

Kurzfassung

Elemente der Gruppe der seltenen Erden halten neben dem Hochtechnologiesektor auch in der Eisen- und Stahlmetallurgie Einzug. So stellen Ce- und Al-haltige Einschlüsse sehr effektive Keimstellen für die heterogene Erstarrung von Stählen dar. Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Charakterisierung der Einschlussbildung im System Fe-Ce-Al-O(-S).

Der Literaturteil beinhaltet sowohl eine kurze Einleitung zur Erstarrung von Stählen, als auch eine Einführung zur Kornfeinung. Darüber hinaus sind ein Vergleich der Ergebnisse früherer Autoren und eigene Berechnungen mit FactSage enthalten.

Darauf aufbauend wurden insgesamt dreizehn Versuche mit Reineisen an einem vertikalen Rohrofen durchgeführt. Bei einem fixiertem Al-Gehalt von 100 ppm variierte der Ce-Gehalt zwischen 39 und 280 ppm. Auf Grund der hohen Oxidationsneigung von Cer war es anfangs notwendig die bestmögliche Legierungsweise und Ofenapparatur zu finden, um das maximale Ausbringen der Legierungselemente sicher zu stellen. Im finalen Versuchsdesign wurden Proben im 5-Minuten-Takt entnommen. An diesen erfolgte die Untersuchung ihrer chemischen Zusammensetzung mit Funkenspektrometer bzw. ICP-OES und ihrer Einschlusslandschaft mittels REM-EDX.

Der Vergleich der Einschlusslandschaft mit den berechneten Phasendiagrammen im Gleichgewicht zeigte, dass sich durch die lokale Übersättigung zum Legierungszeitpunkt eigentlich instabile Einschlüsse (wie z.B. $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$) bilden konnten. Diese verarmten im weiteren Verlauf an Cer und Schwefel bzw. nahmen dafür andere Legierungselemente wie Aluminium oder Sauerstoff auf. Verschiedene Modifikationsprozesse der NME bedingt durch Diffusion und Phasenumwandlungen konnten in Folge gezeigt werden. Das System bewegte sich in Richtung größerer, schwefelfreier Partikel. Die gefundenen Einschlüsse konnten unter anderem den Verbindungen $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, AlCeO_3 und $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ zugeordnet werden.

Abstract

Besides the application of rare earth metals in the electronic sector, elements of the rare earth group are getting more and more attention in ferrous metallurgy. Cerium- and aluminium-containing inclusions can act as very effective nucleation sites for the heterogeneous solidification of steels. Therefore, the aim of this work was to characterize the formation of inclusions in the Fe-Ce-Al-O(-S) system.

The literature part includes both a short introduction into the solidification behaviour of liquid metals, as well as an introduction into the mechanism and benefits of grain refinement of steels. Moreover, the first part is made up of a comparison of results of previous authors and some calculations with FactSage.

Based on that, a total of thirteen experiments were carried out using a vertical tube furnace. Pure iron was used as base material. For alloying, Al-content was fixed at 100 ppm and Ce-content was varied between 39 and 280 ppm. Due to the high oxidation tendency of cerium, it was initially necessary to come up with the best possible alloying technique and furnace equipment in order to ensure a maximum output of the alloying elements. Using the final setup, samples were taken at five-minute intervals. Consequently, those were analysed regarding their chemical composition and their inclusion landscape.

The comparison of the observed inclusion population with the calculated phase diagrams in equilibrium showed, that presumably a local supersaturation during alloying resulted in the formation of unstable inclusions (such as $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$). In the course of the experiment these inclusions depleted in cerium and sulphur, whereas the content in Aluminium increased significantly. Various modification processes of the NMI caused by diffusion and phase transformations could be shown in the further course of the experiment. The system is moving towards larger sulphur-free particles. The inclusions found could be assigned among others to the compounds $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, AlCeO_3 and $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$.

Eidesstattliche Erklärung

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

.....
Florian Schmid

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract.....	II
Eidesstattliche Erklärung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Allgemeine Formelzeichen	VII
Akronyme.....	IX
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis	XVI
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Erstarrung.....	3
2.1 Homogene Erstarrung	3
2.2 Heterogene Erstarrung	6
3 Kornfeinung von Stählen	11
3.1 Auswirkungen eines feinkörnigen Gefüges.....	12
3.2 Charakterisierung geeigneter Kornfeinungsmittel.....	14
3.2.1 Benetzbarkeit von Keimstellen.....	15
3.2.2 Exogene und endogene Kornfeinungsmittel.....	19
3.3 Cer und dessen Wirkung als Kornfeinungsmittel.....	19
4 Das System Fe-Al-Ce-O(-S).....	23

4.1	Einleitung	23
4.2	Grundlagen der Thermodynamik.....	24
4.2.1	Generierung von thermodynamischen Gleichgewichts-Daten	26
4.2.2	Desoxidationsgleichgewicht von Aluminium	28
4.2.3	Desoxidations- und Entschwefelungsgleichgewicht von Cer	29
4.3	Berechnungen mit FactSage.....	31
4.3.1	Allgemeines zu FactSage	31
4.3.2	Das Mehrphasensystem Fe-Al-Ce-O(-S).....	32
4.3.3	Schrittweise Nachbildung des Versuchs.....	34
4.4	Überblick über bisherige Forschungsergebnisse.....	39
4.4.1	Bildung Cer-haltiger Einschlüsse	39
4.4.2	Verhalten der Einschlüsse im System Schmelze und Tiegel	41
5	Experimentelles	44
5.1	Versuchsbeschreibung	44
5.1.1	Schmelzofen	44
5.1.2	Verwendete Materialien	46
5.1.3	Versuchsablauf	50
5.2	Präparation der Proben und Analysemethoden.....	51
5.2.1	Präparation der Proben für die Einschlusscharakterisierung	52
5.2.2	Verwendete Analysegeräte.....	53
5.2.3	Einschlussklassifizierung der „feature“-Daten	55
5.3	Überblick über die durchgeführten Versuche.....	57
6	Ergebnisse und Diskussion.....	59
6.1	Allgemeines	59
6.2	Charakterisierung der Probe 0 der Versuche 10-13.....	63
6.3	9. Versuch – 280 ppm Ce & 115 ppm Al.....	65
6.3.1	Einschlussdichte und Größenverlauf – Versuch 9.....	66
6.3.2	Einschlussmorphologie – Versuch 9.....	67
6.4	12. Versuch – 240 ppm Ce & 93 ppm Al.....	70
6.4.1	Einschlussdichte und Größenverlauf – Versuch 12.....	70
6.4.2	Einschlussmorphologie – Versuch 12.....	71
6.5	11. Versuch – 190 ppm Ce & 101 ppm Al.....	76
6.5.1	Einschlussdichte und Größenverlauf – Versuch 11.....	76
6.5.2	Einschlussmorphologie – Versuch 11.....	77

6.6	10. Versuch – 180 ppm Ce & 86 ppm Al.....	81
6.6.1	Einschlussdichte + Größenverlauf – Versuch 10.....	81
6.6.2	Einschlussmorphologie – Versuch 10.....	83
6.7	13. Versuch – 39 ppm Ce & 90 ppm Al.....	85
6.7.1	Einschlussdichte und Größenverlauf – Versuch 13.....	85
6.7.2	Einschlussmorphologie – Versuch 13.....	87
6.8	Vergleich der Ergebnisse	89
7	Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen.....	93
	Literaturverzeichnis	95
A	Anhang.....	A-1
A.1	Einschlussklassifizierung der „feature“-Daten	A-1
A.2	Box Diagramme.....	A-2
A.3	Ergebnisse – Allgemeines.....	A-2
A.4	Weitere Beispiele verschiedener Einschlüsse.....	A-3

Allgemeine Formelzeichen

[]	gelöste Elemente in der Schmelze
()	feste Bestandteile in der Schmelze
wt.-%	Massenprozent
ppm	parts per million (bezogen auf die Masse)
°C	Grad Celsius
K	Kelvin
T_m	Schmelzpunkt [K]
%	Prozent
Δg_u	Enthalpieunterschied zwischen Schmelze und Kristall [J/m^3]
g_s	spezifische freie Enthalpie der Schmelze [J/m^3]
g_k	spezifische freie Enthalpie des Kristalls [J/m^3]
ΔG_k	Änderung der freien Enthalpie durch Keimbildung [J]
ΔG_{hom}	Änderung der freien Enthalpie durch homogene Keimbildung [J]
ΔG_{het}	Änderung der freien Enthalpie durch heterogene Keimbildung [J]
$\Delta G_0, \Delta G_{hom}^*$	Keimbildungsarbeit bei homogener Erstarrung [J]
ΔG_{het}^*	Keimbildungsarbeit bei heterogener Erstarrung [J]
r	Radius eines kugelförmigen Keimes [m]
r_0, r^*	kritischer Radius eines Keims [m]

γ_{SK}	Grenzflächenenergie zwischen Schmelze und Kristall [J/m^2]
γ_{SW}	Grenzflächenenergie zwischen Schmelze und Wand [J/m^2]
γ_{KW}	Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Wand [J/m^2]
R	universelle Gaskonstante = 8,314 [$(kg \cdot m^2)/(s^2 \cdot mol \cdot K)$]
k	Boltzmann-Konstante = $1,38 \cdot 10^{-23}$ [J/K]
π	Konstante Pi = 3,141 [1]
\dot{N}_{hom}	Keimbildungsrate bei homogener Erstarrung [1/s]
\dot{N}_{het}	Keimbildungsrate bei heterogener Erstarrung [1/s]
σ_y	erhöhte Streckgrenze [N/mm^2]
σ_0	Ausgangswert der Streckgrenze [N/mm^2]
k_y	Hall-Petch Konstante [$N/m^{3/2}$]
d	mittlerer Korndurchmesser [m]
ΔG^0	freie Gibbs-Energie [J]
ΔH^0	freie Enthalpie [J]
ΔS^0	freie Entropie [J/K]

Akronyme

u.a.	unter anderem
bzw.	beziehungsweise
MnS	Mangansulfid
SiO ₂	Siliziumdioxid
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Ce ₂ O ₃	Ceroxid
Ce ₂ O ₂ S	Cer-Oxisulfid
AlCeO ₃	Aluminium-Ceroxid
Al ₁₁ O ₁₈ Ce	Aluminium-Ceroxid
Al	Aluminium
Ce	Cer
Si	Silizium
ECD	Equivalent Circular Diameter (äquivalenter Kreisdurchmesser)
NME	Nichtmetallischer Einschluss

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Darstellung der spezifischen freien Enthalpie von Schmelze (g_s) und Kristall (g_k) in Abhängigkeit von der Temperatur. g_r stellt die spezifische freie Enthalpie eines Keimes mit Radius r dar. Annahme: Krümmung der Enthalpie-Kurven vernachlässigbar [4]	4
Abbildung 2-2: Freie Enthalpie eines kugelförmigen Keimes als Funktion seines Radius r (a) $T > T_m$; (b) $T < T_m$ [4].....	5
Abbildung 2-3: Vergleich der homogenen und heterogenen Keimbildungsrate als Funktion der Temperatur [4].....	6
Abbildung 2-4: Schematische Darstellung von homogener (a) und heterogener (b) Erstarrung [4].....	7
Abbildung 2-5: Darstellung eines flüssigen Tropfens auf einer ebenen Oberfläche im Gleichgewicht [4]	7
Abbildung 2-6: Freie Enthalpie eines festen Keimes bei homogener und heterogener Keimbildung [3].....	9
Abbildung 2-7: (a) Veränderung der freien Enthalpie (ΔG^*) durch zunehmende Unterkühlung bei heterogener und homogener Erstarrung; (b) Veränderung der Keimbildungsrate (\dot{N}) durch zunehmende Unterkühlung bei heterogener und homogener Erstarrung [3].....	10
Abbildung 3-1: Einfluss von Fehlern auf die Festigkeit von α -Ferrit [6]	11
Abbildung 3-2: Abhängigkeit der Streckgrenze vom Korndurchmesser eines hochstickstoff-haltigen und eines AISI 304 rostfreien Stahles (siehe Gleichung 3-1) [9] ..	14

Abbildung 3-3: Abhängigkeit der Unterkühlung von der planaren Verzerrung verschiedener Partikeln (Karbide und Nitride), gemessen bei der Erstarrung von δ -Ferrit [11].....	16
Abbildung 3-4: Abhängigkeit der Unterkühlung von der planaren Verzerrung verschiedener Partikeln (Oxide und Sulfide), gemessen bei der Erstarrung von δ -Ferrit [7].....	17
Abbildung 3-5: Veränderung des Misfits mit steigender Temperatur [19].....	18
Abbildung 3-6: Verringerung des primären Dendritenarmabstands durch die Zugabe von seltenen Erden [7]	21
Abbildung 3-7: Gefügestruktur eines mit Mischmetal behandelten austenitischen Stahls [2].....	22
Abbildung 3-8: Gefügestruktur eines mit EGR behandelten austenitischen Stahls [2]....	22
Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau einer „Cold-Crucible“-Schmelzanlage [42]	28
Abbildung 4-2: Schematische Ausbildung der Schmelzenoberfläche beim „Induction Skull Melting“ [41].....	28
Abbildung 4-3: Gleichgewichtskurve von Aluminium und Sauerstoff in einer Eisenschmelze bei 1873 K [27].....	29
Abbildung 4-4: Gleichgewichtskurve von Cer und Sauerstoff in einer Eisenschmelze bei 1873 K [44]	30
Abbildung 4-5: Phasendiagramm des Systems Fe-Ce-O-S bei 1627 °C [45]	30
Abbildung 4-6: Stabilitätsdiagramm Fe-Al-Ce-O bei 1600 °C und 75 ppm Σ O (gerechnet mit den Datenbanken FSStel, FTOxid und FactPS, FactSage 7.0).....	32
Abbildung 4-7: Stabilitätsdiagramm Fe-Al-Ce-O-S bei 1600 °C in Abhängigkeit des Al- und Ce-Gehalts bei 75 ppm O und 40 ppm S (gerechnet mit den Datenbanken FSStel, FTOxid und SGPS, FactSage 7.0).....	33
Abbildung 4-8: Abhängigkeit der Stabilität verschiedener Al-Ce-Phasen von der Temperatur (gerechnet mit den Datenbanken SGPS, FTOxid und Misc, FactSage 7.0)..	34
Abbildung 4-9: Variierung des [O]-Gehalts in Abhängigkeit des Summen-O Gehalts (gerechnet mit den Datenbanken SGPS, FTOxid und Misc, FactSage 7.0).....	35

Abbildung 4-10: Stabile Phasen in Abhängigkeit der Cer-(variabel) und Aluminium-(100 ppm) Zugabe bei 1600 °C (gerechnet mit den Datenbanken SGPS, FTOfid und Misc, FactSage 7.0).....	36
Abbildung 4-11: Reaktion der Schmelze (350 ppm Ce, 100 ppm Al) sowie der gebildeten Einschlüsse mit dem Tiegelmaterial (Al ₂ O ₃) (gerechnet mit den Datenbanken SGPS, FTOfid und Misc, FactSage 7.0)	37
Abbildung 4-12: Reaktion der Schmelze (350 ppm Ce, 100 ppm Al) sowie der gebildeten Einschlüsse mit dem Tiegelmaterial (ZrO ₂) (gerechnet mit den Datenbanken SGPS, FTOfid und Misc, FactSage 7.0)	38
Abbildung 4-13: Zusammenhang des Sauerstoff-Gehalts 30 Minuten nach Zugabe in Abhängigkeit der gebildeten Einschlüsse [12].....	42
Abbildung 4-14: Flotationsgeschwindigkeit einzelner Einschlüsse [12].....	42
Abbildung 4-15: Modifikationsprozess der gebildeten Einschlüsse bei 1600 °C [51].....	43
Abbildung 5-1: Querschnittsansicht des Tammanofens.....	45
Abbildung 5-2: Ansicht des Tammanofens am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie.....	45
Abbildung 5-3: Deckelkonstruktion mit Schwenkfunktion der ersten sieben Versuche...	46
Abbildung 5-4: Deckelkonstruktion der Versuche 8 bis 13.....	46
Abbildung 5-5: Übersicht über die verwendeten Materialien (Tiegel, Eiseneinsatz, Röhrchen aus E235, Al-Draht und EGR).....	47
Abbildung 5-6: Elektronenbild des Legierungsmittels EGR StainSeed™ der Firma Elkem.....	48
Abbildung 5-7: Elektronenbild und Elementverteilungen des Legierungsmittels EGR StainSeed™ der Firma Elkem.....	48
Abbildung 5-8: Elektronenbild und Elementverteilungen des Legierungsmittels EGR StainSeed™ der Firma Elkem.....	49
Abbildung 5-9: Röhrchen mit Legierungsmittel am Draht befestigt.....	50
Abbildung 5-10: Zeitlicher Versuchsablauf	51
Abbildung 5-11: Rohr mit Peleusball für die Probenahme	51
Abbildung 5-12: Abgeschnittene und abgeschreckte Rohre mit enthaltener Probe (rechts); herausgeschlagene Rohrprobe (links).....	52

Abbildung 6-1: Gemessene Al- und Ce-Werte dargestellt in einem Fe-Ce-Al-O-S Phasendiagramm bei 1600 °C (gerechnet mit FactSage 7.0).....	61
Abbildung 6-2: Verlauf des Summen-Sauerstoffs während der Versuche 9-13	62
Abbildung 6-3: Einschlussdichten der gefundenen Einschlüsse der Probe 0 - Versuch 10-13.....	63
Abbildung 6-4: ECDs der gefundenen Einschlüsse der Probe 0 - Versuch 10-13	65
Abbildung 6-5: Einschlussdichten der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 9....	66
Abbildung 6-6: ECDs der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 9.....	67
Abbildung 6-7: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines Ce_2O_2S -Einschlusses (Versuch 9, 10 Minuten).....	68
Abbildung 6-8: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „ Ce_2O_2S+Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 9, 10 Minuten)	69
Abbildung 6-9: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines $AlCeO_3(S)$ -Einschlusses (Versuch 9, 10 Minuten)	69
Abbildung 6-10: Einschlussdichten der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 12 71	
Abbildung 6-11: ECDs der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 12	71
Abbildung 6-12: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines Ce_2O_2S -Einschlusses (Versuch 12, 5 Minuten).....	72
Abbildung 6-13: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „ Ce_2O_2S+Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 12, 10 Minuten)	73
Abbildung 6-14: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „ Ce_2O_2S+Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 12, 15 Minuten)	73
Abbildung 6-15: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „ Ce_2O_2S+Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 12, 10 Minuten)	74
Abbildung 6-16: Elektronenbild und Punktspektrum eines $AlCeO_3$ -Einschlusses (Versuch 12, 15 Minuten).....	75
Abbildung 6-17: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines $AlCeSiO(S)$ -Einschlusses mit hohem Cer-Gehalt (Versuch 12, 10 Minuten)	75
Abbildung 6-18: Einschlussdichten der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 11.....	77

Abbildung 6-19: ECDs der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 11 77

Abbildung 6-20: Stabilitätsdiagramm in Abhängigkeit der Gehalte an Ce_2O_3 und Al_2O_3 und in Abhängigkeit der Temperatur (gerechnet mit FactSage 7.0) 78

Abbildung 6-21: Elektronenbild, Elementverteilungen und Summenspektrum eines „Ce/Al niedrig(S)“-Einschlusses (Versuch 11, 5 Minuten) 79

Abbildung 6-22: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „Ce/Al niedrig(S)“-Einschlusses (Versuch 11, 10 Minuten) 80

Abbildung 6-23: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „Ce/Al niedrig(S)“-Einschlusses (Versuch 11, 10 Minuten) 80

Abbildung 6-24: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines AlCeSiO-Einschlusses (Versuch 11, 10 Minuten)..... 81

Abbildung 6-25: Einschlussdichten der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 10 82

Abbildung 6-26: ECDs der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 10 83

Abbildung 6-27: Elektronenbild und Punktspektrum eines AlCeSiO- (links) und eines „Ce/Al niedrig“- (rechts) Einschlusses (Versuch 10, 10 Minuten) 84

Abbildung 6-28: Elektronenbild, Elementverteilung und Punktspektrum eines „Ce/Al niedrig(S)“-Einschlusses (Versuch 10, 5 Minuten) 84

Abbildung 6-29: Elektronenbild und Elementverteilung eines „Ce/Al niedrig(S)“-Einschlusses (Versuch 10, 15 Minuten)..... 85

Abbildung 6-30: Einschlussdichten der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 13 86

Abbildung 6-31: ECDs der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 13 86

Abbildung 6-32: Elektronenbild, Elementverteilung und Punktspektrum eines $Al_{11}O_{18}Ce$ -Einschlusses (Versuch 13, 10 Minuten)..... 87

Abbildung 6-33: Elektronenbild, Elementverteilung und Punktspektrum eines $Al_{11}O_{18}Ce$ -Einschlusses (Versuch 13, 10 Minuten)..... 88

Abbildung 6-34: Elektronenbild und Punktspektrum eines $Al_{11}O_{18}Ce$ -Einschlusses (Versuch 13, 10 Minuten)..... 88

Abbildung 6-35: Elektronenbild, Elementverteilung und Punktspektrum eines AlCeSiO(S)- (links) und AlCeSiO- (rechts) Einschlusses (Versuch 13, 10 Minuten)..... 89

Abbildung A-1: Parameter der Box Diagramme A-2

Abbildung A-2: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „Ce₂O₂S+Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 12, 15 Minuten) A-3

Abbildung A-3: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „Ce₂O₂S+Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 11, 10 Minuten) A-3

Abbildung A-4: Elektronenbild, Elementverteilung und Flächenspektrum eines „Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 10, 10 Minuten) A-4

Abbildung A-5: Elektronenbild, Elementverteilung und Punktspektren eines „Ce/Al niedrig(S)“-Einschlusses (Versuch 13, 10 Minuten) A-4

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Errechnete Werte für den Formfaktor $S(\theta)$	8
Tabelle 3-1: Physikalische Eigenschaften und Misfit einiger ausgewählter Partikeln in Bezug auf die Ankeimung von γ -Eisen bei 20 °C.	18
Tabelle 4-1: Gesammelte Werte des Wechselwirkungsparameters e_i [27,29–34]	25
Tabelle 4-2: Gesammelte Werte von Gleichgewichtskonstanten und ΔG^0 -Werten bei 1873 K einiger Verbindungen, die sich aus in Eisen gelösten Elementen bilden	26
Tabelle 4-3: Übersicht über Einschlusstypen gefunden von verschiedenen Forschungsgruppen	39
Tabelle 5-1: Chemische Analyse des Reineisen, alle Angaben in wt.-%.....	46
Tabelle 5-2: Zusammensetzung Elkem Grain Refiner StainSeed™ [52]	47
Tabelle 5-3: Einteilungskriterien hinsichtlich der chemischen Analyse der Oxisulfide.....	56
Tabelle 5-4: Einteilungskriterien hinsichtlich der chemischen Analyse der Oxisulfide.....	56
Tabelle 5-5: Stöchiometrische Elementverhältnisse der Einschlüsse Ce_2O_2S , $AlCeO_3$ und $Al_{11}O_{18}Ce$	57
Tabelle 5-6: Übersicht über die Versuche, Temperaturen, Zugabemengen von Cer und Aluminium, Anzahl der entnommenen Proben und Tiegelmaterial.	58
Tabelle 6-1: Überblick über die mit einem Funkenemissionsspektrometer gemessenen Al- und Ce-Gehalte. Mit Stern gekennzeichnete Cer-Werte wurden mit einem ICP-OES-Gerät bestimmt.	60

Tabelle A-1: Kriterien für das Löschen einzelner Datensätze A-1

Tabelle A-2: Überblick über die mit einem Funkenemissionsspektrometer gemessenen
Element-Gehalte der Restschmelze. A-2

1 Einleitung

In der jüngeren Vergangenheit haben sich bereits diverse Autoren mit seltenen Erden und deren Anwendungsmöglichkeiten in der Eisen- und Stahlmetallurgie beschäftigt. Alle Elemente der seltenen Erden haben eine sehr hohe Sauerstoff-Affinität gemein, wie etwa auch Aluminium oder Silizium. Sie sind aber auf Grund ihres komplizierten Herstellungsprozesses sehr kostenintensiv, daher spielen sie als Desoxidationsmittel keine Rolle und einzig die Zugabe in geringen Mengen stellt eine Option dar. So haben Forschungsgruppen in ganz Europa das Potential von Cer-Verbindungen als effektive Keime bei der Kornfeinung von Stählen erkannt und ihren Fokus auf dieses Gebiet gelegt. Vor allem in Norwegen hat sich eine Gruppe um die Forscher Grong und van der Eijk hervorgetan, welche die endogene Bildung von Ce-Al-Oxiden durch die Zugabe einer geeigneten Vorlegierung untersucht haben. Dabei hat sich herausgestellt, dass wegen ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften die Verbindung AlCeO_3 bei austenitischen und Ce_2O_3 bei ferritischen Stählen das Erstarrungsverhalten positiv beeinflussen. Verantwortlich dafür ist das Ankeimen der Stähle an diesen Partikeln. [1,2]

Für eine effektive und vor allem reproduzierbare Erzeugung der oben genannten endogenen oxidischen Einschlüsse stellt Wissen hinsichtlich deren Thermodynamik und Verhalten in einer Eisenbasis-Schmelze eine Grundvoraussetzung dar. Basisdaten zu Bildungsenthalpien oder auch zu physikalischen Eigenschaften sind zwar bekannt, der Bildungsmechanismus sowie das Verhalten der gebildeten Einschlüsse im Kontakt mit der Schmelze oder dem Tiegel stellt aber ein noch wenig beleuchtetes Gebiet dar. Überdies ist es möglich mit Hilfe der Experimente, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, computergestützt berechnete Ergebnisse thermodynamischer Datenbanken zu bewerten und mit praktischen Versuchsergebnissen zu vergleichen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in einen Literaturteil, bestehend aus einer grundlegenden Recherche zur effektiven Kornfeinung, die zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Bauteil führt. Im nächsten Abschnitt ist eine kurze Einführung in die wichtigsten thermodynamischen Größen zur Interpretation der Ergebnisse und zur richtigen Versuchsplanung enthalten. Zusätzlich zeigt dieser Teil thermodynamische Berechnungen mit dem Computerprogramm FactSage, wie zum Beispiel Phasenverteilungen bei variierenden Zugabemengen von Aluminium und Cer. Dies soll dem Leser auf der einen Seite einen guten Überblick über bereits durchgeführte Arbeiten auf diesem Gebiet geben und auf der anderen Seite eine Grundlage darstellen, mit Hilfe derer eine kritische Bewertung der Ergebnisse möglich ist. Die Proben aus den praktischen Versuchen wurden zuerst hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht, um die Einordnung in ein Phasendiagramm zu ermöglichen. Darauf folgend fand die Auswertung der gebildeten nichtmetallischen Einschlüsse (NME) mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) statt, um Aussagen über den Reinheitsgrad, die Einschlussdichte und die Größe der Partikel zu treffen. Zudem finden sich Überlegungen zur Einschlussbildung und –modifikation während der Versuchsdauer im letzten Teil.

Das Ziel dieser Arbeit stellt die reproduzierbare Herstellung von nichtmetallischen Einschlüssen dar. Die sich bildende Einschlusslandschaft soll an Hand der Einsatzstoffe und Legierungsmengen vorausgesagt werden können. Dies ermöglicht es, gezielt von den positiven Eigenschaften von Cer-haltigen Einschlüssen zu profitieren.

2 Grundlagen der Erstarrung

Vereinfacht gesprochen kann das Schmelzen und Erstarren von Metallen als ein Übergang von einem kristallografisch geordneten in einen kristallografisch ungeordneten Zustand und umgekehrt beschrieben werden. [3,4]

Wird eine Flüssigkeit unter ihren Schmelzpunkt abgekühlt, so ergibt sich eine Triebkraft, welche die Erstarrung vorantreibt. Abhängig vom Metall und unter anderem dessen Reinheit ist jedoch immer, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß, eine Unterkühlung notwendig, um Energie für die Phasenumwandlung bereitzustellen. So können Metalle wie Nickel sehr weit unterkühlt werden, ohne feste Partikel zu bilden (250 K unter den Schmelzpunkt). Meist beträgt die notwendige Unterkühlung jedoch nur wenige Kelvin, um erste feste Phasen zu bilden. Dies ist einer speziellen Form der Erstarrung geschuldet, nämlich der heterogenen Erstarrung, bei der feste Metallphasen an bereits vorhandenen Oberflächen (nichtmetallische Einschlüsse, Tiegelwand, speziell eingebrachte Teilchen, etc.) zu wachsen beginnen. Demgegenüber steht die homogene Keimbildung, bei welcher sich feste Keime homogen aus der Schmelze ausscheiden. [3]

2.1 Homogene Erstarrung

Unter einer thermodynamischen Betrachtungsweise lässt sich klar anführen, dass bei $T > T_m$ die Schmelze die niedrigste freie Enthalpie hat. Bei $T < T_m$ ist der Kristall, also die feste Form eines Metalls, die stabilste Phase. Am Schmelzpunkt wiederum stehen beide Phasen im Gleichgewicht. **Abbildung 2-1** stellt den Verlauf der freien Enthalpie beider Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Die durchgezogenen Linien stellen die freie

Enthalpie im Gleichgewicht dar, da immer der Zustand der niedrigsten freien Energie vom System angestrebt wird. Dies ist auch der Grund dafür, dass bei einer Unterkühlung bzw. Überhitzung eine treibende Kraft pro Volumeneinheit (Δg_r bzw. Δg_u) zur Änderung des Zustands wirkt. So beschreibt Gleichung (2-1) den Enthalpieunterschied Δg_u als Differenz der freien Enthalpie von Kristall (g_k) und Schmelze (g_s). [4]

$$\Delta g_u = g_s - g_k \quad (2-1)$$

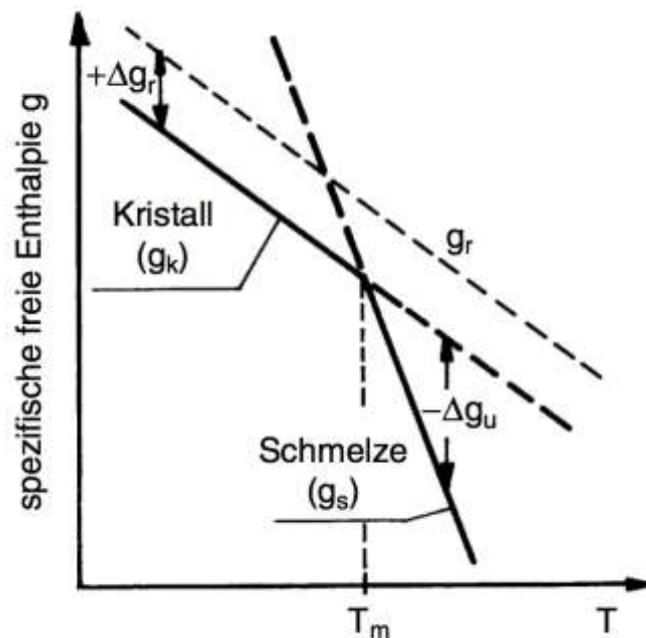


Abbildung 2-1: Darstellung der spezifischen freien Enthalpie von Schmelze (g_s) und Kristall (g_k) in Abhängigkeit von der Temperatur. g_r stellt die spezifische freie Enthalpie eines Keimes mit Radius r dar. Annahme: Krümmung der Enthalpie-Kurven vernachlässigbar [4]

In weiterer Folge sollte sich auf Grund dieser beschriebenen Triebkraft spontan ein neuer Phasenzustand einstellen, dies ist jedoch nicht der Fall. Hauptgrund ist die sogenannte Keimbildungsarbeit, welche gegen die spontane Erstarrung als Barriere wirkt. Beim nun beschriebenen Fall der homogenen Keimbildung müssen sich aus der Schmelze Keime durch thermische Fluktuation bilden, die eine kritische Größe überschreiten. Die Änderung der freien Enthalpie auf Grund der Bildung eines Keimes (ΔG_K) besteht aus zwei Beiträgen (Gleichung (2-2)). Zum einen muss die Oberflächenenthalpie aufgebracht werden, welche aus dem Produkt der Grenzflächenenergie γ_{SK} , dem quadrierten Radius des Keims r^2 und weiteren Konstanten besteht. Zum anderen liefert die Volumenenthalpie (Produkt aus Δg_u , r^3 und Konstanten) bei $T < T_m$ einen negativen Beitrag in der Formel (2-2). Die unten angeführte Berechnungsweise für ΔG_K ist nur für kugelförmige Keime gültig.

$$\Delta G_K = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_u + 4\pi r^2 \gamma_{SK} \quad (2-2)$$

Abbildung 2-2 stellt den Verlauf der freien Enthalpie eines Keimes mit Radius r dar. Es ist ersichtlich, dass alle Keime, die sich oberhalb des Schmelzpunktes bilden (siehe **Abbildung 2-2** (a)), unter Energiegewinn zerfallen. Für $T < T_m$ ergibt sich aus Gleichung 2-2 ein kritischer Radius r_0 . Für $r < r_0$ kann das System seine Energie durch einen Zerfall des Clusters absenken, wohingegen für $r > r_0$ ein Wachstum des festen Keimes zur Energieminimierung führt. ΔG_0 bezeichnet die Keimbildungsarbeit, welche die Barriere für eine homogene Erstarrung darstellt. Sie ist in erster Linie abhängig vom Beitrag der Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Schmelze. [3,4]

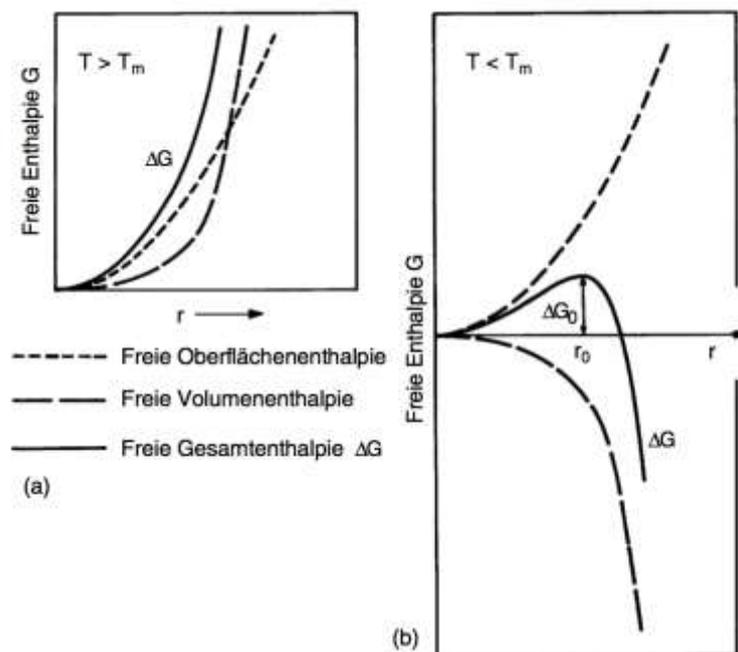


Abbildung 2-2: Freie Enthalpie eines kugelförmigen Keimes als Funktion seines Radius r
(a) $T > T_m$; (b) $T < T_m$ [4]

Zum besseren Verständnis der homogenen Erstarrung ist es sinnvoll die Keimbildungsrate \dot{N} heranzuziehen. So lässt sich die Keimbildungshäufigkeit, welche von der thermischen Fluktuation abhängt, wie folgt nach Gleichung (2-3) berechnen:

$$\dot{N}_{\text{hom}} \approx \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right) \quad (2-3)$$

Für $T = 0$ und $T = T_m$ ist $\dot{N} = 0$. Temperaturen zwischen diesen Grenzen liefern jedoch positive Werte für die Keimbildungsrate. Es lässt sich sogar ein Maximum bestimmen, welches ungefähr bei einem Drittel der Schmelztemperatur liegt. Praktische Versuche haben

aber gezeigt, dass die Keimbildungsgeschwindigkeit, berechnet nach Gleichung 2-3, viel geringer ist als in praktischen Versuchen beobachtet. Grund dafür ist die heterogene Keimbildung, welche bei der Erstarrung eigentlich immer aktiv ist und fast nie vermieden werden kann (siehe **Abbildung 2-3**). Eine rein homogene Erstarrung lässt sich nur mit extrem feinen Tröpfchen frei von Verunreinigungen realisieren. [3,4]

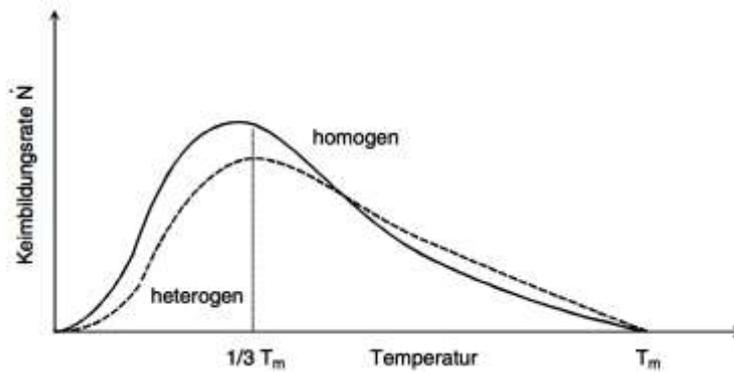


Abbildung 2-3: Vergleich der homogenen und heterogenen Keimbildungsrate als Funktion der Temperatur [4]

2.2 Heterogene Erstarrung

Das größte Hindernis, welches der Erstarrung entgegen wirkt, ist die Keimbildungsarbeit ΔG_0 , die sich auf Grund der Grenzflächenspannung zwischen Keim und Schmelze ergibt. Im Falle der homogenen Erstarrung liefert die Unterkühlung die notwendige Energie für die Überwindung dieser Barriere, welche immer gleich hoch ist. Es gibt jedoch auch die Möglichkeit die Grenzflächenspannung und somit die Keimbildungsarbeit zu verringern, nämlich durch die Zuhilfenahme von bereits vorhandenen Oberflächen. Dies ist in **Abbildung 2-4** dargestellt, wo sich Keime an der Kokillenwand sowie an festen Partikeln in der Schmelze bilden. [4]

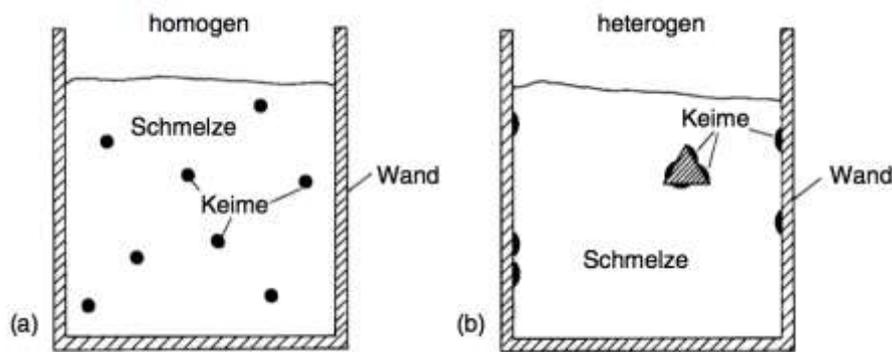


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung von homogener (a) und heterogener (b) Erstarrung [4]

Abbildung 2-5 stellt einen festen Keim dar, welcher in Kontakt mit einer festen Oberfläche und umgeben von Schmelze ist. Benetzt der Keim die Oberfläche unter dem Winkel θ , so kann das System seine Energie minimieren. Deshalb nimmt der Keim im Gleichgewicht eine bestimmte Form auf Grund der auftretenden Grenzflächenspannungen im System Schmelze - Wand - Keim an. Der sich einstellende Winkel lässt sich leicht mit dem Gleichgewicht der Grenzflächenspannungen γ_{SW} (Grenzfläche zwischen Schmelze und Wand), γ_{KW} (Grenzfläche zwischen Keim und Wand) und γ_{SK} (Grenzfläche zwischen Schmelze und Keim) in der Horizontale nach Gleichung (2-4) berechnen:

$$\gamma_{SW} = \gamma_{KW} + \gamma_{SK} \cos\theta \quad (2-4)$$

Diese Gleichung gilt nur für ebene Oberflächen, da der vertikale Anteil der Spannung zwischen Schmelze und Keim unberücksichtigt bleibt. Bei genauer Betrachtung der heterogenen Keimbildungsarbeit lässt sich der Beitrag der Oberflächenenthalpie in drei Teile aufspalten. Von diesen erhöhen zwei die Gesamtenergie ($\gamma_{KW} + \gamma_{SK}$), während die dritte vermindern wirkt (γ_{SW}). [3,5]

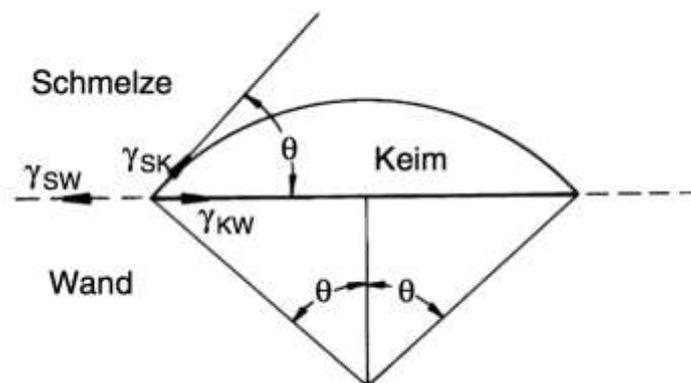


Abbildung 2-5: Darstellung eines flüssigen Tropfens auf einer ebenen Oberfläche im Gleichgewicht [4]

Abhängig vom Benetzungswinkel lässt sich der Formfaktor $S(\theta)$ nach Gleichung (2-5) berechnen. Dieser ist nur von θ abhängig und besitzt Werte zwischen null und eins.

$$S(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 / 4 \quad (2-5)$$

In weiterer Folge kann Gleichung (2-6) angeschrieben werden. Diese berechnet die Verringerung der homogenen Keimbildungsarbeit (ΔG_0), durch eine Ankeimung an einer festen Oberfläche unter dem Winkel θ . Daraus ergibt sich die Änderung der freien Enthalpie bei heterogener Erstarrung ΔG_{het}^* .

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_0 \cdot S(\theta) \quad (2-6)$$

Abbildung 2-6 vergleicht die freie Enthalpie, welche für die homogene, respektive die heterogene Keimbildung notwendig ist. Es fällt auf, dass zum einen die Enthalpie geringer ist, aber zum anderen der kritische Keimradius unverändert bleibt. Letzterer ist also weiter nur von der Unterkühlung abhängig. Zur Veranschaulichung sind in **Tabelle 2-1** einige Werte für den Formfaktor $S(\theta)$ angeführt, welche die große Effektivität der heterogenen Keimbildung verdeutlichen sollen. [3,5]

Tabelle 2-1: Errechnete Werte für den Formfaktor $S(\theta)$

θ [°]	$S(\theta)$
10	10^{-4}
30	0,02
90	0,5

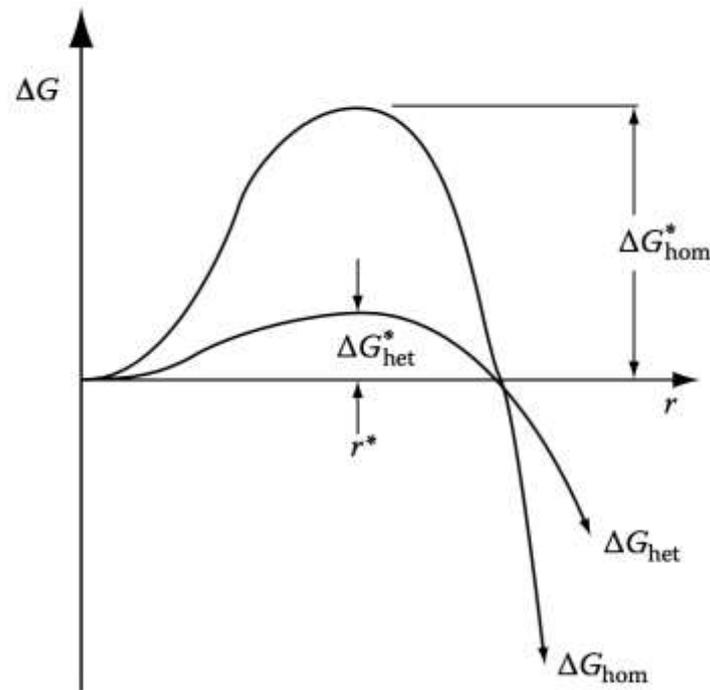


Abbildung 2-6: Freie Enthalpie eines festen Keimes bei homogener und heterogener Keimbildung [3]

Ein Absinken der freien Enthalpie führt logischerweise auch zu einer höheren Keimbildungsrate \dot{N}_{het} bei der heterogenen Erstarrung, welche nach folgender Formel (2-7) analog zur homogenen Keimbildungsrate berechnet werden kann: [3]

$$\dot{N}_{\text{het}} \approx \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{het}}^*}{kT}\right) \quad (2-7)$$

In **Abbildung 2-7** sind die Keimbildungsenthalpie, sowohl der heterogenen, als auch der homogenen Erstarrung, in Abhängigkeit von der Unterkühlung dargestellt. Bei der heterogenen Keimbildung ist eine viel geringere Unterkühlung notwendig um einen kritischen Wert zu unterschreiten, ab dem sich nachweislich Keime bilden. Folglich ist auch die Keimbildungsrate bei kleinerer Unterkühlung sehr viel höher, als bei der homogenen Erstarrung.

