



**LEHRSTUHL FÜR METALLURGIE**  
**MONTANUNIVERSITÄT**

---

**Systematische Untersuchung des  
Abbrandverhaltens diverser Legierungsmittel  
im Zuge der sekundärmetallurgischen  
Behandlung von Stählen**

Masterarbeit

eingereicht von

**Gerd Christian Eibisberger**

betreut von

**Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Schenk**

Leoben, im März 2013



Lehrstuhl für Metallurgie – Montanuniversität Leoben  
Franz-Josef-Straße 18 – 8700 Leoben, Österreich



Herrn Gerd EIBISBERGER wird vom Lehrstuhl für Metallurgie folgendes Masterarbeitsthema S 682 gestellt:

## **Systematische Untersuchung des Abbrandverhaltens diverser Legierungsmittel im Zuge der sekundärmetallurgischen Behandlung von Stählen**

### **Inhalte:**

Die technologischen Anforderungen im Bereich der Langprodukte nehmen stetig zu. Daher ist es unabdingbar, dass grundlegende Untersuchungen bezüglich des Abbrandverhaltens diverser Legierungsmittel z.B. Al in der Sekundärmetallurgie durchgeführt werden, um gesichert die engen, geforderten Analysengrenzen zu erfüllen. Ziel der Arbeit ist es, das Abbrandverhalten über die gesamte Prozessroute der Sekundärmetallurgie, insbesondere am Pfannenofen zu verfolgen und somit das Wissen hierüber zu vertiefen. In weiterer Folge soll ein Legierungsabbrandberechnungsmodell zur definierten Zugabe von Legierungsmitteln, unter Berücksichtigung der Einflussfaktoren, erstellt werden.

- Literaturrecherche über das Abbrandverhalten der Desoxidierungs- bzw. Legierungselemente Al, C, Mn, Si für den Bereich der Sekundärmetallurgie.
- Begleitung von betrieblichen Versuchen in der Hütte Donawitz
- Statistische Auswertung der betrieblich gewonnenen Daten mit anschließender Erstellung eines geeigneten Legierungsabbrandberechnungsmodelles.
- Vergleich zwischen Literatur und betrieblich gewonnenen Ergebnissen

**Industriepartner:**



Leoben, im März 2013

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Johannes Schenk

## Danksagung

Zuerst möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Ralph Werl von der voestalpine Stahl Donawitz für die Betreuung während des praktischen Teils meiner Arbeit danken. Ohne seine fachkundliche Meinung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Für die ausgesprochen interessante Themenstellung möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Klösch, MBA Leiter der Produkt-, Prozess- und Werkstoffentwicklung der voestalpine Stahl Donawitz GmbH, herzlich danken.

Anschließend möchte ich Herrn Ing. Klaus Srienz für die Begleitung der Versuchsdurchführung im Werk Donawitz meinen Dank aussprechen.

Besonderer Dank gilt auch dem Leiter der Eisen- und Stahlmetallurgie, Herrn Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Schenk für die Betreuung und Begutachtung dieser Diplomarbeit.

Selbstverständlich möchte ich auch meiner Lebenspartnerin dafür danken, dass sie mir die notwendige Kraft gegeben hat, um diese Masterarbeit zu vollenden.

## Kurzfassung

In dieser Masterarbeit wird das Abbrandverhalten der Legierungselemente C, Si, Mn und Al während der sekundärmetallurgischen Behandlung von Schienenstahl-, Kaltstachstahl- und Nahtlosrohrgüten untersucht. Die Abbranduntersuchung beginnt mit der Beprobung bei der Pfannenbehandlung und endet am Stranggussverteiler, wo die letzten Proben gezogen wurden. Die Probennahme besteht aus TOS- (Total-Oxygen-Sample), Lollipop- und Schlackenproben, welche mit dem Funkenspektrometer und anderer Auswertmethoden ausgewertet werden. Anschließend konnte ein Legierungsabbrandberechnungsmodell erstellt werden, welches als Ergebnis den Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter wie Heizenergie, Heizdauer, Spüldurchfluss und Spüldauer auf den Abbrand darstellt.

## Abstract

This master thesis deals with the loss of the alloying elements C, Si, Mn and Al during the secondary metallurgy treatment of a railsteel, a cold heading steel and two seamless tube steel grades. The study of the alloy loss starts with sampling during the ladle treatment and ends at the tundish of the continuous caster where the last samples were taken. The samples include total oxygen samples, disk and slag samples which are evaluated with the spark emission spectrometer and other evaluation methods. Then a calculation model for the alloy loss were created which represents the influence of different process parameters such as heating power, heating duration, flushing flow and flushing time.

## 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.

.....  
Gerd Eibisberger

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b> .....	<b>I</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>II</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b> .....	<b>IV</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Allgemeine Formelzeichen</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Akronyme</b> .....	<b>IX</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>X</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>XVI</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Literatur</b> .....	<b>2</b>
2.1 Grundlagen der Sekundärmetallurgie .....	2
2.2 Desoxidationsgleichgewichte .....	3
2.2.1 Aluminiumdesoxidation .....	5
2.2.2 Siliziumdesoxidation .....	7
2.2.3 Kohlenstoffdesoxidation .....	8
2.2.4 Desoxidation mit Mangan und Silizium unter Bildung komplexer Oxide .....	8
2.3 Abbrandverhalten .....	11
2.3.1 Grundlagen zum Abbrandverhalten .....	11
2.3.2 Reaktionen während des Abstichvorganges am Konverter .....	12

