiv Eisenhüttenwesen 46 (1975) Nr. 12, 755 - 760
- [23] S.A. Blisnukov: Oxideinschlüsse und Verbesserung des Reinheitsgrades. Moskauer Institut für Stahl und Legierungen (1994)
- [24] I. Barin und O. Knacke: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Berlin Heidelberg, New York und Düsseldorf, 1973
- [25] A.V.R. Rao und V.B. Tare: Electronic conduction in calcia-stabilized zirconia between 1000 – 1400 °C, Scripta Metallurgica 6 (1972) 141 – 148
- [26] S.R. Richards und D.A.J. Swinkels: Suppl Trans. ISIJ 11 (1971) 371 – 376
- [27] C.Wagner: Theory of arranged mixed phases, Zeitschrift für physikalische Chemie B, 22 (1933) 181 – 194
- [28] G.K. Sigworth und J.F. Elliott: Thermodynamics of liquid dilute iron alloys, Metal Science 8 (1974) 298 – 310

14. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 1: Korngrößenverteilung des Materials „Verhüttet“	49
Tabelle 2: Korngrößenverteilung des Desoxidationsmaterials „Mechanisch verkugelt 1“	50
Tabelle 3: Korngrößenverteilung für das Material „Mechanisch gehackt“	50
Tabelle 4: Korngrößenverteilung des Desoxidationsmaterials „Mechanisch gerollt“	51
Tabelle 5: Korngrößenverteilung des Materials „Mechanisch verkugelt 2“	52
Tabelle 6: Darstellung der Feinheitsparameter für die unterschiedlichen Qualitäten	53
Tabelle 7: Dichteverteilung des Desoxidationsmittels „Verhüttet“	54
Tabelle 8: Dichteverteilung des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 1“	54
Tabelle 9: Dichteverteilung des Desoxidationsmittels „Mechanisch gehackt“	54
Tabelle 10: Dichteverteilung des Desoxidationsmittels „Mechanisch gerollt“	55
Tabelle 11: Dichteverteilung des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 2“	55
Tabelle 12: Schüttdichte und Lückengrad der unterschiedlichen Desoxidationsmittel	56
Tabelle 13: Porositätswerte	57
Tabelle 14: Porenraumanteil und Strömungswiderstand	59
Tabelle 15: Verhältnismäßige Angabe der spezifischen Oberfläche	60
Tabelle 16: $x_{C \min}$ bei verschiedenen Durchgangswerten der Desoxidationsmaterialien	64
Tabelle 17: $x_{Fe \max}$ bei verschiedenen Durchgangswerten der Desoxidationsmaterialien	66
Tabelle 18: Mittelwerte der Breite/Länge-Verhältnisse der verschiedenen Desoxidationsmaterialien	67
Tabelle 19: Mittelwerte der Sphärizitäten der verschiedenen Desoxidationsmaterialien	69
Tabelle 20: Mittelwerte der Konvexität der verschiedenen Desoxidationsmaterialien	70
Tabelle 21: Mittelwerte der Symmetrie der verschiedenen Desoxidationsmaterialien	72
Tabelle 22: Chemische Zusammensetzung des Desoxidationsmaterials „Verhüttet“	72
Tabelle 23: Chemische Zusammensetzung des Desoxidationsmaterials „Mechanisch verkugelt 1“	72
Tabelle 24: Chemische Zusammensetzung des Desoxidationsmaterials „Mechanisch gehackt“	72
Tabelle 25: Chemische Zusammensetzung des Desoxidationsmaterials „Mechanisch gerollt“	73
Tabelle 26: Chemische Zusammensetzung des Desoxidationsmaterials „Mechanisch verkugelt 2“	73
Tabelle 27: Spezifikation von Desoxidationsmaterial	73
Tabelle 28: Flächenanteile Schliffbilder	87
Tabelle 29: Eluierversuche der verschiedenen Desoxidationsmaterialien	88
Tabelle 30: Hilfsgrößen für die Berechnung der Sauerstoffaktivität aus der EMK-Messung ..	91
Tabelle 31: Wechselwirkungsparameter e_{O^1} und e_{Al^1} in flüssigen Fe-O-i-Legierungen	92
Tabelle 32: Chemische Zusammensetzung von Reineisen	93
Tabelle 33: Verbrauchs- und Verlustraster der einzelnen Desoxidationsmittel	104
Abbildung 1: Struktur von vollberuhigt, halbberuhigt und unberuhigt erstarrten Stahlblöcken (nach E. Förster und H. Neumann) ^[1]	4
Abbildung 2: Kugelige Einschlussform ^[3]	7
Abbildung 3: Dendritische Einschlussform ^[3]	7
Abbildung 4: Stängelige Einschlussform ^[3]	7
Abbildung 5: Korallenähnliche Einschlussform ^[3]	7
Abbildung 6: Oxidwachstumsformen in Abhängigkeit von den örtlichen Aktivitätsverhältnissen des Sauerstoffs und des Desoxidationsmetalls ^[7]	7
Abbildung 7: Darstellung von quartären Einschlüssen ^[2]	8
Abbildung 8: Auflösungsvorgang von Aluminium in Eisen-Sauerstoff-Schmelzen ^[8]	10
Abbildung 9: Desoxidationsschaubild für Aluminium ^[8]	10
Abbildung 10: Fe-O-Zustandsschaubild ^[10]	11

Abbildung 11: Sauerstoff-Kohlenstoffgleichgewicht ^[10]	13
Abbildung 12: Richardson-Ellingham-Diagramm	16
Abbildung 13: Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und in flüssigem Eisen gelösten Desoxidationselementen bei 1600 °C ^[10]	16
Abbildung 14: Phasendiagramm FeO-Al ₂ O ₃ ^[11]	18
Abbildung 15: Sauerstoffgehalt in Eisenschmelzen in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt ^[1]	19
Abbildung 16: Desoxidationsschaubild Kohlenstoff ^[10]	20
Abbildung 17: Phasendiagramm FeO-MnO ^[1]	21
Abbildung 18: Desoxidationsschaubild Mangan ^[1]	21
Abbildung 19: Phasendiagramm FeO-SiO ₂ ^[1]	22
Abbildung 20: Desoxidationsschaubild Silizium ^[1]	23
Abbildung 21: Sauerstoffentfernung über die Schlacke ^[12]	24
Abbildung 22: Grafische Darstellung der freien Keimbildungsenthalpie bei homogener Keimbildung ^[13]	27
Abbildung 23: Grenzflächenspannungen bei heterogener Keimbildung ^[13]	28
Abbildung 24: Schematische Darstellung eines Desoxidationsablaufes ^[13]	30
Abbildung 25: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Aluminiumauflösung während der Desoxidation ^[13]	31
Abbildung 26: Einfluss von Schlacke und Feuerfestauskleidung auf die Desoxidation ^[13]	32
Abbildung 27: Konverterverfahren ^[15]	35
Abbildung 28: Pfannenverfahren ohne Vakuum	36
Abbildung 29: Pfannenverfahren mit Vakuum	37
Abbildung 30: Schematische Darstellung eines Pfannenofens ^[18]	37
Abbildung 31: Schematische Darstellung des TN-Verfahrens ^[19]	38
Abbildung 32: Schematische Darstellung des CAB-Verfahrens ^[19]	39
Abbildung 33: Schematische Darstellung des DH-Verfahrens ^[19]	39
Abbildung 34: Schematische Darstellung des RH-Verfahrens ^[19]	40
Abbildung 35: VAD-Verfahren im Vakuumkessel ^[19]	41
Abbildung 36: VAD-Verfahren mit vakuumdichtem Deckel ^[19]	41
Abbildung 37: Schematische Darstellung des Asea-SKF-Verfahrens ^[19]	42
Abbildung 38: Schematische Darstellung der Pfannendurchlaufentgasung ^[19]	42
Abbildung 39: Darstellung der verschiedenen Vakuumbehandlungsverfahren ^[15]	43
Abbildung 40: Darstellung des Materials „Verhüttet“	46
Abbildung 41: Material mit der Bezeichnung „Mechanisch verkugelt 1“	47
Abbildung 42: Darstellung des Desoxidationsmittels „Mechanisch gehackt“	47
Abbildung 43: Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“	48
Abbildung 44: Darstellung des Materials „Mechanisch verkugelt 2“	48
Abbildung 45: GGS-Netz für das Material „Verhüttet“	49
Abbildung 46: GGS-Netz für das Material „Mechanisch verkugelt 1“	50
Abbildung 47: GGS-Netz für das Material „Mechanisch gehackt“	51
Abbildung 48: GGS-Netz für das Material „Mechanisch gerollt“	51
Abbildung 49: GGS-Netz für das Material „Mechanisch verkugelt 2“	52
Abbildung 50: RRSB-Körnungsnetz	53
Abbildung 51: Darstellung der Volumina von Schüttung und Partikeln ^[21]	57
Abbildung 52: Durchströmversuch in Abhängigkeit von Druckzunahme und Volumenstrom	58
Abbildung 53: Durchströmungswiderstand in Abhängigkeit vom Volumenstrom	59
Abbildung 54: Vergleich $x_{c \min_1}$ der Desoxidationsmittel „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 1“	63
Abbildung 55: Vergleich $x_{c \min_2}$ der Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“	64
Abbildung 56: Vergleich $x_{Fe \max_1}$ der Desoxidationsmittel „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 1“	65
Abbildung 57: Vergleich $x_{Fe \max_2}$ der Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“	65