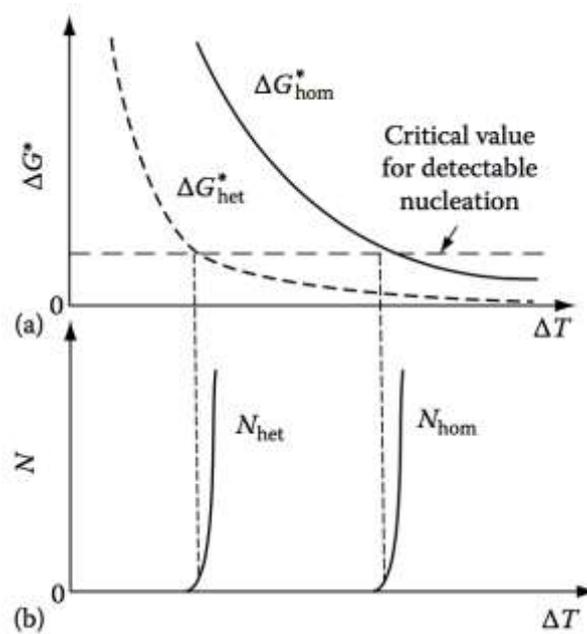


Abbildung 2-7: (a) Veränderung der freien Enthalpie (ΔG^*) durch zunehmende Unterkühlung bei heterogener und homogener Erstarrung; (b) Veränderung der Keimbildungsrate (\dot{N}) durch zunehmende Unterkühlung bei heterogener und homogener Erstarrung [3]

Ein großer Anteil von heterogener Erstarrung führt zur Bildung vieler kleiner Körner und zu einer feineren Gussstruktur, weshalb diese Form der Erstarrung in der Industrie sehr oft durch die Zugabe bestimmter Impfmittel gefördert wird. Diese Mittel sollen feste Partikel in der Schmelze bilden oder bereits feste Partikel einbringen, welche in weiterer Folge als katalytische Oberflächen für eine Keimbildung wirken können. Entscheidend dabei sind der Benetzungswinkel und die Oberflächenrauheit. Sind Risse oder Löcher auf dem Partikel zu klein, das heißt kleiner als der kritische Radius r_0 , dann kann der Keim nicht weiter wachsen wenn er die Oberfläche erreicht. Da θ klein ist, wenn die Grenzflächenspannung zwischen Partikel und Keim klein ist, ist eine gute kristallografische Übereinstimmung von höchster Wichtigkeit. Diese Tatsache wird im folgenden Kapitel noch genauer behandelt. Auf Grund der Tatsache, dass chemische Effekte, als auch zum Beispiel die Oberflächenrauheit eine entscheidende Rolle spielen, ist es schwierig die Effektivität von Partikeln vorauszusagen. Abschließend hat auch die Dichte der gebildeten Partikel (Flotationseffekt) einen großen Einfluss auf die erreichbare Feinung der Gussstruktur durch heterogene Keimbildung. [3]

3 Kornfeinung von Stählen

Bei der Entwicklung von neuen Materialien und neuen Werkstoffkonzepten steht sehr oft das Erreichen von hohen mechanischen Kennwerten, wie Duktilität oder Festigkeit im Vordergrund. Bei Metallen gibt es prinzipiell vier verschiedene Mechanismen, welche effektiv die Festigkeit steigern können (siehe **Abbildung 3-1**): [4]

1. Mischkristall-Verfestigung (gelöste Atome)
2. Kaltverfestigung (Versetzungen)
3. Ausscheidungsverfestigung (Ausscheidungen)
4. Feinkornverfestigung (Korngrenzen)

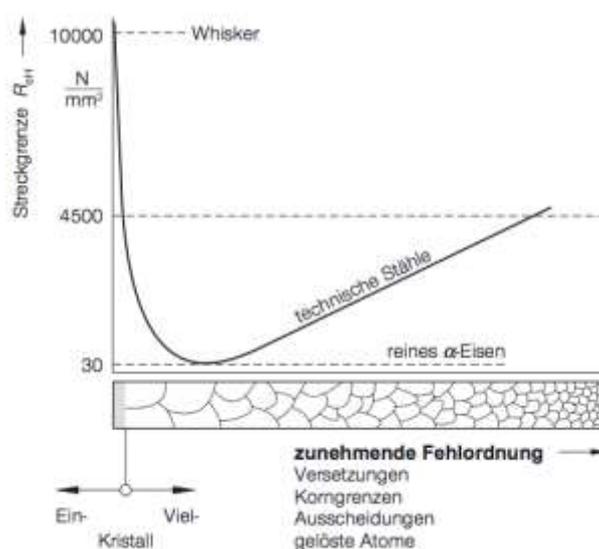


Abbildung 3-1: Einfluss von Fehlordnungen auf die Festigkeit von α -Ferrit [6]

Während bei den ersten drei Mechanismen die Festigkeit sehr oft zu Lasten der Duktilität gesteigert wird, führt die Feinkornverfestigung zu einer Erhöhung beider Kennwerte. Ein anderer Vorteil des letztgenannten Mechanismus ist die Tatsache, dass keine Wärmebehandlung für dessen Effektivität notwendig ist. Hochlegierte Stähle wie etwa ferritische oder austenitische nichtrostende Stähle besitzen keine allotropen Umwandlungspunkte, was die Anwendung einer thermomechanischen Behandlung zur Erreichung eines feinen Gefüges auf diesem Weg nicht möglich macht. Daher ist es speziell für diese Stähle sinnvoll bereits ein feines Gussgefüge sicher zu stellen.

Das folgende Kapitel soll den theoretischen Hintergrund beleuchten, welcher für das Verständnis und für die richtige Wahl eines bestimmten Kornfeinungsmittels ausschlaggebend ist. Zudem finden sich in diesem Abschnitt zusammengefasst die Ergebnisse verschiedener Autoren, die den Einfluss von Cer auf das Gefüge unterschiedlicher Stahlgüten untersucht haben.

3.1 Auswirkungen eines feinkörnigen Gefüges

Die Steigerung der Festigkeit und der Duktilität stellt die primäre Motivation für die Herstellung eines Materials mit feinen Körnern dar. Nachfolgend sind einige Eigenschaften angeführt, welche ebenfalls positiv durch die Kornfeinung beeinflusst werden:

- Verringerung von Mikro- und Makroseigerungen beim Blockguss [7,8]
- Reduzierung des Primär- und Sekundärdendritenarmabstandes beim Blockguss und somit ein feineres Ausgangsgefüge [7,8]
- Verbesserung der Verschleißbeständigkeit und Korrosionseigenschaften (Lochfraßbeständigkeit und intergranulare Korrosion) bei austenitischen Stählen [9]

Die oben genannten Gründe zeigen deutlich, warum es sinnvoll ist, eine Kornfeinung bei Stählen durchzuführen. Nun sollen die werkstoffkundlichen Vorgänge, die zu der Festigkeitssteigerung führen, erläutert werden.

Benachbarte Körner besitzen unterschiedliche kristallografische Orientierungen, weisen aber eine gemeinsame Korngrenze auf. Durch das Anlegen einer äußeren Spannung verformt sich der Werkstoff durch das Wandern von Versetzungen. Eine Korngrenze wirkt verformungsbehindernd wegen der zwei folgenden Gründe: [10]

- Eine Versetzung muss beim Übertritt von einem in das andere Korn ihre Gleitrichtung verändern. Macht dies eine Versetzung nicht, würde es zu einer Zerstörung des Kristallgitters führen. Die Änderung der Gleitrichtung ist umso schwieriger, je größer der Orientierungsunterschied zwischen den Körnern ist.
- Im Bereich von Korngrenzen tritt eine Diskontinuität von Gleitebenen auf, dies macht den Übertritt einer Versetzung in ein anderes Korn praktisch unmöglich.

Aus den oben genannten Gründen ist es daher viel wahrscheinlicher, vor allem bei Großwinkelnkorngrenzen, dass es zu einem Aufstau von Versetzungen vor einer Korngrenze kommt. Diese üben eine rücktreibende Kraft auf nachfolgende Versetzungen aus. Daher nehmen die nachkommenden Versetzungen eine Position ein, bei der es zu einem Kräftegleichgewicht aus angreifender Schubspannung und Rückspannung kommt. Folglich steigen die Abstände zwischen einzelnen Versetzungen immer weiter an. [10]

An der Spitze des Aufstaus wirkt somit nicht mehr nur die angreifende Schubspannung alleine, sondern diese wird durch die aufgestauten Versetzungen erhöht. Dieses Spannungsfeld wirkt auch in das benachbarte, noch unverformte Korn hinein. Dort wird die kritische Schubspannung, welche zur plastischen Verformung notwendig ist, um einen bestimmten Betrag erhöht. Dieser kann vereinfacht durch die Hall-Petch Gleichung angeschrieben werden, welche die Erhöhung der ursprünglichen Streckgrenze σ_0 um einen bestimmten Betrag beschreibt (3-1). Dieser Betrag errechnet sich aus dem Produkt des Faktors k_y , welcher materialabhängig ist und als Hall-Petch-Konstante bezeichnet wird, und dem mittleren Korndurchmesser d . **Abbildung 3-2** stellt grafisch den Zusammenhang zwischen dem mittleren Korndurchmesser und der Streckgrenze von verschiedenen Stählen dar.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{\frac{1}{2}} \quad (3-1)$$

Die Hall-Petch Beziehung ist für sehr grobe, als auch für sehr feine Gefüge ungültig. Überdies tragen Kleinwinkelnkorngrenzen, wie sie etwa bei kohärenten Ausscheidungen vorliegen, zu keiner Festigkeitssteigerung bei. [4,10]

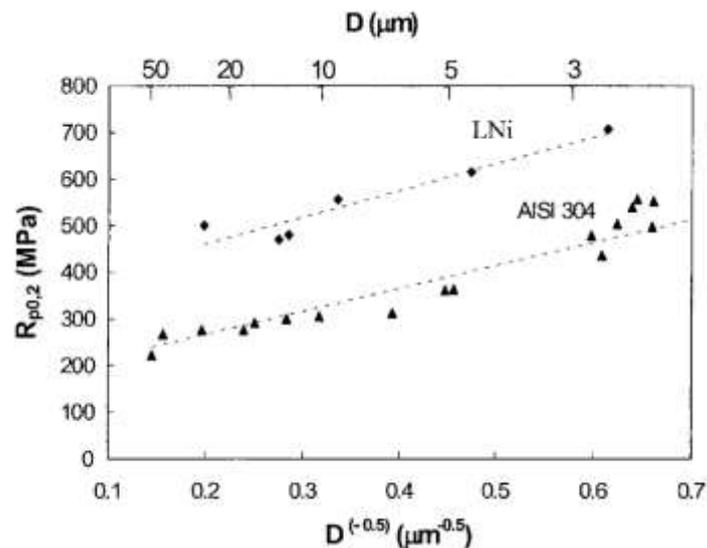


Abbildung 3-2: Abhängigkeit der Streckgrenze vom Korndurchmesser eines hochstickstoff-haltigen und eines AISI 304 rostfreien Stahles (siehe Gleichung 3-1) [9]

3.2 Charakterisierung geeigneter Kornfeinungsmittel

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben läuft die Erstarrung von metallischen Schmelzen fast immer über heterogene Keimstellen ab. Jedoch ist nicht jedes Partikel (z.B. nichtmetallische Einschlüsse) in gleicher Weise geeignet bzw. senkt in gleicher Weise die Keimbildungsarbeit ab. Die folgenden Punkte geben eine Zusammenfassung wichtiger Eigenschaften von Keimen, die zu einem hohen Anteil an heterogener Erstarrung und somit zu einer feinen Mikrostruktur führen: [2,11–13]

- Eine hohe Benetzbarkeit zwischen der ankeimenden Schmelze und dem Keim muss bestehen. Meist stellt ein Vergleich der Gitterparameter und Kristallstrukturen (kristallografische Verwandtschaft) einen sehr guten Anhaltspunkt für eine Abschätzung dar. Ist dieser Unterschied sehr klein, so ist auch meistens die Benetzbarkeit sehr hoch.
- Der Schmelzpunkt des Keimes sollte höher als der des Schmelzbades sein. Zum Unterdrücken des Auflösens des Partikels in der Schmelze ist keine oder eine geringe Löslichkeit notwendig.
- Hinsichtlich der Größe ist eine Einschlussgröße von etwa $1 \mu\text{m}$ anzustreben. Dies führt im Optimalfall zu einem Minimum der Keimbildungsarbeit und einer hohen Partikeldichte. Zudem üben zu große Einschlüsse einen negativen Einfluss auf die Zähigkeit aus.

- Der Dichteunterschied zwischen Partikel und Schmelze sollte so klein als möglich sein. Andernfalls kommt es zu einer Anreicherung der Partikel entweder am Boden oder im oberen Teil des Schmelzbades, dies führt zu einer inhomogenen Verteilung.

3.2.1 Benetzbarkeit von Keimstellen

Für einen hohen Anteil an heterogener Erstarrung ist eine hohe Benetzbarkeit von Partikeln durch eine ankeimende feste Phase entscheidend. Ist nämlich die Grenzflächenspannung zwischen den beiden gering, so wird die notwendige Triebkraft für die Erstarrung (=Unterkühlung) abgesenkt und ein feines Mikrogefüge erzeugt. Folgende Eigenschaften des Partikels haben einen entscheidenden Einfluss auf die Grenzflächenenergie: [11]

- Chemischen Eigenschaften
- Oberflächenbeschaffenheit
- Elektrostatische Potential zwischen Partikel und Keim
- Unterschied des Gitterparameters von Keim und Partikel

Vor allem der letzte Punkt ist durch die Wahl von geeigneten Partikeln gut beeinflussbar. Frühere Untersuchungen von Turnbull und Vonnegut haben nur die lineare Abweichung der Gitterparameter herangezogen um den sogenannten Verzerrungsparameter δ zu berechnen (siehe Gleichung (3-2)). Dieser Parameter ist der Quotient aus dem Unterschied der beiden Gitterparameter Δa_0 und dem Gitterparameter a_0 der ankeimenden Phase. Es wird dabei immer eine niedrig indizierte Ebene gewählt. [14]

$$\delta = \Delta a_0 / a_0 \quad (3-2)$$

Für Keime mit einem komplexeren Gitter, wie zum Beispiel WC, das eine hexagonale Gitterstruktur besitzt, ist die errechnete Verzerrung nach Gleichung (3-2) sehr hoch, obwohl dieser Partikel sehr effektiv als Impfmittel von ferritischen Stählen wirkt. Daher hat Bramfitt obige Gleichung zum planaren Verzerrungsparameter erweitert (siehe Gleichung (3-3)). Mit diesem konnte er die Ergebnisse seiner Forschungen treffender beschreiben. [11]

$$\delta_{(hkl)_P}^{(hkl)_K} = \sqrt[3]{\sum_{i=1}^3 \frac{|d_{[uvw]_P} \cos \theta - d_{[uvw]_K}|}{d_{[uvw]_K}}} * \frac{100}{3} \quad (3-3)$$

$(hkl)_P$ eine niedrig indizierte Ebene des Partikels

$(hkl)_K$ eine niedrig indizierte Ebene der ankeimenden Phase

$[uvw]_p$	eine niedrige indizierte Richtung in der $(hkl)_p$ -Ebene
$[uvw]_K$	eine niedrige indizierte Richtung in der $(hkl)_K$ -Ebene
$d_{[uvw]p}$	interatomarer Abstand zwischen in der $(hkl)_p$ -Ebene
$d_{[uvw]K}$	interatomarer Abstand zwischen in der $(hkl)_K$ -Ebene
θ	Winkel zwischen der $[uvw]_p$ - und $[uvw]_K$ -Richtung

Abbildung 3-3 beschreibt die Abhängigkeit zwischen der planaren Verzerrung und der sich ergebenden Unterkühlung bei verschiedenen Partikeln. Es ist ersichtlich, dass ein geringerer Verzerrungsparameter zu einer kleineren erreichbaren Unterkühlung führt. Außerdem stellt **Abbildung 3-3** den gravierenden Unterschied zwischen Gleichung (3-2) und (3-3) für WC bildlich dar.

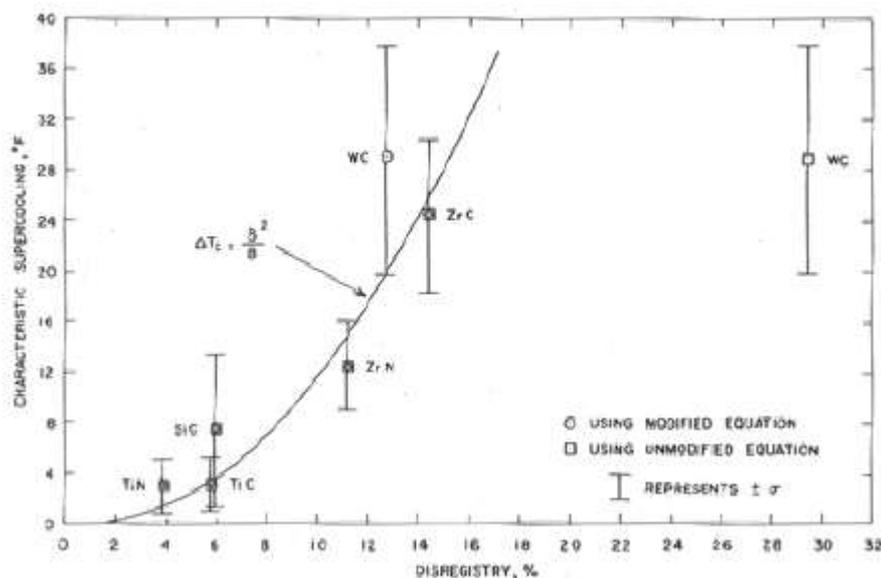


Abbildung 3-3: Abhängigkeit der Unterkühlung von der planaren Verzerrung verschiedener Partikeln (Karbide und Nitride), gemessen bei der Erstarrung von δ -Ferrit [11]

Während Bramfitt Karbide bzw. Nitride untersucht hat, haben andere Forschungsgruppen gezeigt, dass der planare Verzerrungsparameter auch für oxidische Einschlüsse Gültigkeit besitzt. So besteht für oxidische Partikeln der gleiche parabolische Zusammenhang wie für die stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Einschlüsse in der Arbeit von Bramfitt (siehe **Abbildung 3-4**). Es zeigte sich, dass die Oxide der seltenen Erden sehr effektive Keimstellen für die heterogene Erstarrung von Stählen darstellen. [7,15]

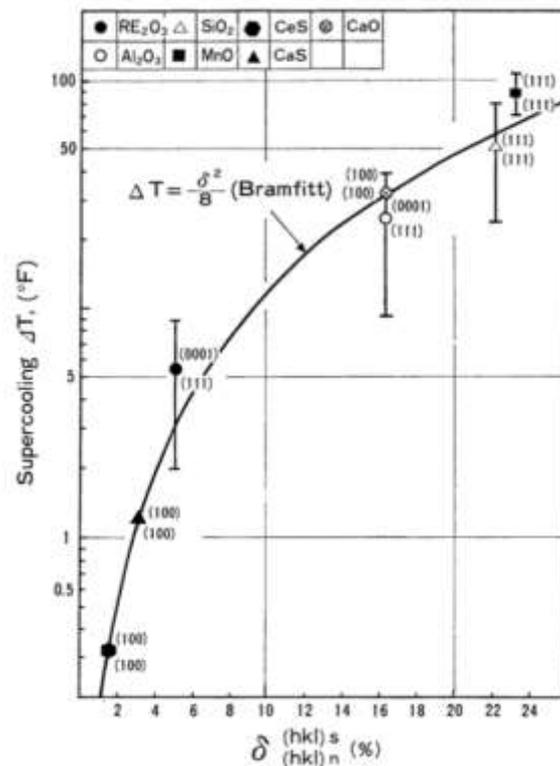


Abbildung 3-4: Abhängigkeit der Unterkühlung von der planaren Verzerrung verschiedener Partikeln (Oxide und Sulfide), gemessen bei der Erstarrung von δ -Ferrit [7]

Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften, sowie die planaren Verzerrungsparameter unterschiedlicher Partikel, welche zur Kornfeinung von austenitischen Stählen eingesetzt werden können. Wie schon oben beschrieben, sollte die Verzerrung so klein wie möglich, die Dichte der von Stahl sehr ähnlich und der Schmelzpunkt auf jeden Fall höher als der von Stahl sein. Unter den Cer-haltigen Einschlüssen, weist AlCeO_3 eine sehr hohe Dichte und den kleinsten Wert für δ auf. Nichtsdestotrotz spiegelt **Tabelle 3-1** nicht vollends die Realität wieder. Denn diese Partikel wirken nicht bei Raumtemperatur, sondern bei der Schmelztemperatur und dort weichen die physikalischen Eigenschaften ab. Bei AlCeO_3 etwa nimmt aber der Misfit mit steigender Temperatur sogar ab (siehe **Abbildung 3-5**). Oft sind Werte bei sehr hohen Temperaturen jedoch nur interpoliert und haben daher keine hohe Aussagekraft. Da Stähle erst durch ein ausreichend hohes Ni-Äquivalent zu hundert Prozent austenitisch erstarren, kann sowohl der Schmelzpunkt, als auch die Dichte variieren.

Tabelle 3-1: Physikalische Eigenschaften und Misfit einiger ausgewählter Partikeln in Bezug auf die Ankeimung von γ -Eisen bei 20 °C.

	Gitterparameter [Å], RT [11,15,16]	Misfit δ [%], RT [11,15,16]	Dichte [g/cm ³], RT [17]	Schmelzpunkt [°C] [17]
γ -Fe	3,573	-	-	-
AlCeO ₃	3,767	5,0	6,69 [18]	-
CeO ₂	5,411	6,7	7,22	2480
Ce ₂ O ₃	3,891	11,0	6,20	2210
Ce ₂ O ₂ S	4,000	10,4	6,00	1949
CeS	5,778	6,6	5,90	2445
Ce ₂ S ₃	8,636	9,9	5,02	2450
TiC	4,327	1,1	4,93	3067
Ti ₂ O ₃	5,139	1,7	4,49	1842
Al ₂ O ₃	4,758	5,4	3,99	2054

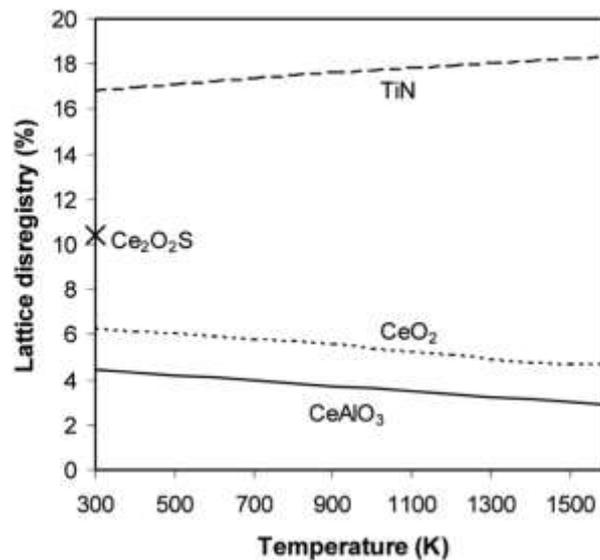


Abbildung 3-5: Veränderung des Misfits mit steigender Temperatur [19]

3.2.2 Exogene und endogene Kornfeinungsmittel

Hinsichtlich der Einteilung von Kornfeinungsmittel kann zwischen endogenen und exogenen unterschieden werden:

- **Endogene Kornfeinungsmittel:** Die Partikel bilden sich bei der Zugabe von Legierungsmitteln (z.B. seltene Erden, Ti). Diese reagieren mit in der Schmelze gelösten Bindungspartnern wie z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Bei dieser Methode ist auf die Reinheit der Schmelze zu achten, da sich ansonsten unerwünschte Einschlüsse bilden. Außerdem muss die Zugabemenge der Legierung exakt auf die Bindungspartner abgestimmt werden. Ein weiteres Problem ist eine unkontrollierte Vergrößerung der Einschlüsse. Diese Kategorie wird auch als Kornfeiner der ersten Generation bezeichnet. [2,19]
- **Exogene Kornfeinungsmittel:** Hier werden schon fertige Partikel, die die richtige Zusammensetzung haben, in die Schmelze eingebracht. Vorteilhaft ist der Umstand, dass die Schmelze somit nicht legiert werden muss und dass keine Verunreinigungen (O, N, S) enthalten sein müssen. Diese Mittel sind vergleichbar mit TiB_2 , welches bei der Feinung von Al-Blöcken Anwendung findet. [20] Für Stähle sind TiN oder TiC als Partikel geeignet. Sulfidische Ce-Al Keime können ebenfalls als bereits fertiges Pulver zu einer Schmelze zugegeben werden. Diese Kategorie von Kornfeinungsmittel ist auch als zweite Generation bekannt. Nachteilig sind die höheren Kosten dieser Mittel, da sie im Vorhinein in der gewünschten Zusammensetzung erschmolzen werden müssen und etwaige Auflösungsreaktionen. [19,21]

3.3 Cer und dessen Wirkung als Kornfeinungsmittel

Nachfolgend findet sich eine Zusammenfassung von praktischen Versuchen verschiedener Forschungsgruppen, welche Cer auf seine Tauglichkeit zur Zugabe zu verschiedenen Stählen untersucht haben:

- Bei der Abkühlung von hochlegiertem Chromstahlguss bilden sich zunächst primäre Austenitphasen. Die Restschmelze wandelt sich über die eutektische Umwandlung zu Austenit und Karbiden in den festen Zustand um. Die Zugabe von seltenen Erden zu diesem Stahl bewirkt einerseits eine Feinung der primären Austenitkörner und andererseits eine Veränderung des Eutektikums. Die

eutektischen Karbide liegen nicht mehr in lamellarer Form vor, sondern sie erstarren in einer rosettenartigen Anordnung in einer globularen Form. Grund hierfür sind die Oxisulfide der Elemente Cer, Lanthan und Neodym. Ohne die Behandlung der Schmelze mit seltenen Erden besteht die Einschlusslandschaft hauptsächlich aus MnS, welche sich zwischen den Dendriten befinden. Bei einer Zugabe von Cer, Lanthan und Neodym verschwinden Mn-haltige Einschlüsse zugunsten von Oxisulfiden dieser seltenen Erden. Diese wirken als effektive Keimstellen bei der Erstarrung des primären Austenits und führen zur Einrundung der Karbidlamellen. [22]

- Die Zugabe von Cer führt bei hoch Mn- und hoch Al-haltigen (voll austenitisch) Stählen zu der Bildung des Einschlusstyps (AlCeO_3), welcher sehr effektiv als Keimstelle bei der Erstarrung von primärem Austenit wirkt. Damit die positiven Effekte der Kornfeinung den Zähigkeitsverlust durch eine erhöhte Einschlusszahl ausgleichen können, findet eine Optimierung der Zugabemenge statt. Besonderes Augenmerk wird wiederum auf die Reinheit der Stähle gelegt, insbesondere auf Schwefel und Phosphor, da sich ansonsten mitunter unerwünschte Einschlüsse, wie $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, bilden. Diese haben höhere Werte hinsichtlich der planaren Verzerrung und somit einen geringeren kornfeinenden Effekt als AlCeO_3 . [23]
- Bei simplen Kohlenstoff-Stählen (0,45 % C) kann eine Cer-Behandlung zu einer Verringerung sowohl der primären, als auch der sekundären Dendritenarmabstände führen. Zudem kommt es zu einer deutlichen Verringerung der erzielbaren Unterkühlung. Der Grund für beide Beobachtungen ist die Entstehung von oxidischen Cer-Einschlüssen (Ce_2O_3 und CeO_2), welche als heterogene Keimstellen bei der Erstarrung wirken. Entscheidend ist jedoch die Zugabe zum richtigen Zeitpunkt da es schon nach 2 Minuten zu einer Abscheidung der Partikel und zu einer Verringerung der Einschlusszahl kommt. [24]
- Beim Blockguss von Stählen verringert sich sowohl der Abstand als auch die Länge primärer Dendriten, wie in **Abbildung 3-6** dargestellt ist. Zudem stellt sich eine Erhöhung der ungerichteten Erstarrung von 20 % auf bis zu 60 % ein. Die Mikroseigerung von Elementen, wie C, S, P, Si oder Mn, kann durch die Zugabe von seltenen Erden auch sehr effektiv verringert werden. All diese Effekte sind wie zuvor auch schon bedingt durch die Bildung von oxidischen nichtmetallischen Einschlüssen, die als Keimstellen bei der Erstarrung von primären Eisenphasen wirken. [7,8]

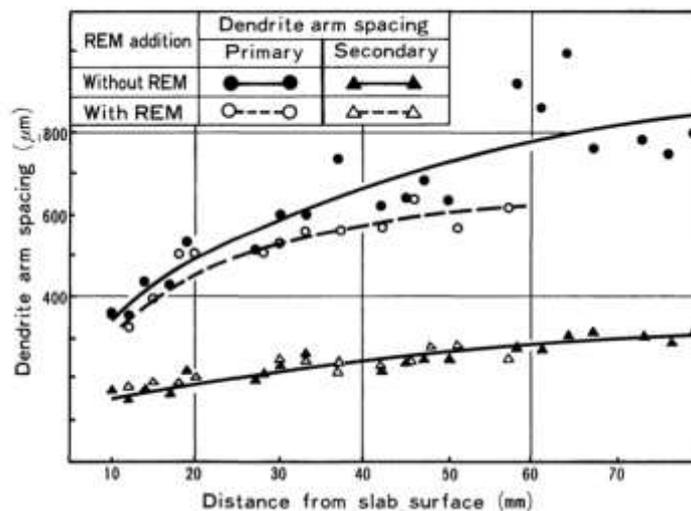


Abbildung 3-6: Verringerung des primären Dendritenarmabstands durch die Zugabe von seltenen Erden [7]

- Die Firma Elkem mit Sitz in Oslo, Norwegen, ist ein Spezialist für Ferrolegierungen und Impfmittel im Gusseisenbereich. Ein Impfmittel, welches speziell auf die Kornfeinung von Stählen ausgerichtet ist, befindet sich auch in ihrem Programm. Der Elkem Grain Refiner (EGR) enthält neben Cer auch noch Eisen, Chrom und Silizium. Es handelt sich dabei um einen sogenannten Preconditioner, dessen Zugabe entweder beim Schmelzprozess oder direkt vor dem Abguss erfolgt. Vorteilhaft ist dieser Preconditioner auf Grund der Tatsache, dass die Oxidation des sehr sauerstoffaffinen Elements Cer unterdrückt und somit eine einfachere Handhabung bei Legierung und Lagerung ermöglicht wird. Diese Vorlegierung erzeugt Cer-haltige Einschlüsse in der Schmelze (endogen) und zählt zu den Kornfeinungsmitteln der ersten Generation. [2,25]

Versuche mit dem oben beschriebenen Impfmittel haben gezeigt, dass sich bei richtiger Einstellung des O- und S-Gehalts Cer-haltige Oxide und Oxysulfide bilden. Während bei einer Zugabe von Mischmetall neben Cer auch noch andere Elemente der Gruppe der seltenen Erden in den gebildeten Einschlüssen enthalten sind, ist im EGR nur Cer enthalten. Dies hat einen viel besseren kornfeinenden Effekt zur Folge, wie in **Abbildung 3-7** und **Abbildung 3-8** dargestellt ist. Auf dem linken Bild ist ein dreimal größeres Gefüge als auf dem rechten Bild zu sehen. Da sich rechts ausschließlich Einschlüsse bilden, die einen geringen Misfit-Parameter mit Eisen haben, sind links auch solche mit hohem Misfit enthalten. Dadurch wirkt das Impfmittel besser als herkömmliches Mischmetall. [2]

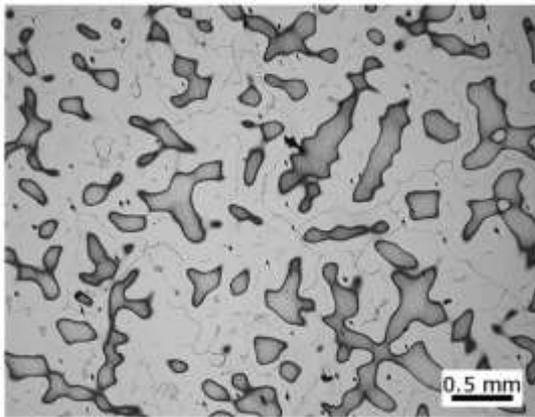


Abbildung 3-7: Gefügestruktur eines mit Mischmetal behandelten austenitischen Stahls [2]

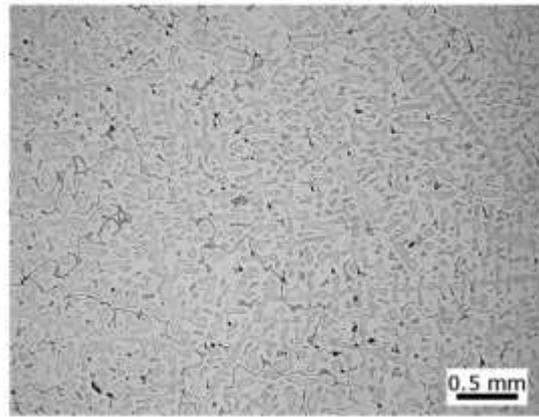


Abbildung 3-8: Gefügestruktur eines mit EGR behandelten austenitischen Stahls [2]

- Bei niedriglegiertem Kohlenstoff-Stahl (0,1 % C) führt eine Behandlung mit Cer (ELKEM Grain Refiner) zu einer deutlichen Verbesserung von unterschiedlichen mechanischen Kennwerten durch die Bildung von oxidischen nichtmetallischen Einschlüssen, die als heterogene Keimstellen wirken. Dies führt zur Erhöhung von sowohl der Streckgrenze (bis zu 50 MPa mehr), als auch der Zugfestigkeit (bis zu 50 MPa mehr). Hinsichtlich der Bruchdehnung sind Zugewinne von 10 auf 21 % erzielbar. REM-Untersuchungen zeigen jedoch eine ausgeprägte Clusterbildung der Cer-Einschlüsse, dies verringert deren Wirkung während der Erstarrung deutlich. [13,26]

4 Das System Fe-Al-Ce-O(-S)

Das folgende Kapitel soll dazu dienen ein besseres Verständnis des Systems Fe-Al-Ce-O(-S) zu bekommen. In anderen Worten: Was passiert beim Legieren von Cer und Aluminium in eine 1600 °C heiße Reineisenschmelze? Eine thermodynamische Betrachtungsweise und der Vergleich mehrerer Ergebnisse früherer Autoren sollten zu einem guten Verständnis dieses Systems beitragen können. Zudem sind Gleichgewichtsberechnungen mit dem Programm FactSage enthalten.

4.1 Einleitung

Auf Grund der Tatsache, dass das Hauptaugenmerk der praktischen Versuche auf der Bildung von nichtmetallischen Einschlüssen liegt, insbesondere von Cer- und Aluminium-haltigen Oxiden, wird in den folgenden Kapiteln deren Reaktionsmechanismus beschrieben.

Sowohl Cer als auch Aluminium sind sehr sauerstoffaffin. Bei einer Zugabe dieser beiden Elemente in eine flüssige Sauerstoff-haltige Eisenschmelze, wird ein Teil des Legierungsmittels gelöst, der andere Teil bildet unlösliche oxidische Verbindungen (nichtmetallische Einschlüsse). Überdies besitzt Cer eine sehr hohe Affinität zu Schwefel, weshalb es auch Sulfide und Oxisulfide bilden kann.

4.2 Grundlagen der Thermodynamik

In diesem Abschnitt findet sich eine Zusammenfassung der thermodynamischen Grundlagen, welche in weiterer Folge zur Berechnung diverser Größen benötigt werden.

Die nachfolgende Reaktion (4-1) stellt eine einfache Reaktion eines Metalls (M) mit Sauerstoff (O) dar. Dafür kann die Gleichgewichtskonstante K (4-2) als Quotient der Aktivitäten von Produkten und Edukten angeschrieben werden. Für Berechnungen in dieser Arbeit wird die Annahme getroffen, dass Feststoffe eine Aktivität von 1 aufweisen. [27]



$$K = \frac{a_M^x \cdot a_O^y}{a_{M_xO_y}} \quad (4-2)$$

In Gleichung (4-2) werden für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante nicht die Massenprozent, sondern die Aktivitäten der jeweiligen Elemente, herangezogen. Grund dafür ist das nicht ideale Verhalten der Elemente. Die Aktivität a_i berechnet sich aus dem Produkt von Aktivitätskoeffizient f_i und Massenprozent [%i] des Elements i:

$$a_i = f_i \cdot [\%i] \quad (4-3)$$

Dieser Zusammenhang ist eigentlich nur für unendlich verdünnte Systeme gültig (Henry's Gesetz). Jedoch kann er näherungsweise für die Beschreibung von verdünnten Lösungen herangezogen werden (meist in Regionen von einigen Prozent). Für Multikomponentensysteme wird nachfolgende Formel verwendet:

$$\log f_i = \sum_j e_j^i [\%j] \quad (4-4)$$

Der Wechselwirkungsparameter e_j^i beschreibt die Wirkung des Legierungselements j auf den Aktivitätskoeffizienten des Elements i in einem Mehrphasensystem. Negative Werte stellen eine Überanziehung zweier Stoffe dar, während positive Wechselwirkungsparameter eine Abstoßung und somit eine Überaktivität anzeigen. Um exakte Aktivitätswerte zu berechnen, gibt es Wechselwirkungsparameter sowohl 1. als auch 2. Ordnung, wobei in dieser Arbeit nur die 1. Ordnung in den Rechnungen berücksichtigt wird. [27,28]

Tabelle 4-1 ist die Zusammenfassung eines umfangreichen Literaturvergleichs von Wechselwirkungsparametern 1. Ordnung für Elemente, welche in Eisen gelöst sind. Besonders fallen die hohen negativen Werte von Cer in Kombination mit Sauerstoff, Schwefel und Aluminium auf, was auf eine sehr hohe Triebkraft für eine Verbindungsbildung

schließen lässt. Im Gegensatz dazu ist der Parameter von Aluminium mit Sauerstoff deutlich niedriger. Diese Charakteristika finden sich auch in **Tabelle 4-2** wieder.

Tabelle 4-1: Gesammelte Werte des Wechselwirkungsparameters e_i [27,29–34]

		j										
		C	N	O	Si	Mn	P	S	Al	Ce	Ni	Cr
i	Al	0,09	-0,058	-3,89	0,02	0,00	0,00	0,03	0,04	-0,52	-0,03	0,01
	Ce			-89,30	0,00	0,07	1,77	-40,00	-13,59	0,01		
	O	-0,45	0,06	-0,19	-0,11	-0,02	0,07	-0,13	-2,30	-11,80	0,01	-0,07
	S	0,11	0,01	-0,27	0,07	-0,03	0,29	-0,04	0,04	-9,10	0,00	-0,01

Befindet sich Gleichung (4-1) im Gleichgewicht ($\Delta G = 0$) kann Gleichung (4-5) angeschrieben werden. Dies beschreibt den Zusammenhang zwischen der freien Gibbs-Energie im Gleichgewicht (ΔG^0) und der Gleichgewichtskonstante K. Gleichung (4-6) beschreibt den Zusammenhang zwischen freier Enthalpie (ΔH^0) und freier Entropie (ΔS^0) mit der freien Gibbs-Energie. [28]

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \text{ oder } K = 10^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} \quad (4-5)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (4-6)$$

Tabelle 4-2 enthält Werte für die Gleichgewichtskonstante und freie Gibbs-Energie im Gleichgewicht bei 1873 K einiger ausgewählter Verbindungsreaktionen (Bildung aus in Eisen gelösten Elementen). Es sind dies die gemittelten Werte aus den angeführten Quellen. Je höher der ΔG^0 -Wert, desto stabiler ist die sich bildende Verbindung. Während sich CeS_2 bei 1600 °C spontan wieder zersetzt, sind alle anderen Verbindungen stabil. Aus der Tabelle kann zusätzlich abgeleitet werden, dass Ce_2O_3 und $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ die höchste Stabilität aufweisen, da sie die größten Werte für ΔG^0 besitzen. Mit Hilfe dieser Größen können auch mögliche Reduktionsreaktionen vorausgesagt werden. Sind zwei Verbindungen mit unterschiedlichen freien Gibbs-Energien in einer Schmelze enthalten, so besteht die Tendenz zum Zerfall der instabileren.

Tabelle 4-2: Gesammelte Werte von Gleichgewichtskonstanten und ΔG^0 -Werten bei 1873 K einiger Verbindungen, die sich aus in Eisen gelösten Elementen bilden

Reaktionen	Gleichgewichtskonstante K, log [-]	ΔG^0 , [kJ/mol]	Referenzen
$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 [\text{Al}] + 3 [\text{O}]$	-13,36	478.924,17	[33,35]
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 [\text{Ce}] + 3 [\text{O}]$	-21,07	755.568,70	[31,32,34] [35,38,39]
$\text{CeO}_2 \rightarrow [\text{Ce}] + 2 [\text{O}]$	-10,43	385.702,84	[32,34,35] [38,39]
$\text{AlCeO}_3 \rightarrow [\text{Al}] + [\text{Ce}] + 3 [\text{O}]$	-19,08	684.313,41	[33,35,36]
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow 2 [\text{Ce}] + 2 [\text{O}] + [\text{S}]$	-20,41	731.917,94	[31,33,34] [38,39]
$\text{CeS} \rightarrow [\text{Ce}] + [\text{S}]$	-5,49	196.828,53	[35,36,38,39]
$\text{CeS}_2 \rightarrow [\text{Ce}] + 2 [\text{S}]$	2,69	-96.382,20	[35]
$\text{Ce}_2\text{S}_3 \rightarrow 2 [\text{Ce}] + 3 [\text{S}]$	-12,82	459.791,48	[35,38,39]
$\text{Ce}_3\text{S}_4 \rightarrow 3 [\text{Ce}] + 4 [\text{S}]$	-18,74	671.888,12	[35,38,39]

4.2.1 Generierung von thermodynamischen Gleichgewichts-Daten

Für die Generierung von Daten, welche Aussagen über ein thermodynamisches Gleichgewicht treffen, muss folglich bei deren Messung auch ein thermodynamisches Gleichgewicht in einem abgeschlossenen System vorliegen. Zu diesem Zweck existieren verschiedene Techniken, welche mehr oder weniger geeignet sind. Ein wesentlicher Punkt bei der Messung von Gleichgewichtsdaten ist die Haltezeit. Befindet sich ein System im Gleichgewicht bedeutet das, dass die Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion bei einem chemischen Prozess gleich groß sein müssen, und sich nichts mehr verändert. Um dies in einem realen Experiment zu erreichen, ist es notwendig ein System bei konstanten Verhältnissen meist sehr lange (im Bereich von Stunden) verweilen zu lassen.