2.3.3	Behandlungen in der Sekundärmetallurgie .....	12
2.3.3.1	Pfannenschlacke .....	13
2.3.3.2	Reoxidationserscheinungen zwischen Stahl und Schlacke während der Pfannenbehandlung .....	13
2.3.3.3	Effekte bei Veränderung der Temperatur und Anfangs-FeO-Gehalt in der Top-Schlacke .....	16
2.3.4	Untersuchungen des Mn- bzw. Si-Abbrandes in einem Schienenstahl .....	21
2.3.5	Untersuchung zur Oxidation in der Pfanne während des Abstiches .....	23
2.3.5.1	Luftströmung kombiniert mit fallendem Metallfluss in einen flüssigen Pool .....	24
2.3.5.2	Experimentelle Methoden zur Reduzierung der Luftoxidation .....	25
2.3.5.3	Reduktion des Abbrandverlustes beim Abstich .....	27
2.4	Methode zur Auswertung der chemischen Analyse der Stahlproben.....	28
2.4.1	Funkenspektrometer.....	28
2.4.1.1	Möglichkeit und Grenzen des Funkenspektrometers .....	29
<b>3</b>	<b>Praktischer Teil .....</b>	<b>30</b>
3.1	Prozessbeschreibung und Probennahme während der sekundärmetallurgischen Behandlung .....	30
3.2	Untersuchte Stahlqualitäten .....	31
3.3	Versuchsdurchführung .....	32
3.3.1	Kaltstauchstahlgüte .....	32
3.3.2	Nahtlosrohrgüten .....	34
3.3.3	Schienenstahlgüte .....	34
<b>4</b>	<b>Auswertung .....</b>	<b>36</b>
4.1	Methoden zur Auswertung .....	36
4.2	Vorversuche zur Erstellung eines Legierungsabbrand-berechnungsmodelles ....	36
4.3	Ermittlung des Legierungsabbrandes.....	41
4.3.1	Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüte .....	42
4.3.1.1	C-Abbrand und C-Abbrandrate.....	42
4.3.1.2	Si-Abbrand und Si-Abbrandrate .....	44
4.3.1.3	Mn-Abbrand und Mn-Abbrandrate.....	46
4.3.1.4	Al-Abbrand und Al-Abbrandrate .....	48
4.3.2	Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten .....	50
4.3.2.1	C-Abbrand und C-Abbrandrate.....	50
4.3.2.2	Si-Abbrand und Si-Abbrandrate .....	52
4.3.2.3	Mn-Abbrand und Mn-Abbrandrate.....	54
4.3.2.4	Al-Abbrand und Al-Abbrandrate .....	56

---

4.3.3	Abbrandverlauf der Schienenstahlgüte .....	58
4.3.3.1	C-Abbrand und C-Abbrandrate.....	58
4.3.3.2	Si-Abbrand und Si-Abbrandrate .....	60
4.3.3.3	Mn-Abbrand und Mn-Abbrandrate.....	62
4.3.3.4	Al-Abbrand und Al-Abbrandrate .....	65
4.4	Legierungsabbrandberechnungsmodell für den betrieblichen Gebrauch.....	65
4.4.1	Diskussion der Einflussgrößen auf den Legierungsabbrand.....	65
4.5	Auswertung von Betriebsdaten .....	70
4.5.1	Kaltstauchstahlgüte .....	70
4.5.2	Nahtlosrohrgüte .....	77
4.5.3	Schienenstahlgüte .....	84
4.6	Vergleich zwischen Literatur und Versuchsdaten.....	90
4.7	Diskussion .....	91
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>92</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>95</b>
<b>A</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>i</b>

## Allgemeine Formelzeichen

{ }	Gasphase
[ ]	Schmelze
( )	Schlackenphase
< >	Feuerfestmaterial, nichtmetallische Einschlüsse

## Akronyme

LfM	Lehrstuhl für Metallurgie
TOS	Total Oxygen Sample
RH	Rheinstahl Heraeus
VD	Pfannenstandentgasung
LD	Linz Donawitz
TP	Tauchprobe
SiO <sub>2</sub>	Siliziumoxid
FeMn	Ferromangan
FeSi	Ferrosilizium
Al	Aluminium
Si	Silizium
C	Kohlenstoff
Mn	Mangan
FeO	Eisenoxid
MnO	Manganoxid

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2-1:</b> Pflannenofen [15] .....	3
<b>Abbildung 2-2:</b> Richardson-Jeffes-Diagramm [18] .....	5
<b>Abbildung 2-3:</b> Desoxidationsgleichgewicht des Aluminiums [3] .....	6
<b>Abbildung 2-4:</b> Desoxidationsschaubild für Silizium bei $a_{\text{SiO}_2}=1$ [4] .....	7
<b>Abbildung 2-5:</b> Desoxidationsschaubild für Kohlenstoff [5] .....	8
<b>Abbildung 2-6:</b> Zustandsschaubild MnO-SiO <sub>2</sub> [6] .....	9
<b>Abbildung 2-7:</b> Gleichgewicht für die Desoxidation mit Mangan und Silizium [7].....	10
<b>Abbildung 2-8:</b> Desoxidationsschaubild des Systems Si-Mn-O für 1600 °C mit Linien gleichen Sauerstoffgehalts in Massen-% (ausgezogene Linien) [8] .....	11
<b>Abbildung 2-9:</b> Konzentrationsprofil von Aluminium im Stahl als Funktion der Raffinationszeit im Pflannenofen [13] .....	14
<b>Abbildung 2-10:</b> Berechneter durchschnittlicher Schwefel- und Aluminiumgehalt in der Stahlschmelze als Funktion der Raffinationszeit im Pflannenofen [13] .....	15
<b>Abbildung 2-11:</b> Veränderung der durchschnittlichen Stahlzusammensetzung während der Pflannenbehandlung bei einem Anfangsgehalt von 2 % FeO und 1600 °C [14] .....	17
<b>Abbildung 2-12:</b> Veränderung der durchschnittlichen Schlackenzusammensetzung während der RH-Behandlung [14].....	18
<b>Abbildung 2-13:</b> Durchschnittlich erwarteter Aluminiumabbrand als Funktion der Raffinationszeit und verschiedenen Anfangs-FeO-Gehalt [14].....	19