Abbildung 58: Vergleich b/l_1 der Desoxidationsmittel „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 1“	66
Abbildung 59: Vergleich b/l_2 der Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“	67
Abbildung 60: Sphärizität_1 der Desoxidationsmittel „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 1“	68
Abbildung 61: Sphärizität_2 der Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“	68
Abbildung 62: Konvexität_1 der Desoxidationsmittel „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 1“	69
Abbildung 63: Konvexität_2 der Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“	70
Abbildung 64: Symmetrie_1 der Desoxidationsmittel „Verhüttet“ und „Mechanisch verkugelt 1“	71
Abbildung 65: Symmetrie_2 der Desoxidationsmittel „Mechanisch gerollt“, „Mechanisch gehackt“ und „Mechanisch verkugelt 2“	71
Abbildung 66: Chemische Zusammensetzung der verschiedenen Desoxidationsmaterialien	74
Abbildung 67: Rauchentwicklung beim Einschmelzen des Desoxidationsmaterials „Verhüttet“	75
Abbildung 68: Spotscan des Materials „Verhüttet“	75
Abbildung 69: Rauchentwicklung beim Einschmelzen des Desoxidationsmittels „Mechanisch verkugelt 1“	76
Abbildung 70: Spotscan des Materials „Mechanisch verkugelt 1“_1	76
Abbildung 71: Spotscan des Materials „Mechanisch verkugelt 1“_2	77
Abbildung 72: Rauchentwicklung beim Einschmelzen vom Material „Mechanisch gehackt“	77
Abbildung 73: Spotscan des Materials „Mechanisch gehackt“_1	78
Abbildung 74: Spotscan des Materials „Mechanisch gehackt“_2	78
Abbildung 75: Rauchentwicklung beim Einschmelzen des Desoxidationsmaterials „Mechanisch gerollt“	79
Abbildung 76: Spotscan des Materials „Mechanisch gerollt“_1	79
Abbildung 77: Spotscan des Materials „Mechanisch gerollt“_2	80
Abbildung 78: Rauchentwicklung beim Einschmelzen vom Material „Mechanisch verkugelt 2“	80
Abbildung 79: Spotscan des Materials „Mechanisch verkugelt 2“_1	81
Abbildung 80: Spotscan des Materials „Mechanisch verkugelt 2“_2	81
Abbildung 81: Schliffbild „Verhüttet“_1	82
Abbildung 82: Analyse „Verhüttet“_1	82
Abbildung 83: Schliffbild „Mechanisch verkugelt 1“_1	83
Abbildung 84: Analyse „Mechanisch verkugelt 1“_1	83
Abbildung 85: Schliffbild „Mechanisch verkugelt 1“_2	83
Abbildung 86: Analyse „Mechanisch verkugelt 1“_2	83
Abbildung 87: Schliffbild „Mechanisch verkugelt 1“_3	83
Abbildung 88: Analyse „Mechanisch verkugelt 1“_3	83
Abbildung 89: Schliffbild „Mechanisch gehackt“_1	84
Abbildung 90: Analyse „Mechanisch gehackt“_1	84
Abbildung 91: Schliffbild „Mechanisch gehackt“_2	84
Abbildung 92: Analyse „Mechanisch gehackt“_2	84
Abbildung 93: Schliffbild „Mechanisch gehackt“_3	84
Abbildung 94: Analyse „Mechanisch gehackt“_3	84
Abbildung 95: Schliffbild „Mechanisch gerollt“_1	85
Abbildung 96: Analyse „Mechanisch gerollt“_1	85
Abbildung 97: Schliffbild „Mechanisch gerollt“_2	85
Abbildung 98: Analyse „Mechanisch gerollt“_2	85
Abbildung 99: Schliffbild „Mechanisch gerollt“_3	85
Abbildung 100: Analyse „Mechanisch gerollt“_3	85

Abbildung 101: Schliffbild „Mechanisch verkugelt 2“_1	86
Abbildung 102: Analyse „Mechanisch verkugelt 2“_1	86
Abbildung 103: Schliffbild „Mechanisch verkugelt 2“_2	86
Abbildung 104: Analyse „Mechanisch verkugelt 2“_2	86
Abbildung 105: Schliffbild „Mechanisch verkugelt 2“_3	86
Abbildung 106: Analyse „Mechanisch verkugelt 2“_3	86
Abbildung 107: Wirksame und unwirksame Flächenanteile der Desoxidationsmaterialien ...	87
Abbildung 108: Aufbau einer Sauerstoffmesszelle ^[20]	89
Abbildung 109: Induktionstiegelofen	93
Abbildung 110: Aufheizen der Schmelze	94
Abbildung 111: Abguss der Schmelze	94
Abbildung 112: Versuchsablauf bei der Desoxidation der Schmelze	94
Abbildung 113: Werte der EMK-Messung	95
Abbildung 114: Desoxidationsverlauf bei der Desoxidation des Materials „Verhüttet“ (1600 °C)	97
Abbildung 115: Desoxidationsverlauf bei der Desoxidation des Materials „Mechanisch verkugelt 1“ (1600 °C)	98
Abbildung 116: Desoxidationsverlauf bei der Desoxidation des Materials „Mechanisch gehackt“ (1600 °C)	99
Abbildung 117: Desoxidationsverlauf bei der Desoxidation des Materials „Mechanisch gerollt“ (1600 °C)	100
Abbildung 118: Desoxidationsverlauf bei der Desoxidation des Materials „Mechanisch verkugelt 2“ (1600 °C)	101
Abbildung 119: Desoxidationsverläufe normiert 1600 °C, 1400 ppm (polynomische Regression)	102
Abbildung 120: Gesamtbewertung	105
Abbildung 121: Portfolioanalyse der untersuchten Desoxidationsmaterialien	110
Abbildung 122: Spotscan „Mechanisch verkugelt 1“_3	I
Abbildung 123: Spotscan „Mechanisch verkugelt 1“_4	I
Abbildung 124: Spotscan „Mechanisch verkugelt 1“_5	II
Abbildung 125: Spotscan „Mechanisch verkugelt 1“_6	II
Abbildung 126: Spotscan „Mechanisch verkugelt 1“_7	II
Abbildung 127: Spotscan „Mechanisch verkugelt 1“_8	III
Abbildung 128: Spotscan „Mechanisch gehackt“_3	III
Abbildung 129: Spotscan „Mechanisch gehackt“_4	IV
Abbildung 130: Spotscan „Mechanisch gehackt“_5	IV
Abbildung 131: Spotscan „Mechanisch gehackt“_6	V
Abbildung 132: Spotscan „Mechanisch gehackt“_7	V
Abbildung 133: Spotscan „Mechanisch gehackt“_8	VI
Abbildung 134: Spotscan „Mechanisch gehackt“_9	VI
Abbildung 135: Spotscan „Mechanisch gehackt“_10	VII
Abbildung 136: Spotscan „Mechanisch gerollt“_3	VII
Abbildung 137: Spotscan „Mechanisch gerollt“_4	VIII
Abbildung 138: Spotscan „Mechanisch gerollt“_5	VIII
Abbildung 139: Spotscan „Mechanisch verkugelt 2“_3	IX
Abbildung 140: Spotscan „Mechanisch verkugelt 2“_4	IX
Abbildung 141: Spotscan „Mechanisch verkugelt 2“_5	X
Abbildung 142: Spotscan „Mechanisch verkugelt 2“_6	X
Abbildung 143: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 1“_4	XI
Abbildung 144: Analyse von „Mechanisch verkugelt 1“_4	XI
Abbildung 145: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 1“_5	XI
Abbildung 146: Analyse von „Mechanisch verkugelt 1“_5	XI
Abbildung 147: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 1“_6	XI
Abbildung 148: Analyse von „Mechanisch verkugelt 1“_6	XI
Abbildung 149: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 1“_7	XI
Abbildung 150: Analyse von „Mechanisch verkugelt 1“_7	XI