Als Beispiel kann die Messung des Desoxidationsgleichgewichts von Aluminium und Sauerstoff in flüssigem Eisen herangezogen werden. Dabei handelt es sich um eine sehr wichtige Reaktion im Bereich der Stahlerzeugung. Um den Einfluss des Tiegelmaterials

vernachlässigen zu können, wurde meist ein Al_2O_3 -Tiegel gewählt, da dieses auch das Reaktionsprodukt darstellt. Anschließend sind die Gehalte an Aluminium und Sauerstoff unter anderem mittels ICP-OES Analyse bestimmt worden. Mit Hilfe der Messung der elektromotorischen Kraft dieser Systeme ist es möglich die Aktivität von Sauerstoff als weitere thermodynamische Messgröße zu bestimmen. [40]

Während es relativ wenig Aufwand erfordert ein System gegen Einflüsse aus der Atmosphäre durch die Verwendung von inerten Gasen wie Argon abzuschirmen, ist auf die Auswahl eines geeigneten Tiegelmaterials besonderes Augenmerk zu legen. Am besten wäre ein Tiegel, der aus demselben Material wie das System aus Schmelze und Einschlüssen besteht, wie am Beispiel der Aluminium-Desoxidation bereits erläutert worden ist. Jedoch gibt es zum einen nur eine begrenzte Anzahl an erhältlichen Keramiken und zum anderen ist nicht jede Keramik bis zu sehr hohen Temperaturen einsetzbar. Es sind zwei Techniken bekannt, welche ohne den Einfluss eines Tiegels auskommen, namentlich sind dies das „Cold Crucible Melting“ und das „Induction Skull Melting“. [41,42]

Der Tiegel besteht bei beiden Verfahren aus Kupfer. Er ist wassergekühlt und befindet sich in einer mit Schutzgas gespülten Kammer (siehe **Abbildung 4-1**). Bei beiden Verfahren sind außerhalb des Kupfergefäßes elektrische Spulen angebracht, die ein elektromagnetisches Feld erzeugen und in weiterer Folge das zu schmelzende Gut erwärmen. Eine weitere Gemeinsamkeit besteht in der Ausbildung einer festen Schale am äußeren Rand der flüssigen Schmelze. Während beim „Cold-Crucible“-Verfahren Schlitze in der Kupferkokille zum Abheben dieser festen Schale führen ist beim anderen Verfahren die Schale im Kontakt mit dem Kupfer (siehe **Abbildung 4-2**). Beide Verfahren weisen den Vorteil auf, dass die Schmelze nur mit artgleichem festem Material in Kontakt ist, wodurch ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht werden kann. Überdies schwebt die Schmelze beim „Cold-Crucible“-Verfahren. Dies minimiert die Energieverluste, die durch eine Wärmeabfuhr nach außen entstehen, erhöht dafür den Aufwand beim Anlagendesign. [41–43]

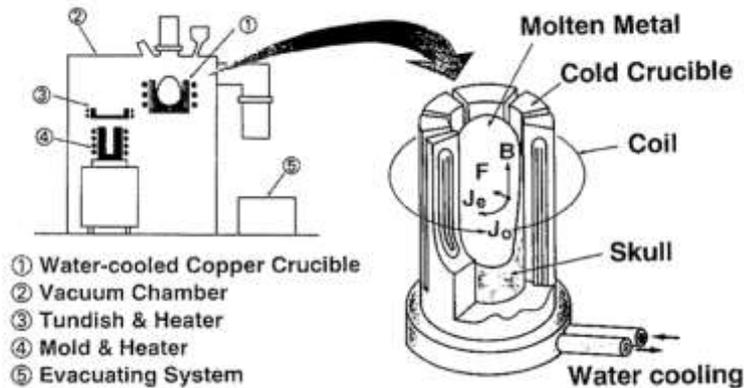


Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau einer „Cold-Crucible“-Schmelzanlage [42]

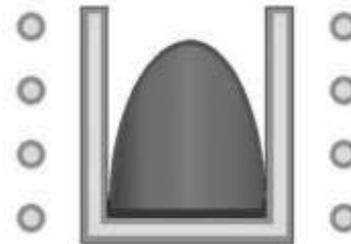


Abbildung 4-2: Schematische Ausbildung der Schmelzenoberfläche beim „Induction Skull Melting“ [41]

Auf Grund der Tatsache, dass für die praktischen Versuche keine der oben beschriebenen Anlagen zur Verfügung steht, kommt ein mit Schutzgas gespülter Vertikal-Rohrofen zum Einsatz, der abgesehen vom Tiegel ähnliche Versuchsbedingungen sicher stellt. Hinsichtlich der Wahl eines geeigneten Tiegelmateriale finden sich in Kapitel 4.3.3 Berechnungen. Bei den Experimenten herrschten also nur gleichgewichtsähnliche Bedingungen und so konnte aber auch die zeitliche Veränderung der Einschlüsse untersucht werden.

4.2.2 Desoxidationsgleichgewicht von Aluminium

Bei einer Zugabe von Aluminium zu flüssigem Eisen, welches gelösten Sauerstoff enthält, bildet sich festes Al_2O_3 . Dieses steht in weiterer Folge im Gleichgewicht mit gelöstem Aluminium und gelöstem Sauerstoff:



Aus obiger Reaktionsgleichung kann unter der allgemein gültigen Annahme, dass feste Stoffe eine Aktivität gleich 1 besitzen, die Gleichgewichtskonstante $K_{Al_2O_3}$ wie folgt angeschrieben werden:

$$K_{Al_2O_3} = a_{Al}^2 \cdot a_O^3 = 2[\%Al] \cdot 3[\%O] \quad (4-8)$$

Praktische Anwendung findet obige Gleichung in Kombination mit Werten aus **Tabelle 4-2** z.B. bei der Desoxidation von Stahlschmelzen wie auch bei anderen Ausscheidungsreaktionen, z.B. in Verbindung mit Kohlenstoff oder Stickstoff. In **Abbildung 4-3** ist die Gleichgewichtskurve von Aluminium und Sauerstoff in einer

Eisenschmelze bei 1873 K dargestellt. Durch die Bildung von Al_2O_3 und dessen Abscheidung durch Flotation stellen sich im Gleichgewicht abhängig vom Aluminiumgehalt unterschiedliche Sauerstoffwerte ein. Bei ca. 0,3 wt.-% bzw. erst bei höheren Werten bei dieser Versuchsreihe kommt es zu einem Minimum. Danach steigt der Gehalt an gelöstem Sauerstoff sogar wieder an. [27] Die Ursache dafür ist, dass bei einer erhöhten Zugabe von Aluminium das gelöste [Al] in der Schmelze steigt. Dieses reagiert mit festem Al_2O_3 zu Al^*O -Komplexen. Diese Komplexe führen zu einem Wiederanstieg des [O]-Gehalts. In der Praxis kann somit der minimal erreichbare Sauerstoffgehalt durch eine Aluminiumzugabe errechnet werden. [40]

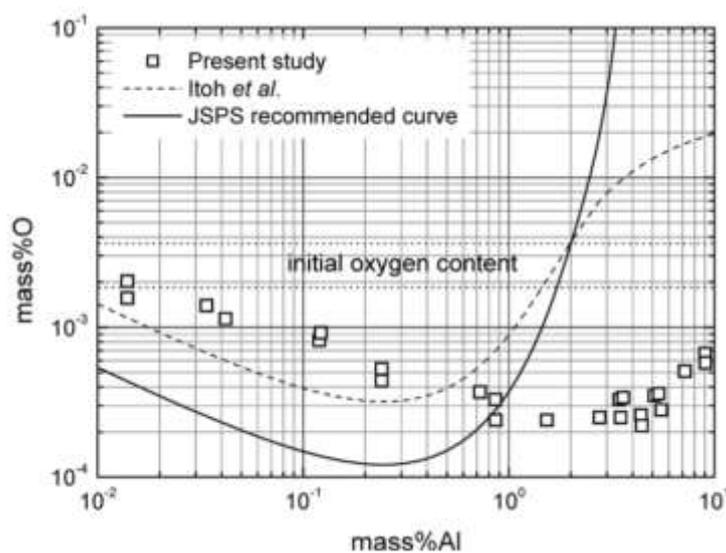


Abbildung 4-3: Gleichgewichtskurve von Aluminium und Sauerstoff in einer Eisenschmelze bei 1873 K [27]

4.2.3 Desoxidations- und Entschwefelungsgleichgewicht von Cer

Im Gegensatz zu Aluminium ist Cer sowohl zu Sauerstoff als auch zu Schwefel sehr affin und bildet Oxide, Sulfide und Oxisulfide. Das Desoxidationsgleichgewicht für Cer ist in Abbildung 4-4 dargestellt. Es existiert wieder ein Minimum für einen bestimmten Gehalt an gelöstem Cer. Nach dessen Überschreitung kommt es zu einem Anstieg des gelösten Sauerstoffs auf Grund des Einflusses der Aktivität. [44]

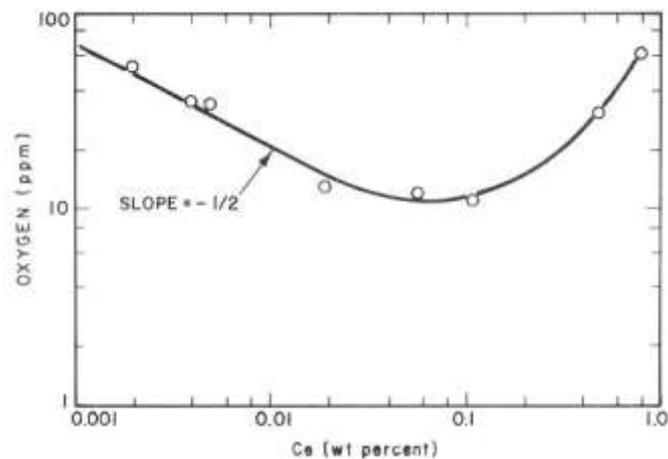


Abbildung 4-4: Gleichgewichtskurve von Cer und Sauerstoff in einer Eisenschmelze bei 1873 K [44]

In Abhängigkeit des Sauerstoff- sowie Schwefelgehalts bilden sich verschiedene Phasen (siehe **Abbildung 4-5**). Bei 1627 °C gilt, je höher der Schwefelgehalt, desto reicher werden die Verbindungen an dem Element ($\text{CeS} \rightarrow \text{Ce}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{Ce}_2\text{S}_3$). Wird zugleich auch der Sauerstoffgehalt erhöht bildet sich ein Oxisulfid ($\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$), bis schließlich nur mehr das reine Oxid (Ce_2O_3) stabil ist. Für die Bildung reiner Sulfide ist ein S/O Verhältnis größer zehn erforderlich. [45]

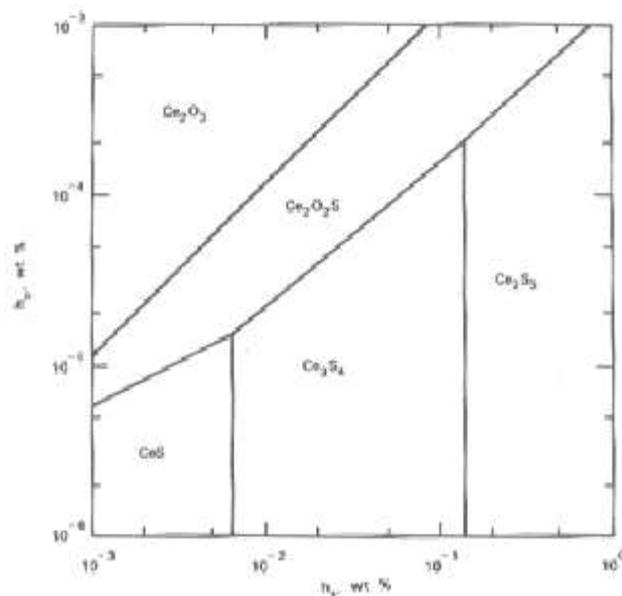


Abbildung 4-5: Phasendiagramm des Systems Fe-Ce-O-S bei 1627 °C [45]

Cer wirkt somit als effektives Desoxidations- bzw. Entschwefelungsmittel. Auf Grund der hohen Kosten findet es für diesen Zweck aber keine Anwendung. Sehr wohl können die gebildeten Einschlüsse z.B. für die Kornfeinung spezieller Stahlgüten eingesetzt werden.

4.3 Berechnungen mit FactSage

Das folgende Kapitel enthält verschiedene Gleichgewichtsberechnungen und beschreibt den Versuchsablauf mit Hilfe des thermodynamischen Berechnungsprogramms FactSage. Zum einen ist es mit diesem einfach verschiedene Parameter wie Temperatur oder chemische Zusammensetzung zu variieren. Zum anderen wird eine gewisse Kritikfähigkeit hinsichtlich der praktischen Ergebnisse entwickelt.

4.3.1 Allgemeines zu FactSage

FactSage ist ein computergestütztes Programm zur Berechnung von thermodynamischen Größen. Das Prinzip beruht auf der Minimierung der Gibbs-Energie bei diversen frei wählbaren Parametern (immer unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade). So können z.B. Druck, Temperatur oder Stoffmengen festgelegt werden, woraus das Programm Phasendiagramme, Aktivitätsverläufe oder jegliche andere thermodynamische Größen errechnen kann.

In dieser Arbeit kam das Softwarepaket FactSage 7.0 zur Anwendung. Die Rechnungen wurden mit den Funktionen „Equilib“ (alle Diagramme, welche entweder von der Temperatur oder von Gehalten abhängig sind) und „Phasediagram“ (alle Phasendiagramme) durchgeführt. Die verwendeten Datenbanken richteten sich zum einen nach der Berechnungsart und nach den vorkommenden Phasen.

- Phasendiagramme ohne Schwefel: FSStel, FTOxid und FactPS (enthält kein $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$)
- Phasendiagramme mit Schwefel: FSStel, FTOxid und SGPS
- Equilib-Berechnungen ohne Schwefel: FactPS, FTOxid und Misc
- Equilib-Berechnungen mit Schwefel: SGPS, FTOxid und Misc

4.3.2 Das Mehrphasensystem Fe-Al-Ce-O(-S)

Das in **Abbildung 4-6** dargestellte Phasendiagramm beschreibt das System Fe-Ce-Al-O bei 1600 °C. Während Cer und Aluminium variabel aufgetragen sind, ist der Summen-Sauerstoff-Gehalt auf 75 ppm festgelegt. Dies spiegelt am besten die in den praktischen Versuchen vorliegenden Bedingungen wider. In diesem System kommt es zur Entstehung mehrerer fester Verbindungen, welche sich aus einer flüssigen Eisenschmelze ausscheiden. Bei niedrigen Cer-Gehalten ist nur festes Aluminiumoxid (Al_2O_3) stabil. Bei einer Erhöhung des Cer-Gehalts wird das Aluminiumoxid sukzessive instabiler (sh. Werte aus **Tabelle 4-2**) und es bilden sich $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ bzw. AlCeO_3 . Letzteres ist ärmer an Aluminium und erst bei höheren Cer-Werten stabil. Als letzte feste Phase tritt Ce_2O_3 auf, welches frei von Aluminium ist.

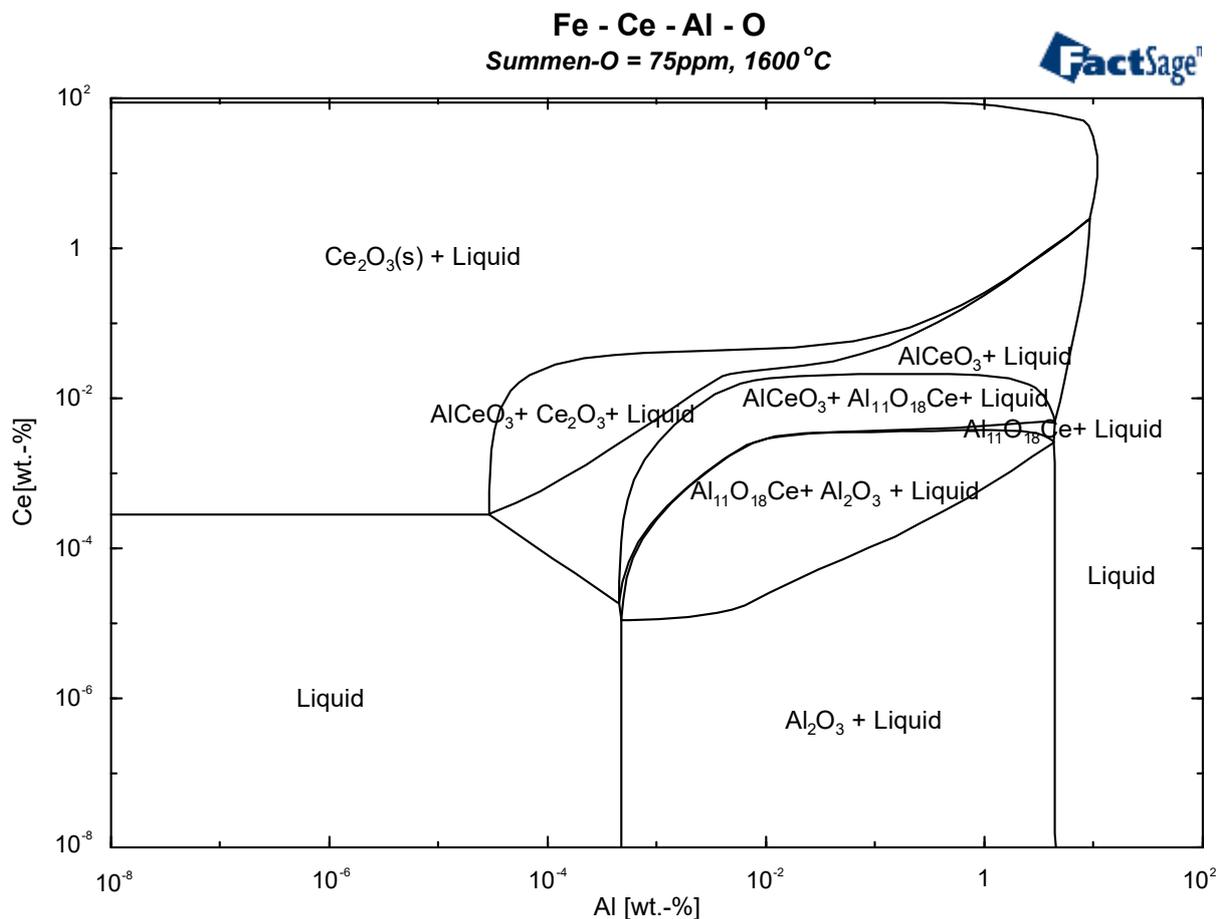


Abbildung 4-6: Stabilitätsdiagramm Fe-Al-Ce-O bei 1600 °C und 75 ppm ΣO (gerechnet mit den Datenbanken FSStel, FToxid und FactPS, FactSage 7.0)

Abbildung 4-7 beschreibt das System Fe-Al-Ce-O-S im Gleichgewicht. Wie auch schon in der vorherigen Abbildung ist der Sauerstoff-Gehalt auf 75 ppm fixiert und Cer sowie

Aluminium variabel gewählt. Dazu wird noch ein Schwefel-Gehalt von 40 ppm mit einberechnet, da dieses Element in dem Umfang auch im für die Versuche genutzten Reineisen enthalten ist (vgl. **Tabelle 5-1**). Im Unterschied zu **Abbildung 4-6** ist hier zusätzlich das Oxisulfid $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ stabil. Dieses bildet sich relativ unabhängig vom Al-Gehalt, aber erst ab Cer-Gehalten von etwa 700 ppm.

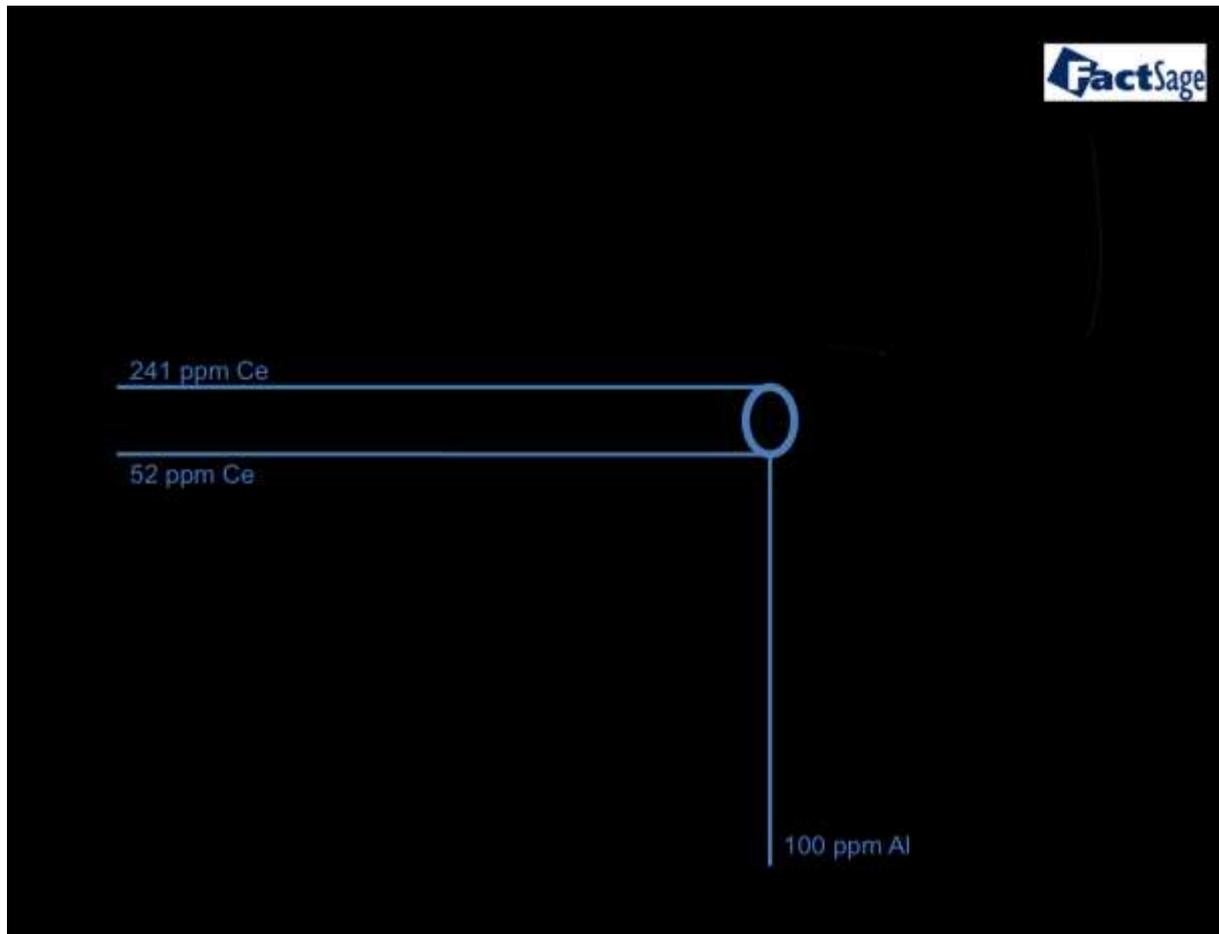


Abbildung 4-7: Stabilitätsdiagramm Fe-Al-Ce-O-S bei 1600 °C in Abhängigkeit des Al- und Ce-Gehalts bei 75 ppm O und 40 ppm S (gerechnet mit den Datenbanken FSStel, FTOfid und SGPS, FactSage 7.0)

Abbildung 4-6 und **Abbildung 4-7** dienen als Grundlage, um die Zugabemengen für die praktischen Versuche zu bestimmen. Da speziell bei höheren Cer-Zugaben auch geringe Mengen an Schwefel einen entscheidenden Einfluss auf die sich bildende Einschlusslandschaft haben, wurde **Abbildung 4-7** für das Versuchsdesign herangezogen. AlCeO_3 stellt den interessantesten Einschluss dar, daher wurde der Cer-Gehalt um dessen Stabilitätsbereich variiert. Diesen zeigt der blaue Kreis in der Grafik.

Um den Effekt verschiedener Versuchstemperaturen abzubilden, ist der Verlauf der Phasenanteile mehrere Einschlüsse von 1000 – 1800 °C in **Abbildung 4-8** abgebildet.

Zudem sind die Gehalte der im Eisen gelösten Elemente Al, Ce, O und S aufgetragen. Während Ce_2O_3 nur über der Liquidustemperatur von 1536 °C stabil ist, fängt sich $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ erst unter dieser Temperatur an auszuscheiden. Gerechnet ist das nachfolgende Diagramm für einen Cer-Gehalt von 360 ppm , bei dem laut **Abbildung 4-6** kein Oxisulfid bei 1600 °C stabil ist. Jedoch kann es bei einer langsamen Abkühlung - die unten enthaltenen Werte setzen zu jeder Zeit ein thermodynamisches Gleichgewicht voraus - sehr wohl zu einer Bildung von $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ kommen.

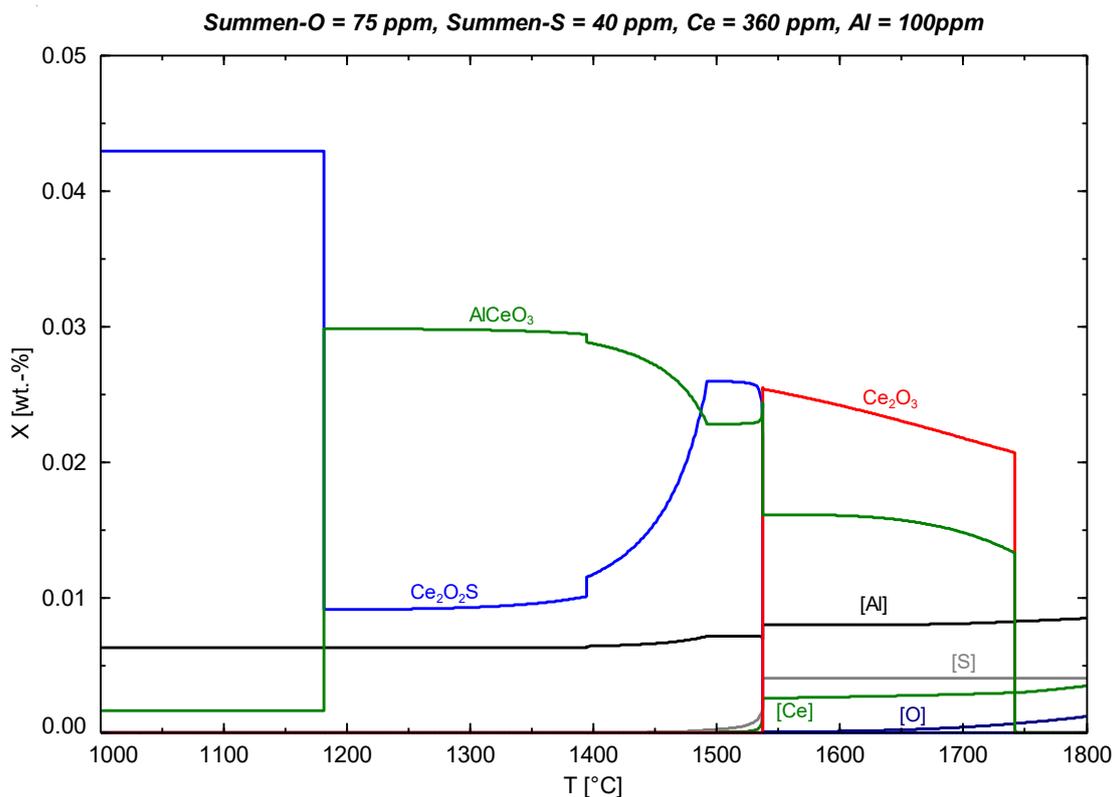


Abbildung 4-8: Abhängigkeit der Stabilität verschiedener Al-Ce-Phasen von der Temperatur (gerechnet mit den Datenbanken SGPS, FTOxid und Misc, FactSage 7.0)

4.3.3 Schrittweise Nachbildung des Versuchs

Der erste Schritt der praktischen Versuche bestand immer im Aufschmelzen von Reineisen. Jedoch beinhaltet selbst Reineisen immer einen gewissen Anteil von Verunreinigungen (vor allem S oder P). Unter diesen können zum Teil auch sauerstoff-affine Elemente sein, wie z.B. Mangan, Silizium, Chrom oder Aluminium. Daher ist im Reineisen eine gewisse Menge an Sauerstoff durch die Bildung von Oxiden abgebunden. Analog zu den praktischen Versuchen stellt **Abbildung 4-9** den Zustand einer 1600 °C heißen Reineisenschmelze mit der chemischen Zusammensetzung aus **Tabelle 5-1** dar. Lediglich

der Summen-Sauerstoff-Gehalt des Reineisens wurde variiert. Wie dem Verlauf unten zu entnehmen ist, folgt der Gehalt an gelöstem Sauerstoff ziemlich linear dem Summen-O, welcher auf der x-Achse aufgetragen ist. Bei etwa 25 ppm kommt es zu einem kleinen Knick in der Kurve, hier bildet sich Aluminiumoxid. Obwohl auch andere sauerstoff-affine Elemente im Reineisen enthalten sind, ist nur Al_2O_3 thermodynamisch stabil. Anschließend steigt die Kurve weiter linear in Abhängigkeit des Summen-Sauerstoffes an. **Abbildung 4-9** zeigt, dass fast der gesamte im Reineisen enthaltene Sauerstoff gelöst vorliegt und für die Bildung von Al-Ce-Oxiden verfügbar ist.

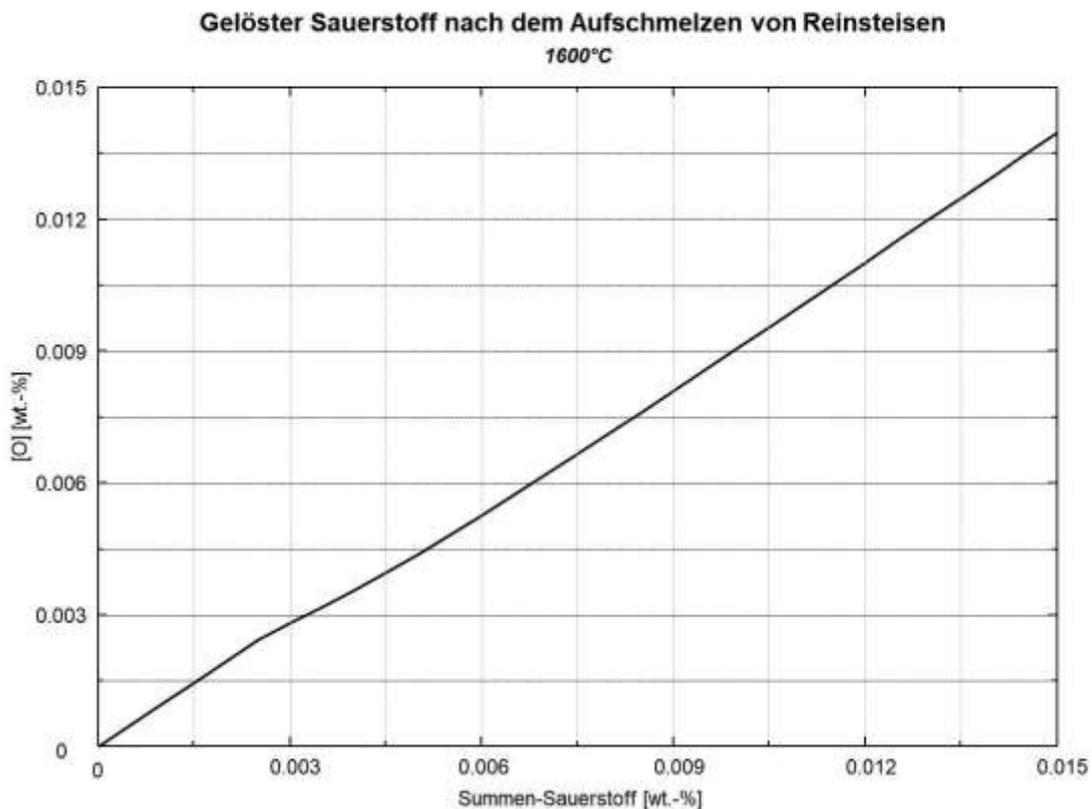


Abbildung 4-9: Variierung des [O]-Gehalts in Abhängigkeit des Summen-O Gehalts (gerechnet mit den Datenbanken SGPS, FTOxid und Misc, FactSage 7.0)

Im zweiten Schritt der praktischen Versuche wurde mit Cer und Aluminium legiert. Angelehnt daran stellt **Abbildung 4-10** die Stabilität und Menge der sich bildenden Phasen bei 1600 °C in Abhängigkeit der Cer-Zugabe dar, die Al-Zugabe ist wie in den Versuchen auf 100 ppm fixiert (Summen-O = 75 ppm, Summen-S = 40 ppm). Prinzipiell stellt die nachfolgende Abbildung einen Schnitt durch das Fe-Ce-Al-O-S-Phasendiagramm dar. Jedoch können aus **Abbildung 4-10** auch die auftretenden Reaktionen (siehe Gleichung (4-9) bis (4-11)) abgeleitet werden. In Abwesenheit von Cer ist nur Al_2O_3 beständig. Bei einer Zugabe von Cer wird dieses jedoch reduziert und es kommt zur Bildung

von $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ (Gleichung 4-9). Bei einer Erhöhung von Cer ist jedoch AlCeO_3 stabiler, welches das zuvor gebildete Cer-ärmere Oxid verdrängt (Gleichung 4-10). Ab einem Cer-Gehalt von etwa 230 ppm bildet sich reines Ceroxid, Ce_2O_3 (Gleichung 4-11). Mit der Bildung von $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$, AlCeO_3 und Ce_2O_3 geht auch ein Anstieg des gelösten [Al]-Gehalts einher, da diese Oxide sukzessive weniger Aluminium enthalten. Als letzte Phase tritt ab etwa 560 ppm Cer das Oxisulfid $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ auf, dieses bildet sich zu Lasten von Ce_2O_3 . Auffällig ist zudem, dass bis etwa 200 ppm Cer-Zugabe kein Cer in der Schmelze zu finden ist, sondern dass es gänzlich in den Einschlüssen vorliegt. Erst darüber existiert auch gelöstes Cer.

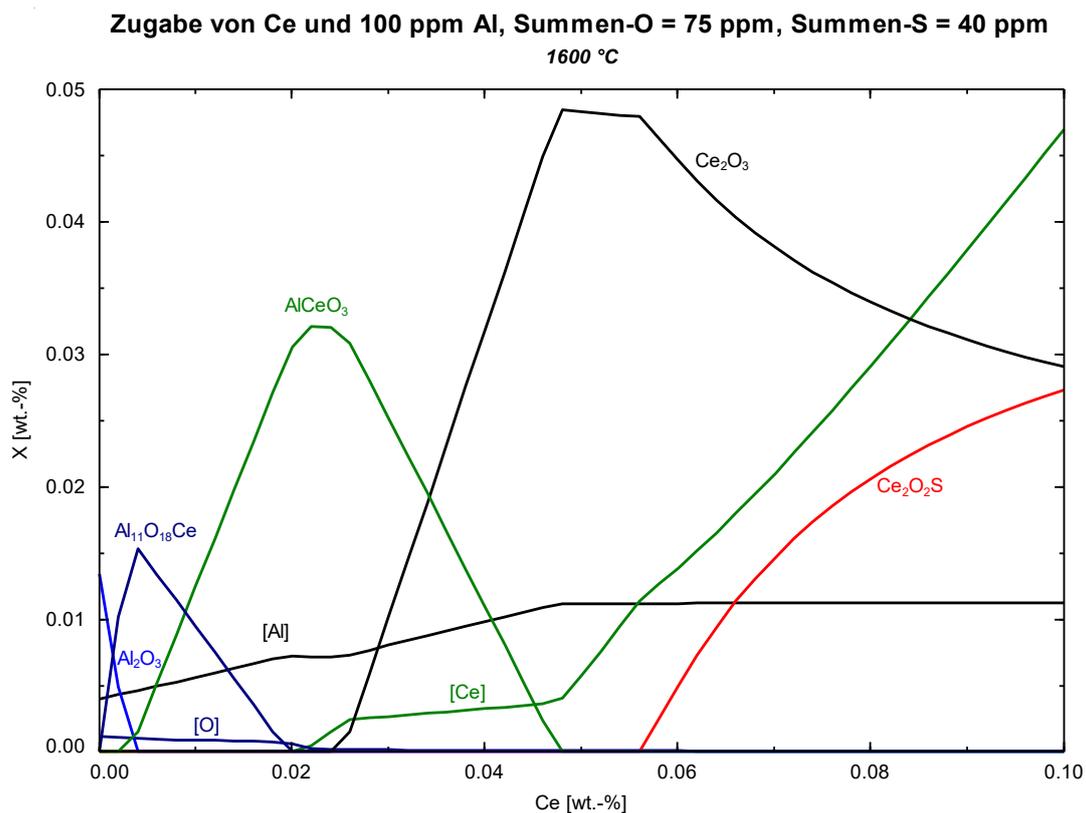
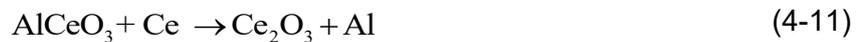


Abbildung 4-10: Stabile Phasen in Abhängigkeit der Cer-(variabel) und Aluminium-(100 ppm) Zugabe bei 1600 °C (gerechnet mit den Datenbanken SGPS, FTOxid und Misc, FactSage 7.0)

In **Abbildung 4-11** wird gezeigt, wie sich das in **Abbildung 4-10** errechnete System aus flüssiger Schmelze und gebildeten Einschlüssen bei 350 ppm Cer und 100 ppm Aluminium im Kontakt mit Al_2O_3 , welches das Tiegelmateriale repräsentiert, verhält. Es kommt zu

verschiedenen Auflösungsprozessen der Einschlüsse (siehe **Abbildung 4-11**). Zunächst löst sich Ce_2O_3 vollständig auf. In weiterer Folge reduziert sich auch die Menge an AlCeO_3 . Da der [Al]-Gehalt gleich bleibt, muss sich eine andere Verbindung bilden, nämlich $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$, um dieses Element abzubinden. $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ bleibt in der Folge auch bei sehr hohen Al_2O_3 -Konzentrationen stabil. Auffällig ist zudem, dass der [Ce]-Gehalt anfangs auf 0 sinkt, was zugleich mit einem [Al]-Anstieg verbunden ist. Dies bedeutet, dass das restliche gelöste Cer das Tiegelmaterialelement reduziert, damit Sauerstoff für eine Oxidbildung vorhanden ist. In **Abbildung 4-11** soll der auf der x-Achse aufgetragene Wert (Al_2O_3) den Tiegel darstellen. Somit kann das Diagramm auch von rechts nach links betrachtet werden, also ausgehend vom Tiegel (höchste Al_2O_3 -Konzentration) bis hinein in die flüssige Schmelze, wo kein Al_2O_3 mehr vorhanden ist und die Einschlüsse unbeeinträchtigt sind. Obwohl das nachfolgende Diagramm für eine Cer-Zugabe von 350 ppm berechnet wurde, kann es auch für geringere Zugabemengen herangezogen werden, da sich nur die anfangs vorhandenen Oxide und Mengen ändern. Der Startpunkt und die damit vorliegenden Einschlüsse verschieben sich entlang der x-Achse nach links.

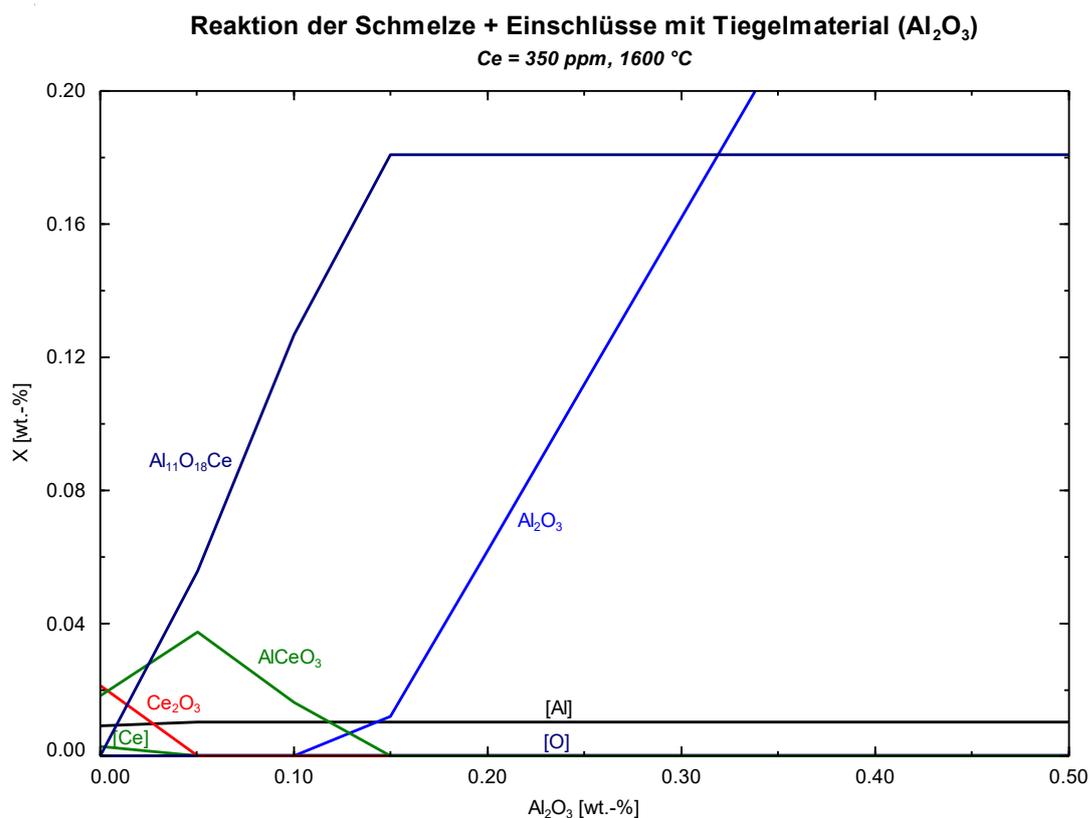


Abbildung 4-11: Reaktion der Schmelze (350 ppm Ce, 100 ppm Al) sowie der gebildeten Einschlüsse mit dem Tiegelmaterialelement (Al_2O_3)
(gerechnet mit den Datenbanken SGPS, FTOxid und Misc, FactSage 7.0)

Abbildung 4-12 beschreibt gleich wie **Abbildung 4-11** die Reaktion des Systems aus Schmelze und Einschlüssen mit einem Tiegelmateriale. Im Gegensatz zum oben dargestellten Diagramm bleiben die Einschlüsse hier relativ unbeeinflusst von ZrO_2 . Anfangs kommt es jedoch wieder zu einer Auflösung von ZrO_2 durch Cer, dies äußert sich in einem steigenden [Zr]-Gehalt. Zugleich wird ein Teil des Ce_2O_3 instabil, was sich auch in einem Abfall des [Ce]-Gehalts widerspiegelt. Stattdessen bildet sich $AlCeO_3$. Es scheint, dass ZrO_2 als Tiegelmateriale das System aus Schmelze und Einschlüsse viel weniger beeinflusst als Al_2O_3 und die gebildeten Einschlüsse stabiler sind.

Zusammenfassend bleibt reines Ceroxid nur bei einem gleich bleibend hohen gelösten [Ce]-Gehalt stabil. In beiden Fällen reduziert nämlich gelöstes Cer das Tiegelmateriale auf Grund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff, was mit einem Rückgang an Ceroxid verbunden ist. Daher kam Al_2O_3 nur anfangs bei der Erprobung einer geeigneten Versuchsanordnung zum Einsatz.