<b>Abbildung 2-14:</b> Veränderung der gelösten Aluminium- und Schwefelkonzentration als Funktion des Anfangs-FeO-Gehaltes in der Top-Schlacke und der Temperatur [14] .....	19
<b>Abbildung 2-15:</b> Einfluss des FeO-Gehaltes in der Pfannenschlacke auf den Aluminiumabbrand [16].....	20
<b>Abbildung 2-16:</b> Gesamtlegierungsabbrand (C, Si, Al, Mn) bzw. Luftoxidation eines kohlenstoffarmen Stahles [19] .....	26
<b>Abbildung 2-17:</b> Gesamtlegierungsabbrand (C, Si, Al, Mn) bzw. Luftoxidation eines Si-beruhigten Stahles [19].....	26
<b>Abbildung 2-18:</b> Verteilungskurven des Mn-Verlustes in einer vertikalen Pfanne (A: gesamter Mn-Abbrand, B: Mn-Abbrand allein aus Luftoxidation) [19] .....	27
<b>Abbildung 2-19:</b> Optisches Emissionsspektrometer (Funkenspektrometer) [18] .....	29
<b>Abbildung 3-1:</b> Technische Zeichnung einer Lollipopprobe.....	31
<b>Abbildung 3-2:</b> Darstellung einer TOS-Probe.....	31
<b>Abbildung 3-3:</b> Behandlungsverlauf der Kaltstauchstahlgüte vom Tiegelabstich bis zur Fertigprobe.....	33
<b>Abbildung 3-4:</b> Behandlungsverlauf der Schienenstahlgüte vom Tiegelabstich bis zur Fertigprobe.....	35
<b>Abbildung 4-1:</b> Chemische Analyse von Silizium der Kaltstauchstahlgüte – Charge 335343 der ersten und zweiten Probenseite .....	38
<b>Abbildung 4-2:</b> Chemische Analyse von Kohlenstoff der Kaltstauchstahlgüte – Charge 335343 der ersten und zweiten Probenseite.....	39
<b>Abbildung 4-3:</b> Chemische Analyse von Mangan der Kaltstauchstahlgüte – Charge 335343 der ersten und zweiten Probenseite .....	39
<b>Abbildung 4-4:</b> Chemische Analyse von Aluminium der Kaltstauchstahlgüte – Charge 335343 der ersten und zweiten Probenseite.....	40
<b>Abbildung 4-5:</b> C-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüte.....	42
<b>Abbildung 4-6:</b> C-Abbrandratenverlauf der Kaltstauchstahlgüte.....	43
<b>Abbildung 4-7:</b> C-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %C während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Kaltstauchstahlgüte .....	44
<b>Abbildung 4-8:</b> Si-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüte .....	45

---

<b>Abbildung 4-9:</b> Si-Abbrandratenverlauf der Kaltstauchstahlgüte .....	45
<b>Abbildung 4-10:</b> Si-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Si während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Kaltstauchstahlgüte .....	46
<b>Abbildung 4-11:</b> Mn-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüte .....	47
<b>Abbildung 4-12:</b> Mn-Abbrandratenverlauf der Kaltstauchstahlgüte .....	47
<b>Abbildung 4-13:</b> Mn-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Mn während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Kaltstauchstahlgüte .....	48
<b>Abbildung 4-14:</b> Al-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüte .....	49
<b>Abbildung 4-15:</b> Al-Abbrandratenverlauf der Kaltstauchstahlgüte .....	49
<b>Abbildung 4-16:</b> Al-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Al während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Kaltstauchstahlgüte .....	50
<b>Abbildung 4-17:</b> C-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten .....	51
<b>Abbildung 4-18:</b> C-Abbrandratenverlauf der Nahtlosrohrgüten .....	51
<b>Abbildung 4-19:</b> C-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %C während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Nahtlosrohrgüten.....	52
<b>Abbildung 4-20:</b> Si-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten.....	53
<b>Abbildung 4-21:</b> Si-Abbrandratenverlauf der Nahtlosrohrgüten.....	53
<b>Abbildung 4-22:</b> Si-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Si während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Nahtlosrohrgüten.....	54
<b>Abbildung 4-23:</b> Mn-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten .....	55
<b>Abbildung 4-24:</b> Mn-Abbrandratenverlauf der Nahtlosrohrgüten .....	55
<b>Abbildung 4-25:</b> Mn-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Mn während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Nahtlosrohrgüten.....	56
<b>Abbildung 4-26:</b> Al-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten .....	57
<b>Abbildung 4-27:</b> Al-Abbrandratenverlauf der Nahtlosrohrgüten.....	57
<b>Abbildung 4-28:</b> Al-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Al während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Nahtlosrohrgüten.....	58
<b>Abbildung 4-29:</b> C-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüte .....	59
<b>Abbildung 4-30:</b> C-Abbrandratenverlauf der Schienenstahlgüte .....	59

<b>Abbildung 4-31:</b> C-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %C während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Schienenstahlgüte.....	60
<b>Abbildung 4-32:</b> Si-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüte.....	61
<b>Abbildung 4-33:</b> Si-Abbrandratenverlauf der Schienenstahlgüte.....	61
<b>Abbildung 4-34:</b> Si-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Si während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Schienenstahlgüte.....	62
<b>Abbildung 4-35:</b> Mn-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüte.....	63
<b>Abbildung 4-36:</b> Mn-Abbrandratenverlauf der Schienenstahlgüte.....	64
<b>Abbildung 4-37:</b> Mn-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Mn während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Schienenstahlgüte.....	64
<b>Abbildung 4-38:</b> Vorgehensweise zur Erstellung eines Legierungsabbrandberechnungsmodelles.....	66
<b>Abbildung 4-39:</b> Streuung der C-Zugabe bei einem Wiegefehler von 10 % für die Kaltstauchstahlgüten.....	67
<b>Abbildung 4-40:</b> Streuung der C-Zugabe bei einem Wiegefehler von 1 % für die Kaltstauchstahlgüten.....	68
<b>Abbildung 4-41:</b> C-Abbrandverlauf unter Berücksichtigung des Auflegierungsvorganges durch die Pfannenelektrode (5 g/kWh Heizenergie) der Kaltstauchstahlgüten.....	69
<b>Abbildung 4-42:</b> C-Abbrandverlauf unter Berücksichtigung des Auflegierungsvorganges durch die Pfannenelektrode (10 g/kWh Heizenergie) der Kaltstauchstahlgüten.....	69
<b>Abbildung 4-43:</b> C-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüten.....	70
<b>Abbildung 4-44:</b> Verteilung des C-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Kaltstauchstahlgüten.....	71
<b>Abbildung 4-45:</b> Si-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüten.....	72
<b>Abbildung 4-46:</b> Verteilung des Si-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Kaltstauchstahlgüten.....	72
<b>Abbildung 4-47:</b> Mn-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüten.....	73
<b>Abbildung 4-48:</b> Verteilung des Mn-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Kaltstauchstahlgüten.....	74
<b>Abbildung 4-49:</b> Al-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüten.....	75