Abbildung 151: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 1“_8.....	XII
Abbildung 152: Analyse von „Mechanisch verkugelt 1“_8.....	XII
Abbildung 153: Schliffbild von „Mechanisch gerollt“_4.....	XII
Abbildung 154: Analyse von „Mechanisch gerollt“_4.....	XII
Abbildung 155: Schliffbild von „Mechanisch gerollt“_5.....	XII
Abbildung 156: Analyse von „Mechanisch gerollt“_5.....	XII
Abbildung 157: Schliffbild von „Mechanisch gerollt“_6.....	XII
Abbildung 158: Analyse von „Mechanisch gerollt“_6.....	XII
Abbildung 159: Schliffbild von „Mechanisch gerollt“_7.....	XIII
Abbildung 160: Analyse von „Mechanisch gerollt“_7.....	XIII
Abbildung 161: Schliffbild von „Mechanisch gerollt“_8.....	XIII
Abbildung 162: Analyse von „Mechanisch gerollt“_8.....	XIII
Abbildung 163: Schliffbild von „Mechanisch gerollt“_9.....	XIII
Abbildung 164: Analyse von „Mechanisch gerollt“_9.....	XIII
Abbildung 165: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 2“_4.....	XIII
Abbildung 166: Analyse von „Mechanisch verkugelt 2“_4.....	XIII
Abbildung 167: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 2“_5.....	XIV
Abbildung 168: Analyse von „Mechanisch verkugelt 2“_5.....	XIV
Abbildung 169: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 2“_6.....	XIV
Abbildung 170: Analyse von „Mechanisch verkugelt 2“_6.....	XIV
Abbildung 171: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 2“_7.....	XIV
Abbildung 172: Analyse von „Mechanisch verkugelt 2“_7.....	XIV
Abbildung 173: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 2“_8.....	XIV
Abbildung 174: Analyse von „Mechanisch verkugelt 2“_8.....	XIV
Abbildung 175: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 2“_9.....	XV
Abbildung 176: Analyse von „Mechanisch verkugelt 2“_9.....	XV