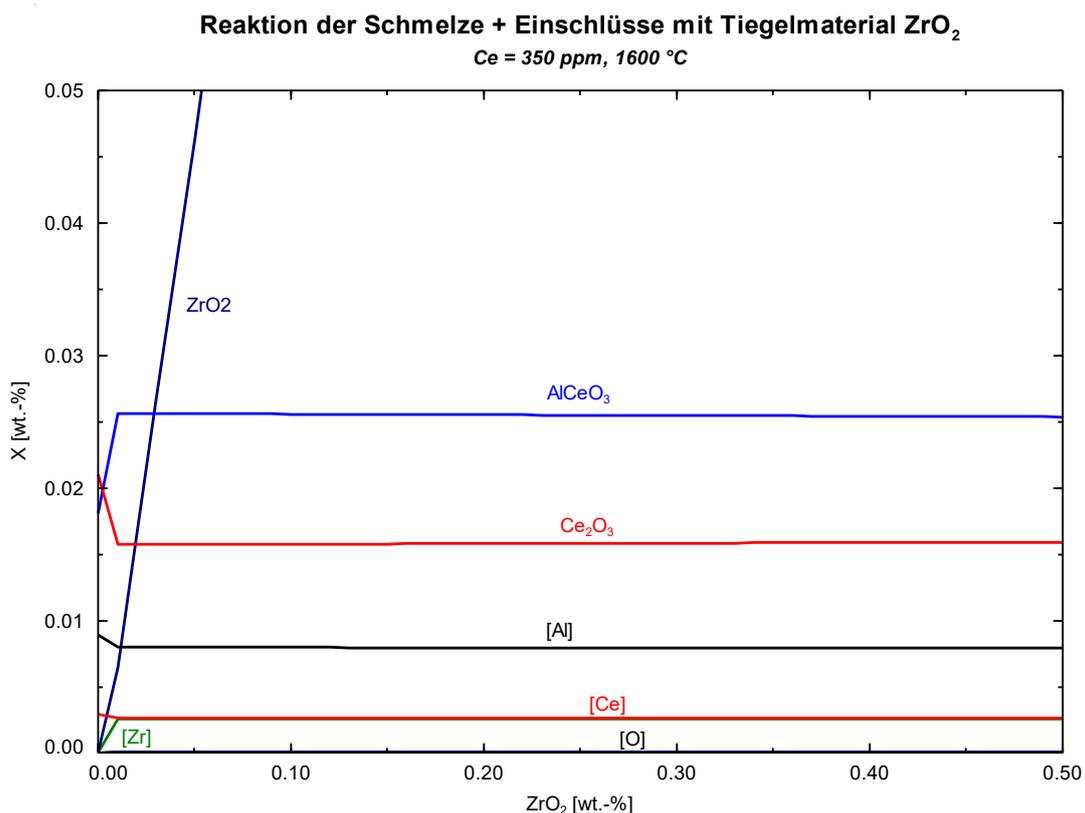


Abbildung 4-12: Reaktion der Schmelze (350 ppm Ce, 100 ppm Al) sowie der gebildeten Einschlüsse mit dem Tiegelmateriale (ZrO_2)
(gerechnet mit den Datenbanken SGPS, FTOxid und Misc, FactSage 7.0)

4.4 Überblick über bisherige Forschungsergebnisse

Der nachfolgende Abschnitt stellt eine Zusammenfassung bisheriger Untersuchungen des Systems Fe-Ce-Al-O(-S) dar.

4.4.1 Bildung Cer-haltiger Einschlüsse

Das folgende Kapitel enthält eine Zusammenfassung bisheriger Untersuchungen des Systems Fe-Al-Ce-O-S diverser Forschungsgruppen. **Tabelle 4-3** gibt einen Überblick über die von verschiedenen Autoren gewählten Versuchsparemetern (Zusammensetzung der Versuchsschmelzen) und der daraus resultierenden Einschlusstypen. Als Reaktionstemperatur wurde bei allen Versuchen 1600 °C gewählt. Im Bereich der oxidischen Einschlüsse treten Ce_2O_3 , AlCeO_3 und $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ auf, während sich CeS und $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ in Verbindung mit Schwefel bilden. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit den im Kapitel 4.3.2 beschriebenen Phasendiagrammen.

Tabelle 4-3: Übersicht über Einschlusstypen gefunden von verschiedenen Forschungsgruppen

Referenzen	Al [ppm]	Ce [ppm]	O [ppm]	S [ppm]	Gefundene Einschlüsse
Guo, Suito [46]		250-1400	80-150	0	Ce_2O_3
	nur zur Des-O.	300-800	0	80-150	CeS
Wen et al. [47]	100	300-430	280-240	80	$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, CeAlO_3
Wen, Song [48]	100	61-400	120-130	100	$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, CeAlO_3
Adabavazeh, Hwang, Su [31]	2000	60-235	< 60 ppm; S/O-Verhältnis wurde betrachtet		Ce_2O_3 , CeAlO_3 , CeS, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$
Kwon, Park, Song [49,50]	100, 500	1000	300	-	Ce_2O_3 , CeAlO_3 , $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$
Katsumata, Todoroki [12]	2000	500-2000	400	-	Ce_2O_3 , CeAlO_3 , $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$

Guo und Suito [46] haben die Auswirkung der Abkühlrate auf die Agglomeration von Ce_2O_3 und CeS in einem niedriglegierten kohlenstoffhaltigen Stahl untersucht. Eine ungenügend schnelle Abkühlung führt sehr rasch zu einer Clusterbildung, was auf eine hohe

Agglomerationsneigung von Cer-haltigen Einschlüssen schließen lässt. Zur Bildung von CeS ist eine Desoxidation mit Aluminium nötig gewesen da sich in Anwesenheit von Sauerstoff und Schwefel ansonsten ein Oxisulfid bildet (weitere Ergebnisse dieser Versuchsreihe finden sich im nächsten Abschnitt). [46]

Wen et al. [47] beschreiben die Bildung unterschiedlicher Einschlüsse bei der Zugabe von Cer (300 – 430 ppm) sowie Mangan und Schwefel in unterschiedlichen Mengen zu einer Reineisenschmelze bei 1873 K. Während sich bei der niedrigsten Cer-Zugabe und wenig Schwefel und Mangan nur $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ -Einschlüsse bilden, entstehen bei einer Erhöhung von Mangan und Schwefel die Einschlusstypen AlCeO_3 und MnS . [47]

In einer anderen Versuchsreihe beschreiben Wen und Song [48] die Auswirkung verschiedener Al- und Cer-Gehalten auf die Einschlusslandschaft in einem niedriglegierten Mangan-haltigen Stahl. Bei einer Konzentration von 90 ppm gelöstem Sauerstoff und 100 ppm Schwefel bilden sich $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ und CeAlO_3 . Interessant ist die Tatsache, dass bei ihren Untersuchungen die Einschlüsse am kleinsten bei 61 bzw. 200 ppm Cer sind. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass zum einen die Einschlüsse durch eine Cer-Zugabe gefeint werden und zum anderen eine hohe Cer-Zugabe (400 ppm Cer) zu einer Agglomerationsreaktion führt. [48]

Adabavazeh et al. [31] haben Versuche mit niedriglegierten Kohlenstoffstählen durchgeführt. Sie beschreiben wie sich zuerst AlCeO_3 und bei weiterer Zugabe von Cer $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ und Ce_2O_3 bilden. Jedoch ist bei diesen Versuchen der Al-Gehalt bei etwa 0,2 wt.-% gelegen. Bei sehr niedrigen Cer-Gehalten (im Bereich von etwa 60 ppm) treten zudem Cer-haltige Komplexe auf. Adabavazeh et al. beschreiben die Bildung der verschiedenen Einschlüsse als einen komplexen Vorgang, der die Modifikation von vorhandenen Einschlüssen zur Bildung anderer beinhaltet. [31]

Kwon, Kong und Park [50] haben die Einschlussbildung bei Cer- und Aluminium-Zugabe zu einem austenitischen Stahl untersucht. Da Cer erst zehn Minuten nach Aluminium legiert wird, beschreiben sie die Bildung von AlCeO_3 als eine Anreicherung von Cer in zuvor gebildeten Al_2O_3 -Einschlüssen. Auf Grund des höheren chemischen Potentials von Aluminium im weiteren Verlauf hat letzteres AlCeO_3 zu $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$, das reicher an Aluminium aber ärmer an Cer ist, modifiziert. [50]

Katsumata und Todoroki [12] haben die Einschlussbildung abhängig der Zugabe-Zeitpunkte und -mengen von Cer und Aluminium zu einem ferritischen rostfreien Stahl beobachtet. Die Analyse der gebildeten Einschlüsse hat gezeigt, dass sich Ce_2O_3 , CeAlO_3 ,

$\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ im Gleichgewicht gebildet haben (weitere Ergebnisse dieser Versuchsreihe finden sich im nächsten Abschnitt). [12]

4.4.2 Verhalten der Einschlüsse im System Schmelze und Tiegel

Nichtmetallische Einschlüsse gelten gemeinhin eher als Schädlinge, da sie zumeist entweder negativ auf den Gießprozess oder auf mechanische Eigenschaften wirken, als dass sie als effektive Keimstellen aktiv sind. Daher ist es zumeist essentiell das Flotationsverhalten (Maß für die Abscheidbarkeit) oder das Verhalten hinsichtlich einer möglichen Clusterbildung (Cluster können im Gießprozess zu Verstopfungen führen) spezieller Einschlusstypen zu untersuchen.

Untersuchungen mit sowohl Ce_2O_3 und CeS haben gezeigt, dass die Einschlüsse zwar einzeln in einer Zeitspanne bis 5 Minuten größer werden, aber mehr und mehr zur Clusterbildung innerhalb von 30 Minuten neigen. Um eine Vergrößerung beim Abkühlen zu vermeiden ist eine schnelle Abkühlung unumgänglich. [46]

Bi, Karasev und Jönsson [32] beschreiben in ihren Untersuchungen sogar die selektive Clusterbildung von Ceroxiden beim Vergießen von hochlegiertem Stahl, obwohl auch andere einschlussbildende Elemente wie Mangan oder Silizium vorhanden sind, welche aber nicht agglomerierten.

Neben der Clusterbildung ist auch das Flotationsverhalten von Cer-haltigen Einschlüssen bereits Mittelpunkt von Untersuchungen gewesen. Katsumata und Todoroki [12] zeigen Gründe für Clogging beim Vergießen von hochlegierten Stählen auf, wie etwa die Clusterbildung von Cer-haltigen Oxiden am Eingusssystem. Bei einer nicht sachgerechten Abstimmung des O-Gehalts auf die zugegebene Menge an Cer und Aluminium, bilden sich Einschlüsse, welche sich nicht abscheiden und negativ wirken können. Klarerweise ist es hier essentiell über den Zweck von Cer nachzudenken, denn sollen Ce-Al-Oxide als Keimstellen wirken, so ist es unumgänglich spezielle Einschlüsse zu produzieren. Nichtsdestotrotz können durch eine gezielte Einstellung des Verhältnisses von Ce/Al flotierbare Einschlüsse gebildet werden, welche gut abscheidbar und somit harmlos im Gießprozess sind. Entscheidend ist der spezifische Dichteunterschied von Einschluss zu Schmelze, welcher umso größer und daher besser wird, je mehr Aluminium enthalten ist. Diese Zusammenhänge sind in **Abbildung 4-13** und **Abbildung 4-14** grafisch dargestellt. [12]

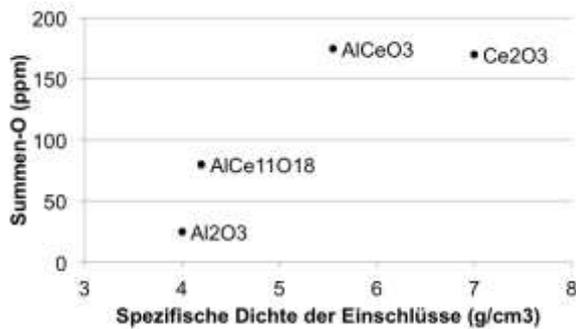


Abbildung 4-13: Zusammenhang des Summensauerstoff-Gehalts 30 Minuten nach Zugabe in Abhängigkeit der gebildeten Einschlüsse [12]

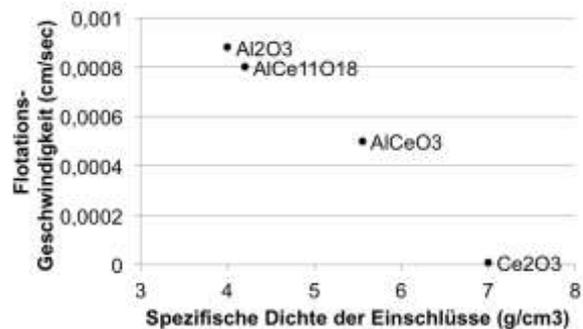


Abbildung 4-14: Flotationsgeschwindigkeit einzelner Einschlüsse [12]

Bei Verwendung eines Al₂O₃-Tiegels für das Aufschmelzen und die Bildung von Ce/Al-Einschlüssen tritt das Problem auf, dass Cer in der Lage ist, das Tiegelmateriale aufzulösen, da es thermodynamisch stabiler ist (sh. **Tabelle 4-2** und **Abbildung 4-11**). Dabei kommt es in Folge zu einer Verarmung von gelöstem Cer in der Schmelze, was das Gleichgewicht zwischen Schmelze und Einschlüssen maßgeblich beeinflusst. Die Autoren beschreiben diesen Modifikationsprozess in drei Schritten siehe **Abbildung 4-15**: [51]

1. Durch eine Aluminium-Zugabe werden die SiO₂-reichen Einschlüsse zu Alumino-Silikaten bzw. Mullit-ähnlichen Einschlüssen umgewandelt. (grüner Pfeil)
2. Eine Cer-Zugabe bewirkt die Reduktion der vorhandenen Partikel zu entweder Cer-reichen Einschlüssen oder reinem Cer-Oxid (Ce₂O₃). (blaue Pfeile)
3. Im letzten Schritt tritt die Verarmung an gelöstem Cer in der Schmelze auf. Dies hat folgende Auswirkungen: (rote Pfeile)
 - Ce/Al-Komplexe → Al-reiche Aluminosilikate
 - Ce₂O₃ → Ce/Al-Komplexe

Es kommt durch die Verarmung von Cer in der Schmelze auch zu einer Verringerung von Cer in den Einschlüssen, dadurch kann die Tendenz wieder hin zum Ausgangszustand vor der Cer-Zugabe erklärt werden. [51]

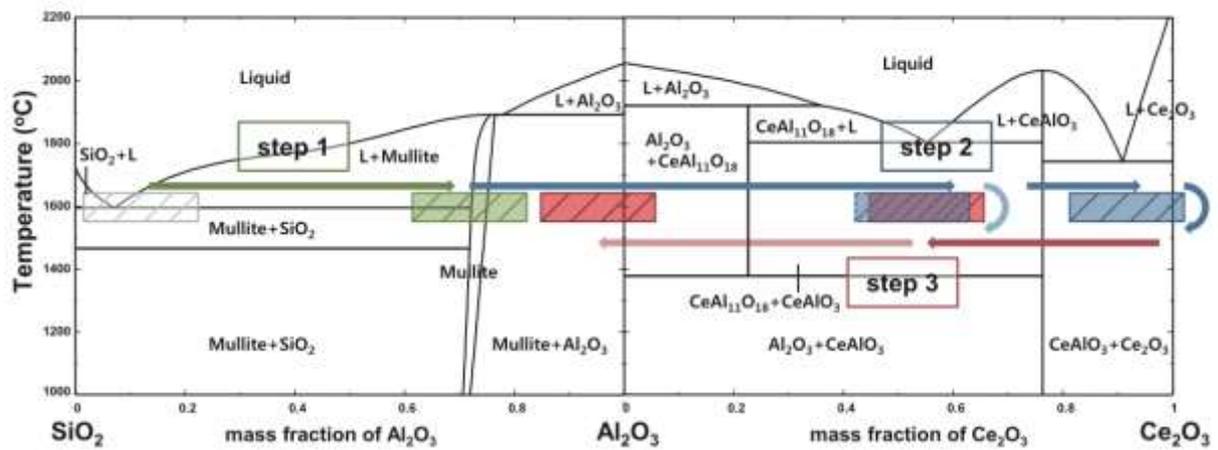


Abbildung 4-15: Modifikationsprozess der gebildeten Einschlüsse bei 1600 °C [51]

5 Experimentelles

Ziel der praktischen Versuche war einerseits die Validierung der thermodynamischen Rechnungen und die Überprüfung des Bildungsmechanismus Cer-haltiger Einschlüsse. Zum anderen sollte ein generelles Verständnis für das Verhalten von Cer hinsichtlich Legierungsweise, Abbrandverhalten und Verhalten der Einschlüsse nach der Bildung (Abscheidung, Modifizierung, Reaktion mit Tiegelmateriale) erlangt werden. Dafür wurden insgesamt 13 Schmelzen am Tammanofen des Lehrstuhls für Eisen- und Stahlmetallurgie durchgeführt. Es kamen dabei zwei verschiedene Ofendeckel, welche als Dichtung des Ofenrohres wirken, zum Einsatz. Erst mit der späteren modifizierten Apparatur war es möglich die Sauerstoffaufnahme zu kontrollieren und reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

5.1 Versuchsbeschreibung

Wie schon eingangs erwähnt, wurden die Versuche am Tammanofen am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie durchgeführt. Nach der siebenten Schmelze erfolgte eine entscheidende Änderung des Versuchsaufbaus.

5.1.1 Schmelzofen

Der Tammanofen ist ein vertikaler Rohrofen. Er besteht aus einem Aluminiumoxid-Rohr, welches von außen über ein Grafitrohr durch Widerstandsbeheizung erwärmt und mit Argon oder Stickstoff gespült wird (siehe **Abbildung 5-1** und **Abbildung 5-2**). Zum einen garantiert das Schutzrohr so eine inerte Atmosphäre, zum anderen schützt es das Grafitrohr vor

Sauerstoffzufuhr. Dieses weist ansonsten einen hohen Verschleiß durch die Bildung von Kohlenmonoxid auf. Trotz einer intensiven Spülung des Schutzrohres sowohl von innen als auch von außen ist nicht davon auszugehen, dass eine vollkommen sauerstofffreie Atmosphäre im Inneren herrscht. Durch die Wahl der richtigen Legierungsweise und des richtigen Ofendeckels kann dieser unerwünschte Einfluss weitestgehend unterdrückt werden. Bedingt durch die Beheizung mit einem Grafitrohr ergibt sich ein Temperaturprofil, welches oberhalb und unterhalb des Spitzenwertes abfällt und somit zu einer inkonstanten Wärmeverteilung führt. Obwohl das Thermoelement direkt neben dem Tiegel angebracht ist, kann die Temperatur über die Höhe des Tiegels vom Messwert leicht abweichen.

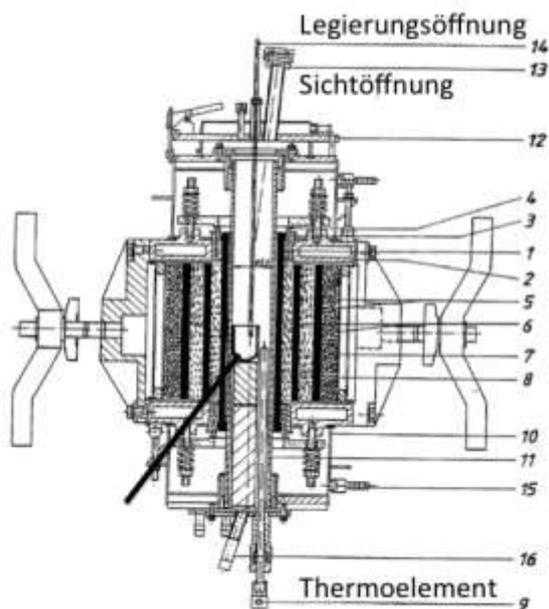


Abbildung 5-1: Querschnittsansicht des Tammanofens



Abbildung 5-2: Ansicht des Tammanofens am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Da es während der ersten sieben Versuchen zu einer massiven Sauerstoffaufnahme der Schmelze (teilweise plus 300 ppm) und zu einem unkontrollierbaren Abbrand der Legierungsmittel kam, wurde in Folge dessen sowohl die Legierungstechnik als auch der Ofendeckel angepasst. Anfangs erfolgte der Einsatz einer Schwenkdeckelkonstruktion. Mit dieser musste das Ofenrohr komplett geöffnet werden, um Legierungsmittel zugeben und Proben ziehen zu können (siehe **Abbildung 5-3**). Dies führte bei jeder Öffnung zu einer Sauerstoffaufnahme. Daher kam bei den späteren Versuchen ausschließlich eine

Deckelkonstruktion zur Verwendung, die zwar nicht vollständig geöffnet werden konnte und dadurch das Abschrecken der Schmelze nicht mehr ermöglichte, jedoch die Ofenatmosphäre besser schützte (siehe **Abbildung 5-4**).



Abbildung 5-3: Deckelkonstruktion mit Schwenkfunktion der ersten sieben Versuche

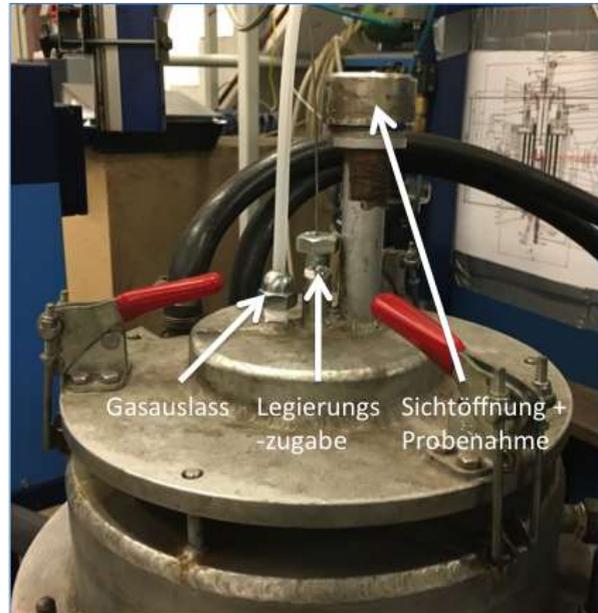


Abbildung 5-4: Deckelkonstruktion der Versuche 8 bis 13

5.1.2 Verwendete Materialien

Die nachfolgende Auflistung gibt einen Überblick über die verwendeten Materialien. Zudem sind diese in **Abbildung 5-5** dargestellt.

- Reineisen für die Basisschmelze, 230-300 g (Analyse in **Tabelle 5-1** enthalten)
- Cer (Granalien und Pulver) gebunden in einer Fe-Cr-Si-Ce-Vorlegierung der Firma Elkem (Elkem Grain Refiner (EGR) StainSeed™) [52]
- Al-Draht, 99,7 %
- Tiegel aus Al_2O_3 oder ZrO_2 der Firma GTS (Gieß-Technische-Sonderkeramik)
- Röhrchen aus E235 (4 mm Innendurchmesser) sowie ein Eisendraht für die Legierungszugabe

Tabelle 5-1: Chemische Analyse des Reineisen, alle Angaben in wt.-%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	O	Ce	Fe
0,0047	0,0017	0,0327	0,0029	0,0040	0,0054	0,0002	0,0012	0,0050	0	99,907



Abbildung 5-5: Übersicht über die verwendeten Materialien (Tiegel, Eiseneinsatz, Röhren aus E235, Al-Draht und EGR)

EGR StainSeed™ ist eine Ferrolegierung mit einem Cer-Anteil von etwa 9-14 wt.-% und anderen Begleitstoffen (siehe **Tabelle 5-2**). **Abbildung 5-6** zeigt die Mikrostruktur dieses Legierungsmittels. Zu sehen sind helle Cer-reiche Nadeln, welche in einer dunklen Matrix eingebettet sind. **Abbildung 5-7** zeigt die detaillierten Elementverteilungen der Vorlegierung. Cer liegt in diesen Nadeln gemeinsam mit den beiden Legierungselementen Silizium und Eisen vor. Nicht enthalten ist das ebenfalls zu 30 % in der Vorlegierung vorhandene Chrom. Die Matrix besteht aus Cr-reichen und Cr-armen Phasen, welche genau gegenteilig mehr oder weniger Eisen und Silizium enthalten.

Tabelle 5-2: Zusammensetzung Elkem Grain Refiner StainSeed™ [52]

Ce [wt-%]	Si [wt-%]	Cr [wt-%]	C [wt-%]	Fe [wt-%]
9,0-14,0	18,0-22,0	28,0-34,0	0,1	Rest

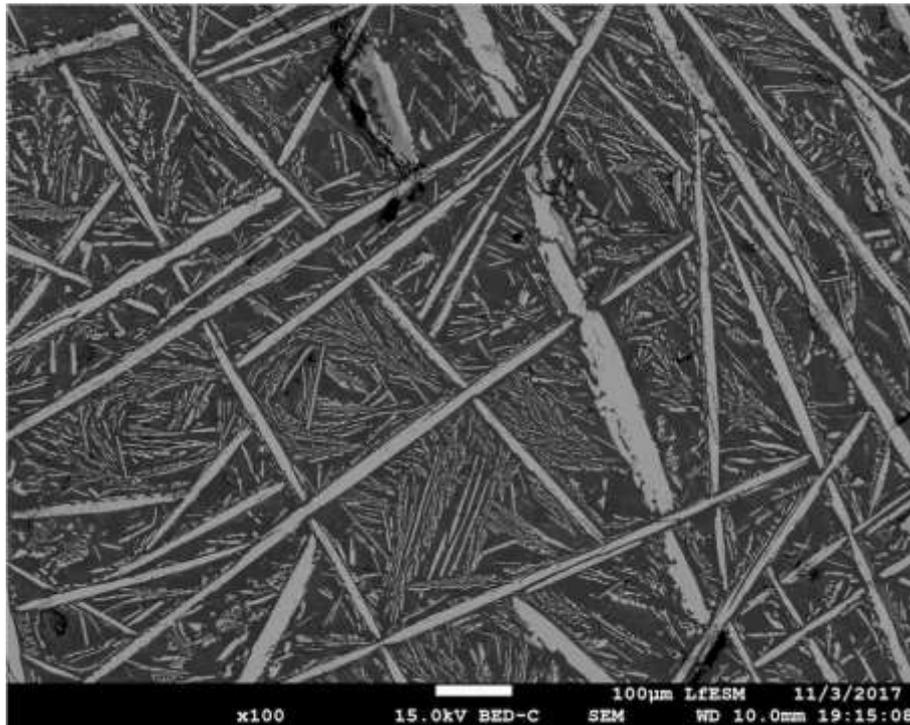


Abbildung 5-6: Elektronenbild des Legierungsmittels EGR StainSeed™ der Firma Elkem

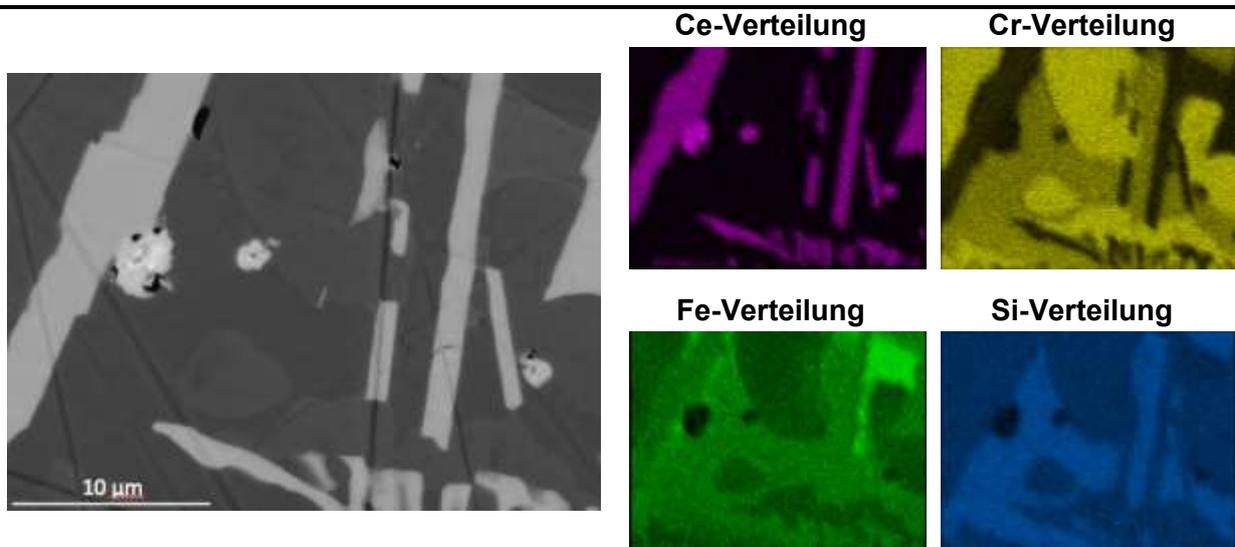


Abbildung 5-7: Elektronenbild und Elementverteilungen des Legierungsmittels EGR StainSeed™ der Firma Elkem

In **Abbildung 5-7** sind ebenfalls helle Cer-reiche Punkte zu sehen, welche keine anderen Elemente beinhalten. Solche Partikel sind vergrößert in **Abbildung 5-8** dargestellt. Es zeigt sich, dass diese Einschlüsse als metallischen Bestandteil nur Cer enthalten, jedoch auch Sauerstoff und der größere zudem etwas Schwefel. Das heißt, bereits im Vormaterial sind NME enthalten, laut Herstelleranalyse (**Tabelle 5-2**) sollte es aber nur aus metallischen Komponenten bestehen. Vor allem die Tatsache, dass in diesen kleinen Partikeln Schwefel

enthalten ist, kann für die Interpretation der in den Proben gefundenen Einschlüsse wichtig sein.

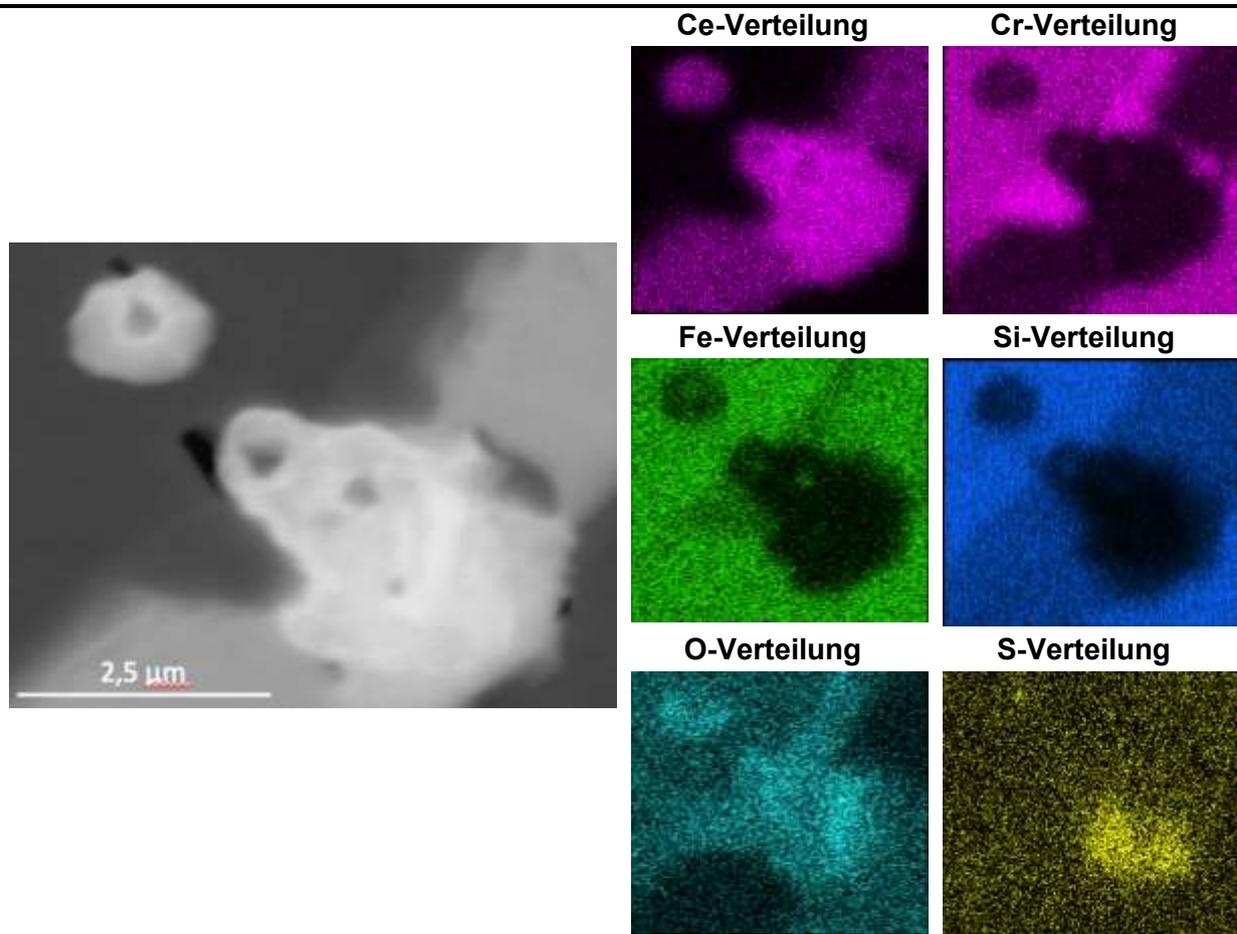


Abbildung 5-8: Elektronenbild und Elementverteilungen des Legierungsmittels EGR StainSeed™ der Firma Elkem

Die Granalien dieser Vorlegierung werden mit einer Korngröße von 2-20 µm angeliefert. Während in den ersten sechs Versuchen ein einzelnes Stück von oben auf die Schmelze fallen gelassen wurde, kam ab dem achten Versuch eine Hülse aus E235-Stahl für das Legieren zur Verwendung. Darin befand sich sowohl das EGR-Pulver als auch ein Stück Aluminiumdraht (siehe **Abbildung 5-9**). Mit Hilfe eines Eisendrahtes fand das Untertauchen der gesamten Hülse und somit auch beider Legierungsmittel unter die Badoberfläche statt. Dadurch erreichte man ein signifikant höheres Ausbringen und reproduzierbare Versuchsbedingungen.

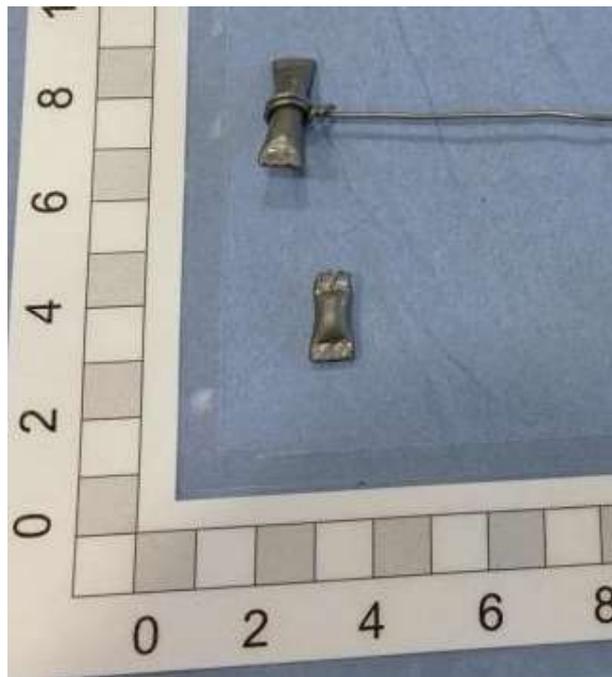


Abbildung 5-9: Röhrcchen mit Legierungsmittel am Draht befestigt

5.1.3 Versuchsablauf

Um das Schutzrohr vor dem Aufheizen von Sauerstoff zu befreien wurde es für ca. 30 min mit Argon gespült. Dies erfolgte bereits mit eingebautem Tiegel samt Eiseneinsatz und mit dem knapp unterhalb des Deckels angebrachten Legierungsröhrcchen befestigt an einem Eisendraht. Danach konnte das Aufheizen auf 1600 °C mit unterschiedlichen Aufheizraten (0-1200 °C: 15 °C/min, 1200-1480: 10 °C/min, 1480-1600 °C: 5 °C/min) erfolgen. Die unterschiedlichen Heizraten sind notwendig um den Tiegel und das Ofenrohr nicht zu beschädigen. Wie schon im vorherigen Abschnitt beschrieben, bildet sich kein homogenes Temperaturprofil aus, weshalb das Thermoelement auf der Höhe der Schmelze angebracht sein sollte. Dies ist jedoch nur für kleinere als in dieser Arbeit verwendete Tiegel möglich, da bei diesen ausreichend Platz im Schutzrohr vorhanden ist. Das Thermoelement gibt so exakt wie es mit dieser Geräteanordnung möglich ist die Temperatur an. Infolgedessen schmilzt das Reinst Eisen erst wenn Temperaturen über der Liquidustemperatur angezeigt werden. Nach vollständiger Verflüssigung erfolgte die Legierungszugabe mittels des schon im Ofenraum befindlichen Röhrcchens. Der zeitliche Versuchsablauf ist in **Abbildung 5-10** schematisch dargestellt. In ein Rohr, eingeführt durch die Sichtöffnung (siehe **Abbildung 5-4**), konnte flüssige Schmelze mit Hilfe eines Peleusballs gesaugt werden (siehe **Abbildung 5-11**). Auf Grund der schnellen Wärmeabfuhr erstarrte das Metall schon nach etwa 5 cm Rohrlänge. Eine Vorwärmung hatte eine Verlängerung der Proben auf etwa

10 cm zur Folge. Der Entnahme der heißen Proben aus dem Ofenraum folgte das sofortige Abschrecken in Wasser, um den Zustand der Schmelze so wie er im Tiegel vorliegt, so gut wie möglich einzufangen. Zudem werden Ausscheidungen, wie z.B. Nitride oder Sulfide, welche erst bei tieferen Temperaturen stabil sind, unterdrückt. Nach der Entnahme aller Proben war der Versuch abgeschlossen und der Ofen kühlte langsam mit maximal 15 °C/min wieder auf Raumtemperatur herab. Danach war es schließlich möglich den Tiegel mitsamt der Restschmelze zu entnehmen.



Abbildung 5-10: Zeitlicher Versuchsablauf



Abbildung 5-11: Rohr mit Peleusball für die Probenahme

5.2 Präparation der Proben und Analysemethoden

Um die Proben für die weiteren Untersuchungen zugänglich zu machen, wurden diese als erstes aus dem Rohr für die Probenahme heraus geklopft. Dazu erfolgte vorab das Abtrennen der unteren Spitze, da das Probenmaterial dort mit dem Rohr verschweißt war. **Abbildung 5-12** zeigt auf der linken Seite die Probe und auf der rechten Seite das vom Abschrecken oxidierte Rohr. An der Spitze ist die angefrorene Schmelze zu sehen.

Darauf folgend fand das Trennen der Proben in mehrere Stücke statt. Es wurden drei Proben mit jeweils ca. 0,5-1 g für die Summensauerstoff-Bestimmung mittels LECO-Messung benötigt. Für die Einschlusscharakterisierung war es notwendig ein 30 mm langes

Stück aus der Probe zu entnehmen. Zur Bestimmung der Elementgehalte mittels ICP-OES war ein 1 g schweres Stück ausreichend. Alle Schneidoperationen wurden mit einer Nasstrennschleifmaschine „Brillant 221“ der Marke ATM durchgeführt um jegliche Wärmeeinträge und Oxidationsreaktionen zu vermeiden.

Für die Bestimmung der Legierungszusammensetzung wurde zudem die Restschmelze in der Mitte geteilt. Die Untersuchung der entstandenen Oberflächen erfolgte mit einem optischen Emissionsspektrometer.

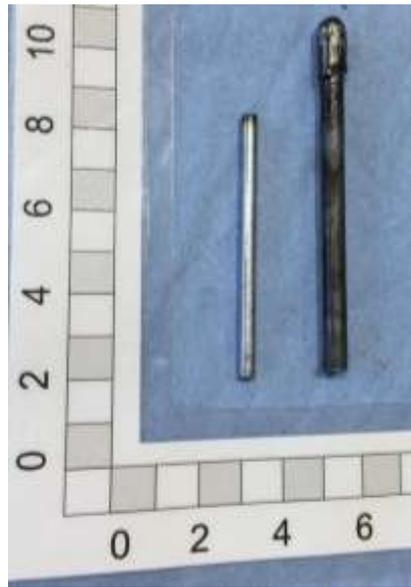


Abbildung 5-12: Abgeschnittene und abgeschreckte Rohre mit enthaltener Probe (rechts); herausgeschlagene Rohrprobe (links)

Die folgende Liste gibt eine Übersicht über die analysierten Messgrößen und welches Gerät dafür verwendet wurde:

- Bestimmung des Summensauerstoff-Gehalts der Rohrproben: LECO TC-300
- Bestimmung der Legierungszusammensetzung der Restschmelzen: Funkenemissionsspektrometer
- Bestimmung der Legierungszusammensetzung der Rohrproben: ICP-OES
- Charakterisierung der Einschlusslandschaft der Rohrproben: REM-EDX

5.2.1 Präparation der Proben für die Einschlusscharakterisierung

Die Charakterisierung der Einschlüsse erfolgte mittels Messungen am Rasterelektronenmikroskop. Die Herstellung und Präparation geeigneter Proben gliederte sich in mehrere Schritte:

- Um eine größere Fläche für die Analyse zu generieren wurden die Proben von 4 auf etwa 1,5 mm Dicke bei 700 °C mit einer 1 MN Presse gestaucht.
- Anschließend sind die Proben in einem leitfähigen Kunststoffgranulat bei 180 °C eingebettet worden.
- Das Schleifen erfolgte nass in vier Schritten mit unterschiedlich gekörnten Schleifpapieren (180 – 320 – 600 - 1200). Das Polieren der Proben fand in zwei Durchgängen (9 µm und 3 µm) auf harten Scheiben mit einer Diamantsuspension für jeweils sieben Minuten statt.

5.2.2 Verwendete Analysegeräte

Im Folgenden werden kurz die verwendeten Analysegeräte beschrieben.

- **LECO TC-300 (Firma: LECO Instrumente GmbH):**

Mit Hilfe dieses Gerätes ist es möglich auf einfachem Weg den Gehalt an Summen-Sauerstoff und Summen-Stickstoff einer Probe zu bestimmen. Ob N und O gebunden oder gelöst vorliegen, ist mit dieser Methode nicht festzustellen. Das benötigte Probengewicht liegt zwischen 0,5 und 1 g. In einem Grafittegel erfolgt das Aufheizen des Materials auf eine sehr hohe Temperatur, bei der sowohl der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff des Tiegels zu CO reagiert, als auch der gesamte Stickstoff in die Gasphase übergeht. Helium fungiert als Trägergas und leitet die beiden Gase weiter durch das Gerät. Kohlenmonoxid wandelt sich an aufgeheiztem Kupferoxid in CO₂ um. Für die tatsächliche Messung wird CO₂ in einer Infrarotzelle und Stickstoff in einer Leitfähigkeits-Zelle gemessen. Eine Anzeige am Gerät gibt die beiden Werte in wt.-% aus.

Es erfolgten Untersuchungen, ob ein Einfluss der Oberfläche und Lagerungsart der Proben existiert. Um mögliche Oxidationsprodukte vom Material zu entfernen wurden die Proben kurz vor der Messung abgeschliffen. Dies zeigte keinen Einfluss auf das Messresultat. Zudem ließen Vergleiche zwischen in Alkohol, Frostschutzmittel auf Alkoholbasis oder in verschlossenen Plastikbeuteln gelagerten Stücke keine Unterschiede erkennen. Jedoch wurden die Proben vorab bei jeder Messmethode gründlich mit Aceton gereinigt.

- **Funkenemissionsspektrometer („MAXx LMM06“ der Firma METEK):**

Dieses Gerät ermöglicht die einfache Bestimmung der Zusammensetzung von Metalllegierungen. Eine Probe wird auf einer Fläche von 12 mm² durch zwei Silberelektroden, welche Strom anlegen, zum Verdampfen anregt. Da die

emittierten Ionen und Atome eine charakteristische Strahlung besitzen, ist es möglich mit Hilfe der Auftrennung der Gesamtstrahlung in einzelne Peaks die enthaltenen Elemente zu bestimmen. Die Intensität der emittierten Strahlung gibt Aufschluss über den Gehalt der einzelnen Elemente. Diese Messmethode setzt jedoch eine sehr genaue Kalibrierung voraus, vor allem wenn Elemente im Bereich von wenigen ppm zugegeben werden. Daher ist die genaue Bestimmung von Elementen ohne geeignete Standards nur wenig aussagekräftig.