<b>Abbildung 4-50:</b> Verteilung des Al-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Kaltstauchstahlgüten .....	76
<b>Abbildung 4-51:</b> Einfluss der Heizenergie auf den C-Abbrand der Kaltstauchstahlgüten ....	77
<b>Abbildung 4-52:</b> C-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten .....	78
<b>Abbildung 4-53:</b> Verteilung des C-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Nahtlosrohrgüten.....	78
<b>Abbildung 4-54:</b> Si-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten.....	79
<b>Abbildung 4-55:</b> Verteilung des Si-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Nahtlosrohrgüten.....	80
<b>Abbildung 4-56:</b> Mn-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten .....	81
<b>Abbildung 4-57:</b> Verteilung des Mn-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Nahtlosrohrgüten.....	81
<b>Abbildung 4-58:</b> Al-Abbrand der Nahtlosrohrgüten .....	82
<b>Abbildung 4-59:</b> Verteilung des Al-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Nahtlosrohrgüten.....	83
<b>Abbildung 4-60:</b> Einfluss der Heizenergie auf den C-Abbrand der Nahtlosrohrgüten .....	84
<b>Abbildung 4-61:</b> C-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüten.....	85
<b>Abbildung 4-62:</b> Verteilung des C-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Schienenstahlgüten.....	85
<b>Abbildung 4-63:</b> Si-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüten.....	86
<b>Abbildung 4-64:</b> Verteilung des Si-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Schienenstahlgüten.....	87
<b>Abbildung 4-65:</b> Mn-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüten .....	88
<b>Abbildung 4-66:</b> Verteilung des Mn-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Schienenstahlgüten.....	89
<b>Abbildung 4-67:</b> Einfluss der Heizenergie auf den C-Abbrand der Schienenstahlgüten .....	90

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2-I:</b> Chemische Analyse des Vergütungsstahls [13] .....	13
<b>Tabelle 2-II:</b> Chemische Analyse der Schlacke [13] .....	14
<b>Tabelle 2-III:</b> Massenbilanzen während der Pfannenbehandlung [13] .....	15
<b>Tabelle 2-IV:</b> Vergleich der Stahlzusammensetzung aus den Simulationsergebnissen mit industriellen Daten [13] .....	16
<b>Tabelle 2-V:</b> Schlackenzusammensetzung am Ende der Pfannenbehandlung [13] .....	16
<b>Tabelle 2-VI:</b> Anfangsschlackenzusammensetzung der Parameterstudie [14] .....	17
<b>Tabelle 2-VII:</b> Schlackenkomponenten vor und nach der Vakuumbehandlung [16] .....	20
<b>Tabelle 2-VIII:</b> Charakteristika von Schienenstählen unter Verwendung verschiedener Desoxidationsmittel [20] .....	22
<b>Tabelle 2-IX:</b> Beziehung zwischen Manganabbrand und Desoxidationszeit [20] .....	22
<b>Tabelle 3-I:</b> Untersuchte Stahlqualitäten .....	32
<b>Tabelle 3-II:</b> Chemische Zusammensetzung der Kaltstachstahlgüte .....	33
<b>Tabelle 3-III:</b> Chemische Analyse der Nahtlosrohrgüten .....	34
<b>Tabelle 3-IV:</b> Chemische Zusammensetzung von Schienenstählen .....	34
<b>Tabelle 4-I:</b> Chemische Analysen der Labor- und Versuchsproben der Kaltstachstahlgüte - Charge 335343 .....	37

# 1 Einleitung

Aufgrund der ständig steigenden technologischen Anforderungen im Bereich der Langprodukte ist es von enormer Wichtigkeit, grundlegende Untersuchungen über das Abbrandverhalten der Desoxidations- und Legierungselemente wie z.B. Al, C, Mn und Si festzuhalten. Ziel ist es vor allem die engen, geforderten Analysengrenzen zu erfüllen und damit das Abbrandverhalten über die gesamte Prozessroute der Sekundärmetallurgie zu verfolgen. Das Hauptaugenmerk bezieht sich hierbei auf den Bereich zwischen Pfannenbehandlung und Stranggussverteiler.

Im Rahmen dieser Arbeit werden vier Stahlgüten im Verlauf der sekundärmetallurgischen Behandlung beprobt. Als Probenarten werden TOS- (total-oxygen samples), Lollipop- und Schlackenproben verwendet. Die Beprobung startet beim Eintreffen der Pfanne am Pfannenofen und endet mit den Proben aus dem Verteiler der Stranggießanlage. Sämtliche Proben können mit Hilfe dem Funkenspektrometer ausgewertet werden. Aus den gewonnenen Daten wurde ein Legierungsabbrandberechnungsmodell erstellt, mit dessen Hilfe unter Berücksichtigung unterschiedlicher Desoxidationsmittel, Behandlungszeiten, Heizschritte und Schlackenzusammensetzungen eine definierte Zugabe von Legierungsmittel erfolgen kann.

## 2 Literatur

### 2.1 Grundlagen der Sekundärmetallurgie

Die Sekundärmetallurgie umfasst alle Prozessschritte zur Behandlung von Stahlschmelzen vom Konverter- oder Elektroofenabstich bis zur Kokillenerstarrung und erlaubt somit durch abgestimmte und gezielte Behandlungen die gestiegenen Werkstoffeigenschaften zu erfüllen [1].