15. Anhang

Anhaftungen und freie Fremdstoffe

„Mechanisch verkugelt 1“

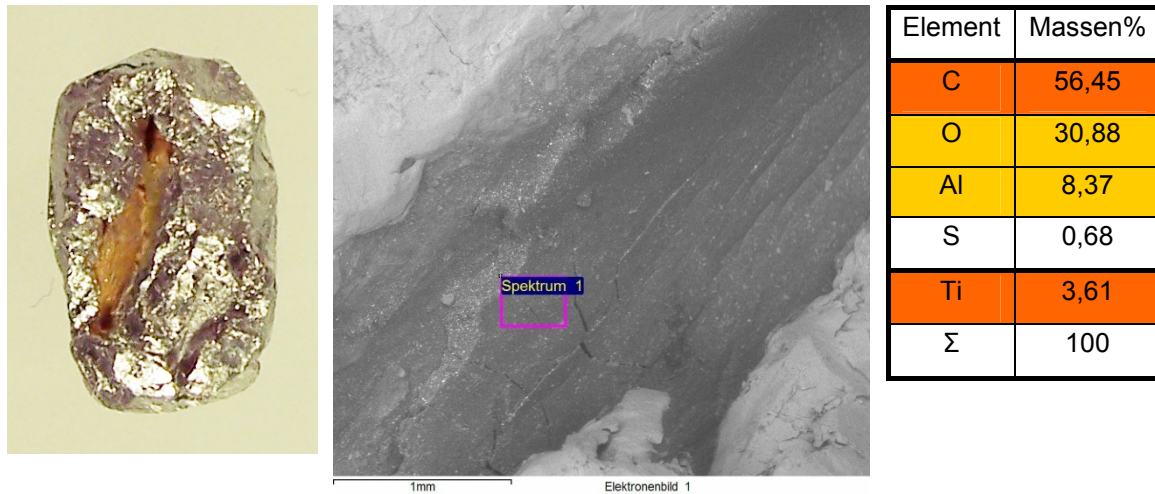


Abbildung 122: Spotscan „Mechanisch verkugelt 1“_3

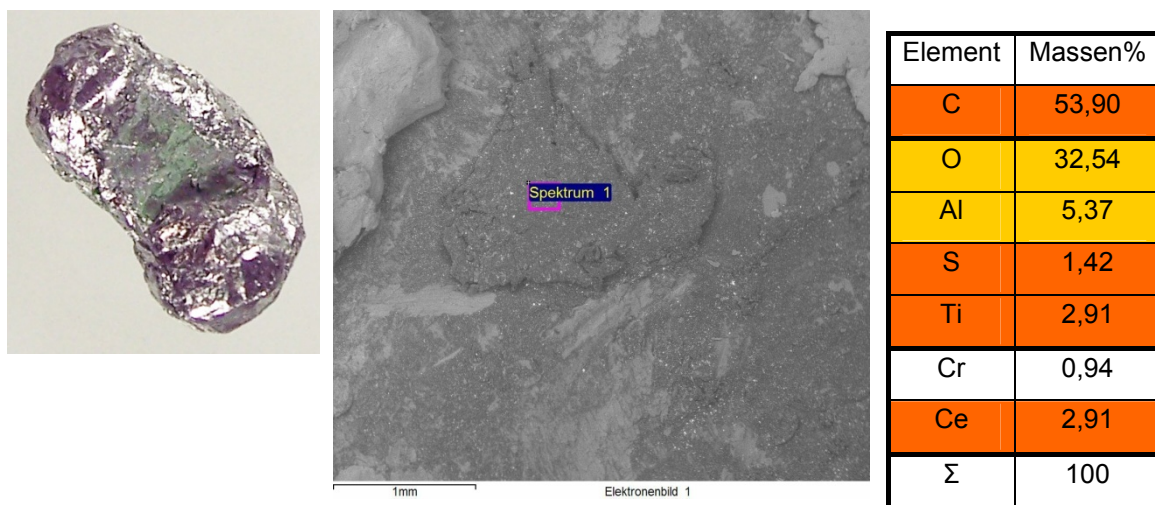


Abbildung 123: Spotscan „Mechanisch verkugelt 1“_4

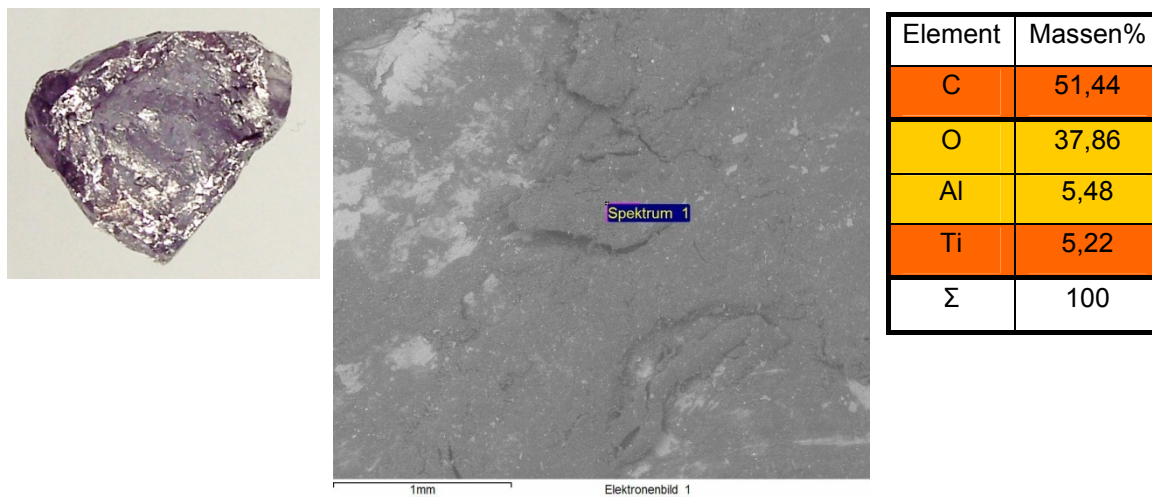


Abbildung 124: Spotscan „Mechanisch verkugelt 1“_5

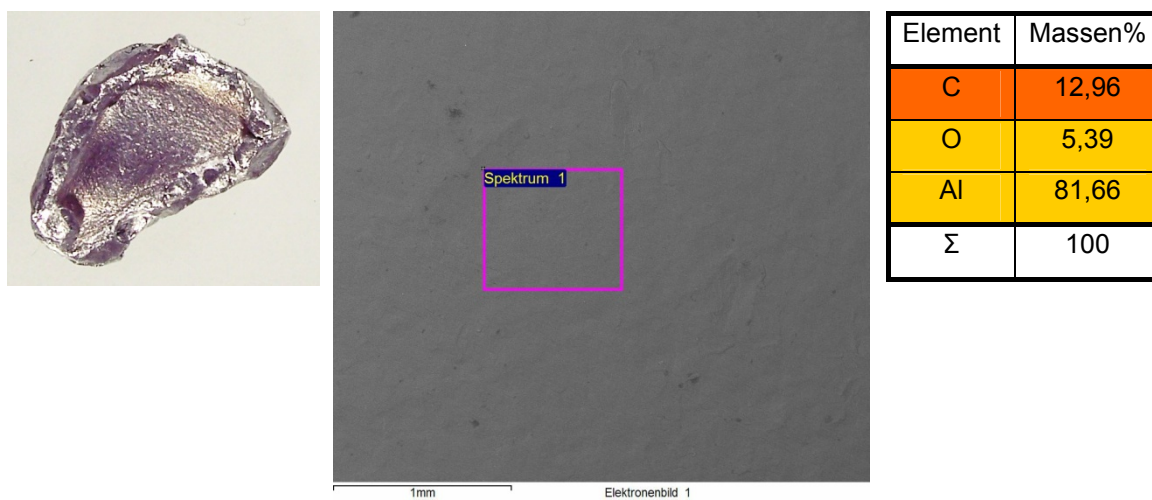


Abbildung 125: Spotscan „Mechanisch verkugelt 1“_6

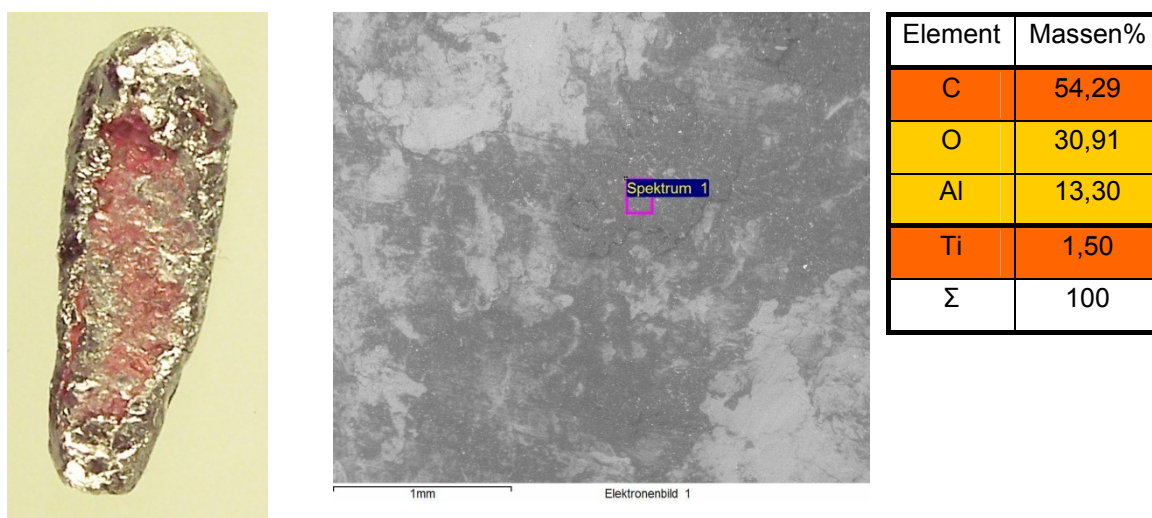


Abbildung 126: Spotscan „Mechanisch verkugelt 1“_7

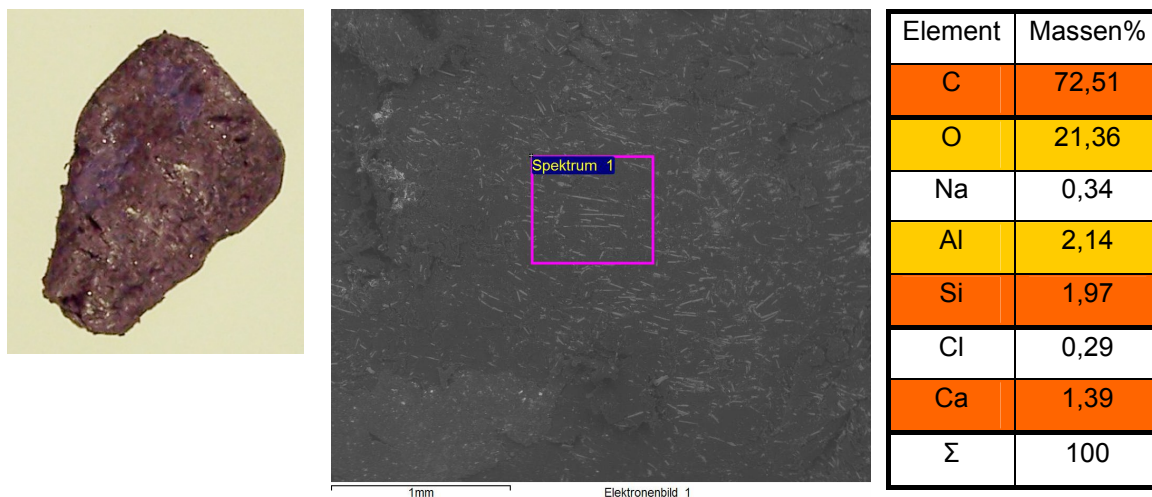


Abbildung 127: Spotscan „Mechanisch verkugelt 1“_8

„Mechanisch gehackt“

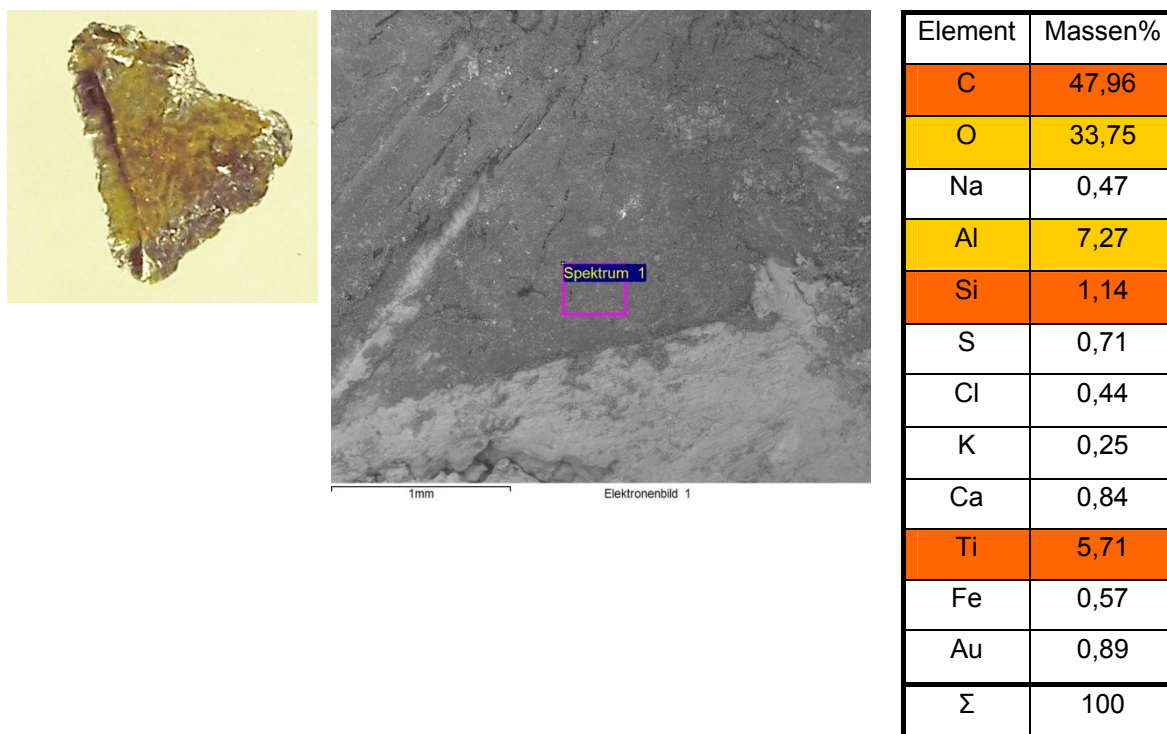


Abbildung 128: Spotscan „Mechanisch gehackt“_3

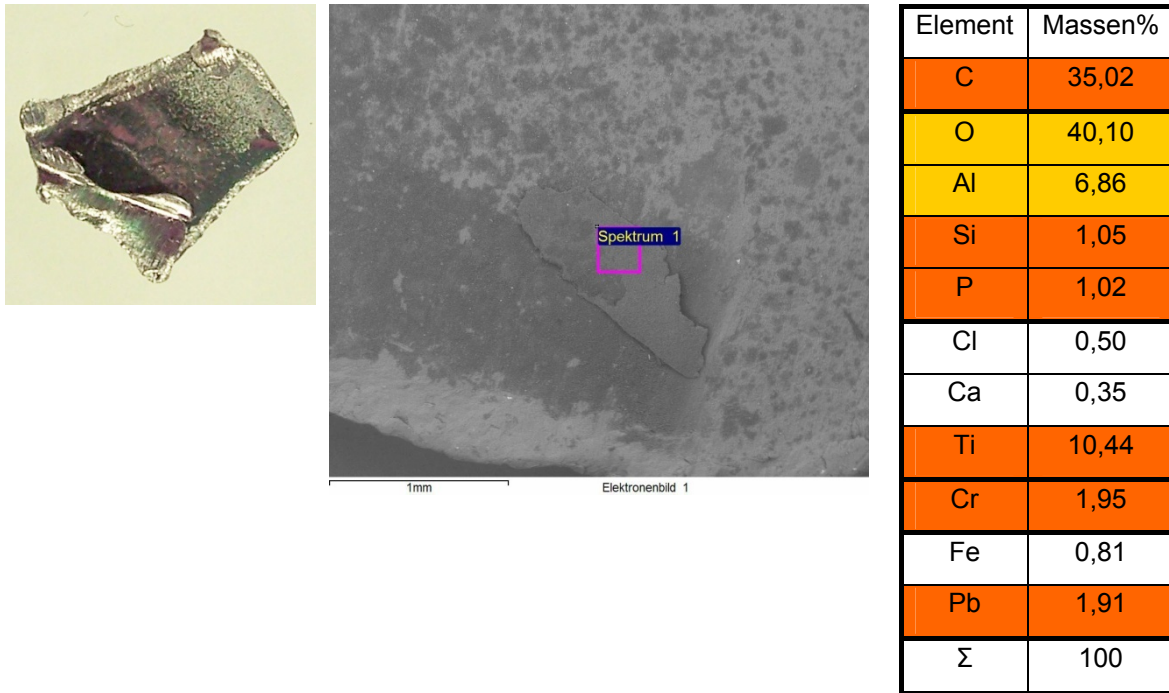


Abbildung 129: Spotscan „Mechanisch gehackt“_4

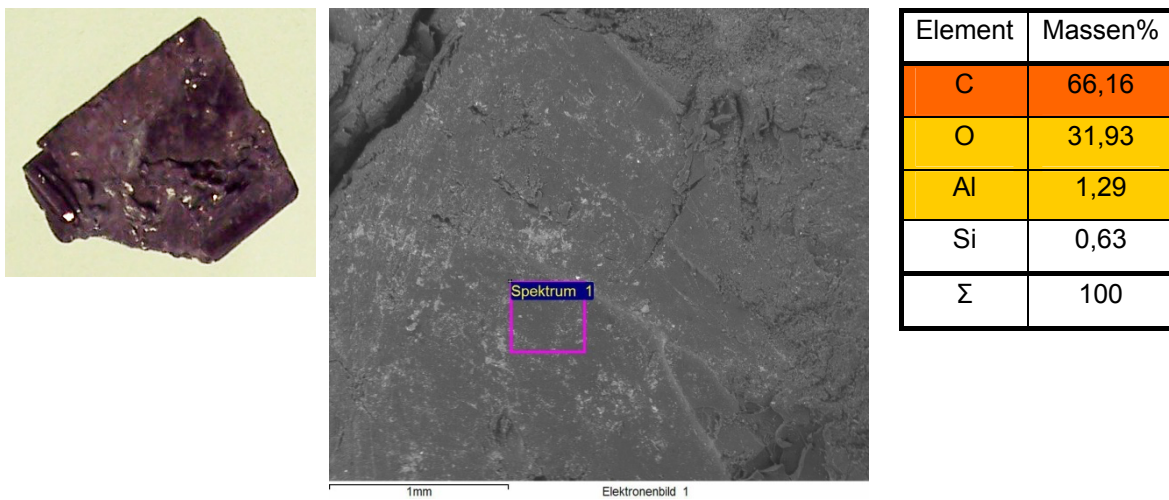


Abbildung 130: Spotscan „Mechanisch gehackt“_5

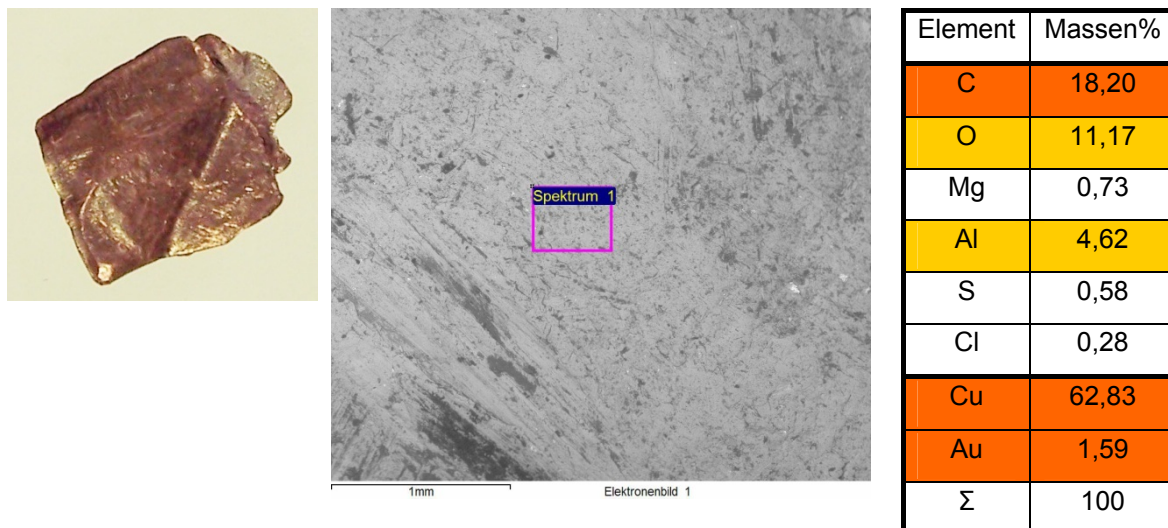