- **Rasterelektronenmikroskop (JEOL 7200F):**

Ein Rasterelektronenmikroskop ist in der Lage hochaufgelöste Bilder von leitfähigen Proben mit Hilfe eines fokussierten Elektronenstrahls zu generieren. Zudem ist es möglich durch die Interaktion von Atomen mit dem Elektronenstrahl und bestimmten Detektoren sowie passender Auswertesoftware die chemische Zusammensetzung der Matrix und auch von kleinsten Partikeln zu bestimmen. Für diese Arbeit wurde im speziellen die „Feature“-Funktion benutzt. Diese ermöglicht es sehr viele nichtmetallische Einschlüsse auf einer Probenfläche hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung sowie Größe in einem Durchlauf zu bestimmen. Zuerst bestimmt das Gerät unter Ausnutzung des Grauwertunterschieds zwischen Einschluss und Matrix die Positionen sämtlicher Punkte. Im zweiten Schritt erfolgt die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung.

Zudem ist es möglich mit Hilfe eines solchen Elektronenmikroskops eine Elementverteilung („Mapping“-Funktion) zu erstellen. Damit können mehrphasige von einphasigen Einschlüssen unterschieden und mitunter Rückschlüsse auf die Entstehungsgeschichte gezogen werden.

Die Beschleunigungsspannung für alle Messungen betrug 15 kV. Für die „feature“-Messungen wurde eine Vergrößerung von 500 gewählt. Die Untergrenze bei der Detektion der NME beträgt immer 0,5 µm.

- **ICP-OES:**

Das eigentliche Prinzip dieses Gerät unterscheidet sich nicht grundlegend von dem oben beschriebenen Funkenspektrometer jedoch die Probenvorbereitung und -aufgabe. Während beim Funkenspektrometer die zu analysierenden Ionen durch das Anlegen von Strom verdampfen, wird hier ein Plasma aus Argon zur Ionisierung verwendet. Zuvor müssen die Proben gelöst werden, meist in Säuren oder Laugen, welche eine hohe Aufschlussfähigkeit besitzen. Ein vollständiges In-Lösung-Bringen stellt einen essenziellen Schritt dar, da sonst die Menge der

enthaltenen Legierungselemente unter Umständen falsch detektiert wird. In dieser Arbeit wurde als Aufschlussmedium Königswasser gewählt. Zur Messung wird die Lösung mit der Probe in das Gerät eingelegt und die Elemente im Plasma angeregt. Die enthaltenen Ionen können wiederum anhand ihrer charakteristischen Strahlung voneinander unterschieden werden. Die gemessene Anzahl an Peaks gibt Aufschluss über die Menge.

5.2.3 Einschlussklassifizierung der „feature“-Daten

Bei der automatisierten Messung im Rasterelektronenmikroskop müssen die erhaltenen Rohdaten zunächst korrigiert werden, um anschließend die einzelnen Messpunkte gewissen Einschlussklassen zuordnen zu können. Jede Einschlussklasse hat bestimmte Grenzen hinsichtlich ihrer chemischen Analyse.

1. **Korrektur der Rohdaten:** Dies ist notwendig da auf Grund der Einstellung des Grauwertes, Schleif- und Poliervorgänge und Fehlmessungen Datensätze enthalten sind, die keine Einschlüsse darstellen. Die genauen Kriterien für das Löschen einzelner Daten sind unter Punkt A.1 angeführt.
2. **Grobe Einteilung:** Nach der Korrektur können die Datensätze nach der Art des nichtmetallischen Bindungspartners in Oxide (O) und Oxisulfide (O+S) eingeteilt werden.
3. **Feineinteilung:** Anschließend erfolgt nach bestimmten Kriterien die weitere Unterteilung. Diese sind in **Tabelle 5-3** und angegeben. In dieser Arbeit werden acht Oxidtypen und sechs Oxisulfidtypen voneinander unterschieden. Da in sehr vielen Einschlüssen Silizium enthalten ist, erfolgte die Festlegung eines Schwellwertes von 1,5 wt.-%, bis zu welchem ein Einschluss nicht als siliziumhaltig betrachtet wird. Einschlüsse, die sowohl Cer als auch Aluminium enthalten, werden nach deren Massenverhältnis eingeteilt. AlCeO_3 weist ein Verhältnis von 5,16 wt.-% Ce/wt.-% Al und $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ eines von 0,5 wt.-% Ce/wt.-% Al auf (siehe auch **Tabelle 5-5**). Um kleine Abweichungen von diesen Werten bei der Messung durch das Elektronenmikroskop zu berücksichtigen, wird eine Streuung von 0,5 angenommen, woraus sich die unten angegebenen Werte ergeben. „Ce/Al hoch“ bzw. „Ce/Al niedrig“ soll den übrig bleibenden Bereich abdecken. Während bei den Oxiden keine reinen Ceroxide enthalten sind, gibt es Ceroxisulfide, die keine anderen Metalle enthalten.

Unter den Oxisulfiden gibt es wie schon erwähnt ein reines Cer-Oxisulfid ($\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$). Dieses hat die Tendenz sich im weiteren Versuchsverlauf zu modifizieren. Es zeigt

sich am Rand ein Oxid mit hohem Ce/Al-Verhältnis durch die Aufnahme von Aluminium, während innen das ursprüngliche Oxisulfid immer noch stabil ist. Daraus folgt die Nomenklatur „ $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ce/Al hoch}$ “. Die restlichen Einschlüsse enthalten alle neben Sauerstoff auch Schwefel, zum Teil homogen und zum Teil nach längerer Reaktionszeit inhomogen verteilt.

Tabelle 5-3: Einteilungskriterien hinsichtlich der chemischen Analyse der Oxisulfide

	Ce/Al-Verhältnis	Ce	Al	Si	Mn
Ce/Al hoch	$x > 5,66$	+	+	$x < 1,5$	-
AlCeO₃	$4,66 < x < 5,66$	+	+	$x < 1,5$	-
Ce/Al niedrig	$1 < x < 4,66$	+	+	$x < 1,5$	-
Al₁₁O₁₈Ce	$x < 1$	+	+	$x < 1,5$	-
AlMnSiO		-	+	$x > 1,5$	+
AlCeSiO	nicht berücksichtigt	+	+	$x > 1,5$	-
AlSiO		-	+	$x > 1,5$	-
Al₂O₃		-	+	$x < 1,5$	-

Tabelle 5-4: Einteilungskriterien hinsichtlich der chemischen Analyse der Oxisulfide

	Ce/Al-Verhältnis	Ce	Al	Si	Mn
Ce₂O₂S		+	-	$x < 1,5$	-
Ce₂O₂S + Ce/Al hoch	$x > 5,66$	+	+	$x < 1,5$	-
AlCeO₃(S)	$4,66 < x < 5,66$	+	+	$x < 1,5$	-
Ce/Al niedrig(S)	$1 < x < 4,66$	+	+	$x < 1,5$	-
Al₁₁O₁₈Ce(S)	$x < 1$	+	+	$x < 1,5$	-
AlCeSiO(S)	nicht berücksichtigt	+	+	$x > 1,5$	-

Tabelle 5-5: Stöchiometrische Elementverhältnisse der Einschlüsse $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, AlCeO_3 und $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$

	Ce	Al	O	S
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$	8,75	-	1	1
AlCeO_3	5,16	1	1,78	-
$\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$	0,5	1	1,03	

5.3 Überblick über die durchgeführten Versuche

Der praktische Teil dieser Arbeit setzt sich aus insgesamt dreizehn Versuchen zusammen. Anfänglich kam es zu massiven Abbrandverlusten und zu einer ungewollten Sauerstoff-Aufnahme der Schmelze, wodurch die Proben der ersten sechs Tests nicht auswertbar waren. Ziel des siebten Experiments war es eine Referenz ohne Legierungszugabe zu erstellen, die den Sauerstoff-Gehalt der Schmelze und dessen Anstieg während eines Versuches dokumentiert (12 ppm Aluminium sind im Reineisen vorhanden). Daraus resultierte die Überarbeitung der Versuchsdurchführung, wodurch sich eine Erhöhung des Ausbringens der Legierungselemente auf akzeptable Werte im achten Test ergab. Die darauffolgenden Versuche neun bis dreizehn wurden schließlich einer umfassenden Analyse unterzogen. **Tabelle 5-6** gibt einen Überblick über die durchgeführten Experimente.

Die gewählten Zugabemengen an Cer und Aluminium leiten sich vom Phasendiagramm Fe-Ce-Al-O-S ab (siehe **Abbildung 4-7**). Durch eine Variierung des Cer-Gehalts sollten verschiedene Phasengebiete eingestellt werden. Da es auch nach der Anpassung der Legierungsweise zu Variationen im Cer-Ausbringen kam, war es nicht notwendig die eingewogene Menge an Cer zu verändern (Versuch 9-13).

Alle Reineisenzyylinder sind aus einem Massel, welches geviertelt und anschließend in Zylinderform gedreht wurde, entnommen. Drei so entstandene Wellen fanden bei diesen Versuchen nach einer weiteren Stückelung auf die gewünschte Größe Anwendung. Als Tiegelmateriale kam bis zum neunten Versuch Al_2O_3 und später ZrO_2 zum Einsatz. Der Wechsel war notwendig, da gelöstes Cer bzw. Cer-Verbindungen in der Lage sind Al_2O_3 zu reduzieren.

Tabelle 5-6: Übersicht über die Versuche, Temperaturen, Zugabemengen von Cer und Aluminium, Anzahl der entnommenen Proben und Tiegelmaterial.

	Temperatur [°C]	Ce [ppm]	Al [ppm]	Proben- anzahl	Tiegel- material	Wellen- nummer
Versuch 1	1600	112	320	6	Al ₂ O ₃	1. Welle
Versuch 2	1600	112	320	6	Al ₂ O ₃	1. Welle
Versuch 3	1600	112	320	6	Al ₂ O ₃	1. Welle
Versuch 4	1600	125	71	6	Al ₂ O ₃	1. Welle
Versuch 5	1600	125	71	6	Al ₂ O ₃	1. Welle
Versuch 6	1600	125	71	3	Al ₂ O ₃	2. Welle
Versuch 7	1600	0	12*	7	Al ₂ O ₃	2. Welle
Versuch 8	1600	241	100	0	Al ₂ O ₃	2. Welle
Versuch 9	1600	241	100	3	Al ₂ O ₃	2. Welle
Versuch 10	1600	241	100	4	ZrO ₂	2. Welle
Versuch 11	1600	241	100	4	ZrO ₂	3. Welle
Versuch 12	1600	241	100	4	ZrO ₂	3. Welle
Versuch 13	1600	52	100	4	ZrO ₂	3. Welle

6 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel beinhaltet die generierten Daten und die detaillierte Auswertung der „feature“-Daten des Rasterelektronenmikroskops. Es sind Elektronenbilder zu jedem Versuch enthalten, die den Entstehungs- und Modifizierungsvorgang verschiedener Einschlussklassen darstellen. Die Beschreibung der einzelnen Versuche erfolgt nach absteigendem Cer-Gehalt.

6.1 Allgemeines

Tabelle 6-1 gibt einen Überblick über die gemessenen Ce- und Al-Gehalte der einzelnen Schmelzen. Die chemische Analyse der im Tiegel übrig gebliebenen Restschmelze wurde mit einem Funkenemissionsspektrometer durchgeführt. Die Bestimmung der mit einem Stern gekennzeichneten Ce-Werte der Versuche 9 bis 13 erfolgte mit einem ICP-OES-Gerät (Analyse der zweiten entnommenen Probe). Die restlichen Elementgehalte sind im Anhang unter Punkt A.3 gezeigt.

Die gemessenen Cer-Werte verdeutlichen die enorm hohe Affinität dieses Elements zu Sauerstoff und dessen hohe Verschlackungstendenz. Das Cer-Ausbringen lag jedoch nie unter einem Wert von 85 %, dies lässt auf eine effiziente Legierungsweise schließen. Zu beachten ist jedoch auch der variierende Cer-Gehalt des EGR-Pulvers (siehe **Tabelle 5-2**). Als entscheidend für ein gutes Ausbringen stellte sich heraus, das Legierungsröhrchen in einem Zug unter die Schmelzenoberfläche zu tauchen, sodass der Kontakt mit der Ofenatmosphäre so gering wie möglich ist. Beim 10. und 11. Versuch stieß

das Röhrchen am Tiegelrand an und konnte so erst bei einem zweiten Versuch vollständig eingetaucht werden. Dies hatte einen Rückgang des Cer-Gehalts von 240 ppm bzw. 280 ppm auf unter 190 ppm zur Folge. Das Al-Ausbringen größer 100 % bei den Versuchen 8 und 9 zeigt die Auflösungstendenz des Tiegels aus Al₂O₃ bei Vorhandensein von Cer in der Schmelze. Die Verwendung von ZrO₂-Tiegel schaffte dafür Abhilfe.

Tabelle 6-1: Überblick über die mit einem Funkenemissionsspektrometer gemessenen Al- und Ce-Gehalte. Mit Stern gekennzeichnete Cer-Werte wurden mit einem ICP-OES-Gerät bestimmt.

	Ce Soll [ppm]	Al Soll [ppm]	Ce Gemessen [ppm]	Al Gemessen [ppm]	Ausbringen Ce	Ausbringen Al
Versuch 1	112	320	80	112	75,6	65,0
Versuch 2	112	320	15	16	95,4	95,0
Versuch 3	112	320	59	135	81,6	57,8
Versuch 4	125	71	49	20	86,2	72,0
Versuch 5	125	71	29	19	91,8	73,6
Versuch 6	125	71	62	35	82,6	50,3
Versuch 7	0	0	0	0	-	-
Versuch 8	241	100	364	111	150,8	112,1
Versuch 9	241	100	280*	115	116,0	116,2
Versuch 10	241	100	180*	86	74,6	86,9
Versuch 11	241	100	190*	101	78,7	102,0
Versuch 12	241	100	240*	93	99,4	93,9
Versuch 13	52	100	39*	90	74,3	90,9

In **Abbildung 6-1** sind die gemessenen Ce-Gehalte in ein Fe-Ce-Al-O-S Stabilitätsdiagramm eingezeichnet. Die Werte aus den praktischen Versuchen decken verschiedene Phasengebiete ab und erfüllen damit das Ziel der Versuchsplanung. Es kam lediglich zu geringen Abweichungen von den geplanten Gehalten auf Grund unterschiedlichen Ausbringens, bedingt durch die Legierungsweise. Bei der Diskussion der einzelnen Versuchsergebnisse wird auch später auf dieses Diagramm verwiesen.



Abbildung 6-1: Gemessene Al- und Ce-Werte dargestellt in einem Fe-Ce-Al-O-S Phasendiagramm bei 1600 °C (gerechnet mit FactSage 7.0)

In **Abbildung 6-2** ist der Verlauf des Summen-Sauerstoff-Gehalts über die Versuchsdauer dargestellt. Wie schon bei der Beschreibung des LECO-Messgerätes beschrieben, wird der gesamte in der Probe enthaltene Sauerstoff gemessen, also sowohl der Anteil an im Eisen gelösten und der in Einschlüssen abgebundene.

Bei Versuch 9 ist keine Probe bei 0 Minuten vorhanden und bei Versuch 13 wurde die letzte erst nach 22 Minuten entnommen. Vor der Legierungsmittelzugabe weisen die Schmelzen der Experimente 10 und 12 einen Startwert von 125 ppm O auf. Bei den Tests 11 und 13 enthalten die Proben 95 ppm O. Nach fünf Minuten fällt die Sauerstoffkonzentration bei allen Versuchen außer beim 13. ab. Dies könnte in der gewählten Zugabemenge von Cer begründet sein. Bei allen anderen Versuchen konnten Cer und Aluminium den gesamten Sauerstoff in Einschlüssen abbinden. In weiterer Folge sammelte sich ein Teil dieser ersten Reaktionsprodukte, welche weniger Cer enthalten und somit eine niedrigere Dichte aufweisen, im oberen Teil der Schmelze. Damit war dieser Anteil nicht mehr in der entnommenen Probe enthalten. Beim 13. Test zeichnet sich ein

anderes Muster ab. Bei diesem Versuch war die zugegebene Menge an Cer und Aluminium weit geringer. Es ergab sich eine niedrigere Triebkraft, zum einen um bestehende Einschlüsse aus dem Reineisen zu modifizieren und zum anderen um noch gelösten Sauerstoff abzubinden. Daher kam es bei diesem Versuch erst nach zehn bzw. 22 Minuten zu einem Sauerstoffabfall. Auffallend sind auch die sehr hohen Sauerstoffwerte, gemessen beim 12. Experiment nach zehn und 15 Minuten. Neben einer gewissen Streuung der Messungen, welche Werte innerhalb der dargestellten Fehlerbalken zulassen, kann es zu einem Einzug von Einschluss-Clustern oder Schlacketeilen beim Durchstoßen der Schmelzenoberfläche gekommen sein. Die Art der gebildeten Einschlüsse hat auch einen Einfluss auf den Verlauf der Kurven von Minute fünf bis 15 der Versuche 9-11. Obwohl die Zugabe anfangs zu einem O-Abfall führt, steigen Cer-reiche Einschlüsse, welche sich im weiteren Versuchsverlauf bilden auf Grund ihrer höheren Dichte nicht an die Oberfläche. Dies steht im Gegensatz zu den anfangs gebildeten leichteren Partikeln, welche flotierbar sind. Daher bleibt im weiteren Verlauf der Gehalt an Summen-Sauerstoff in etwa gleich.

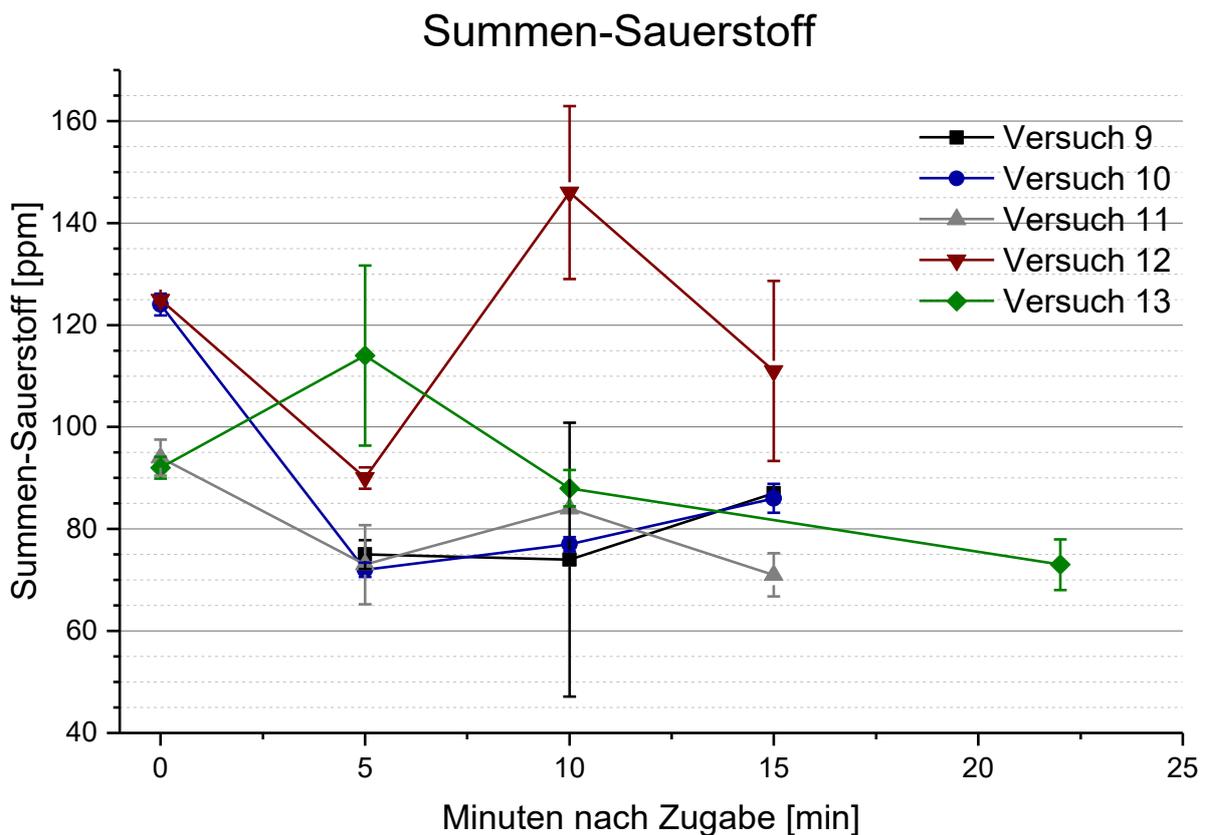


Abbildung 6-2: Verlauf des Summen-Sauerstoffs während der Versuche 9-13

6.2 Charakterisierung der Probe 0 der Versuche 10-13

Abbildung 6-3 stellt die Einschussdichten (N/mm^2) in den Proben dar, welche vor der Legierungszugabe entnommen worden sind. Zu beachten ist der Skalierungsunterschied der y-Achse vom Diagramm des Versuches 10 zu den restlichen Grafiken. Die Ursache für die unterschiedlichen Partikeldichten rührt daher, dass der Reineiseneinsatz von Test 10 aus einem anderen Teil des Massels stammt, als jener der anderen Experimente.

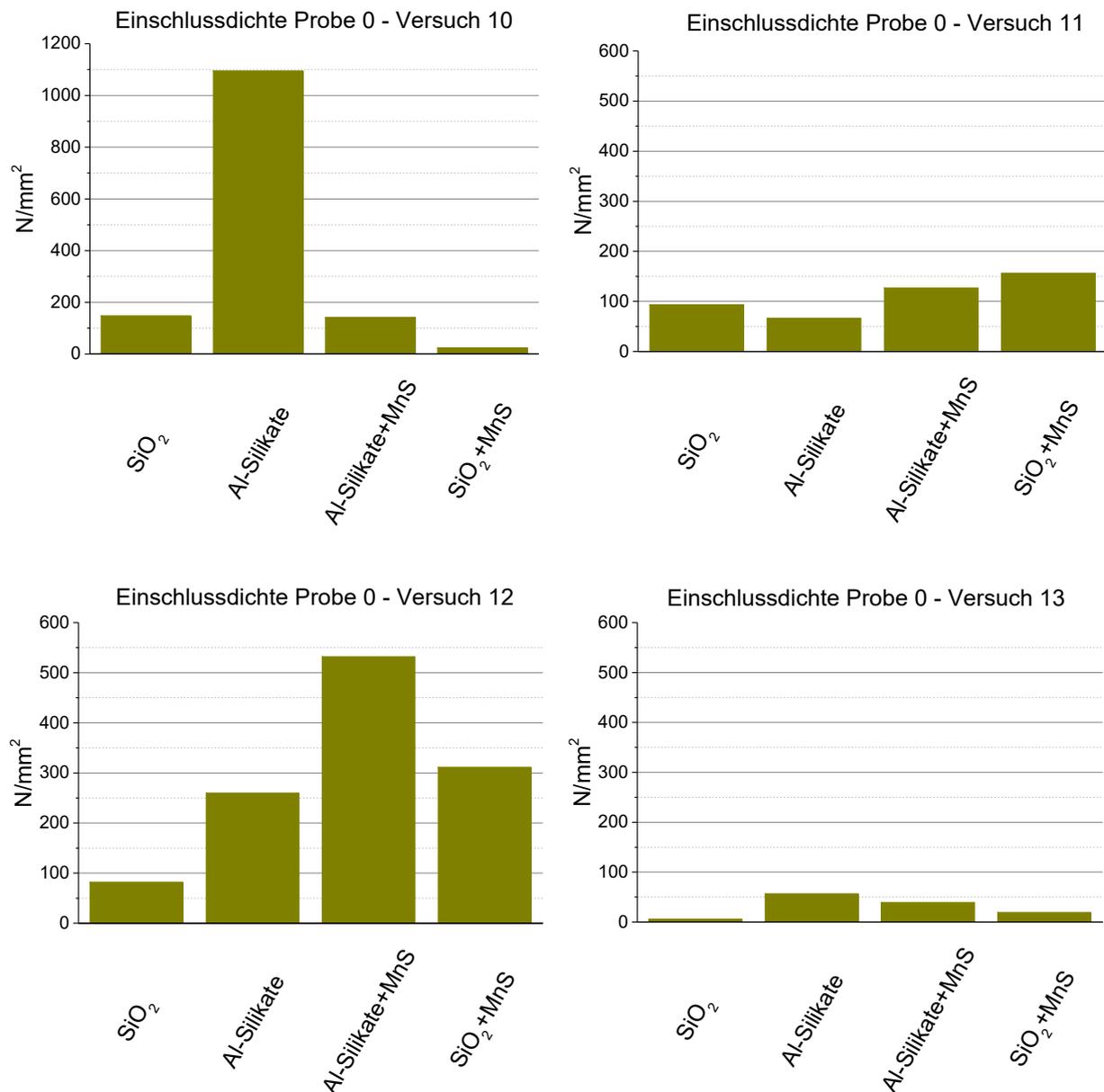


Abbildung 6-3: Einschussdichten der gefundenen Einschlüsse der Probe 0 - Versuch 10-13

Bei allen vier Proben sind rein oxidische Einschlüsse vom Typ „SiO₂“ und „Aluminium-Silikate“ und mit Schwefel vergesellschaftete Partikel der Arten „Aluminium-Silikate+MnS“ und „SiO₂+MnS“ aufgetreten. Bezugnehmend auf die Einschlussdichte weist die Probe aus Test 10 bei weitem den höchsten Wert auf, gefolgt von Versuch 12. Interessant ist, dass die Gruppe mit der größten Dichte beim einen oxidisch ist („Al-Silikate“), wohingegen beim anderen Experiment ein oxisulfidischer Einschluss „Al-Silikate+MnS“ die größte Dichte aufweist. Zudem korrelieren diesen hohen Einschlussdichten mit den in **Abbildung 6-2** aufgetragenen Summen-Sauerstoff-Gehalten für die genannten Versuche zum Zeitpunkt null. Die anderen beiden Tests besitzen in allen vier Klassen etwa die gleichen Partikeldichten. Die Klasse mit den meisten NME je mm² unterscheidet sich abermals und ist einmal oxidischer und einmal oxisulfidischer Natur. Da der Einsatzstoff aus demselben Vormaterial stammt, bleibt der Schwefel Gehalt aus der Analyse immer gleich, aber es gibt dennoch Unterschiede bei den Einschlussarten und -dichten.

Abbildung 6-4 zeigt die Größe der gefundenen NME vor der Legierungszugabe. Die Einteilung der Quantile der Box-Whisker-Diagramme findet sich im Anhang unter Punkt A.2.

Alle Partikel weisen einen ECD von kleiner 0,75 µm auf. Die größten sind wiederum bei der Klasse der „Al-Silikate+MnS“ von Versuch 10 mit einem Mittelwert von 0,69 µm zu finden. Die restlichen Einschlüsse in Test 11, 12 und 13 sind in etwa gleich groß. Lediglich die Streuung der ECDs ist bei den Experimenten 11 und 10 größer. Bei letzterem wurde in der Klasse „Al-Silikate“ öfter ein erhöhter Durchmesser detektiert.

Die Dichte und Größe der hier analysierten Partikel stellt einen akzeptablen Wert für den weiteren Ablauf der Versuche dar, da alle NME sehr klein sind und die Größe nicht stark streut. Es zeigt sich die Abhängigkeit zwischen Summen-Sauerstoff-Gehalt und Partikel/mm².

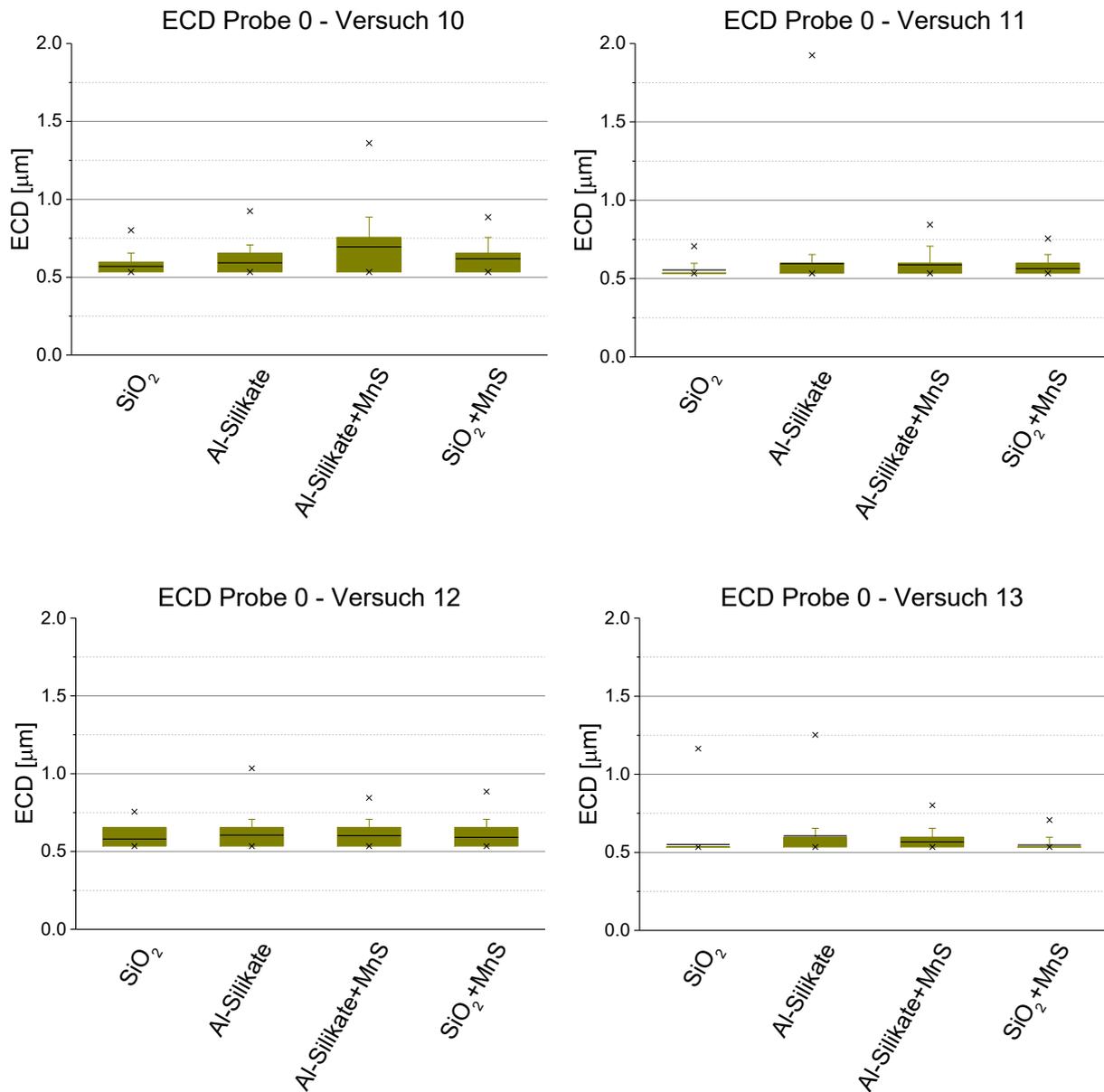


Abbildung 6-4: ECDs der gefundenen Einschlüsse der Probe 0 - Versuch 10-13

6.3 9. Versuch – 280 ppm Ce & 115 ppm Al

Dieser Versuch liegt mit einem Al-Gehalt von 115 ppm und einem Cer-Gehalt von 280 ppm im Stabilitätsgebiet von AlCeO₃ und Ce₂O₃ (siehe **Abbildung 6-1**). Bei diesem Test sind nur Daten zum Zustand der Schmelze nach zehn Minuten vorhanden, da die anderen Proben unbrauchbar waren.

6.3.1 Einschlussdichte und Größenverlauf – Versuch 9

Die Auswertung der Einschlussdichten und der sich gebildeten Phasen widerspricht den laut **Abbildung 6-1** stabilen Phasen. Es dürften nur Oxide und keine Oxisulfide vorhanden sein. Die Haupteinschlussklassen sind in **Abbildung 6-5** dargestellt. Nur ein sehr geringer Teil aller Partikel ist im Bereich der Oxide zu finden. Da während der Legierungszugabe mit einer lokalen Überhöhung des Cer-Gehaltes zu rechnen ist, kann so eine Abweichung vom Gleichgewichtszustand entstehen. Wie aus **Abbildung 6-1** zu entnehmen ist, fängt der Stabilitätsbereich von Ce_2O_2S bei einem Al-Gehalt von 100 ppm erst bei einem Cer-Gehalt von etwa 560 ppm an. Der in der Restschmelze gemessene Wert dürfte bei der Aufgabe des Legierungsmittels lokal weit überschritten worden sein, da sich Ce_2O_2S -Einschlüsse nach 10 Minuten in der Probe befinden. Jedoch lösen sich die Partikel wieder auf bzw. werden modifiziert, da die Klasse, welche aus Ce_2O_2S und einem Oxid, das ein hohes Ce/Al-Verhältnis besitzt, zu diesem Zeitpunkt am häufigsten ist. Zudem sind Oxide mit einem geringeren Ce/Al-Verhältnis enthalten, welche Schwefel gelöst und homogen verteilt beinhalten.

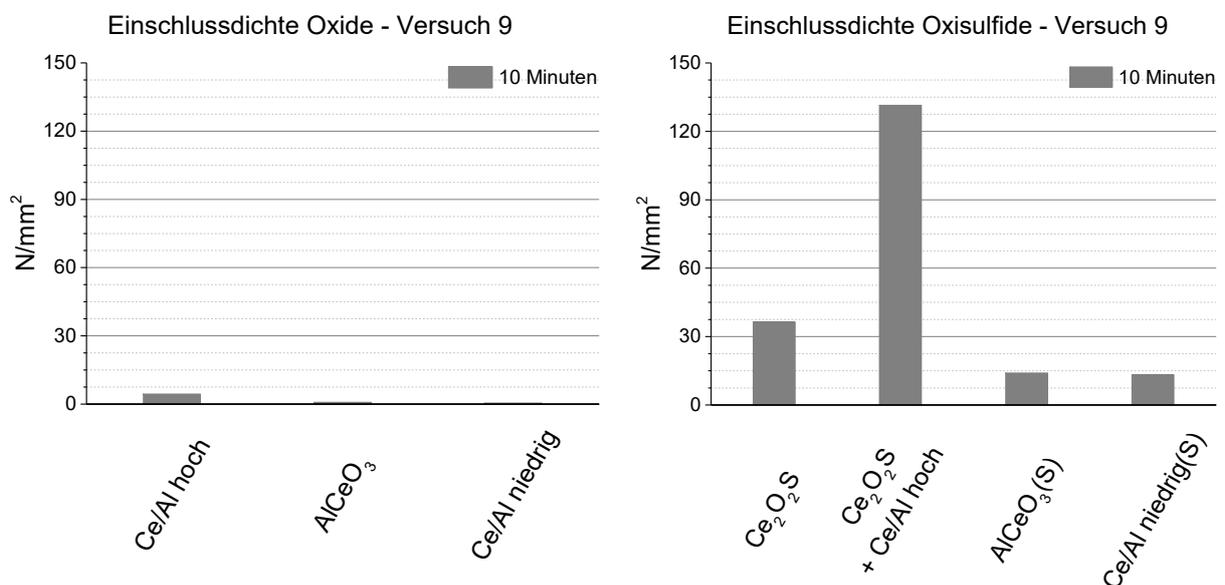


Abbildung 6-5: Einschlussdichten der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 9

Die größten Einschlüsse unter den Oxiden treten in der Form von $AlCeO_3$ auf, gefolgt von denen mit hohem Ce/Al-Verhältnis (siehe **Abbildung 6-6**). Bei den Oxisulfiden steigt die Größe kontinuierlich von rechts nach links an. Somit ist auch die Klasse mit dem höchsten Gehalt an Cer, nämlich Ce_2O_2S , auch die mit dem höchsten ECD. Da keine Probe nach fünf

oder 15 Minuten entnommen wurde, können keine Aussagen über die zeitlichen Veränderungen der Partikel getroffen werden.

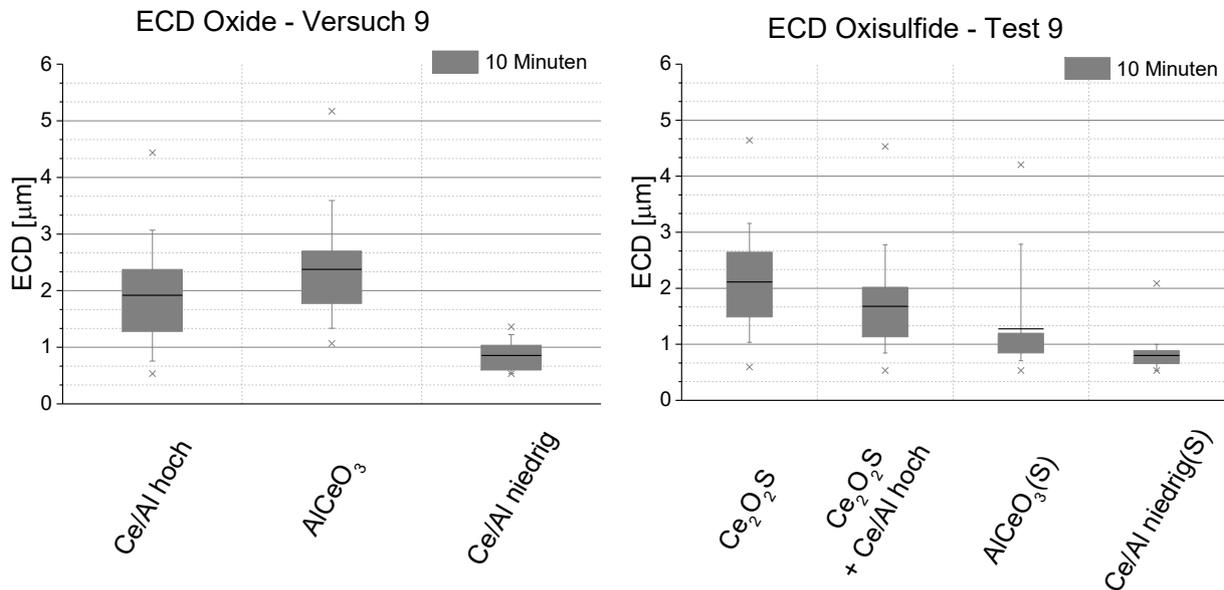


Abbildung 6-6: ECDs der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 9

6.3.2 Einschlussmorphologie – Versuch 9

Abbildung 6-7 stellt einen typischen Ce₂O₂S-Einschluss dar. Die Elemente Ce, S und O sind durchwegs gleichmäßig über die Fläche verteilt, weswegen man von einem homogenen Einschluss sprechen kann. Das Spektrum und das Elementverhältnis bestätigen, dass es sich um ein Cer-Oxisulfid handelt. Zudem ist die facettierte sechseckige Form auffällig. Dies ist ein Hinweis, dass es dem Partikel möglich war im Gleichgewicht zu entstehen und zu wachsen. Andernfalls kann sich nämlich nur sehr schwer eine solche Einschlussform bilden, da die treibende Kraft dafür sehr gering ist.

Abbildung 6-8 beinhaltet einen Einschluss des Typs „Ce₂O₂S + Ce/Al hoch“. Bei diesem Typ gibt es Inseln aus Ce₂O₂S, welche von einem Ce- und Al-haltigen Oxid, verarmt an Schwefel, umgeben sind. Die dunkleren Stellen des Partikels im Elektronenbild stellen einen Cer verarmten Bereich dar. Dies bestätigt sich durch das Verteilungsbild. Mit der Verdunkelung ist auch ein Aluminium- und Sauerstoff-Anstieg verbunden. Dies lässt darauf schließen, dass diese zwei Elemente vom Einschluss aus der Schmelze aufgenommen werden bzw. auf den Einschluss aufwachsen. Es bildete sich nämlich ein Al-Ring um das vormals reine Ce₂O₂S-Partikel aus. Dieser NME stellt ein Umwandlungsprodukt eines reinen Cer-Oxisulfids dar.

Der Einschluss, welcher in **Abbildung 6-9** dargestellt ist, wird mit einem Ce/Al-Massenverhältnis von 5,59 in die Gruppe „AlCeO₃(S)“ eingeordnet. Obwohl laut Phasendiagramm (siehe **Abbildung 6-1**) AlCeO₃ nur als reines Oxid vorliegt, sieht man an diesem Beispiel, dass dieser Partikel auch Schwefel enthalten kann, wenngleich nur in geringem Ausmaß. Anhand der Elementverteilung lassen sich keine Anreicherungsgebiete erkennen. Dies bedeutet, dass alle Elemente homogen verteilt sein müssen. Jedoch sind am Elektronenbild helle Punkte zu sehen, welche für einen erhöhten Cer-Gehalt typisch sind. In weiterer Folge könnte das bedeuten, dass dieser Partikel auch eine weitere Stufe der Ce₂O₂S-Modifikation darstellt. Folglich können sich Ce₂O₂S-Einschlüsse bis hin zu AlCeO₃ umwandeln, um die Gleichgewichtsbedingungen zu erfüllen.