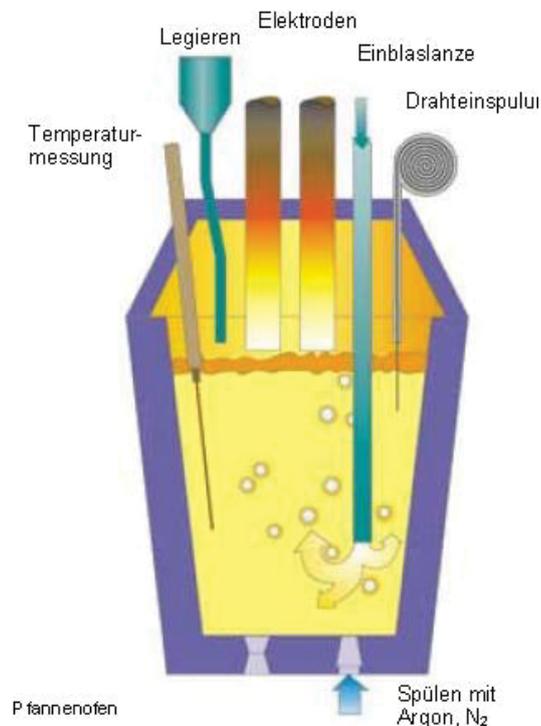
Die Ziele der Sekundärmetallurgie können je nach Stahlqualität unterschiedlich sein und beinhalten folgende Punkte [1]:

- Phasentrennung von Schlacke und Stahl beim Abstich und beim Gießen
- Entschwefelung
- Entphosphorung
- Entsilizierung
- Entkohlung
- Desoxidation
- Absenken der im Stahl gelösten Gase wie Wasserstoff und Stickstoff
- Homogenisierung der chemischen Zusammensetzung und Schmelztemperatur
- Verbesserung des Reinheitsgrades
- Einschlussmodifikation

Ein Schlüsselaggregat in der Sekundärmetallurgie ist der Pflannenofen als metallurgisches Behandlungsaggregat nach dem Konverter, in dem folgende Prozessschritte durchgeführt werden können [1]:

- Heizen mit Hilfe eines Lichtbogens
- Spülgasbehandlung
- Injektion von Gasen und Feststoffen
- Gravimetrische Zugabe von Legierungselementen
- Einspulen von Fülldrähten zum Legieren und Stahlbehandeln

Die nachfolgende **Abbildung 2-1** zeigt schematisch einen Pflannenofen mit den oben genannten Behandlungsmöglichkeiten.



**Abbildung 2-1:** Pflannenofen [15]

## 2.2 Desoxidationsgleichgewichte

Die Desoxidation in der Sekundärmetallurgie dient dazu, den im Stahlbad gelösten Sauerstoff durch sauerstoffaffine Elemente wie Aluminium, Silizium oder Mangan zu entfernen. Dabei werden diese Elemente dem Stahlbad zugegeben und bilden mit dem

Sauerstoff ein Oxid. Bei der Desoxidation muss zwischen einfacher und mehrfacher Desoxidation unterschieden werden. Die einfache Desoxidation besteht aus einem Desoxidationsmittel und bei der mehrfachen kommen mehrere zur Anwendung [1].

Im folgenden Abschnitt sollen die unterschiedlichsten Desoxidationsgleichgewichte der wichtigsten Desoxidationsmetalle mit Sauerstoff behandelt werden.

Dabei soll vorab die Desoxidationswirkung der Elemente näher erläutert werden. Die chemische Reaktion zwischen reinem Metall Me und dem gasförmigen Sauerstoff O<sub>2</sub> kann zur Herleitung dieser Desoxidationswirkung herangezogen werden und lautet wie folgt (siehe Gleichung (2-1)) [1]:



Aus der obigen Gleichung errechnet sich somit die Gleichgewichtskonstante K, die in Gleichung (2-2) dargestellt ist [1]:

$$K = \frac{1}{p_{O_2}} \quad (2-2)$$

Für das Gleichgewicht ergibt sich (siehe Gleichung (2-3) bis (2-5)) [1]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT * \ln K = 0 \quad (2-3)$$

$$\Delta G^0 = -RT * \ln K = \Delta H^0 - T * \Delta S^0 \quad (2-4)$$

Die Gegenüberstellung der  $\Delta G^0$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur ist im sogenannten Richardson-Jeffes-Diagramm in **Abbildung 2-2** dargestellt [1].