Abbildung 131: Spotscan „Mechanisch gehackt“_6

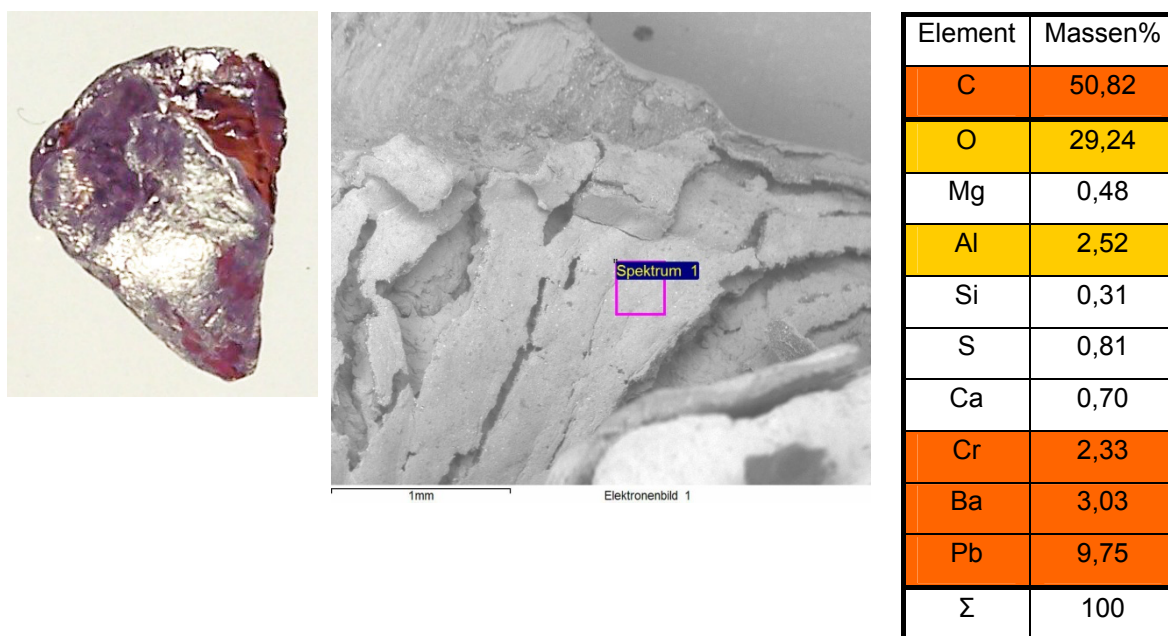


Abbildung 132: Spotscan „Mechanisch gehackt“_7

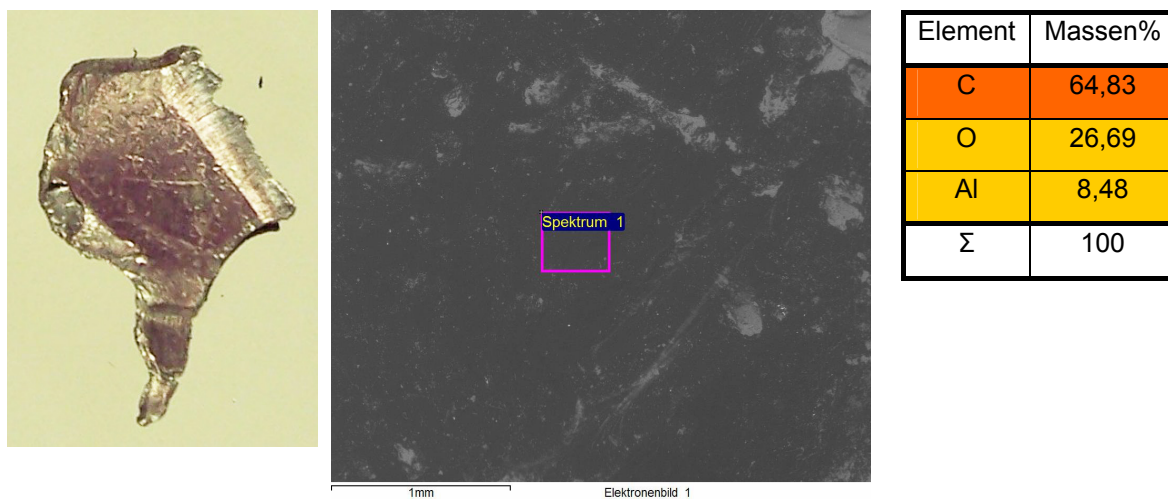


Abbildung 133: Spotscan „Mechanisch gehackt“_8

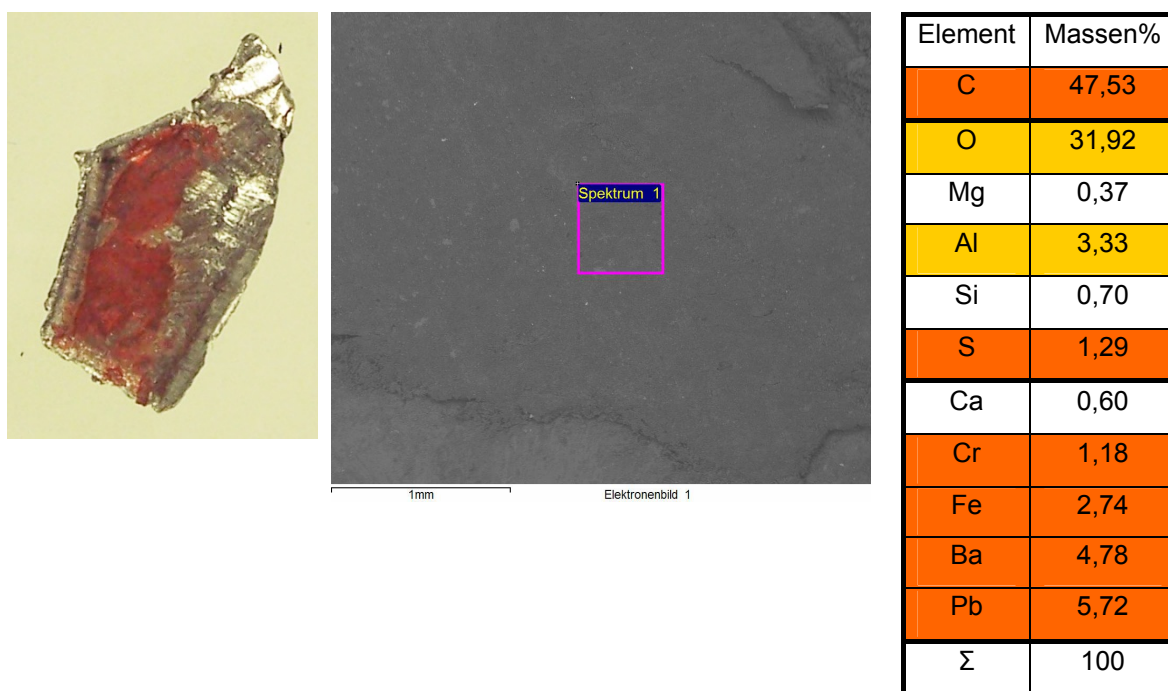


Abbildung 134: Spotscan „Mechanisch gehackt“_9

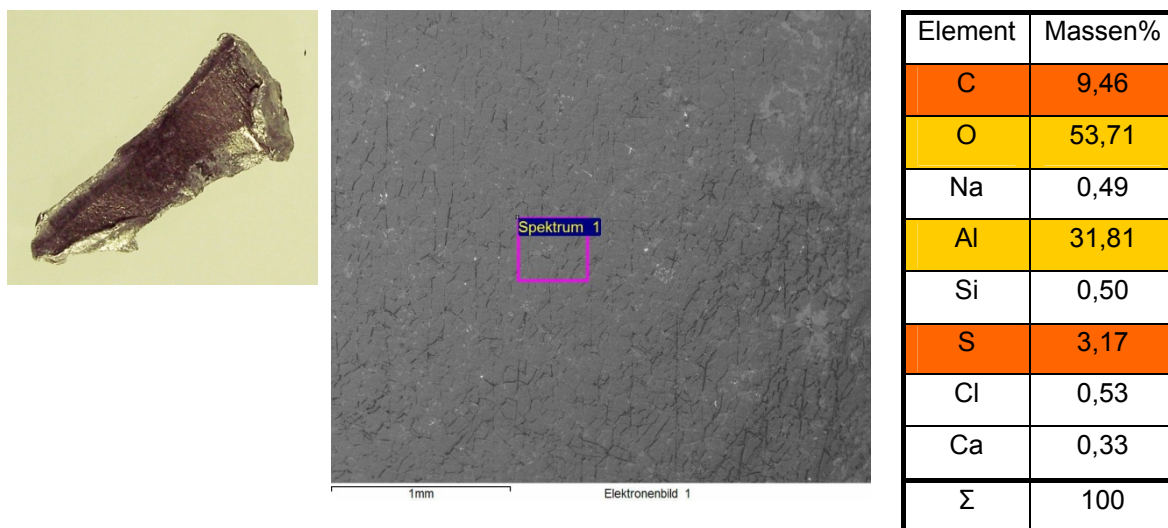


Abbildung 135: Spotscan „Mechanisch gehackt“_10

„Mechanisch gerollt“

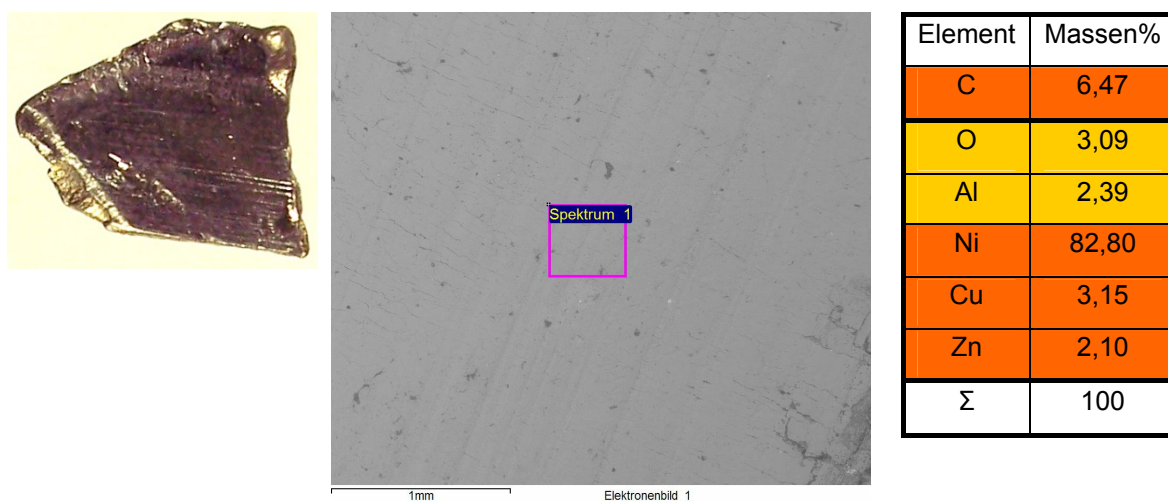


Abbildung 136: Spotscan „Mechanisch gerollt“_3

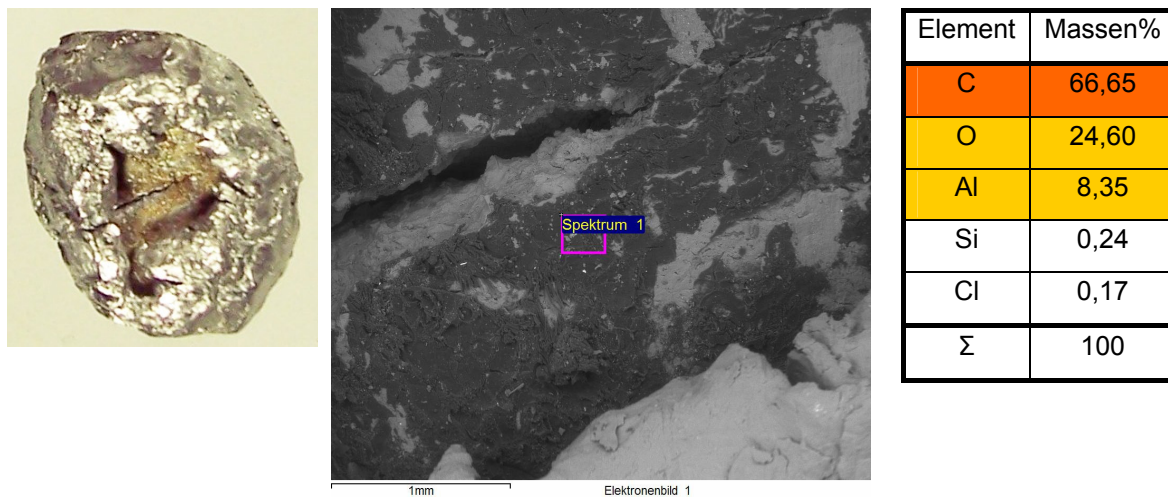


Abbildung 137: Spotscan „Mechanisch gerollt“_4

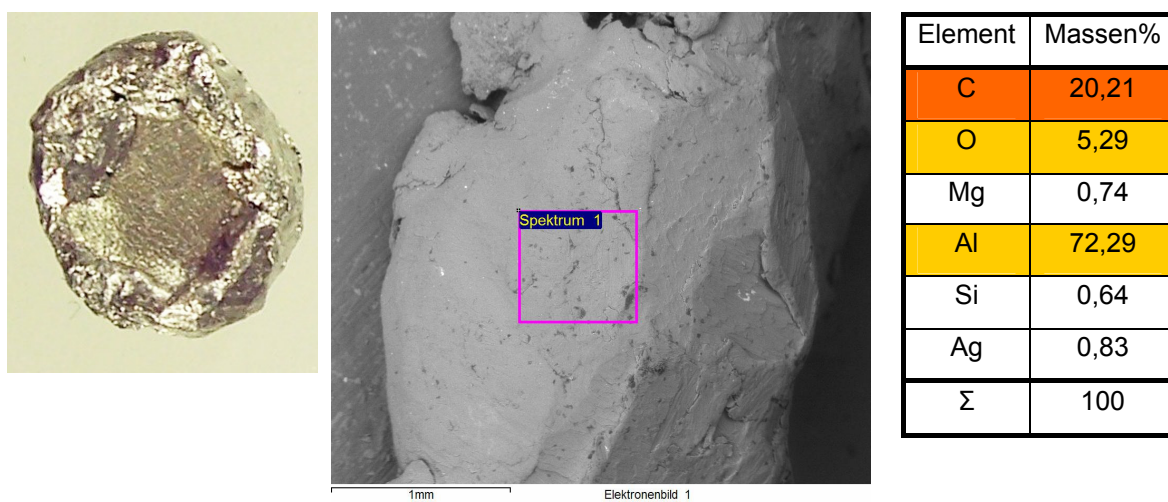


Abbildung 138: Spotscan „Mechanisch gerollt“_5

„Mechanisch verkugelt 2“

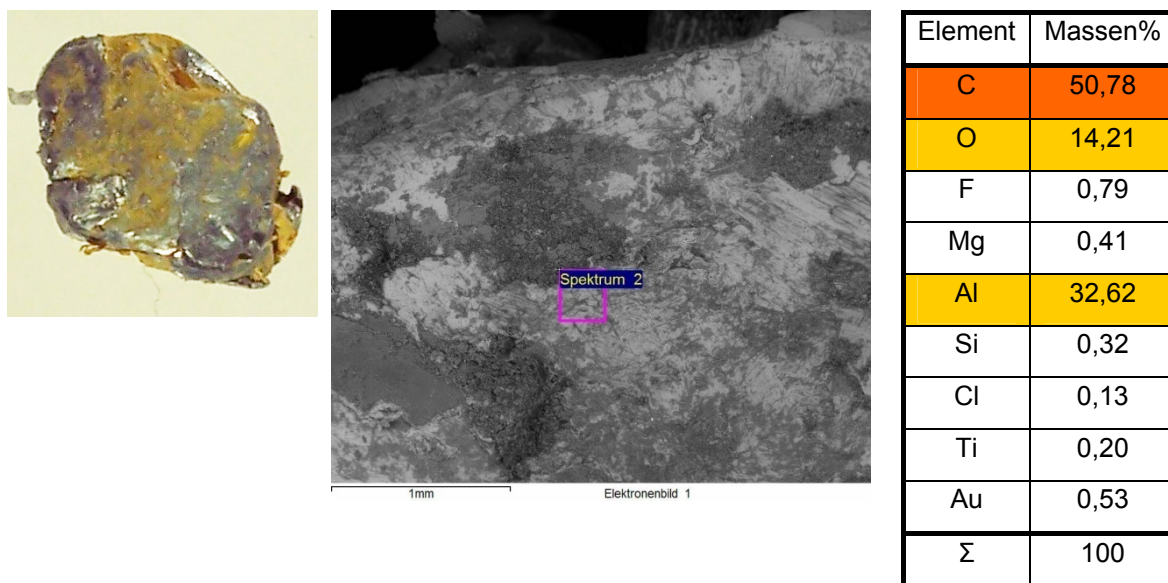


Abbildung 139: Spotscan „Mechanisch verkugelt 2“_3

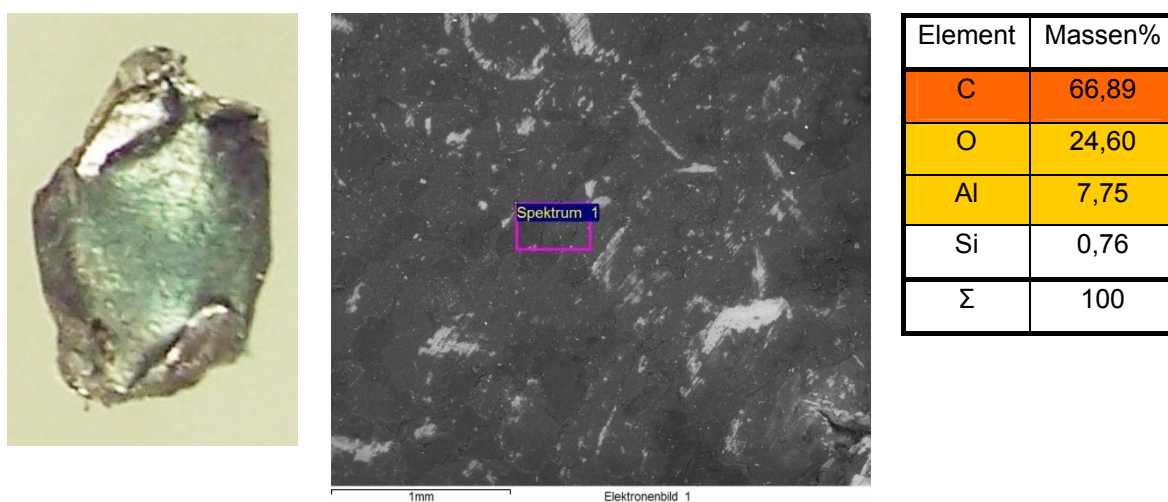


Abbildung 140: Spotscan „Mechanisch verkugelt 2“_4

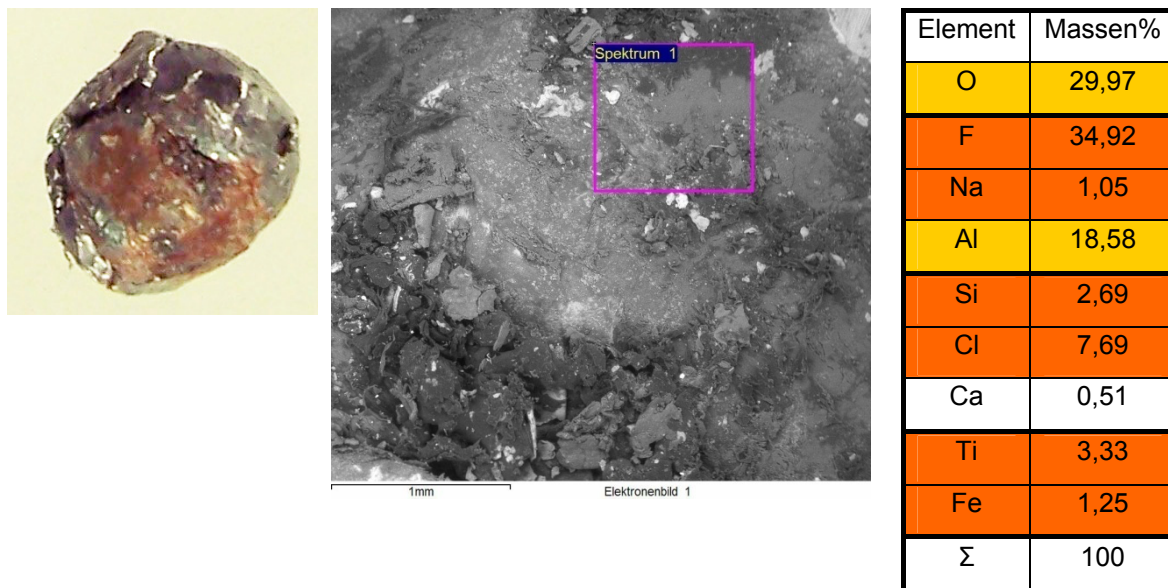