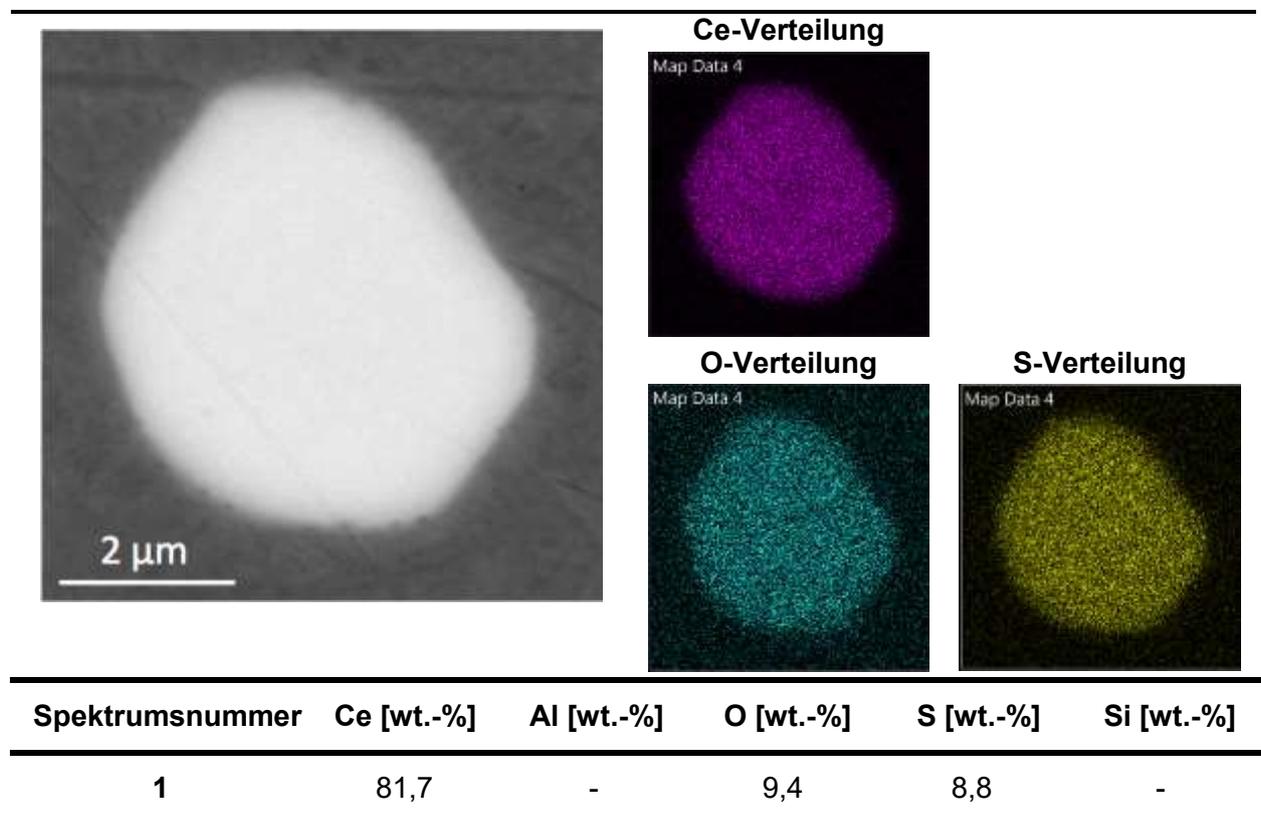


Abbildung 6-7: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines Ce₂O₂S-Einschlusses (Versuch 9, 10 Minuten)

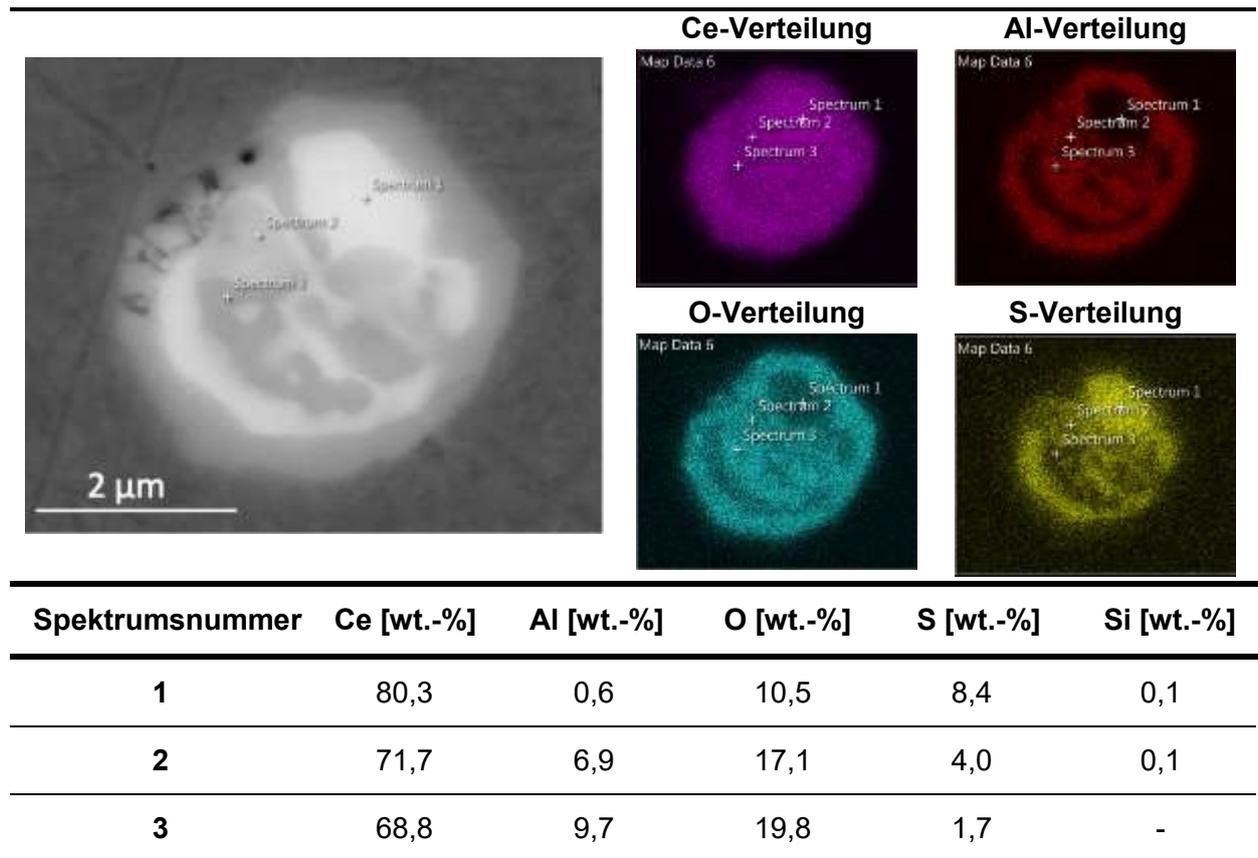


Abbildung 6-8: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „Ce₂O₂S+Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 9, 10 Minuten)

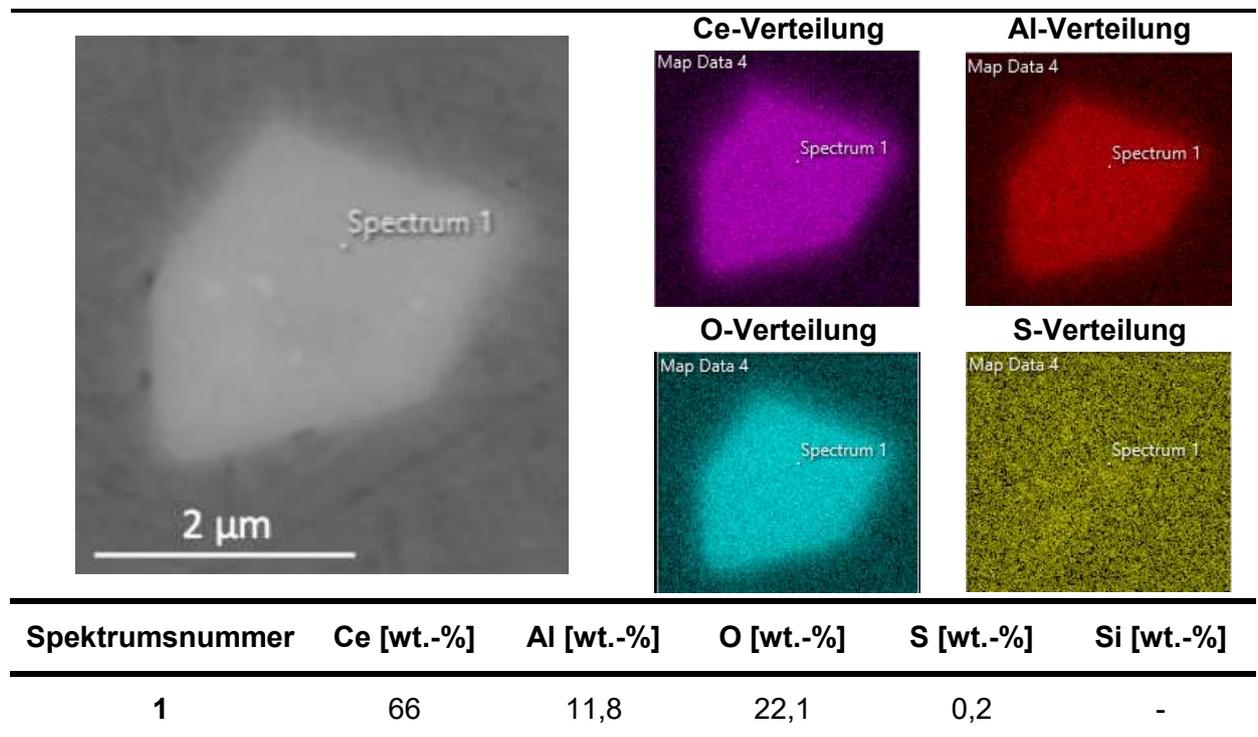


Abbildung 6-9: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines AlCeO₃(S)-Einschlusses (Versuch 9, 10 Minuten)

6.4 12. Versuch – 240 ppm Ce & 93 ppm Al

Bei diesem Versuch beträgt der Cer-Gehalt 240 ppm und der Al-Gehalt 93 ppm. Laut **Abbildung 6-1** ist bei diesem Wert im Gleichgewicht nur AlCeO_3 stabil.

6.4.1 Einschlussdichte und Größenverlauf – Versuch 12

In **Abbildung 6-10** sind die Einschlussdichten der gefundenen Oxide und Oxisulfide über den zeitlichen Verlauf von Versuch 12 gezeigt. Da die Art der gefundenen Einschlüsse nicht mit dem in **Abbildung 6-1** eingezeichneten Phasengebiet (AlCeO_3) übereinstimmt, liegen wie auch bei Versuch 9 zumindest zum Zeitpunkt der Probenahme keine Gleichgewichtsbedingungen vor. Auch hier stellt ein lokal erhöhter Cer-Gehalt bei der Legierungszugabe die Ursache dar. Mit Hilfe des zeitlichen Verlaufs ist jedoch von **Abbildung 6-10** abzuleiten, dass sich die Partikel mit der Zeit dem Gleichgewichtszustand annähern, das heißt die Anzahl der Oxide steigt auf Kosten der Oxisulfide.

Tendenziell scheint es, dass die Anzahl der Oxide zunimmt, während die der Oxisulfide abnimmt. Zum einen kann die Zahl an Partikeln durch Abscheidungsvorgänge sinken. Zum anderen können sie aber auch ihre Zusammensetzung verändern, wodurch eine andere Klassifizierung erfolgt. Das würde in diesem Fall bedeuten, dass der Schwefel den Einschluss verlässt, und er später als Oxid detektiert wird. Verdrängungen und Segregationen des Schwefels bei den Oxisulfiden finden nachweislich statt und werden im Kapitel 6.4.2 genauer besprochen. Sie sind somit eine Ursache für die Veränderung der Einschlussdichten. $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ -Partikel sind nach 15 Minuten nicht mehr vorhanden. Diese sind nach einer Modifikation in die Klasse der „ $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ce/Al}$ hoch“ und weiter zu den AlCeO_3 gewandert.

Die Größenverteilung der Oxisulfide in **Abbildung 6-11** lässt gleich wie bei Versuch 9 einen Anstieg mit steigendem Ce/Al-Verhältnis erkennen. Zudem kommt es auch innerhalb der Klassen zu einem leichten Größenzuwachs mit Fortschreiten der Versuchsdauer. Dies kann durch Wachstum einzelner Einschlüsse bei der Aufnahme von Sauerstoff und Aluminium aus der Schmelze hervorgerufen werden. Dabei bildet sich ein Al- und O-reicher Ring um den Partikel aus.

Bei den Oxiden verhält es sich ähnlich, dass die Einschlüsse mit dem geringsten Ce/Al-Verhältnis auch die kleinste Größe aufweisen. Die anderen zwei Einschlussklassen sind relativ gleich in ihrer Größenverteilung und pendeln um einen Wert von 2 μm während des Versuchs. Auf Grund ihrer geringen Dichte ist es möglich, dass es in der Gruppe „Ce/Al

niedrig“ zu Abscheidungsverfahren kommt. Dafür spricht unter anderem die schwankende Größe. Es ist auch denkbar, dass sich Partikel mit Cer weiter anreichern und damit in die nächste Klasse aufsteigen.

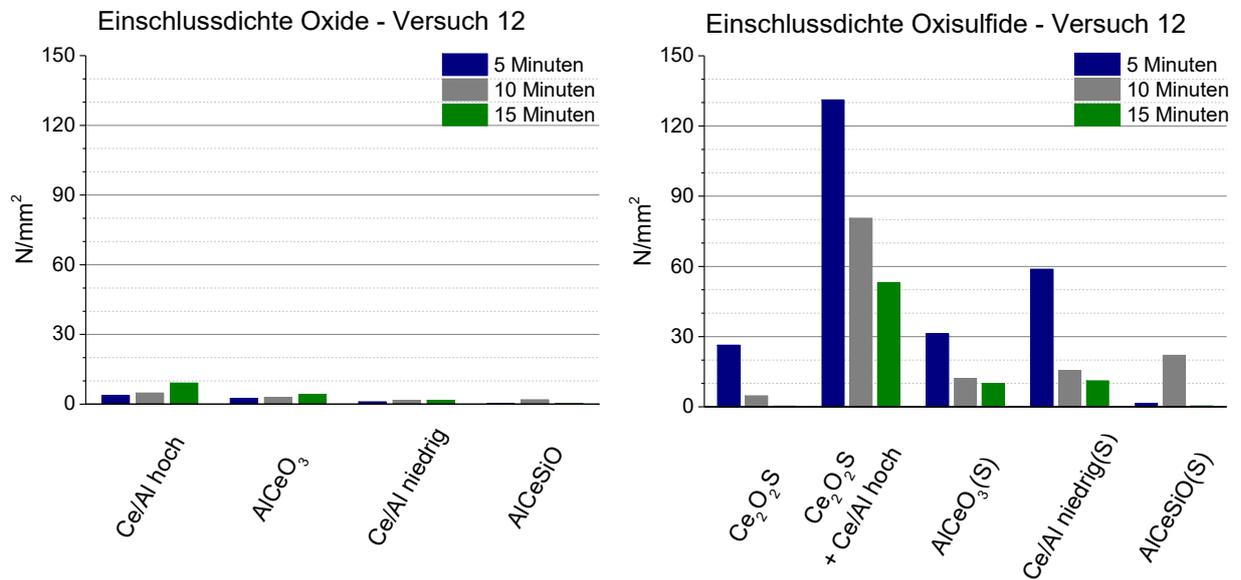


Abbildung 6-10: Einschlussdichten der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 12

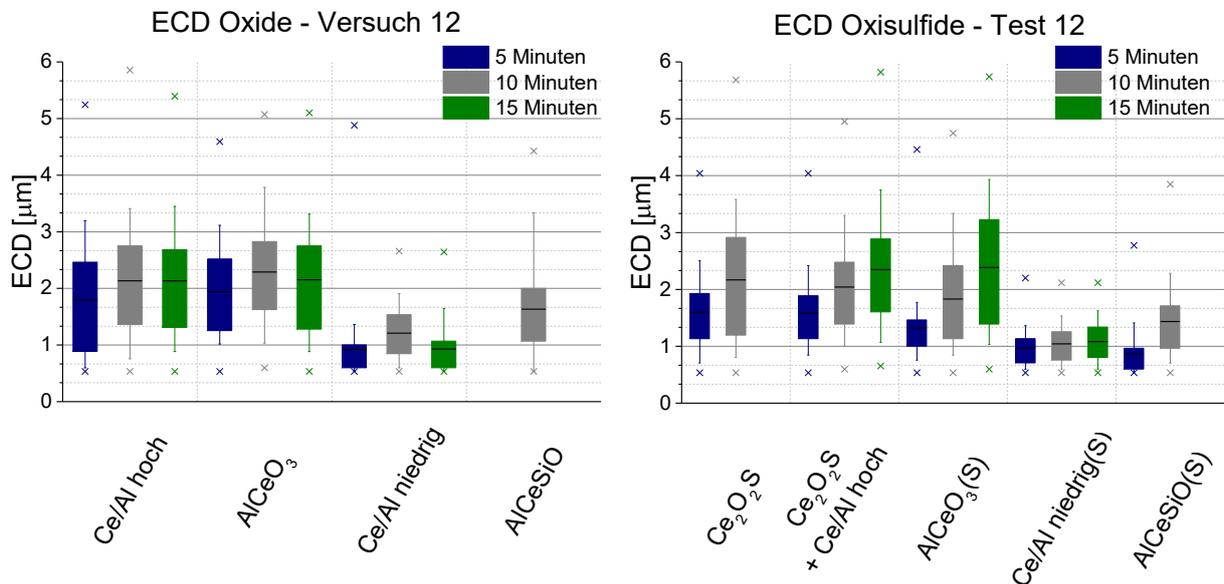


Abbildung 6-11: ECDs der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 12

6.4.2 Einschlussmorphologie – Versuch 12

Abbildung 6-12 zeigt einen homogenen relativ großen Ce₂O₂S-Einschluss, der sich fünf Minuten nach Legierungszugabe in der Schmelze befindet. Auffällig ist die facettierte

Unterseite, die wie **Abbildung 6-7** auf eine sechseckige Form schließen lassen. Die Elemente Ce, S und O sind durchwegs homogen verteilt. Dieser Einschluss wird als der Ausgangspunkt für den Modifizierungsprozess von Ce_2O_2S bezeichnet.

Abbildung 6-13 stellt darin ein sehr frühes Stadium der Veränderung dar. Während in der Mitte des Partikels kein Aluminium vorhanden und der Schwefelgehalt gleichmäßig verteilt ist, bildet sich außen ein schmaler Al-Ring ab, welcher keinen Schwefel mehr enthält. Das bedeutet, dass von außen Aluminium zum einen in den Einschluss dringen muss. Zum anderen wächst eine Schale aus $CeAlO_x$ auf. Dies erklärt zudem die steigenden ECDs dieser Klasse. Da vorher (siehe **Abbildung 6-12**) jedoch kein Aluminium vorhanden ist, muss dieses von außen kommen. Auch hier ist noch die facettierte Form zu erkennen, was bedeutet, dass vor der Modifikation ein reines Ce_2O_2S vorgelegen ist.

Abbildung 6-14 markiert einen weiteren Schritt im Modifizierungsprozess. Dieser Einschluss weist einen noch breiteren Aluminium-Ring am Rand bei einer gleichzeitigen Schwefelverarmung auf. Während im inneren noch 7,8 wt.-% an Schwefel gemessen werden, sind außen nur mehr 3,0 wt.-% enthalten. Außerdem verdoppelte sich beinahe der O-Gehalt am Rand. Damit ergibt sich im inneren ein noch immer bestehendes Ce_2O_2S -Gebiet umgeben von einem $CeAlO_x$ mit einem hohen Ce/Al-Verhältnis.

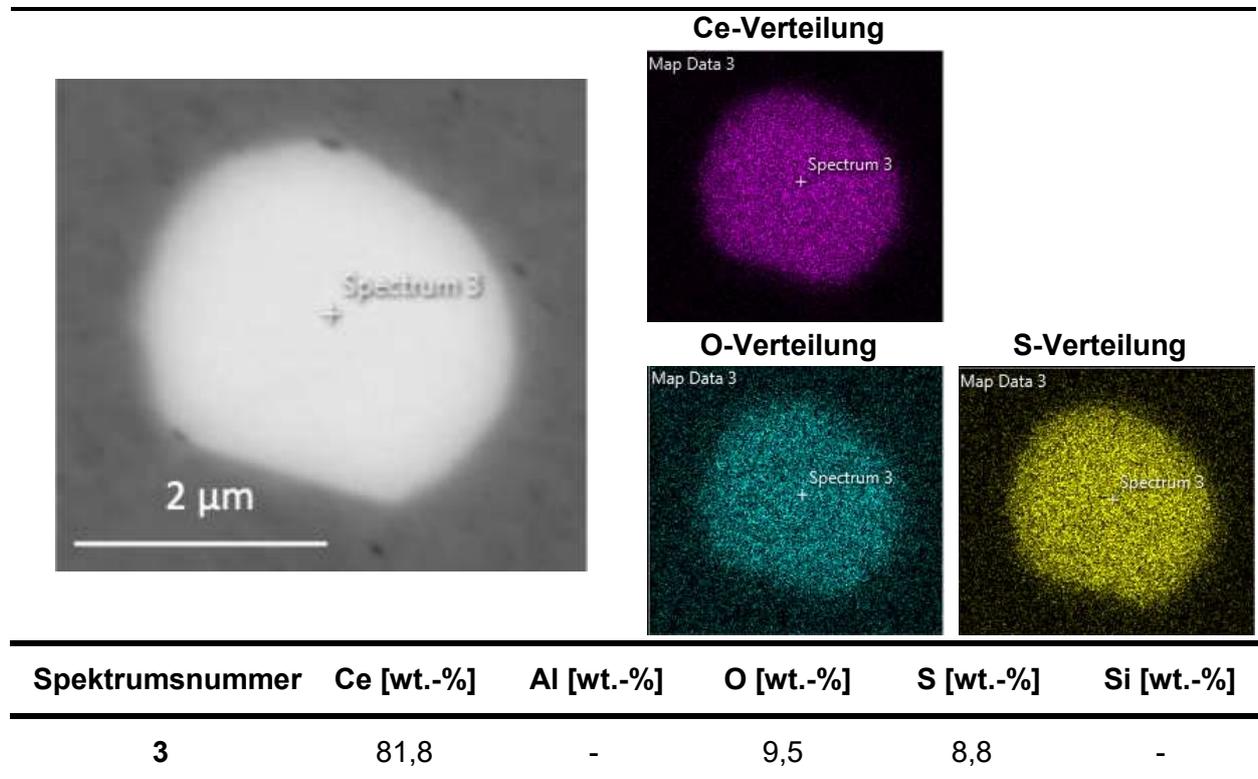


Abbildung 6-12: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines Ce_2O_2S -Einschlusses (Versuch 12, 5 Minuten)

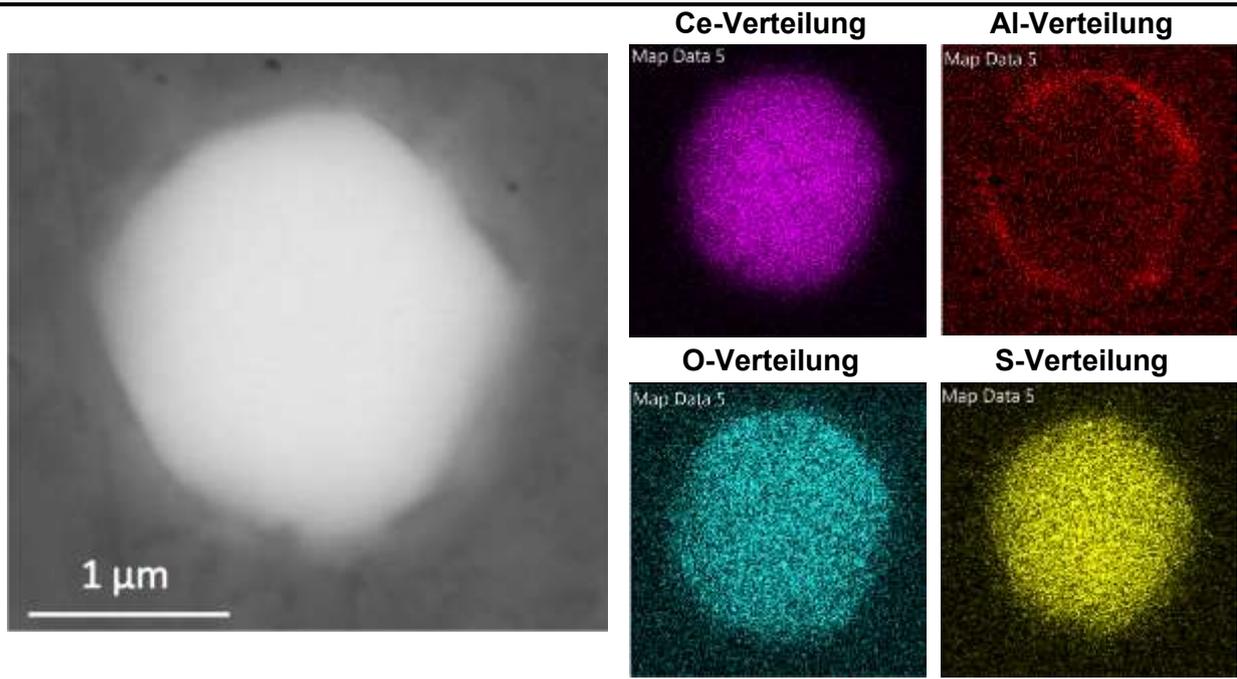
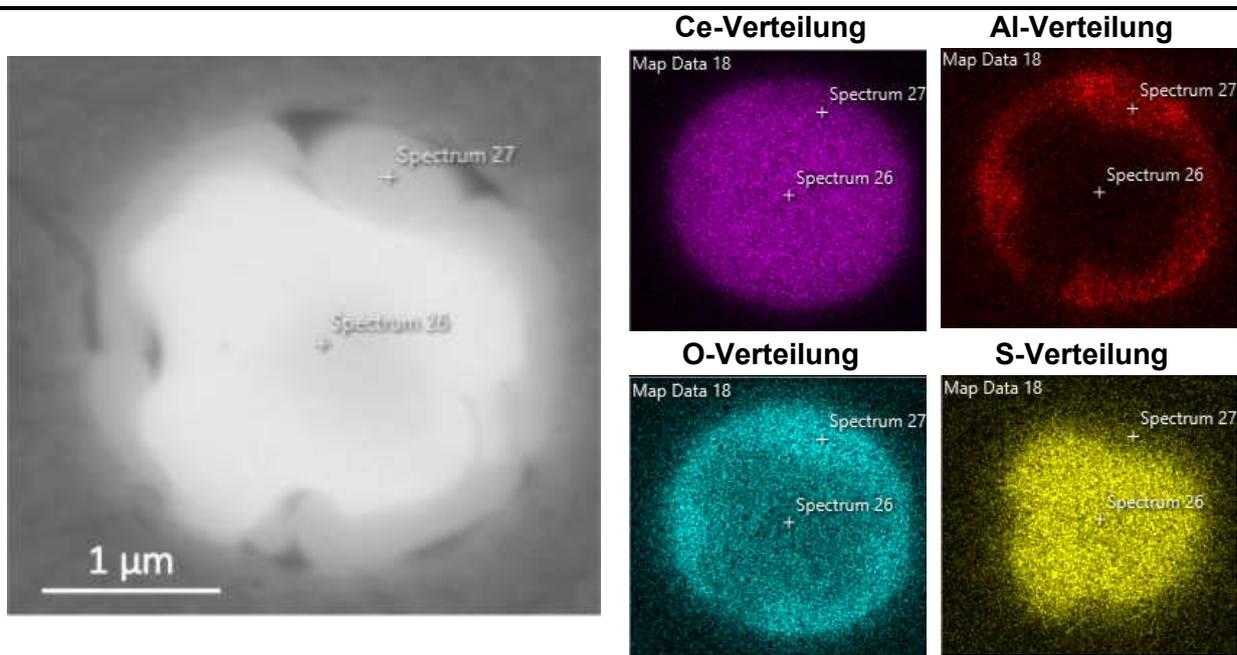


Abbildung 6-13: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „Ce₂O₂S+Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 12, 10 Minuten)



Spektrumsnummer	Ce [wt.-%]	Al [wt.-%]	O [wt.-%]	S [wt.-%]	Si [wt.-%]
26	83,2	-	9,0	7,8	0,1
27	75,7	4,9	15,8	3,0	0,4

Abbildung 6-14: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „Ce₂O₂S+Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 12, 15 Minuten)

Abbildung 6-15 zeigt ähnlich wie **Abbildung 6-8** ein weiteres Stadium des Umwandlungsprozesses. Die Elementverteilungen zeigen lokale Schwefelanreicherungen an mehreren Punkten des Einschlusses bei einer gleichzeitigen Verarmung an Al und O. Es bilden sich Ce_2O_2S -Inseln aus. Im Vergleich zum dunkleren Bereich des Partikels in **Abbildung 6-14** ist im dunklen Bereich vom unten abgebildeten Einschluss praktisch kein Schwefel mehr enthalten. Dies deutet darauf hin, dass Schwefel den Einschluss nach ausreichender Zeit völlig verlässt. Im Anhang unter A.4 ist ein weiterer Einschluss dieser Klasse dargestellt, welcher die gleichen Charakteristika zeigt.

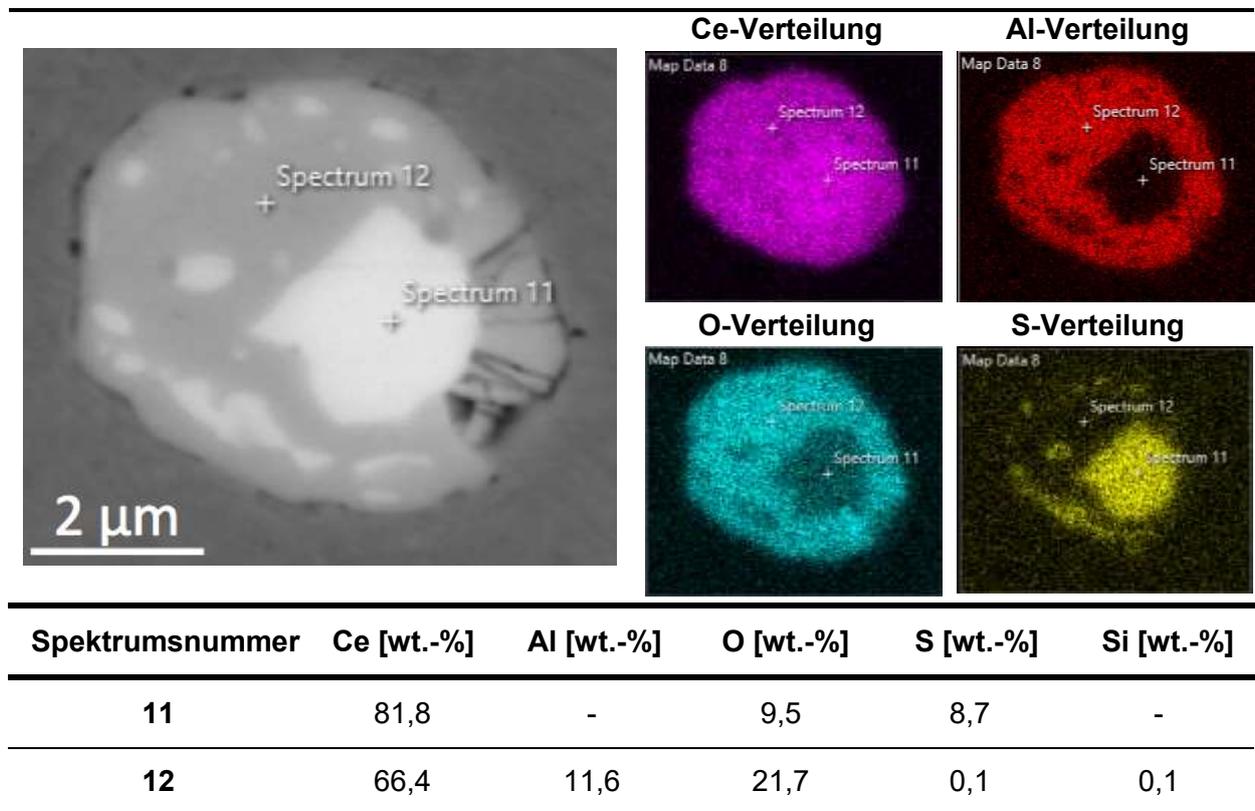


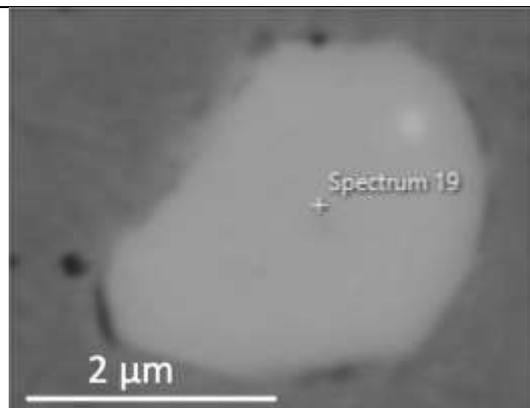
Abbildung 6-15: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „ Ce_2O_2S+Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 12, 10 Minuten)

Das Punktspektrum 12 aus **Abbildung 6-15** zeigt die folgenden Dinge. Der Schwefel ist aus dem Partikel vollständig abdiffundiert und das Ce/Al-Verhältnis verändert sich eindeutig in Richtung der Zusammensetzung von $AlCeO_3$. Somit ist es möglich, dass die Partikel in **Abbildung 6-16** und **Abbildung 6-9** aus Ce_2O_2S -Einschlüssen hervorgehen.

Abbildung 6-16 zeigt einen eben solchen $AlCeO_3$ -Einschluss, welcher sich nach zehn Minuten in der Schmelze befindet. Mit einem Ce/Al-Verhältnis von 5,62 fällt dieser Einschluss gerade noch in das $AlCeO_3$ -Klassifizierungsintervall. Dies zeigt die Sinnhaftigkeit der Erweiterung des Gebiets um 0,5 nach oben und unten. Charakteristisch ist

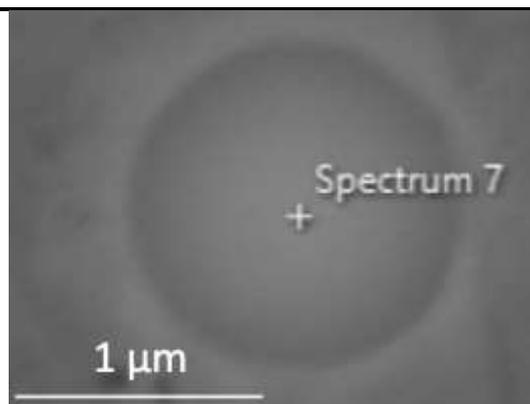
der helle Punkt auf dem Partikel, der auf eine Cer-Anreicherung ähnlich wie in **Abbildung 6-9** schließen lässt.

Abbildung 6-17 stellt einen Partikel der Klasse AlCeSiO dar. Das Elektronenbild lässt keine Inhomogenität erkennen. Auffällig ist der hohe Si-Gehalt von 1,6 wt.-%. Dieses stammt entweder aus mit Cer und Aluminium modifizierten Partikeln aus dem Ausgangsmaterial oder es beteiligt sich auch das im Kornfeinungsmittel enthaltene Silizium an der Einschlussbildung. Nach längerer Reaktionsdauer wird schließlich das enthaltene Silizium verdrängt und der Einschluss als AlCeO_x gezählt. Dafür spricht auch das Verschwinden der AlCeSiO bei 15 Minuten.



Spektrumsnummer	Ce [wt.-%]	Al [wt.-%]	O [wt.-%]	S [wt.-%]	Si [wt.-%]
19	66,3	11,8	21,8	-	0,1

Abbildung 6-16: Elektronenbild und Punktspektrum eines AlCeO₃-Einschlusses (Versuch 12, 15 Minuten)



Spektrumsnummer	Ce [wt.-%]	Al [wt.-%]	O [wt.-%]	S [wt.-%]	Si [wt.-%]
22	58,1	13,4	24,5	-	1,6

Abbildung 6-17: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines AlCeSiO(S)-Einschlusses mit hohem Cer-Gehalt (Versuch 12, 10 Minuten)

6.5 11. Versuch – 190 ppm Ce & 101 ppm Al

Die Analyse der Proben ergab einen Gehalt von 190 ppm Cer und 101 ppm Aluminium. Dieser Versuch befindet sich laut **Abbildung 6-1** im Stabilitätsgebiet von AlCeO_3 und $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$.

6.5.1 Einschlussdichte und Größenverlauf – Versuch 11

Abbildung 6-18 stellt die gefundenen Einschlüsse pro mm^2 über die Dauer des Versuches 11 dar. Im Vergleich zu Versuch 9 und 12 ist die Mehrzahl an Partikeln in der Klasse „Ce/Al niedrig(S)“ der Oxisulfide zu finden. Da weniger Cer in der Schmelze vorhanden ist, trat eine geringere lokale Erhöhung des Cer-Gehalts auf, worin die geringere Anzahl an Partikeln in der Klasse mit dem höchsten Verhältnis resultiert. „ $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ce/Al}$ hoch“ und „ $\text{AlCeO}_3(\text{S})$ “ sind nämlich nur während den ersten zehn Minuten des Versuchs zu finden. Dies deutet darauf hin, dass sich diese beiden Klassen in AlCeO_3 verwandelt haben (siehe Kapitel 6.4.2).

Oxide sind, im Vergleich zu den Oxisulfiden, auch hier nicht sehr häufig. AlCeO_3 -Einschlüsse nehmen über die Dauer kontinuierlich zu, was möglicherweise auf einen Wechsel von Partikeln aus den Oxisulfiden hindeutet. Bei der Klasse „Ce/Al niedrig“ könnte eine Abscheidung in den oberen Teil der Schmelze stattgefunden haben, da diese eine geringere Dichte als Stahl aufweisen. Zwischen 10 und 15 Minuten tritt eine Verringerung dieser Partikel auf.

Allgemein sind bei diesem Versuch weniger Einschlüsse als bei Versuch 12 enthalten. Ein möglicher Grund liegt in der geringeren Anzahl an NME im Reineisen-Ausgangsmaterial dieses Tests. Ausgehend von der Theorie, dass eine geringere Einschlussdichte im Vormaterial eine geringere Partikelanzahl in den Proben bedingt, bestätigt dies die These der Modifizierung bestehender NME durch die Zugabe des Legierungsmittels.

Im Mittel nimmt die Größe der Oxide leicht ab, während bei den Oxisulfiden zwei Trends zu erkennen sind. Zum einen läuft ein Wachstum der beiden Oxisulfidklassen mit hohem Cergehalt ab, bedingt durch das Aufwachsen der Elemente O und Al beim Modifizierungsprozess. Aufgrund der Instabilität von Oxisulfiden bei den gemessenen Gehalten an Aluminium und Cer treten auch bei dieser Klasse Schwefelverarmungen auf. Daher ist der Wechsel von Partikeln zu den Oxiden ein Grund für sinkende Dichten. Zudem können sich größere Einschlüsse leichter nach oben auf Grund einer höheren Auftriebskraft abscheiden, wodurch die Größe der NME mit niedrigem Ce/Al-Verhältnis im Mittel abnimmt.

Ebenso können Abscheidungsverfahren bei den Oxiden zu einer Verringerung der Größe führen.

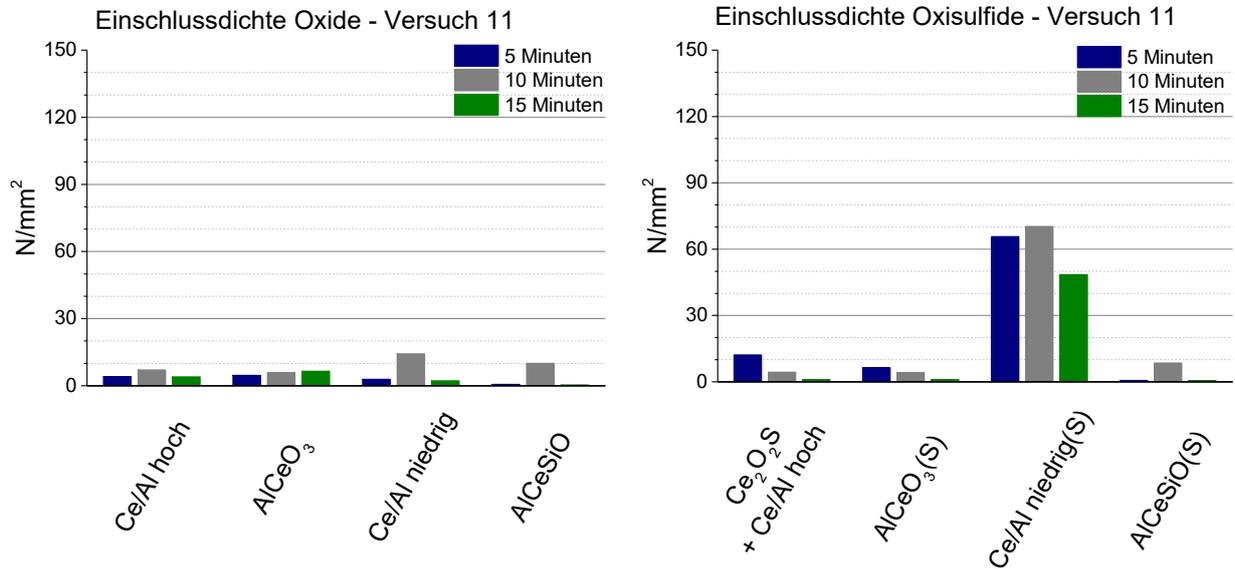


Abbildung 6-18: Einschlussdichten der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 11

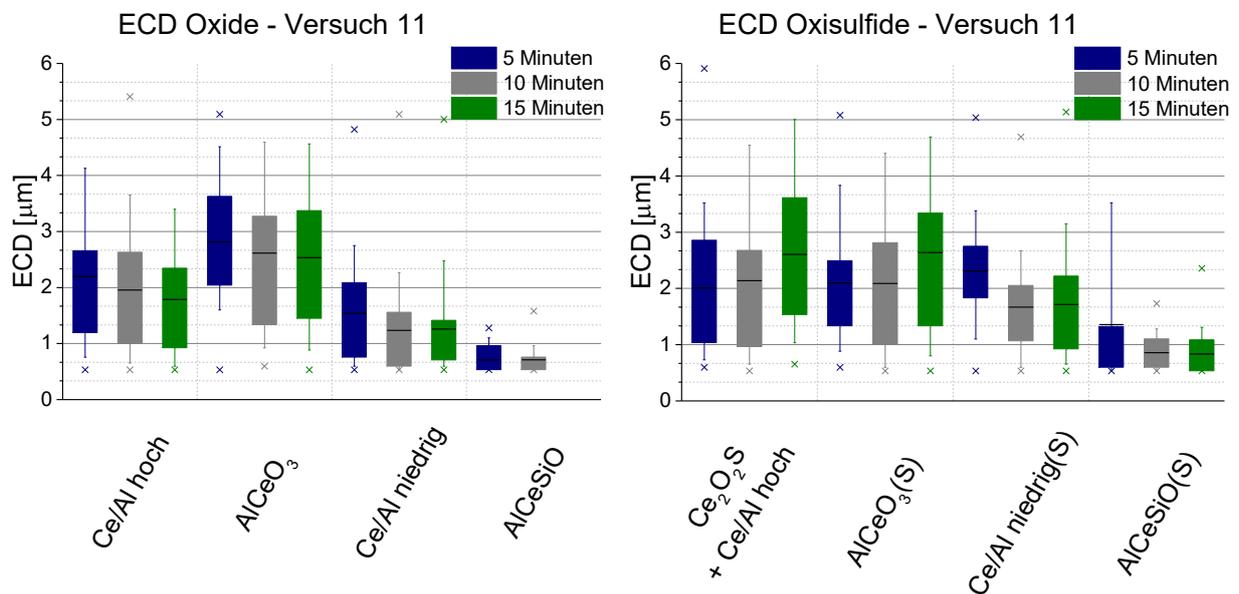


Abbildung 6-19: ECDs der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 11

6.5.2 Einschlussmorphologie – Versuch 11

Die folgenden drei Einschlüsse in **Abbildung 6-21** bis **Abbildung 6-23** lassen sich alle in die Klasse „Ce/Al niedrig(S)“ einordnen. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Partikeln weisen diese eine runde Form auf. Das bedeutet, dass sie zum Zeitpunkt der Probenahme

flüssig in der Schmelze vorlagen. Erst beim Kontakt mit dem Rohr während der Probenahme erfolgte deren Erstarrung. Währenddessen und bei der anschließenden Abkühlung kam es zu einer Umwandlung der zuvor homogenen Partikeln.

Bei allen drei Partikeln liegt das Massenverhältnis von Ce/Al in etwa bei 4-4,5. Es ist jedoch nicht möglich den ursprünglichen Gehalt der Elemente vor der Umwandlung zu bestimmen. **Abbildung 6-20** stellt das Stabilitätsdiagramm Al- und Cer-haltiger Phasen in Abhängigkeit der Temperatur und der Gehalte an Ce_2O_3 und Al_2O_3 dar. Der blaue Kreis ordnet die Partikel von **Abbildung 6-21** bis **Abbildung 6-23** in das Diagramm ein. Ihre Zusammensetzung entspricht den Gebieten um AlCeO_3 . Die Liquidus-Temperatur überschreitet die Versuchstemperatur von $1600\text{ }^\circ\text{C}$ bei weitem. Dieses Phasendiagramm beachtet jedoch keine gelösten Elemente oder den Einfluss von flüssigem Eisen mit welchem die Einschlüsse in Kontakt stehen. Daher könnte die Liquidus-Temperatur niedriger sein und den flüssigen Zustand der NME in den Proben erklären. Bei der Erstarrung der flüssigen Partikel kommt es zur Ausbildung von hellen Nadeln und Platten, welche der Zusammensetzung von AlCeO_3 entsprechen. Typisch ist auch der Ausgangspunkt dieser Nadeln, nämlich am Rand der Einschlüsse, für eine Phasenneubildung.