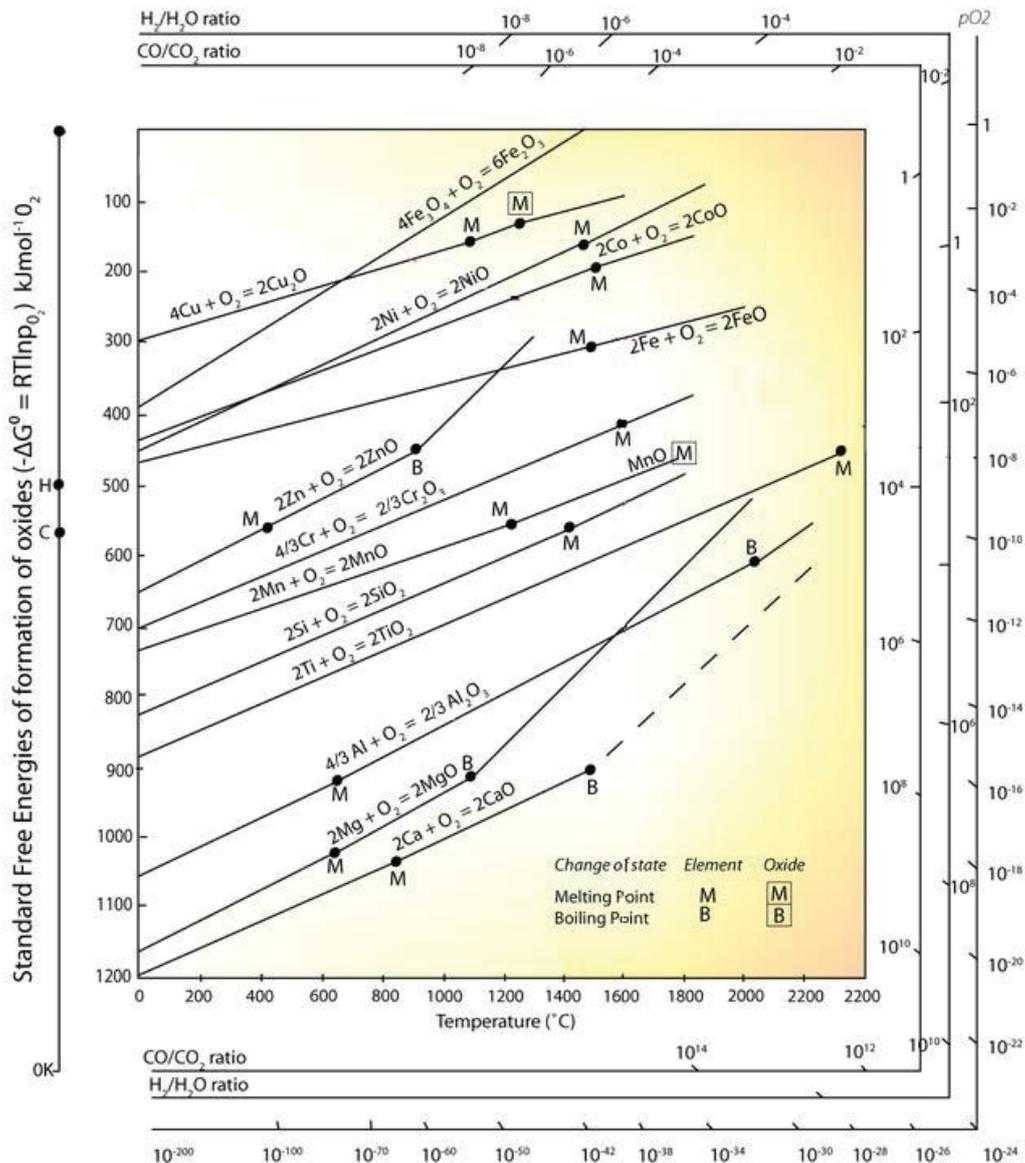


Abbildung 2-2: Richardson-Jeffes-Diagramm [18]

## 2.2.1 Aluminiumdesoxidation

Wie aus dem Richardson-Jeffes-Diagramm hervorgeht, ist Aluminium eines der stärksten Desoxidationsmittel. Die Zugabe von Aluminium zu sauerstoffhaltigen Eisenschmelzen kann entweder feste Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder Herzynit ( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) ergeben (siehe Gleichung (2-5) und (2-6)) [2]:



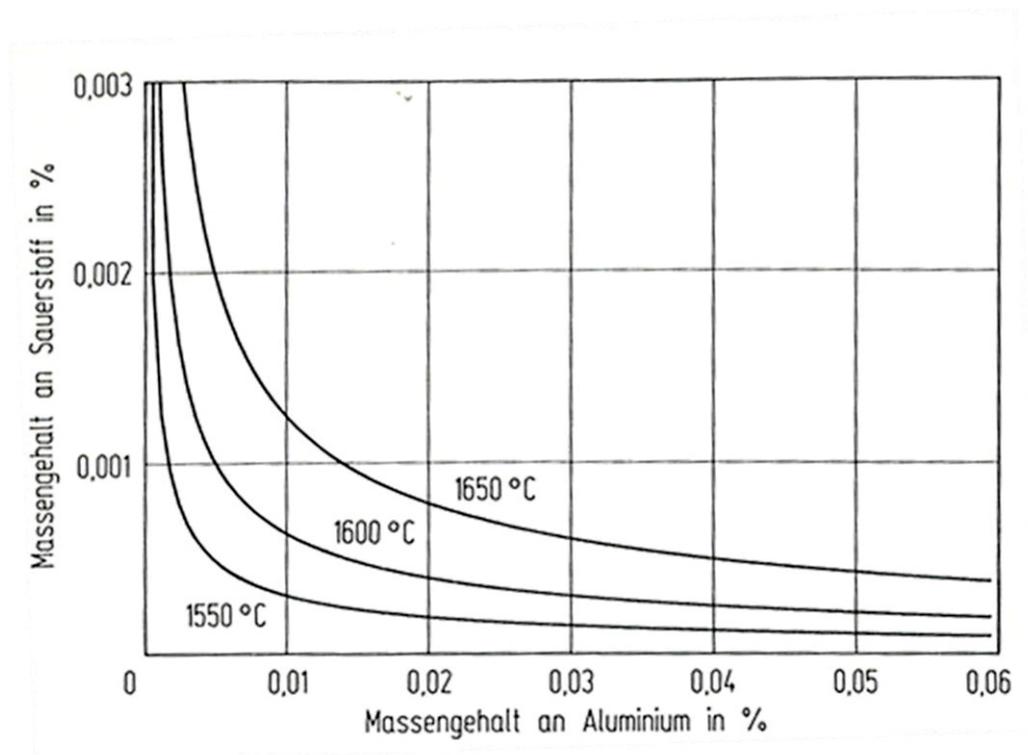
Üblicherweise kann bei den Stahltemperaturen von etwa 1600 °C und den Sauerstoffgehalten von 0,05 – 0,07 % reines Aluminiumoxid als Desoxidationsprodukt festgestellt werden. Die Gleichgewichtskonstante der Aluminiumdesoxidation nach Gleichung (2-5) lautet wie folgt (siehe Gleichung (2-7)) [2]:

$$K_{Al} = \frac{a_{(Al_2O_3)}}{a_{[Al]}^2 \cdot a_{\{O\}}^3} \quad (2-7)$$

Wenn die Aluminiumgehalte unter 1 % liegen, kann die Aktivität des Aluminiums und des Sauerstoffs mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes beschrieben werden (siehe Gleichung (2-8)) [2]:

$$K_{Al_2O_3} = \frac{[Al]^2 [O]^3}{(Al_2O_3)} \quad (2-8)$$

Das Desoxidationsschaubild zwischen Sauerstoff und Aluminium ist in **Abbildung 2-3** dargestellt [2]. Aus dieser Abbildung ist die starke Wirkung des Desoxidationsmittels zu erkennen, sodass bei einem Al-Gehalt von 0,01 % im Eisen Sauerstoffgehalte unter 0,001 % erzielt werden. In der Praxis wird der Gehalt des Aluminiums auf 0,03 bis 0,05 % eingestellt. In diesem Falle folgt eine vollständige Abbindung des Sauerstoffs [2].