Abbildung 141: Spotscan „Mechanisch verkugelt 2“_5

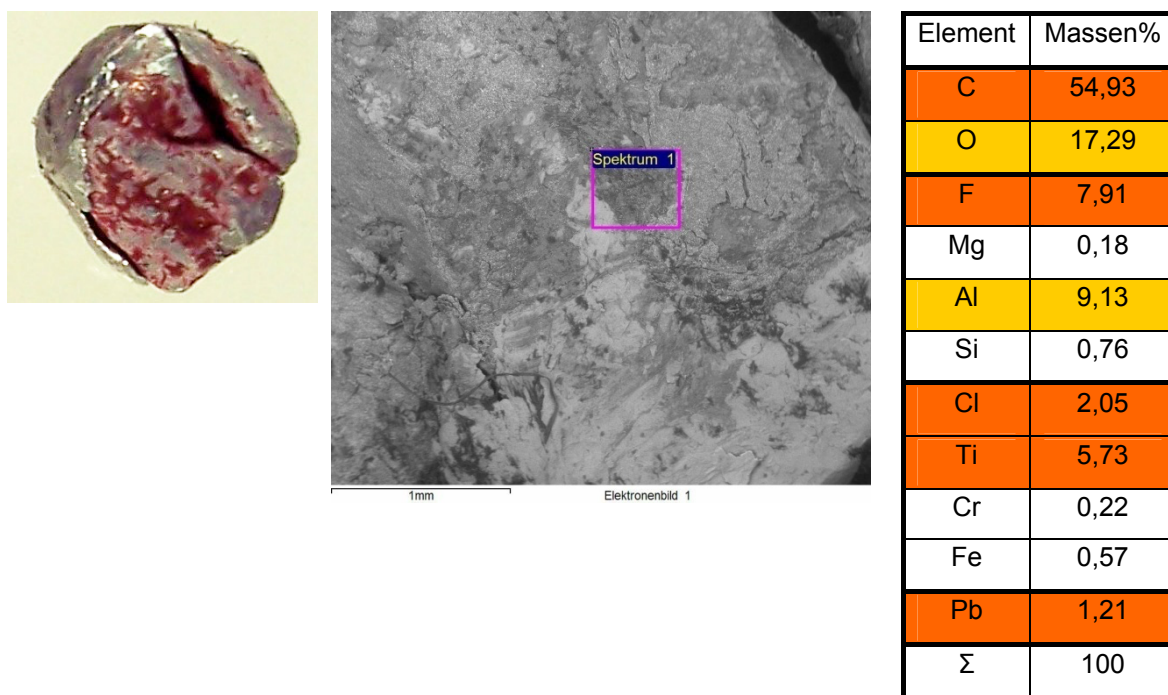


Abbildung 142: Spotscan „Mechanisch verkugelt 2“_6

Querschnittsanalyse

„Mechanisch verkugelt 1“

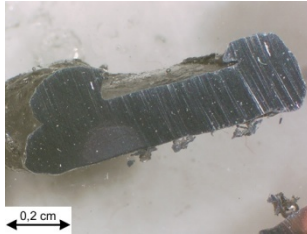


Abbildung 143: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 1“_4

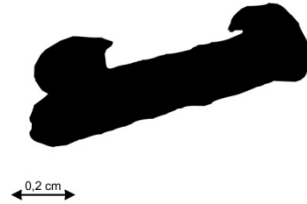


Abbildung 144: Analyse von „Mechanisch verkugelt 1“_4

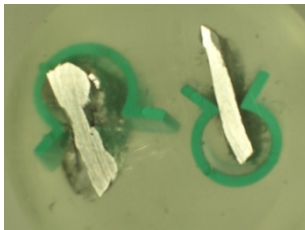


Abbildung 145: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 1“_5



Abbildung 146: Analyse von „Mechanisch verkugelt 1“_5

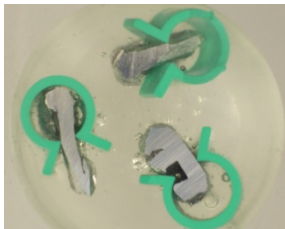


Abbildung 147: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 1“_6



Abbildung 148: Analyse von „Mechanisch verkugelt 1“_6



Abbildung 149: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 1“_7



Abbildung 150: Analyse von „Mechanisch verkugelt 1“_7

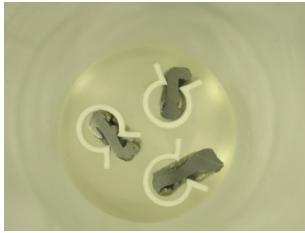


Abbildung 151: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 1“_8