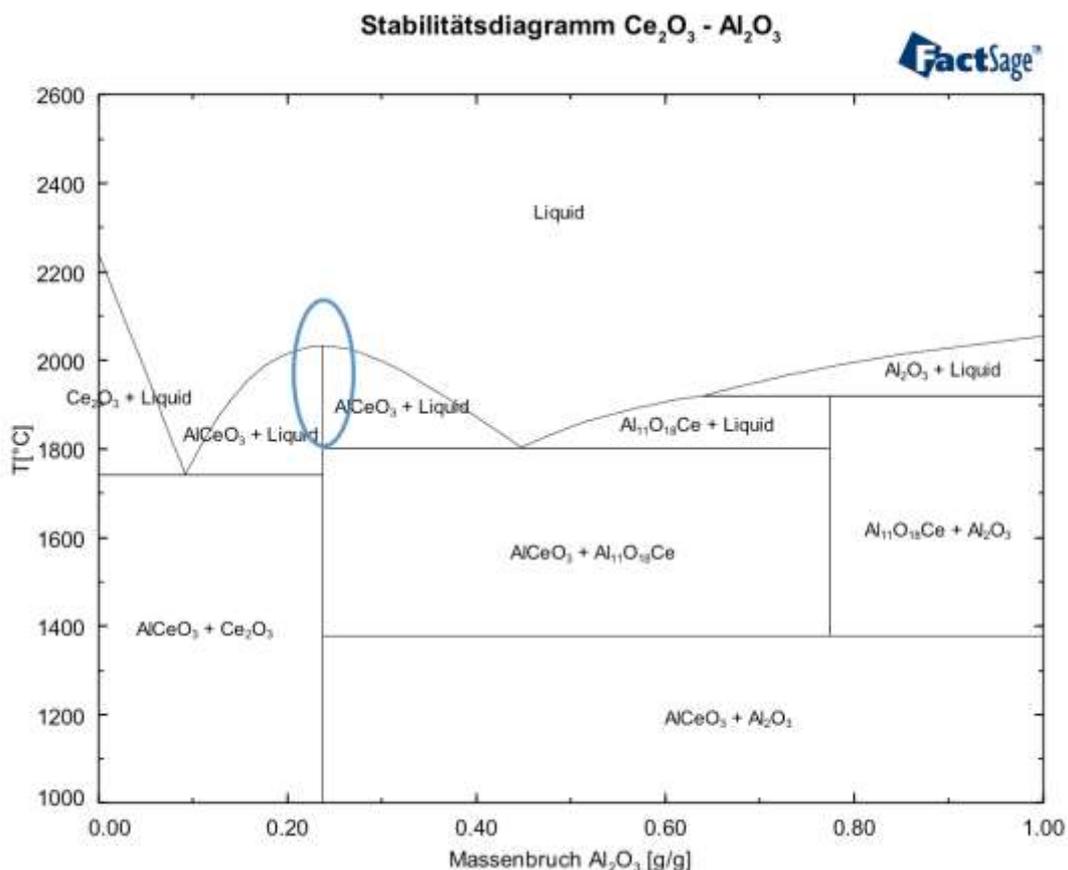


Abbildung 6-20: Stabilitätsdiagramm in Abhängigkeit der Gehalte an Ce_2O_3 und Al_2O_3 und in Abhängigkeit der Temperatur (gerechnet mit FactSage 7.0)

Bei allen drei Einschlüssen bildeten sich helle Gebiete, AlCeO_3 in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich, in unterschiedlicher Größe aus. Während die Umwandlungsprodukte in **Abbildung 6-21** sich nadelförmige abbilden, ähneln sie in **Abbildung 6-22** eher schon Platten. In **Abbildung 6-23** wird sogar der gesamte untere Teil des Partikels überdeckt. Je ähnlicher das Verhältnis Ce/Al dem von AlCeO_3 , desto größer ist die Menge an entstehendem Umwandlungsprodukt. Das Abschrecken der Proben unterbricht diesen Prozess in unterschiedlichen Stadien.

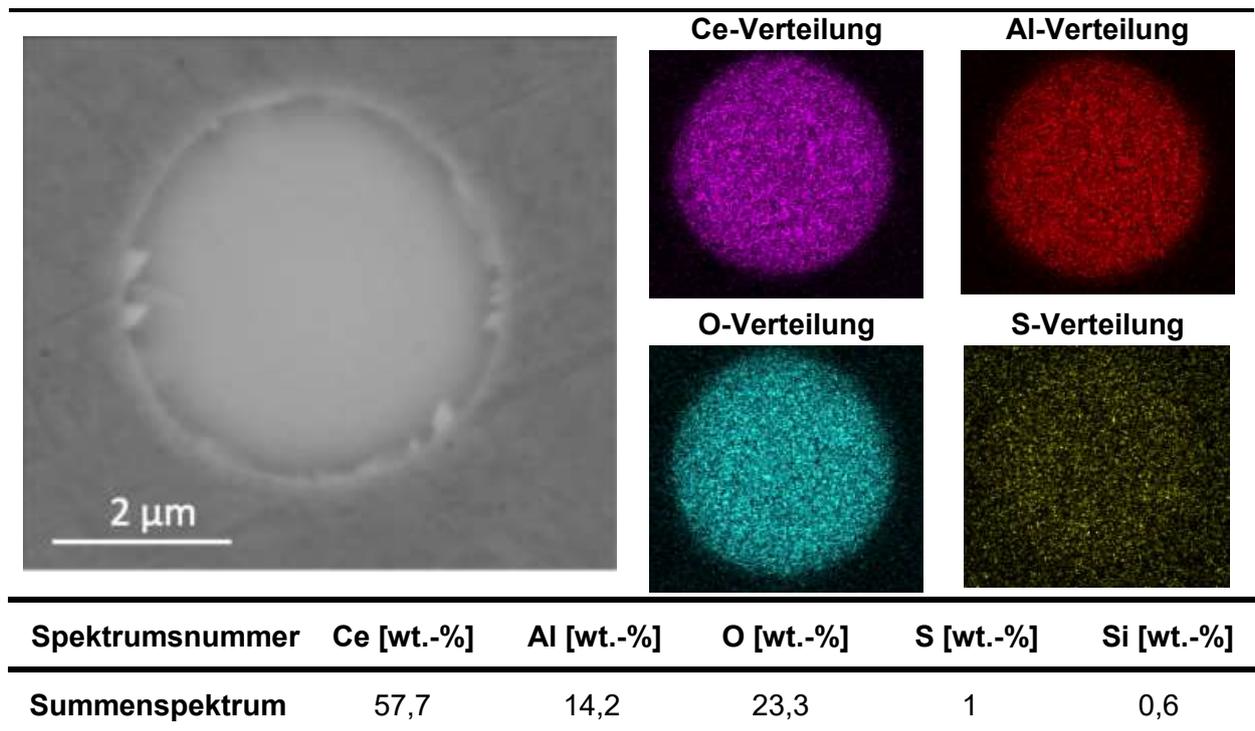
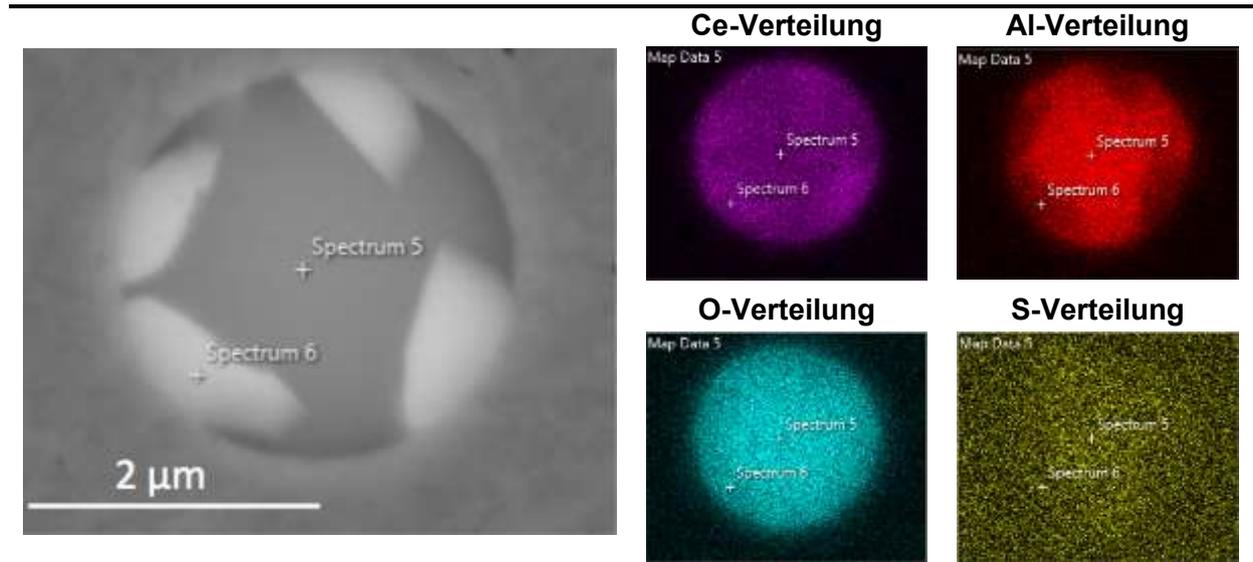
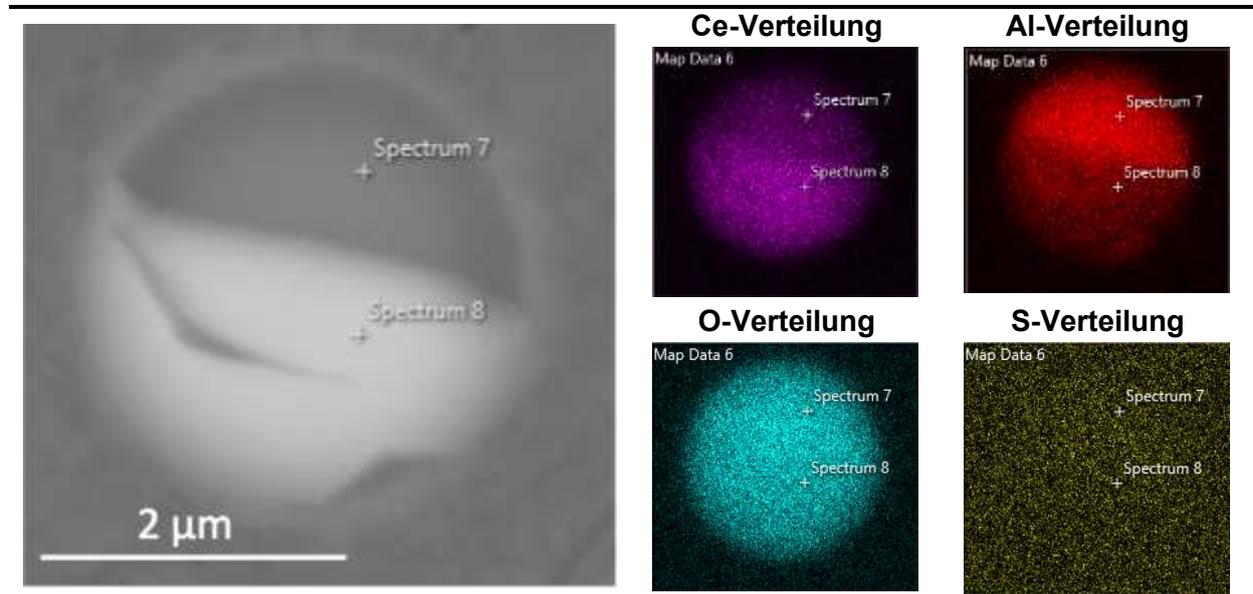


Abbildung 6-21: Elektronenbild, Elementverteilungen und Summenspektrum eines „Ce/Al niedrig(S)“-Einschlusses (Versuch 11, 5 Minuten)



Spektrumsnummer	Ce [wt.-%]	Al [wt.-%]	O [wt.-%]	S [wt.-%]	Si [wt.-%]
5	54,5	17,6	26,3	0,7	1,0
6	68,4	9,3	21,1	0,2	1,0

Abbildung 6-22: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „Ce/Al niedrig(S)“-Einschlusses (Versuch 11, 10 Minuten)

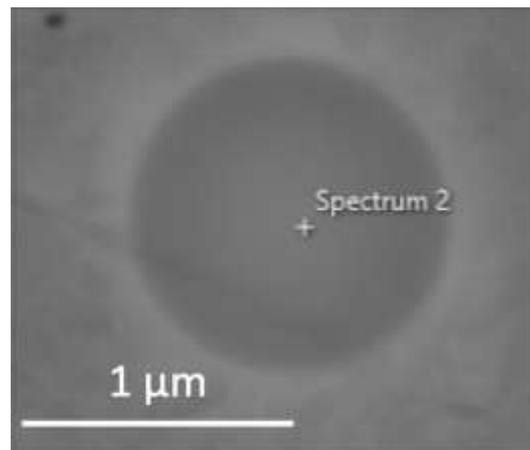


Spektrumsnummer	Ce [wt.-%]	Al [wt.-%]	O [wt.-%]	S [wt.-%]	Si [wt.-%]
7	49,5	20,5	28,8	0,6	0,6
8	69,8	8,6	21,5	-	-

Abbildung 6-23: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „Ce/Al niedrig(S)“-Einschlusses (Versuch 11, 10 Minuten)

Der in **Abbildung 6-24** dargestellte Einschluss lässt sich der Klasse AlCeSiO zuordnen. Das Partikel weist ein Ce/Al-Verhältnis von 3,15 auf und liegt unter den oben abgebildeten NME. Daher ist keine Umwandlung abgelaufen. Wie auch schon bei **Abbildung 6-17** handelt es sich um einen mit Cer angereicherten Partikel aus dem Reineisen. Auf Grund des niedrigeren Cer-Gehalts ist hier noch mehr Silizium im Einschluss enthalten.

Im Anhang unter Punkt A.4 sind noch weitere Einschlüsse gezeigt, welche Beispiele für die gefundenen Klassen darstellen.



Spektrumsnummer	Ce [wt.-%]	Al [wt.-%]	O [wt.-%]	S [wt.-%]	Si [wt.-%]
2	51,3	16,3	29,2	-	3,2

Abbildung 6-24: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines AlCeSiO-Einschlusses (Versuch 11, 10 Minuten)

6.6 10. Versuch – 180 ppm Ce & 86 ppm Al

Dieser Versuch liegt mit einem Al-Gehalt von 86 ppm und einem Ce-Gehalt von 180 ppm am oberen Rand des Stabilitätsgebiets von AlCeO₃ und Al₁₁O₁₈Ce (siehe **Abbildung 6-1**).

6.6.1 Einschlussdichte und Größenverlauf – Versuch 10

Da bei diesem Versuch der Cer-Gehalt nur um 10 ppm niedriger ist, als bei dem vorher besprochenen, sieht auch die Verteilung der Einschlussdichten nur geringfügig anders aus. Wiederum ist die Klasse der „Ce/Al niedrig(S)“ die am stärksten vertretene. Jedoch sind hier mehr als doppelt so viele enthalten. Die Tatsache, dass in Probe 0 dieser Schmelze viel mehr Partikel verglichen mit Test 11 vorhanden sind, bestärkt die Theorie, dass die anfangs

vorhandenen Einschlüsse einen Einfluss auf die sich bildende Einschlusslandschaft nach der Legierungszugabe haben.

Auch bei diesem Test zeichnet sich das Bild der sinkenden Oxisulfid-Anzahl bei einem gleichzeitigen Oxid-Anstieg ab. Wieder kann eine kontinuierliche Schwefelverarmung dafür der Grund sein. Während die Anzahl an Einschlüssen der „Ce/Al niedrig“-Klasse bis zur zehnten Minute relativ gleich mit der von Versuch 11 ist, sind bei diesem Test in der letzten Probe weitaus mehr Partikel enthalten. Hier könnte die größere Zahl der oxisulfidischen Vertreter dieser Klasse entscheidend sein, da diese nach einer auftretenden Schwefelverarmung als oxidisch gewertet werden und somit mehr Einschlüsse nachliefern.

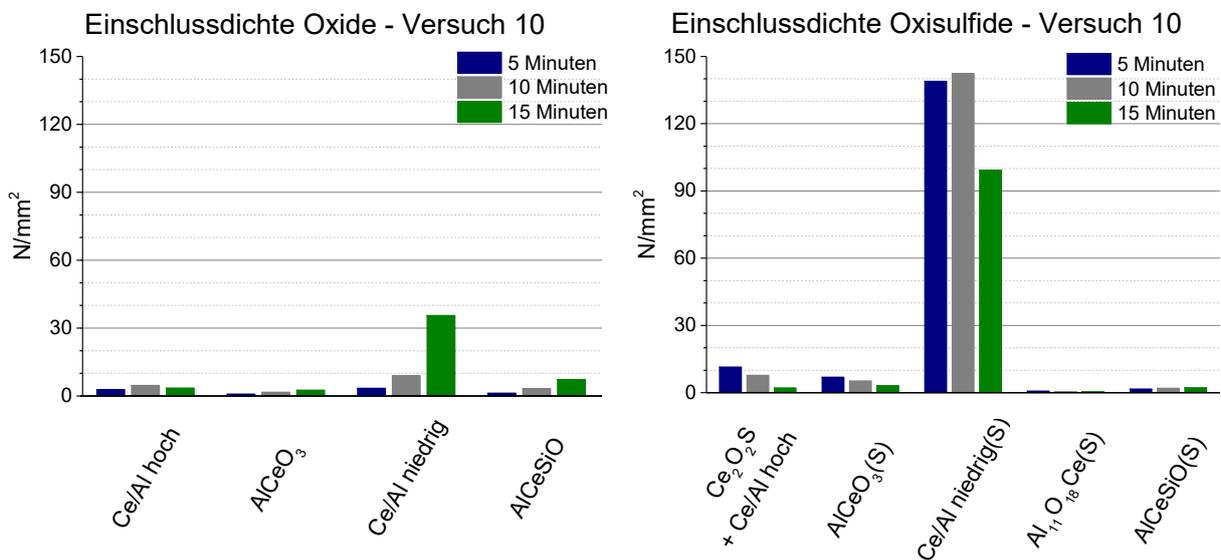


Abbildung 6-25: Einschlussdichten der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 10

Über alle Partikel zeichnet sich ein Anstieg der Größe mit steigendem Ce/Al-Verhältnis ab. Wie schon erwähnt können Wachstumsprozesse bei der Aufnahme von Legierungsmitteln die sich erhöhende Größe der Oxisulfide während des Versuchsablaufs erklären. Die größte Klasse der Oxide „Ce/Al niedrig“ bleibt während den ersten zehn Minuten des Versuches relativ unverändert bezüglich ihrer Größe. Erst bei Minute 15 kommt es zu einem leichten Wachstum, bedingt durch das Aufwachsen von Cer oder Aluminium oder durch die Umklassifizierung von großen „Ce/Al niedrig(S)“-Einschlüssen.

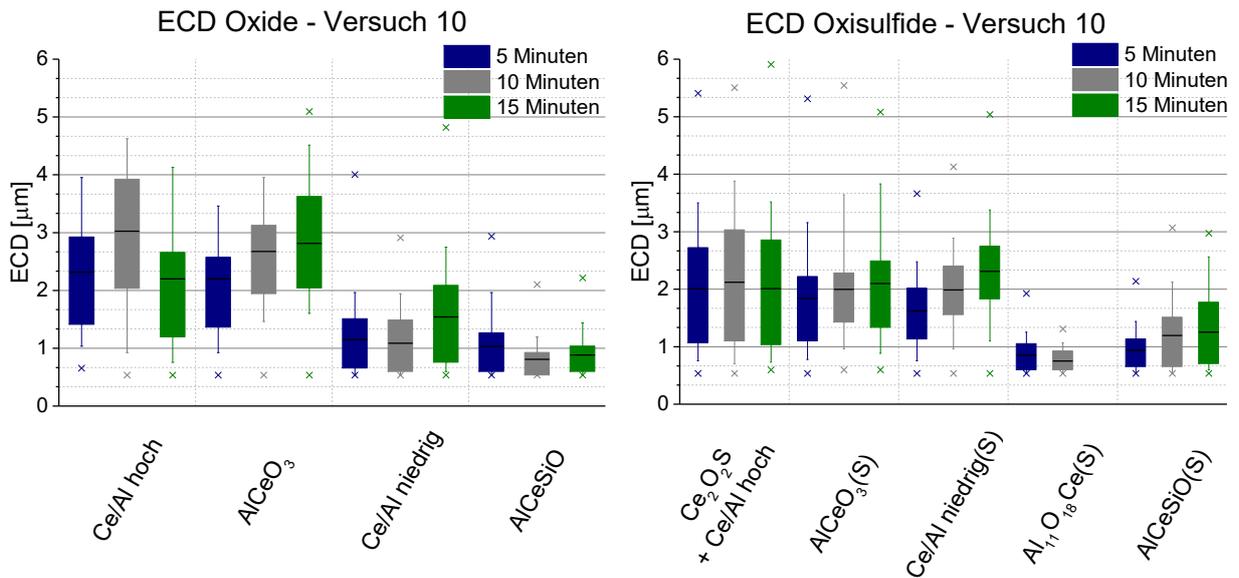
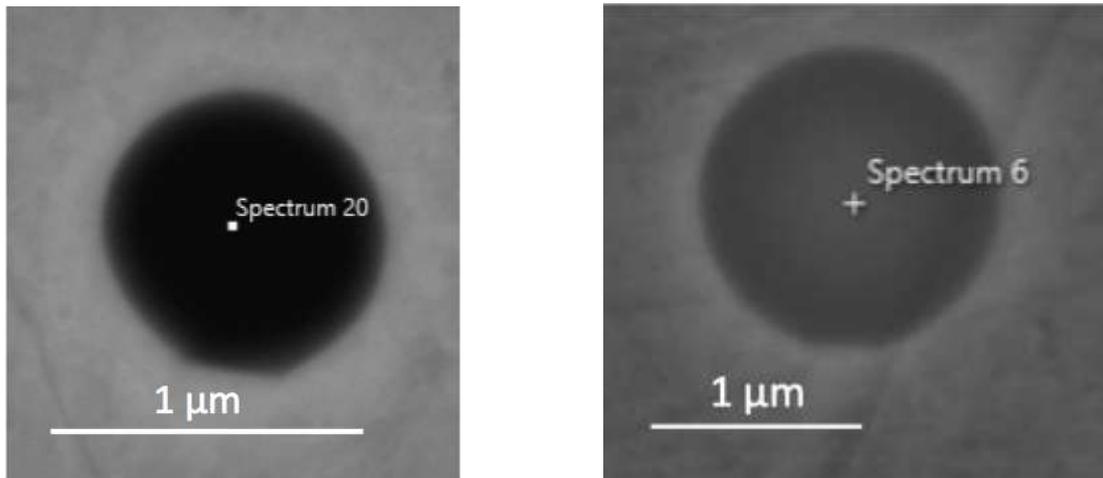


Abbildung 6-26: ECDs der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 10

6.6.2 Einschlussmorphologie – Versuch 10

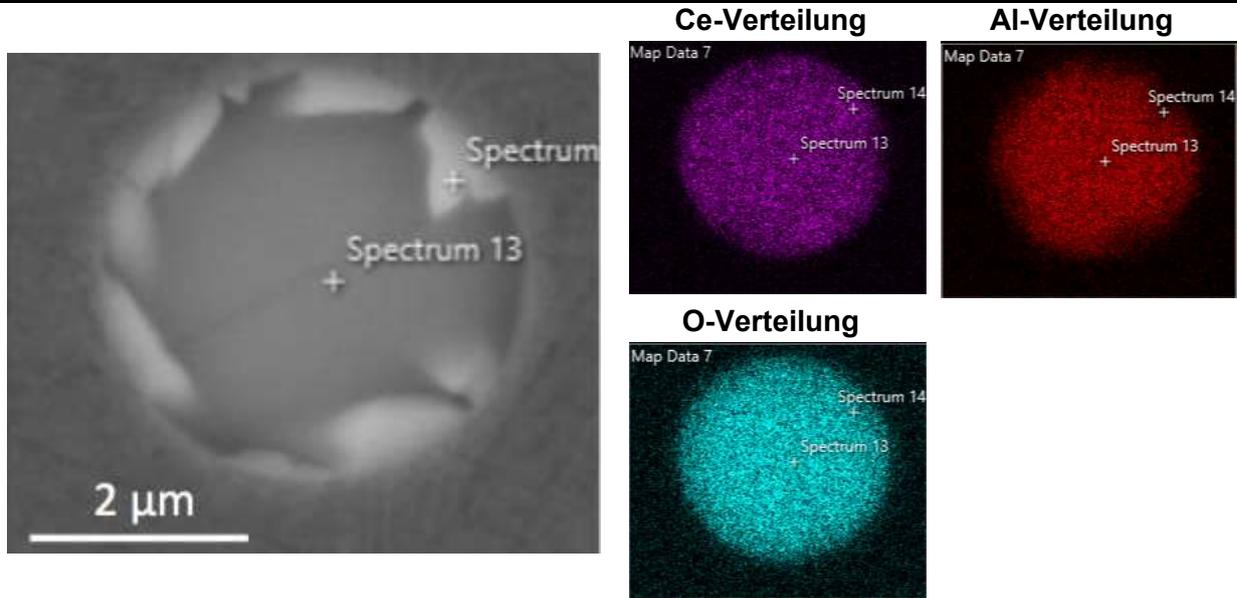
Abbildung 6-27 zeigt auf der linken Seite einen AlCeSiO-Einschluss mit einem sehr hohen Si-Gehalt von 9,3 wt.-% und ebenfalls hohen Al-Gehalt von 40,8 wt.-%. Da er im Vergleich mit den anderen Partikeln mit 20,6 wt.-% einen eher niedrigen Cer-Wert aufweist handelt es sich hierbei um ein mit Cer modifiziertes Partikel aus dem Reineisen. Dafür spricht auch die geringe Größe, welche ins Bild eines eher leicht angereicherten Ausgangseinschlusses passt. Daher bietet sich der Vergleich mit dem Partikel auf der rechten Seite an, welcher größer ist, kein Silizium enthält und ein weitaus höheres Ce/Al-Verhältnis aufweist. Unter dieser Betrachtungsweise könnten dies zwei Schritte im Prozess der Cer-Anreicherung darstellen. Obwohl der Prozess der Anreicherung von NME mit Cer sehr stark bei der Entstehung der Einschlusslandschaft mitspielt, so bilden sich dennoch Partikel auch homogen mit gelösten Elementen aus der Schmelze. Dafür spricht auch, dass gar kein Silizium vorhanden ist.

Anhand von **Abbildung 6-28** und **Abbildung 6-29** kann, wie auch schon in Kapitel 6.5.2, der Umwandlungsprozess der Klasse „Ce/Al niedrig(S)“ bei der Erstarrung und Abkühlung dargestellt werden. Im Vergleich zu **Abbildung 6-21** liegen in **Abbildung 6-28** die hellen Cer-reichen Nadeln etwas ausgeprägter vor. In **Abbildung 6-29** ist die Umwandlung in einem großen Bereich des Partikels abgelaufen. Der O-Gehalt ist über die gesamte Fläche der Einschlüsse konstant.



Spektrumsnummer	Ce [wt.-%]	Al [wt.-%]	O [wt.-%]	S [wt.-%]	Si [wt.-%]
20	20,6	40,8	29,2	-	9,3
6	47,6	23,4	29,0	-	-

Abbildung 6-27: Elektronenbild und Punktspektrum eines AlCeSiO- (links) und eines „Ce/Al niedrig“- (rechts) Einschlusses (Versuch 10, 10 Minuten)



Spektrumsnummer	Ce [wt.-%]	Al [wt.-%]	O [wt.-%]	S [wt.-%]	Si [wt.-%]
13	56,4	17,5	25,0	0,3	0,8
14	67,4	9,6	22,3	-	0,8

Abbildung 6-28: Elektronenbild, Elementverteilung und Punktspektrum eines „Ce/Al niedrig(S)“- Einschlusses (Versuch 10, 5 Minuten)

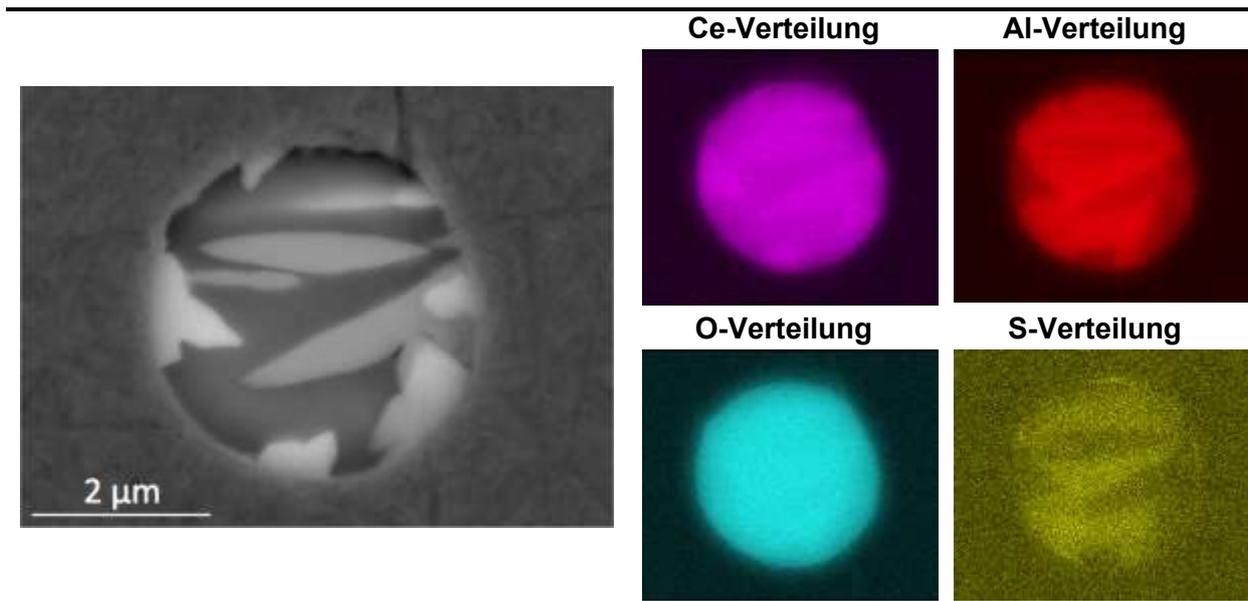


Abbildung 6-29: Elektronenbild und Elementverteilung eines „Ce/Al niedrig(S)“-Einschlusses
(Versuch 10, 15 Minuten)

6.7 13. Versuch – 39 ppm Ce & 90 ppm Al

Die Analyse der Proben dieses Versuchs ergab einen Cer-Gehalt von 39 ppm und Al-Gehalt von 90 ppm. Im Phasendiagramm, dargestellt in **Abbildung 6-1**, findet man die Zusammensetzung am unteren Rand des Gebiets „AlCeO₃ + Al₁₁O₁₈Ce“ wieder. Bei diesem Experiment wurde die dritte Probe erst nach 22 Minuten entnommen.

6.7.1 Einschlussdichte und Größenverlauf – Versuch 13

Da bei diesem Test ein weitaus geringerer Cer-Gehalt gemessen wurde, ist die Verteilung der Einschlussdichten nur in geringem Ausmaß mit den früheren Schmelzen vergleichbar. Anders als in den restlichen Experimenten gibt es hier eine überwiegende Mehrheit an Oxiden. Zudem wurden Partikel wie z.B. Al₂O₃, AlMnSiO oder AlSiO detektiert, welche sonst nie auftraten. Grund dafür ist die reduzierte Menge an Cer. Dadurch wurden diese Einschlüsse nicht reduziert bzw. modifiziert. Daher ist auch die größte Anzahl an AlCeSiO in diesem Versuch zu finden. Dies ist somit ein weiterer Beweis, der die Theorie der Modifizierung von bereits bestehenden Einschlüssen durch die zugegebenen Legierungsmittel Al und Ce, untermauert. Der starke Rückgang dieser Partikel im Verlauf des Versuchs ist nur durch eine Abscheidung in den oberen Teil der Schmelze zu erklären.

Ansonsten kommt es unter den Oxisulfiden zu einem Anstieg der Einschlussdichte. Denkbar ist die Bildung dieser Partikel auch aus AlCeSiO/AlCeSiO(S), da diese Einschlüsse verschwinden. Sowohl $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ als auch Partikel der Klasse „Ce/Al niedrig“ sind sehr leicht, daher können sie eher abgeschieden werden, dies erklärt in diesem Bereich den Rückgang.

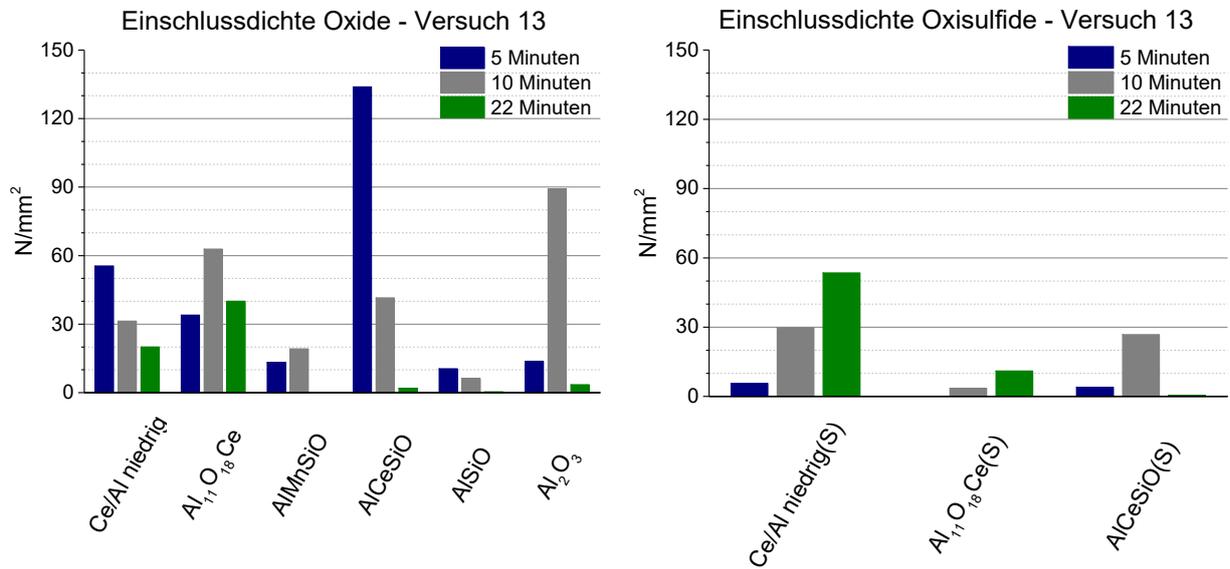


Abbildung 6-30: Einschlussdichten der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 13

Abscheidung und Agglomeration können auf Seiten der Oxide relativ gut die Entwicklung der Größenverteilung beschreiben. Auf Seiten der Oxisulfide kommt es zur Neubildung von Einschlüssen. Die Vergrößerung von AlCeSiO- und AlCeSiO(S)-Einschlüssen kann durch ein Aufwachsen von Legierungsmitteln wie Cer oder Aluminium bedingt sein.

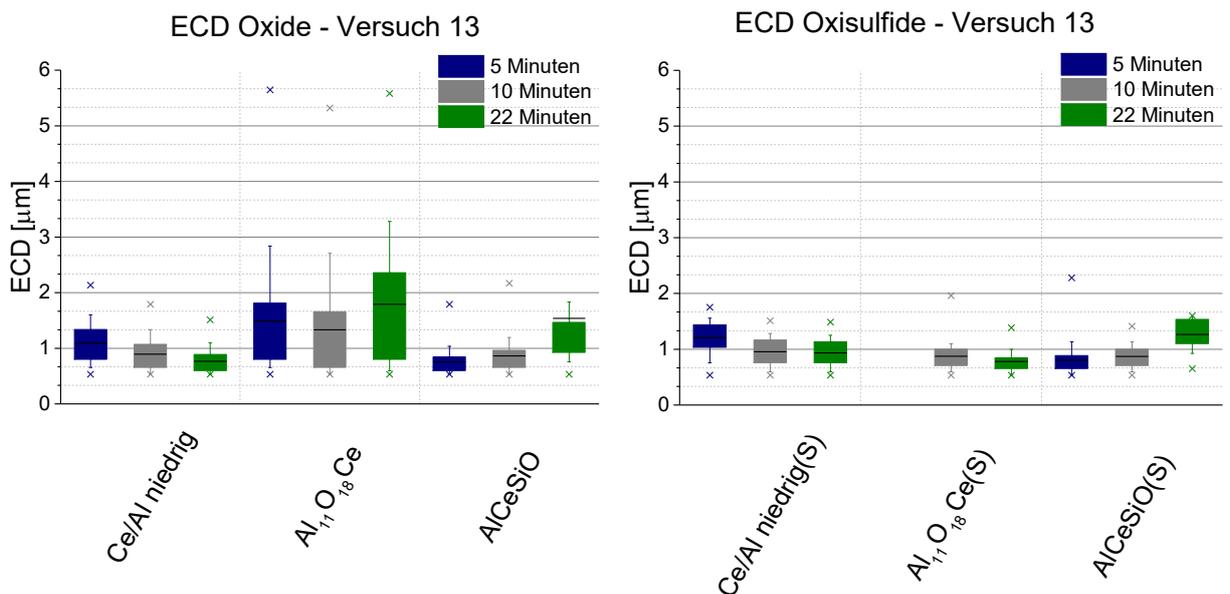


Abbildung 6-31: ECDs der gefundenen Oxide und Oxisulfide - Versuch 13

6.7.2 Einschlussmorphologie – Versuch 13

Die ersten beiden dargestellten Partikel dieses Versuchs sind beide etwas größer als der Durchschnitt. Die Zusammensetzung des NME in **Abbildung 6-32** entspricht genau dem Verhältnis von $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$. Die Elementmappings zeigen eine gleichmäßige Verteilung von Ce, Al und O. Anders als in diesem Bild, besteht der Einschluss aus **Abbildung 6-33** aus zwei verschiedenen AlCeO_x . Während der dunkle Bereich genau der Zusammensetzung von $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ entspricht, ist in der Mitte ein heller Bereich zu sehen, welcher eine höhere Konzentration an Cer aufweist. Da bei den gemessenen Gehalten an Cer und Aluminium eigentlich nur $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ stabil ist, besteht eine Tendenz zur Bildung dieses Oxids. Daher ist das Ce-ärmere äußere Oxid $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ auf das Ce-reichere aufgewachsen.

Der Einschluss, dargestellt in **Abbildung 6-34**, ist ein $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$. Gleich den Cer-Oxisulfiden weist auch dieser Partikel eine facettierte Form auf. Neben $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ kann sich also auch $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ in einer sechseckigen Form ausbilden.

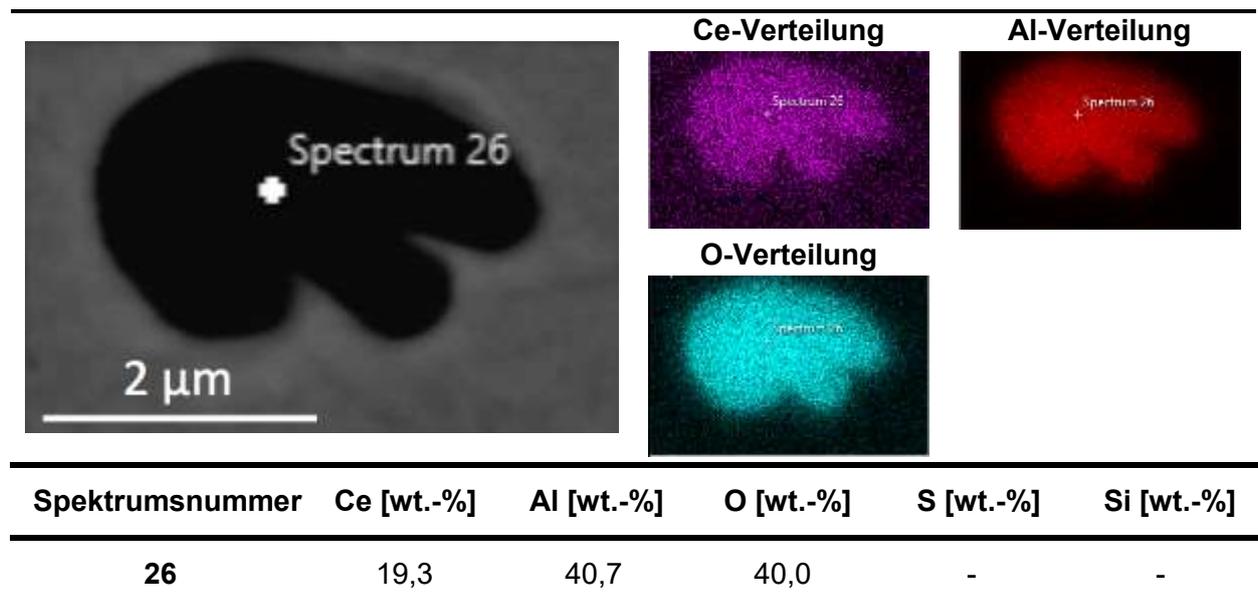
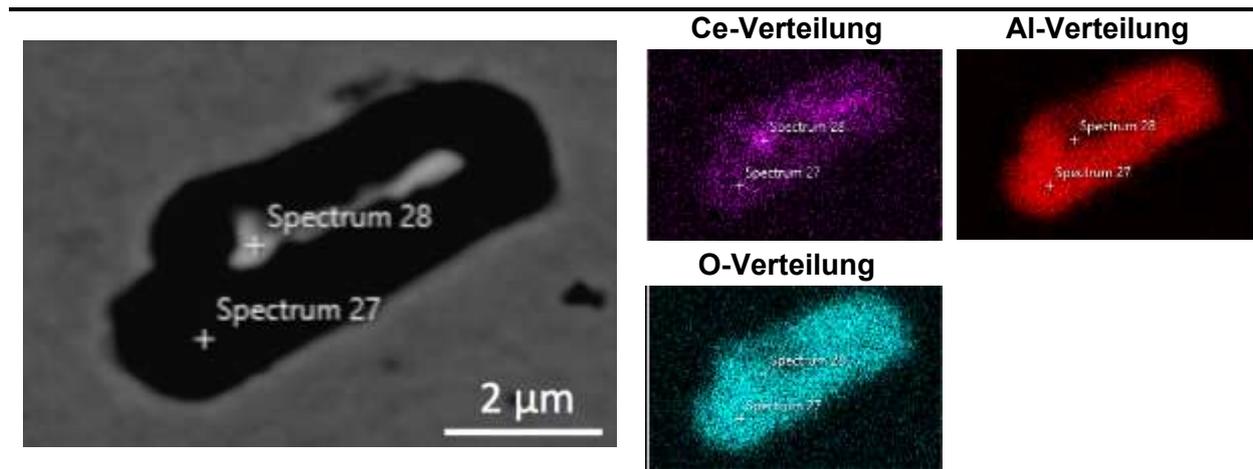
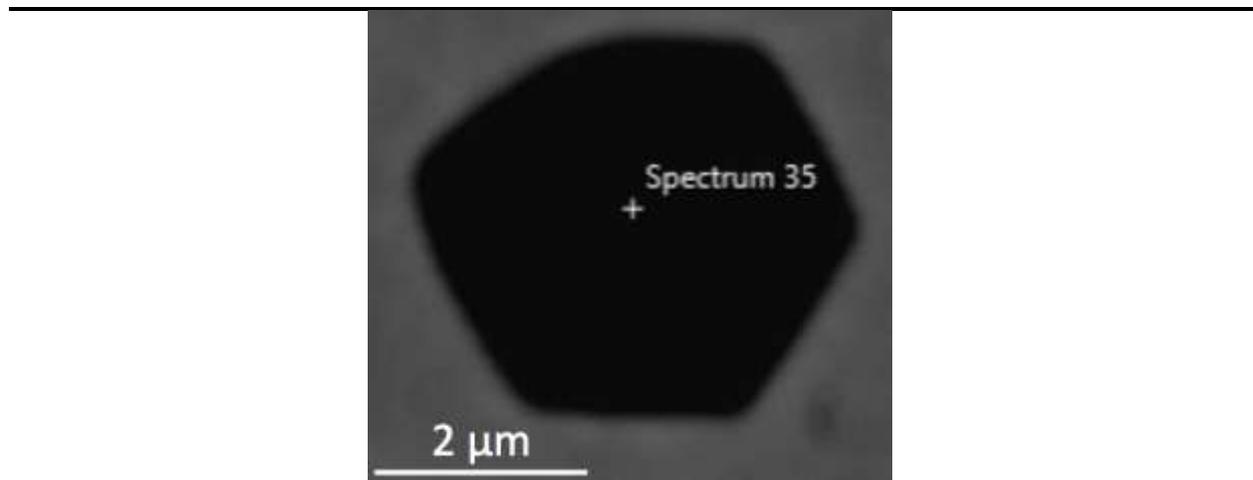


Abbildung 6-32: Elektronenbild, Elementverteilung und Punktspektrum eines $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ -Einschlusses (Versuch 13, 10 Minuten)



Spektrumsnummer	Ce [wt.-%]	Al [wt.-%]	O [wt.-%]	S [wt.-%]	Si [wt.-%]
27	18,1	42,2	39,6	-	-
28	52,4	19,9	27,7	-	-

Abbildung 6-33: Elektronenbild, Elementverteilung und Punktspektrum eines $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ -Einschlusses (Versuch 13, 10 Minuten)

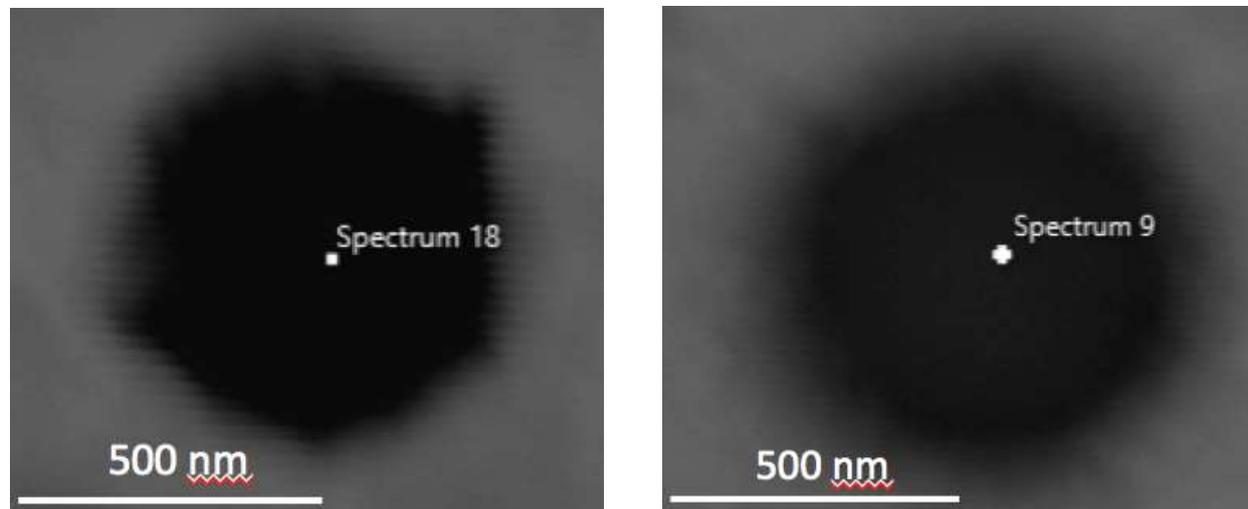


Spektrumsnummer	Ce [wt.-%]	Al [wt.-%]	O [wt.-%]	S [wt.-%]	Si [wt.-%]
35	19,5	41,0	39,5	-	-

Abbildung 6-34: Elektronenbild und Punktspektrum eines $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ -Einschlusses (Versuch 13, 10 Minuten)

In **Abbildung 6-35** sind zwei Einschlüsse dargestellt, welche beide der Klasse der AlCeSiO zugeordnet werden können, einmal ohne, einmal mit etwas Schwefel. Das Partikel, welcher Schwefel enthält, weist zudem einen höheren Si-Gehalt auf. In Kombination mit der

geringen Größer könnte somit der linke ein frühes und der rechte ein späteres Stadium einer Cer-Anreicherung von siliziumhaltigen NME aus dem Reineisen darstellen.