**Abbildung 2-3:** Desoxidationsgleichgewicht des Aluminiums [3]

## 2.2.2 Siliziumdesoxidation

Bei der Desoxidation mit Silizium besteht die Möglichkeit feste Kieselsäure oder flüssige Eisensilicatschlacke zu erzeugen. Dies hängt im Wesentlichen vom Siliziumgehalt im Eisen ab. Anhand der Gleichung (2-9) gilt [2]:



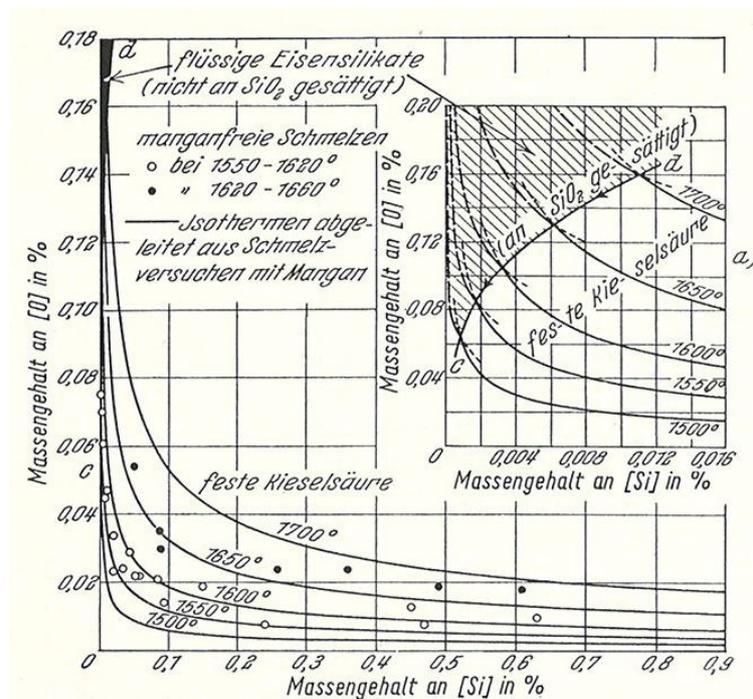
mit der Gleichgewichtskonstante

$$K_{\text{Si}} = \frac{a_{(\text{SiO}_2)}}{a_{[\text{Si}]}\cdot a_{\{\text{O}\}}^2} \quad (2-10)$$

Die Gleichung (2-10) zeigt, dass ein steigender Si-Gehalt in der Eisenschmelze eine Zunahme der Aktivität der Kieselsäure im Oxid bewirkt. Die Schmelze steht mit dem Oxid nur dann im Gleichgewicht, wenn die Aktivität der Kieselsäure den Wert eins annimmt. Somit vereinfacht sich die Gleichung (2-10) zu (2-11) [2]:

$$K_{\text{SiO}_2} = [\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2 \quad (2-11)$$

Das Desoxidationsgleichgewicht für Silizium ist für drei verschiedene Temperaturen in **Abbildung 2-4** dargestellt.



**Abbildung 2-4:** Desoxidationsschaubild für Silizium bei  $a_{\text{SiO}_2}=1$  [4]

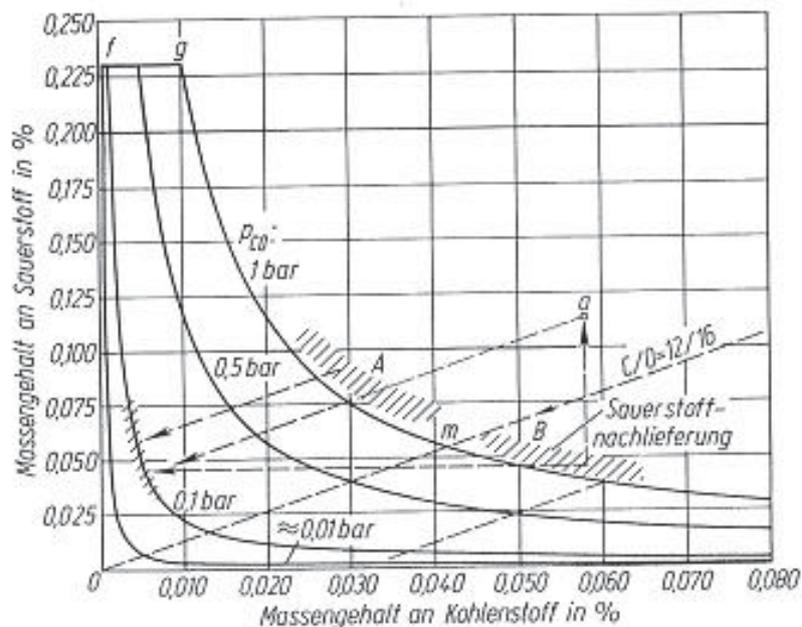
### 2.2.3 Kohlenstoffdesoxidation

Der Kohlenstoff als Desoxidationsmittel reagiert mit dem gelösten Sauerstoff zu Kohlenmonoxid. Dieses Kohlenmonoxid reagiert weiter zu Kohlendioxid, sodass beide Reaktionen nicht nur bei der Desoxidation in der Pflanze, sondern auch bei der Entkohlung im Konverter (LD-Verfahren) und bei der Feinentkohlung im Vakuum (RH, VD-Anlage) auftreten. Die Gleichungen (2-12) und (2-13) zeigen die Reaktion bzw. die dazugehörige Gleichgewichtskonstante [2]:



$$K_{CO} = \frac{[a_c] \cdot [a_o]}{p_{CO}} \quad (2-13)$$

In **Abbildung 2-5** ist das Sauerstoff-Kohlenstoffgleichgewicht in Abhängigkeit des Kohlenmonoxidpartialdruckes dargestellt.