Abbildung 152: Analyse von „Mechanisch verkugelt 1“_8

„Mechanisch gerollt“



Abbildung 153: Schliffbild von „Mechanisch gerollt“_4



Abbildung 154: Analyse von „Mechanisch gerollt“_4



Abbildung 155: Schliffbild von „Mechanisch gerollt“_5



Abbildung 156: Analyse von „Mechanisch gerollt“_5

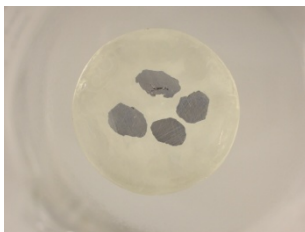


Abbildung 157: Schliffbild von „Mechanisch gerollt“_6



Abbildung 158: Analyse von „Mechanisch gerollt“_6

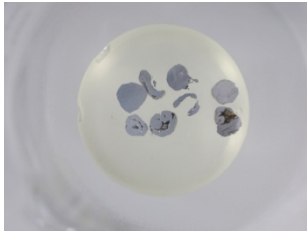


Abbildung 159: Schliffbild von „Mechanisch gerollt“_7



Abbildung 160: Analyse von „Mechanisch gerollt“_7

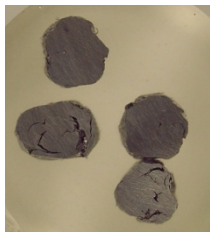


Abbildung 161: Schliffbild von „Mechanisch gerollt“_8

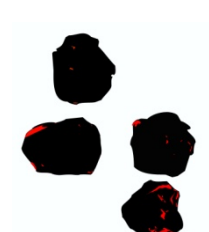


Abbildung 162: Analyse von „Mechanisch gerollt“_8

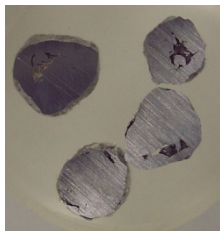


Abbildung 163: Schliffbild von „Mechanisch gerollt“_9

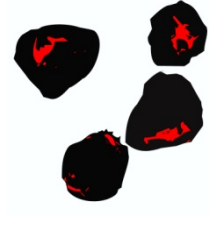


Abbildung 164: Analyse von „Mechanisch gerollt“_9