Spektrumsnummer	Ce [wt.-%]	Al [wt.-%]	O [wt.-%]	S [wt.-%]	Si [wt.-%]
18	27,1	33,9	36,8	0,2	2,3
9	49,1	21,9	27,8	-	1,6

Abbildung 6-35: Elektronenbild, Elementverteilung und Punktspektrum eines AlCeSiO(S)- (links) und AlCeSiO- (rechts) Einschlusses (Versuch 13, 10 Minuten)

6.8 Vergleich der Ergebnisse

Die Charakterisierung der Ausgangsschmelzen vor der Legierungszugabe zeigt hinsichtlich der Einschlussdichten von Versuch 11-13 relativ gleich verteilte Ergebnisse, lediglich bei Versuch 10 kommt es zu einer erhöhten Einschlusszahl (siehe **Abbildung 6-3**). In Art und Größe der gefunden Einschlüsse sind keine markanten Unterschiede erkennbar (siehe **Abbildung 6-4**). Aber die Anzahl und Verteilung zwischen Oxiden und Oxisulfiden innerhalb der Experimente ist sehr unterschiedlich ausgeprägt, obwohl immer mit dem gleichen Ausgangsmaterial, Reineisen, gearbeitet wurde. Dies kann durch eine inhomogene Verteilung der Partikel im Vormaterial hervorgerufen werden. Abscheidungs- und Auflösungs Vorgänge, geschehen vor der ersten Probenahme, sind ebenso denkbar. Die restlichen Ergebnisse zeigen aber keinen Zusammenhang zwischen der Art der anfangs vorhandenen Oxide und Oxisulfide und der Art der gebildeten Einschlüsse nach dem

Legieren. Vielmehr scheint es, dass nur die Legierungsmenge Einfluss auf die sich ergebende Einschlusslandschaft hat.

Die Element-Mappings des Einsatzstoffes EGR zeigen (siehe **Abbildung 5-7**), dass Cer in länglichen Lanzetten in einer Fe-Cr-Si-haltigen Matrix gebunden ist. Zudem sind helle Einschlüsse in dieser Vorlegierung gefunden worden, welche neben Cer auch Sauerstoff und Schwefel enthalten (siehe **Abbildung 5-8**). Nachdem keine Lanzetten-Überreste in den Proben sichtbar sind, ist davon auszugehen, dass sie sich vollständig aufgelöst haben. Es sind auch keine Einschlüsse in den entnommenen Proben der Versuche detektiert worden, deren Zusammensetzung mit den Partikeln aus dem EGR übereinstimmen. Jedoch können in diesem Fall Modifikationen der ursprünglichen Einschlüsse aufgetreten sein.

Prinzipiell gibt es drei verschiedene Einschlussbilder, die im praktischen Teil erzeugt wurden. So lassen sich Versuch 9 und 12 in der Art der gebildeten Einschlüsse und in dem weiteren Verhalten sehr gut miteinander vergleichen. Selbiges gilt für Versuch 11 und 10. Der letzte Versuch 13 kann hinsichtlich der gefundenen Einschlüsse als alleinstehend betrachtet werden. Die Vergleichbarkeit der einzelnen Tests ist der vergleichbaren Zugabemengen von Test 9 und 12, respektive 10 und 11 geschuldet. Experiment 13 steht für sich alleine.

In den Versuchen 9 (280 ppm Ce & 115 ppm Al) und 12 (240 ppm Ce & 93 ppm Al) tritt ein Modifikationsprozess von $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ hin zu AlCeO_3 auf. Dies entspricht einer Annäherung zum Gleichgewichtszustand. $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ wird durch eine lokale Anreicherung von Cer gebildet, ist aber aufgrund des Cer-Gehaltes im weiteren Verlauf nicht stabil (siehe **Abbildung 6-7** und **Abbildung 6-12**). Der Einschluss nimmt von der Schmelze Aluminium und Sauerstoff auf. Es bildet sich ein oxidischer Ring rund um das Partikel, der mit längerer Versuchsdauer immer breiter wird (siehe **Abbildung 6-8**, **Abbildung 6-13** und **Abbildung 6-14**). Miteinhergehend ist eine Verarmung an Schwefel in diesem Gebiet. Schlussendlich bleiben in der Mitte dieser Einschlüsse kleine Inseln über, die nach wie vor die Zusammensetzung von $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ aufweisen (siehe **Abbildung 6-15**). Die ungleichmäßige Verteilung von Aluminium in der Mitte der Partikel weist auf eine teilweise ungleichmäßige Aufnahme dieses Elements hin (siehe **Abbildung 6-8**). In weiterer Folge bilden sich aus diesen beschriebenen NME AlCeO_3 -Einschlüsse, die charakteristische helle Cer-reiche Gebiete und eine facettierte Form aufweisen (siehe **Abbildung 6-9** und **Abbildung 6-16**).

In Versuch 11 (190 ppm Ce & 101 ppm Al) und 10 (180 ppm Ce & 86 ppm Al) liegt weniger Cer vor, als in den zuvor beschriebenen. Dadurch fällt die lokale Übersättigung von Cer nicht so hoch aus und die Mehrheit der gebildeten Einschlüssen verschiebt sich zu niedrigeren Ce/Al-Verhältnissen. Charakteristisch für diese beiden Schmelzen sind flüssige, sich

umwandelnde Einschlüsse der Klasse „Ce/Al niedrig(S)“ während der Erstarrung und Abkühlung. Abhängig von der Zusammensetzung des flüssigen Partikels (Ce/Al-Verhältnis) und von dem Zeitpunkt, bei dem dieser Prozess unterbrochen wird, bilden sich unterschiedlich große Menge einer neuen Phase. Diese konnten von der Zusammensetzung her AlCeO_3 zugeordnet werden (siehe **Abbildung 6-21**, **Abbildung 6-22**, **Abbildung 6-23**, **Abbildung 6-28** und **Abbildung 6-29**).

Beim 13. Versuch (39 ppm Ce & 90 ppm Al) verschiebt sich die Einschlusslandschaft fast gänzlich zu den Oxiden. Die lokale Überhöhung der Cer-Konzentration reichte in diesem Fall nicht mehr für die Bildung von $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ aus. Stattdessen sind viele $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ -Partikel enthalten, welche zum Teil gleich den $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ eine facettierte Form aufweisen (siehe **Abbildung 6-34**). Zudem sind die Einschlüsse dieses Versuchs viel kleiner als in den restlichen, was auf die geringere Cer-Menge zurückzuführen ist. Dies legt nahe, dass Einschlüsse bei einem hohen Cer-Angebot der Schmelze dieses aufnehmen und dabei wachsen.

Im Gegensatz zu anderen Autoren konnten bei keinem Versuch Agglomerationsprodukte oder Clusterbildungen gefunden werden. Dies kann auch der geringeren Haltezeit bei den Tests dieser Arbeit geschuldet sein. [32,46]

Interessant ist die Tatsache, dass es sowohl $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ und $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ fast ausschließlich in ihrer reinen Form gibt, das heißt es sind keine anderen Elemente darin gelöst und die Zusammensetzung entspricht fast exakt der Summenformel der Verbindung. Dahingegen konnten praktisch keine AlCeO_3 -Einschlüsse gefunden werden, welche ausschließlich Cer, Aluminium und Sauerstoff enthalten haben. Möglicherweise könnte dies durch den Entstehungsprozess bedingt sein. Während es bei $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ und $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce}$ gut vorstellbar ist, auch auf Grund ihrer facettierten Form, dass sie sich homogen aus der Schmelze ausscheiden, scheinen AlCeO_3 -Partikel großteils Modifikationsprodukte bereits bestehender Einschlüsse aus dem Reineisen oder aber eben von $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ zu sein.

Die Klasse $\text{AlCeSiO}/\text{AlCeSiO}(\text{S})$ ist in allen Versuchen außer dem 9. enthalten. Ab einem Si-Gehalt von 1,5 wt.-% wird ein Ce-,Al-haltiger Einschluss als solcher klassifiziert. Diese Grenze dient dazu einen besseren Überblick über die Verteilung der Partikel zu erlangen, da in fast allen NME Silizium enthalten ist. In sämtlichen Experimenten kommt es zu einem Rückgang oder vollständigem Verschwinden dieser Einschlüsse. Die Einschlüsse aus dem Reineisen, welche sowohl Al und Si beinhalten, reichern sich mit Cer an. Damit ist eine gleichzeitige Si-Verdrängung verbunden und die Partikel werden in eine andere Klasse eingeordnet. Diese Cer-Anreicherung geht bis zum Erreichen des Ce/Al-Verhältnisses von

AlCeO_3 von 5,16. Andere Autoren haben von ähnlichen Anreicherungen bereits enthaltener Partikeln nach der Ce-Aufgabe berichtet [31,51].

Da sich die Zugabemengen der praktischen Versuche an Phasendiagrammen orientieren, welche mit FactSage errechnet wurden, war es auch von Interesse in wie weit die vorausgesagten Phasenzusammensetzungen in den Schmelzen wiedergefunden werden können. Wie auch schon im Literaturteil erwähnt, hatten die Versuche nur die Abbildung von gleichgewichtsähnlichen Bedingungen zum Ziel. Daher war nicht davon auszugehen, dass die gefundenen Einschlüsse exakt mit dem errechneten System übereinstimmen. Die Abbildung der Entwicklung und Modifizierung der einzelnen Einschlüsse, während des Versuches stand im Vordergrund. Nichtsdestotrotz zeigt sich, dass sich die Einschlüsse mit fortlaufender Dauer zu den im Gleichgewicht stabilen Phasen entwickeln. Jedoch reicht die Versuchsdauer nicht aus, um das System vollständig ins Gleichgewicht zu bringen, wodurch lediglich Aussagen über die Entwicklungstendenzen von Einschlüsse getroffen werden können.

7 Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen

Der Literaturteil dieser Arbeit beinhaltet eine Einleitung in das Erstarrungsverhalten metallischer Schmelzen, als auch eine kurze Einführung in die Wirkweise der Kornfeinung durch nichtmetallische Einschlüsse und deren Potential bei Stählen. Aufbauend darauf enthält das letzte Kapitel des theoretischen Teiles thermodynamische Betrachtungen sowie eigene Berechnungen mit FactSage zum System Fe-Ce-Al-O-S. Daraus konnten sehr effektiv das richtige Versuchsdesign abgeleitet und erste theoretische Erkenntnisse erlangt werden. Zudem finden sich Beobachtungen früherer Autoren darin, welche sich ebenfalls mit Ce-(Al-)haltigen Einschlüssen beschäftigt haben.

Im praktischen Teil bestand die erste Herausforderung in der Erprobung eines geeigneten Testaufbaus, um im Verlauf der Versuchsserie reproduzierbare Bedingungen zu gewährleisten. Von insgesamt 13 Versuchen musste daher die erste Hälfte dafür aufgewandt werden. Durch eine Änderung der Apparatur sowie einer Adaption der Legierungstechnik konnten geeignete Rahmenbedingungen für erfolgreiche Experimente geschaffen werden. Letztendlich wurden fünf Schmelzen mit fixiertem Al-, aber verändertem Cer-Gehalt, analysiert. Dies führte zu den folgenden Erkenntnissen:

- Kurz nach der Legierungszugabe kommt es zu hohen lokalen Übersättigungen und Anreicherungen und damit zur Bildung von Einschlüssen ($\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$), welche thermodynamisch nicht stabil sind.
- Aufgrund der Tatsache, dass $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ bei den in der Schmelze gemessenen Al- bzw. Cer-Gehalten nicht stabil ist, verändert sich die Zusammensetzung der

Partikel über die Zeit. Die NME nehmen Aluminium und Sauerstoff auf, dies ist mit einem Abbau von Schwefel verbunden. Das Resultat sind immer kleiner werdende $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ -Inseln, umgeben von AlCeO_3 .

- Auch bei der Klasse der „Ce/Al niedrig(S)“ kommt es zu einem Umwandlungsprozess. Aufgrund ihrer kugelrunden Form müssen sie in der Schmelze flüssig vorliegen. Beim Übergang in den festen Zustand bildet sich als erste Phase AlCeO_3 . Dieses wächst platten- und nadelförmig in den Einschluss hinein. Dieser Vorgang wird in unterschiedlichen Fortschrittsstadien gezeigt und abhängig vom Zeitpunkt der schlagartigen Erstarrung durch das Abschrecken der Probe, fallen die AlCeO_3 -Gebiete unterschiedlich groß aus.
- Die gefundenen Partikel, im speziellen die AlCeSiO -Einschlüsse legen nahe, dass es zu einer Anreicherung anfangs vorhandener Partikel mit Cer kommt. Diese nahmen über die Versuchsdauer kontinuierlich Legierungsmittel auf, wobei sie ihren Durchmesser vergrößern. Auf der anderen Seite kann auch das mit dem EGR eingebrachte Silizium an der Bildung von Einschlüssen teilnehmen.

Diese Versuche und die analysierten Einschlusslandschaften können sicher einige wichtige Erkenntnisse zum Verständnis des Systems Fe-Ce-Al-O(-S) beitragen. Nach wie vor bleiben Fragen offen. So ist es sicherlich interessant den Keimbildungsprozess bzw. die Legierungsanreicherung der verschiedenen Einschlüsse genauer abzubilden. Dies sollte mit einer Probenahme in einem kürzeren Intervall nach der Legierungszugabe möglich sein. Auf der anderen Seite könnte auch die Darstellung des Gleichgewichtszustandes nach einer längeren Haltezeit im Ofen spannende Aufschlüsse bringen.

Letztendlich stellt die Zugabe dieser Legierungsmittel in geeignetem Umfang zu einem austenitischen Stahl den eigentlichen Verwendungszweck dar. Daher ist in einem weiteren Schritt die Erprobung der Anwendbarkeit der hier gewonnenen Erkenntnisse auf andere Stahlzusammensetzungen der logische nächste Schritt im Rahmen dieses Forschungsprojektes.

Literaturverzeichnis

- [1] van der Eijk, C., J. Walmsley, O.S. Klevan, G. Refinement and R.E. Metals, Grain refinement in fully austenitic stainless steels using a Fe-Cr-Si-Ce master alloy, 59th Electric Furnace and 19th Process Technology Conferences, (2001),.
- [2] Grong, O., L. Kolbeinsen, C. van der Eijk and G. Tranell, Microstructure control of steels through dispersoid metallurgy using novel grain refining alloys, ISIJ International International 46 (2006), 6, 824–831.
- [3] Porter, D.A., K.E. Easterling and M.Y. Sherif, Phase transformations in metals and alloys, 3. Auflage, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2009.
- [4] Gottstein, G., Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 3. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg New York Dieses, 2007.
- [5] Kurz, W. and D.J. Fisher, Fundamentals Of Solidification, 3. Auflage, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, 1992.
- [6] Bargel, H.-J., H. Hilbrans, K.-H. Hübner, O. Krüger and G. Schulze, Werkstoffkunde, 9. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2005.
- [7] Nuri, Y., T. Ohashi, T. Hiromoto and O. Kitamura, Solidification microstructure of ingots and continuously cast slabs treated with rare earth, Transactions ISIJ 22 (1982), 6, 399–407.
- [8] Nuri, Y., T. Ohashi, T. Hiromoto and O. Kitamura, Solidification microstructure of ingots and continuously cast slabs treated with rare earth metal, Transactions ISIJ 22 (1982), 6, 408–416.
- [9] Di Schino, A., M. Barteri and J.M. Kenny, Effects of grain size on the properties of a low nickel austenitic stainless steel, Journal of Materials Science 38 (2003), 23, 4725–4733.
- [10] Callister, W.D., Materials science and engineering. An introduction, 7. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., 2007.

- [11] Bramfitt, B.L., The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron, *Metallurgical Transactions* 1 (1970), 1987–1995.
- [12] Katsumata, A. and H. Todoroki, Effect of Rare Earth Metal on inclusion composition in molten stainless steel, *ISS Transactions Juli* (2002), .
- [13] Tuttle, R., Understanding the mechanism of grain refinement in plain carbon steels, *International Journal of Metalcasting* 7 (2013), 4, 7–16.
- [14] Turnbull, D. and B. Vonnegut, Nucleation Catalysis, *Industrial and Engineering Chemistry* 44 (1952), 6, .
- [15] Nakajima, K., H. Hasegawa, S. Khumkoa and S. Mizoguchi, Effect of a catalyst on heterogeneous nucleation in pure and Fe-Ni alloys, *Metallurgical and Materials Transactions B* 34 (2003), 5, 539–547.
- [16] Andersson, M., J. Janis, L. Holappa, M. Kiviö and P. Naveau, Grain size control in steel by means of dispersed non-metallic inclusions – GRAINCONT, .
- [17] Haynes, W.M., D.R. Lide and T.J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95. Auflag, CRC Press, Boca Raton, 2015.
- [18] Arhipov, P., S. Tkachenko and I. Gerasymov, Growth and characterization of large CeAlO₃ perovskite crystals, *Journal of Crystal Growth* 430 (2015), 116–121.
- [19] van der Eijk, C., Ø. Grong, F. Haakonsen, L. Kolbeinsen and G. Tranell, Progress in the Development and Use of Grain Refiner Based on Cerium Sulfide or Titanium Compound for Carbon Steel, *ISIJ International* 49 (2009), 7, 1046–1050.
- [20] Mohanty, P.S. and J.E. Gruzleski, Mechanism of grain refinement in aluminium, *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995), 5, 2001–2012.
- [21] Nordstrand, E.F., Ø. Grong, C. van der Eijk and S. Gaal, Phase Relations in Ce–Al–Fe–S Based Grain Refiners for Steels, *ISIJ International* 49 (2009), 7, 1051–1058.
- [22] Tehovnik, F., M. Dobersek, B. Arh, B. Korousic, D. Kmetic and V. Dunat, Der Einfluss seltener Erden auf die Entstehung nichtmetallischer Einschlüsse und die Mikrostruktur von hochlegiertem Chromstahlguss, 44 (2005), 163–168.
- [23] Nicole Bartlett, L. and B.R. Avila, Grain refinement in lightweight advanced high-strength steel castings, *International Journal of Metalcasting* 10 (2016), 4, 401–420.
- [24] Li, H., A. McLean, J.W. Rutter and I.D. Sommerville, Influence of Rare Earth Metals on the nucleation and solidification behaviour of iron and 1045 steel, *Metallurgical Transactions B* 19B (1988), 383–395.
- [25] Eijk, C. Van Der, Development of Grain Refiner Alloys for Steels, *AISTech 2011 Proceedings* (2011), 559–566.

-
- [26] Tuttle, R., Effect of rare earth additions on grain refinement of plain carbon steels, *International Journal of Metalcasting Spring* (2012), 51–65.
- [27] Youngjo, K., T. Mikael, D. Sichen, M. Takashi, M. Kazumi and M. Kazuki, Aluminum deoxidation equilibrium of molten iron–aluminum alloy with wide aluminum composition range at 1873 K, *ISIJ International* 49 (2009), 10, 1483–1489.
- [28] Turkdogan, E.T., *Fundamentals of Steelmaking*, The Institute of Materials, London, 1996.
- [29] Diao, S.S., Q.Y. Han, G. Lin and D. Chen, Equilibria of Ce-Al-O and Nd-Al-O in molten iron, *Steel Research* 68 (1997), 11, 469–474.
- [30] Han, Q., X. Feng, S. Liu, H. Niu and Z. Tang, Equilibria between Cerium or Neodymium and Oxygen in Molten Iron, *Metallurgical Transactions B* 21B (1990), 2, 295–302.
- [31] Adabavazeh, Z., W.S. Hwang and Y.H. Su, Effect of Adding Cerium on Microstructure and Morphology of Ce-Based Inclusions Formed in Low-Carbon Steel, *Scientific Reports* 7 (2017), 1, .
- [32] Bi, Y., A.V. Karasev and P.G. Jönsson, Three Dimensional Evaluations of REM Clusters in Stainless Steel, *ISIJ International* 54 (2014), 6, 1266–1273.
- [33] Kojola, N., S. Ekerot, M. Andersson and P.G. Jo, Pilot plant study of nozzle clogging mechanisms during casting of REM treated stainless steels, *Ironmaking and Steelmaking* 38 (2011), 1, 1–11.
- [34] Sigworth, G. and J.F. Elliott, The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys, *Metal Science* 8 (1974), 298–310.
- [35] Li, Y., C. Liu, C. Li and M. Jian, A coupled thermodynamic model for prediction of inclusions precipitation during solidification of heat-resistant steel containing cerium, *Journal of Iron and Steel Research, International* 22 (2015), 6, 457–463.
- [36] Yanqiang, L., W. Lijun and G. Junbo, Thermodynamic analysis of cerium inclusions formed in spring steel used in fastener of high-speed railway, *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* 3 (2013), 720–726.
- [37] Vahed, A. and D.A.R. Kay, The deoxidation thermodynamics of cerium and lanthanum in liquid iron, *Metallurgical Transactions B* 6B (1975), .
- [38] Vahed, A. and D.A.R. Kay, Thermodynamics of Rare Earths in Steelmaking, *Metallurgical Transactions B* 7B (1976), 375–383.
- [39] Wilson, W.G., D.A.R. Kay and A. Vahed, The use of thermodynamics and phase equilibria to predict the behavior of rare earth elements in steel, *Journal of Metals* (1974), 14–23.
- [40] Jung, I., S.A. Deckerov and A.D. Pelton, A Thermodynamic Model for Deoxidation Equilibria in Steel, *Metallurgical and Materials Transactions B* 35B (2004), 493–507.

- [41] Harding, R.A., Recent developments in the induction skull melting and investment casting of titanium aluminides, *Kovove Materialy* 42 (2004), 4, 225–241.
- [42] Sakamoto, K., K. Yoshikawa, T. Kusamichi and T. Onoye, Changes in oxygen contents of titanium aluminides by vacuum induction, cold crucible induction and electron beam melting, *ISIJ International* 32 (1992), 5, 616–624.
- [43] Shi, G., H. V. Atkinson, C.M. Sellars and C.W. Anderson, Maximum Inclusion Size in two Clean Steels Part 2 Use of Data From Cold Crucible Remelted Samples and Polished Optical Cross-sections, *Ironmaking and Steelmaking* 27 (2000), 5, 361–366.
- [44] Fruehan, R.J., The effect of zirconium, cerium, and lanthanum on the solubility of oxygen in liquid iron, *Metallurgical Transactions* 5 (1974), .
- [45] Fruehan, R.J., The free energy of formation of Ce₂O₂S and the nonstoichiometry of cerium oxides, *Metallurgical Transactions B* 10B (1979), 143–148.
- [46] Guo, M. and H. Suito, Dispersion of primary inclusions of Ce₂O₃ and CeS in Fe-0.20 mass%C-0.02 mass%P alloy, *ISIJ International* 39 (1999), 7, 678–686.
- [47] Wen, B., B. Song, N. Pan, Q. feng Shu, X. jun Hu and J. hong Mao, Influence of Ce on Characteristics of Inclusions and Microstructure of Pure Iron, *Journal of Iron and Steel Research International* 18 (2011), 2, 38–44.
- [48] Wen, B. and B. Song, In situ observation of the evolution of intragranular acicular ferrite at Ce-containing inclusions in 16Mn steel, *Steel Research International* 83 (2012), 5, 487–495.
- [49] Park, J.H. and S.K. Kwon, Effect of Ce Addition on the Formation Behavior of Inclusions in Stainless Steel Melt, *AISTech - Iron and Steel Technology Conference Proceedings* (2013), 1285–1292.
- [50] Kwon, S.K., Y.-M. Kong and J.H. Park, Effect of Al deoxidation on the formation behavior of inclusions in Ce-added stainless steel melts, *Metals and Materials International* 20 (2014), 5, 959–966.
- [51] Kwon, S.K., J.S. Park and J.H. Park, Influence of Refractory-Steel Interfacial Reaction on the Formation Behavior of Inclusions in Ce-containing Stainless Steel, *ISIJ International* 55 (2015), 12, 2589–2596.
- [52] ELKEM, Elkem Grain Refiner StainSeed™, .

A Anhang

A.1 Einschlussklassifizierung der „feature“-Daten

Tabelle A-1: Kriterien für das Löschen einzelner Datensätze

Bedingung für das Löschen der Datensätze	
Matrix (Grauwert)	$Fe + O + C > 99,99$
Schleifen	$Fe + O + C + Si > 99,99$
Polieren	$Fe + O + C + Si + K + Na + F + Cl > 99,99$
Bindungspartner	$O + N + S = 0$

A.2 Box Diagramme

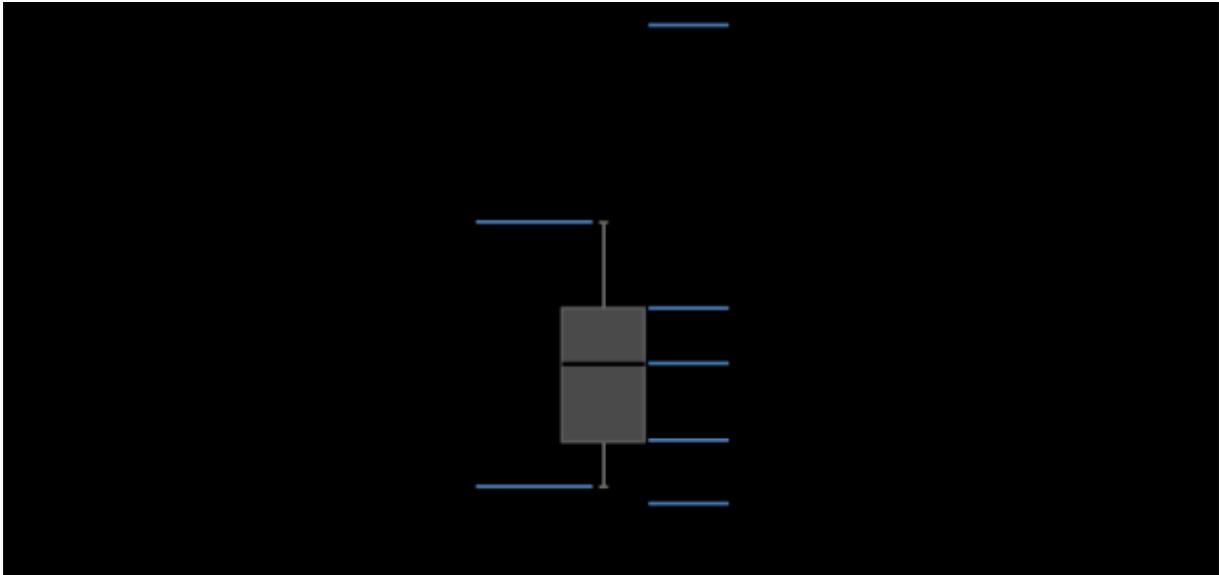


Abbildung A-1: Parameter der Box Diagramme

A.3 Ergebnisse – Allgemeines

Tabelle A-2: Überblick über die mit einem Funkenemissionsspektrometer gemessenen Element-Gehalte der Restschmelze.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Ce	Sb	Zr	Fe
Versuch 1	0,0055	0,0265	0,0289	0,0016	0,0025	0,1510	0,0016	0,0627	0,0112	0,0080	0,0072	<0,001	99,600
Versuch 2	0,0032	0,0053	0,0817	0,0018	0,0033	0,4400	0,0040	0,2300	0,0016	0,0015	0,0021	<0,001	99,200
Versuch 3	0,0020	0,0174	0,0735	0,0019	0,0035	0,1910	0,0010	0,0924	0,0135	0,0059	0,0022	<0,001	99,500
Versuch 4	0,0034	0,0172	0,0746	0,0051	0,0057	0,2500	0,0015	0,1240	0,0020	0,0049	0,0044	<0,001	99,400
Versuch 5	0,0030	0,0127	0,0743	0,0056	0,0062	0,2770	0,0020	0,1370	0,0019	0,0029	0,0043	<0,001	99,400
Versuch 6	0,0034	0,0108	0,0688	0,0050	0,0052	0,2050	0,0010	0,0970	0,0035	0,0062	0,0041	<0,001	99,500
Versuch 7													
Versuch 8	0,0048	0,0276	0,0393	0,0030	0,0038	0,0830	<0,001	0,0243	0,0111	0,0364	0,0048	<0,001	99,700
Versuch 9	0,0054	0,0295	0,0476	0,0036	0,0039	0,0878	<0,001	0,0244	0,0115	0,0344	0,0052	<0,001	99,700
Versuch 10	0,0071	0,0321	0,0437	0,0036	0,0037	0,0784	<0,001	0,0256	0,0086	0,0174	0,0038	0,0011	99,700
Versuch 11	0,0061	0,0304	0,0402	0,0016	0,0028	0,0759	<0,001	0,0248	0,0101	0,0209	0,0021	0,0014	99,700
Versuch 12	0,0056	0,0305	0,0433	0,0060	0,0039	0,0862	<0,001	0,0260	0,0093	0,0363	0,0038	0,0019	99,700
Versuch 13	0,0044	<0,001	0,0408	0,0036	0,0043	0,0266	<0,001	0,0251	0,0090	0,0085	0,0034	0,0016	99,800

A.4 Weitere Beispiele verschiedener Einschlüsse

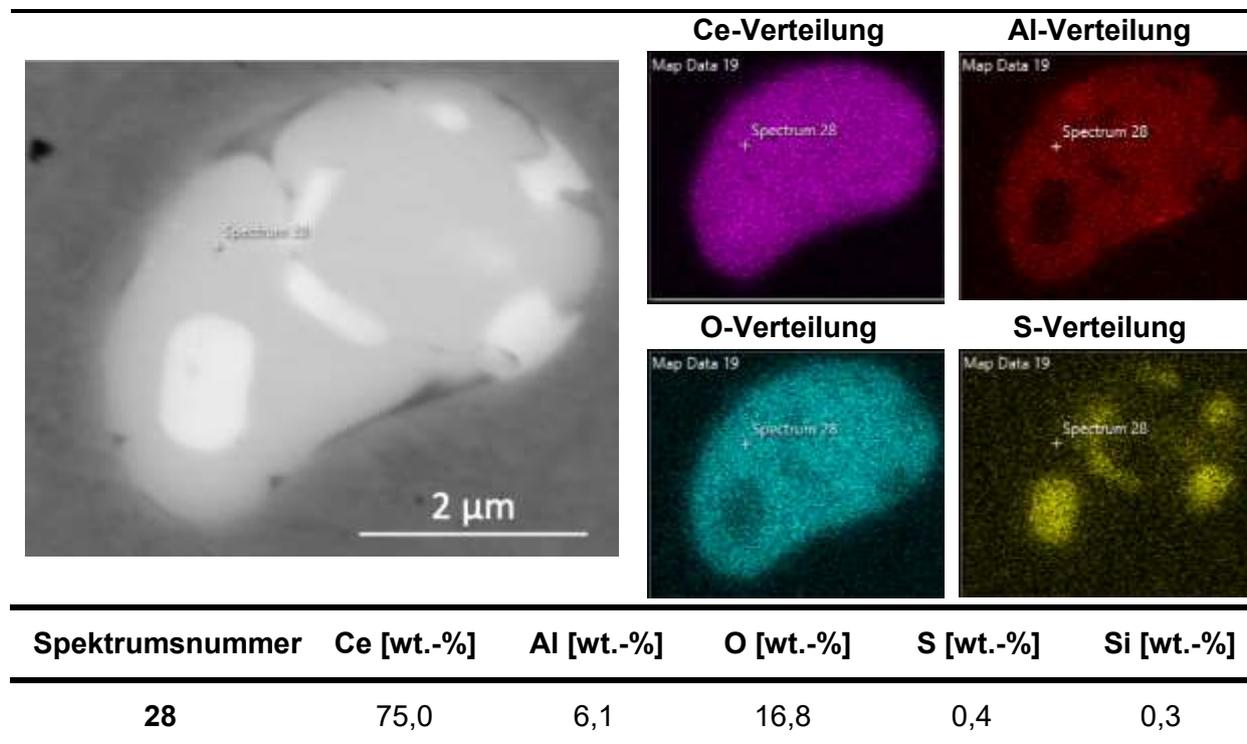


Abbildung A-2: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „Ce₂O₂S+Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 12, 15 Minuten)

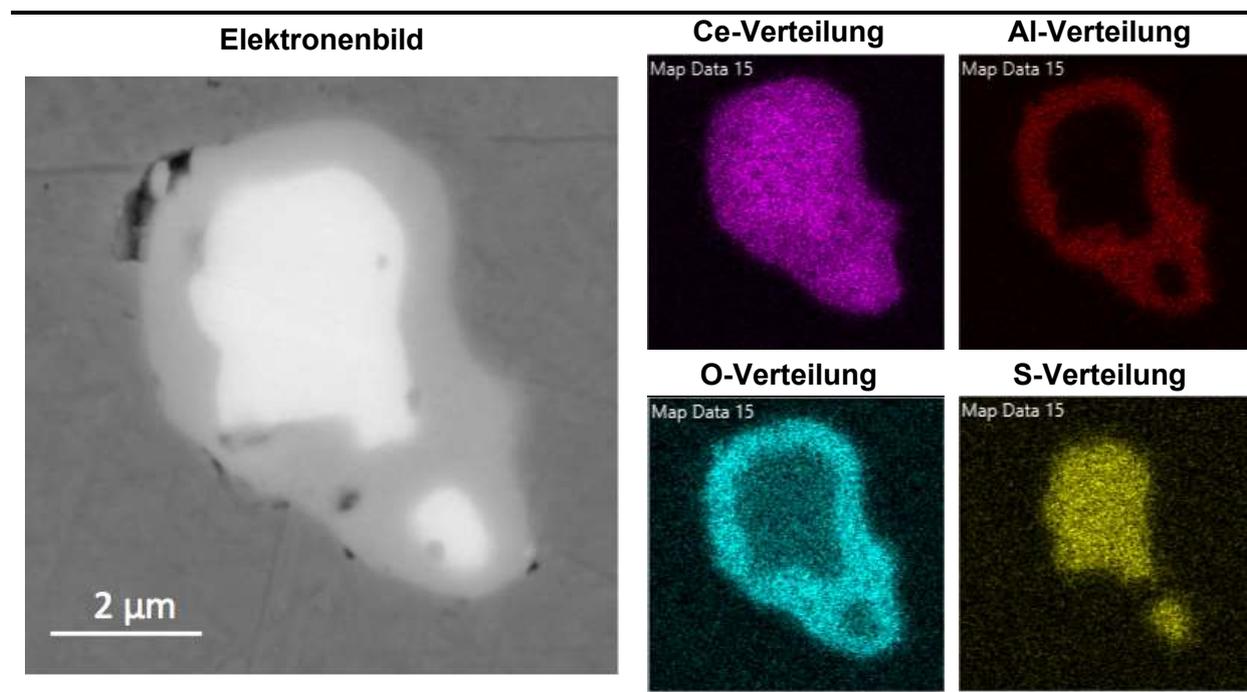


Abbildung A-3: Elektronenbild, Elementverteilungen und Punktspektrum eines „Ce₂O₂S+Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 11, 10 Minuten)

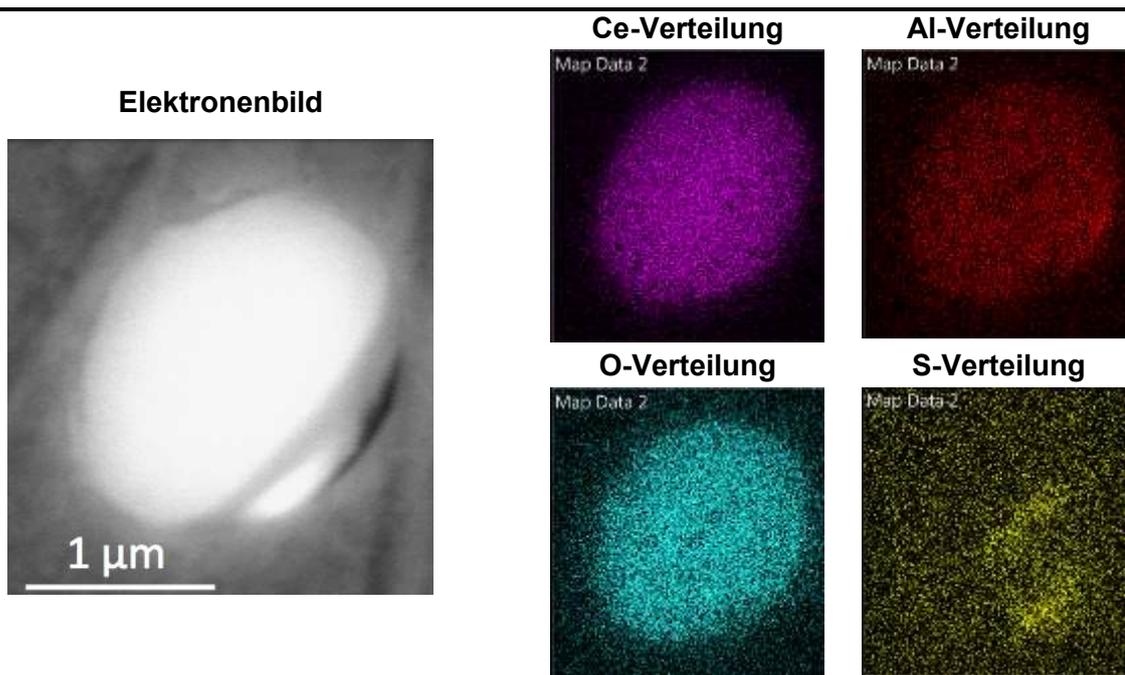
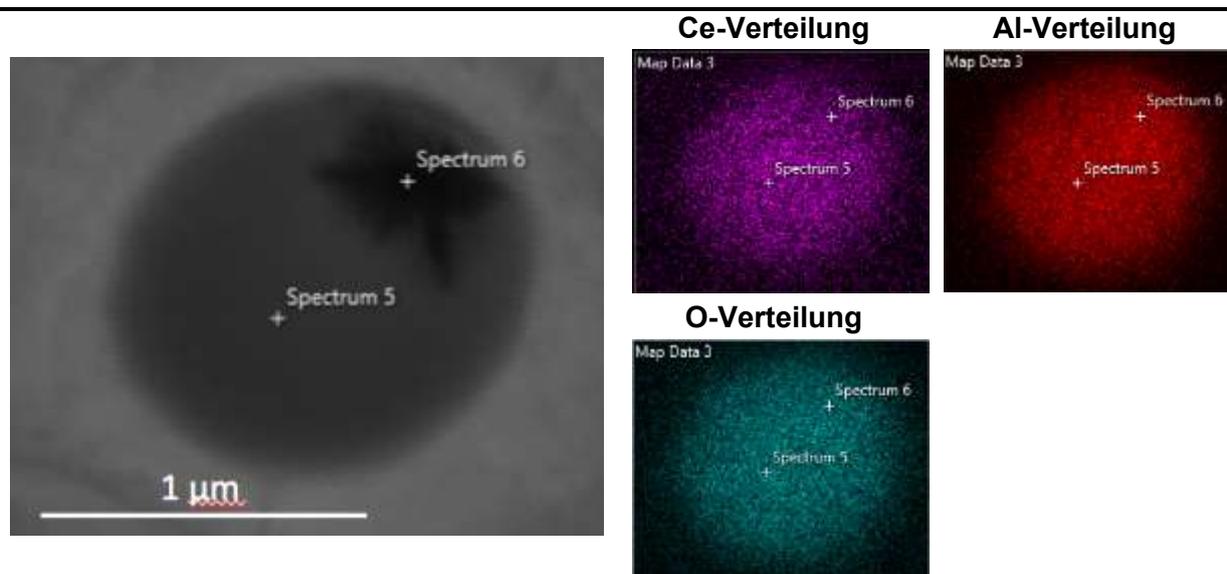


Abbildung A-4: Elektronenbild, Elementverteilung und Flächenspektrum eines „Ce/Al hoch“-Einschlusses (Versuch 10, 10 Minuten)



Spektrumsnummer	Ce [wt.-%]	Al [wt.-%]	O [wt.-%]	S [wt.-%]	Si [wt.-%]
5	36,8	28,2	33,8	-	1,1
6	29,0	33,3	36,5	0,2	0,9

Abbildung A-5: Elektronenbild, Elementverteilung und Punktspektren eines „Ce/Al niedrig(S)“-Einschlusses (Versuch 13, 10 Minuten)