„Mechanisch verkugelt 2“

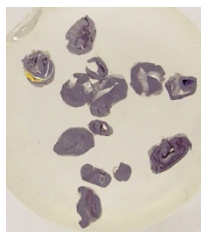


Abbildung 165: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 2“_4



Abbildung 166: Analyse von „Mechanisch verkugelt 2“_4

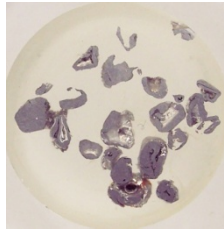


Abbildung 167: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 2“_5



Abbildung 168: Analyse von „Mechanisch verkugelt 2“_5



Abbildung 169: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 2“_6



Abbildung 170: Analyse von „Mechanisch verkugelt 2“_6

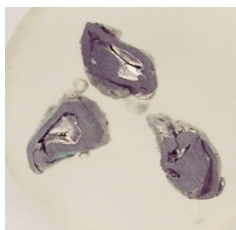


Abbildung 171: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 2“_7

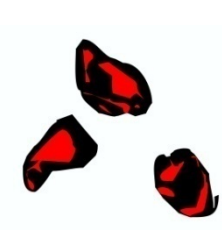


Abbildung 172: Analyse von „Mechanisch verkugelt 2“_7



Abbildung 173: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 2“_8



Abbildung 174: Analyse von „Mechanisch verkugelt 2“_8



Abbildung 175: Schliffbild von „Mechanisch verkugelt 2“_9



Abbildung 176: Analyse von „Mechanisch verkugelt 2“_9