**Abbildung 2-5:** Desoxidationsschaubild für Kohlenstoff [5]

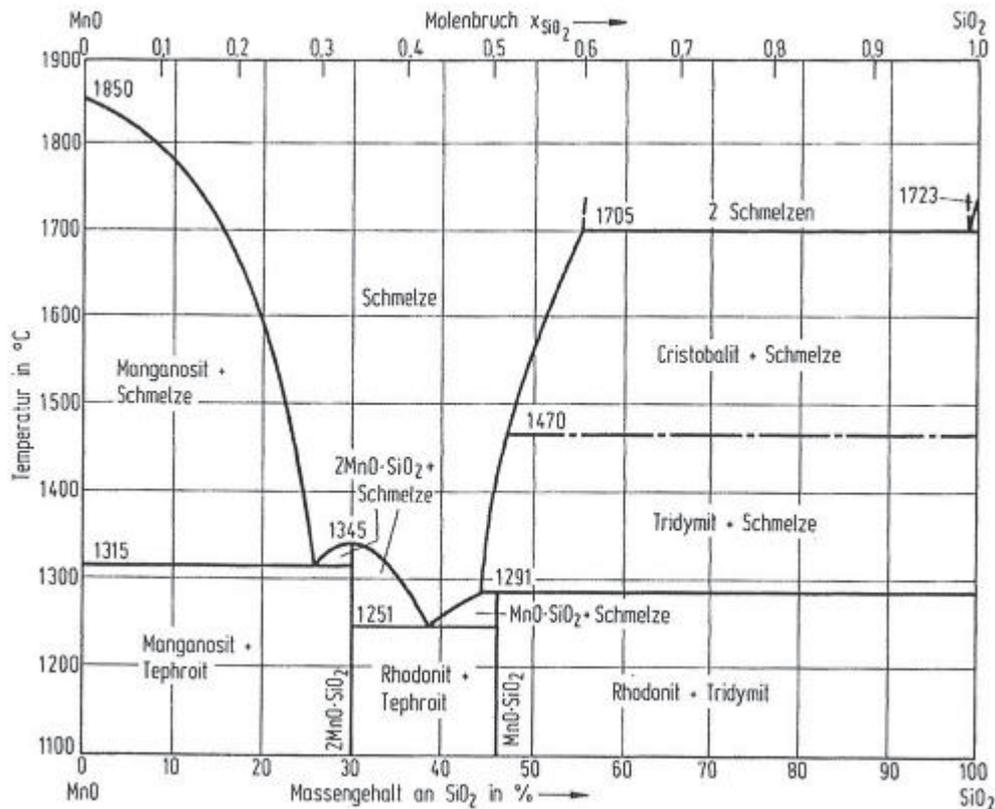
### 2.2.4 Desoxidation mit Mangan und Silizium unter Bildung komplexer Oxide

Bei der Desoxidation mit Silizium und Mangan entstehen komplexe Oxide als Desoxidationsprodukte, welche wesentliche Vorteile mit sich bringen [2]:

- Durch Verbindungsbildung oder Verdünnung in der Schlacke wird die Sauerstoffaktivität des Oxids gesenkt und damit die Desoxidationswirkung verstärkt.

- Bei der komplexen Desoxidation bilden sich niedrigschmelzende Oxidschlacken, welche sich leicht aus der Stahlschmelze abscheiden lassen. Diese Einschlüsse können bei Walztemperatur besser verformt werden.

Das Zustandsschaubild der Desoxidation mit Silizium und Mangan in **Abbildung 2-6** ist durch die niedrigschmelzende Verbindung  $2\text{MnOSiO}_2$  (Tephroit) bei  $1325\text{ }^\circ\text{C}$  und durch ein Eutektikum bei  $1251\text{ }^\circ\text{C}$  gekennzeichnet [6].

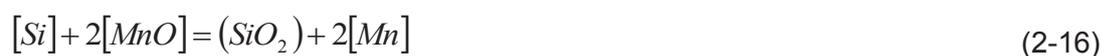


**Abbildung 2-6:** Zustandsschaubild  $\text{MnO-SiO}_2$  [6]

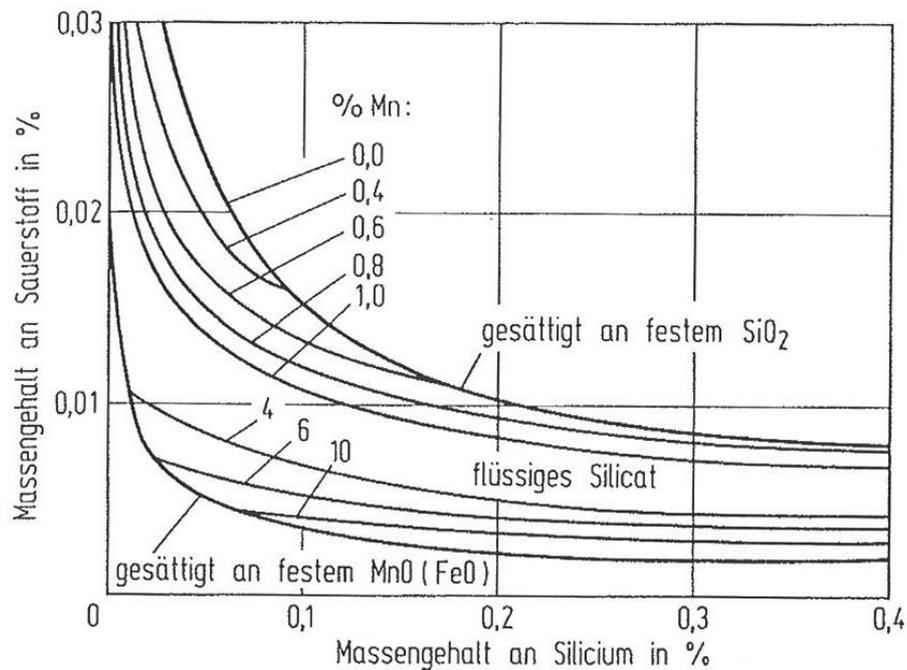
Die Desoxidation mit Silizium und Mangan berücksichtigt folgende Gleichgewichtskonstanten und die zugehörige Summenreaktion, welche in Gleichung (2-14), (2-15) und (2-16) wiedergegeben werden [2].

$$K_{\text{MnO}} = \frac{a_{[\text{Mn}]} \cdot a_{[\text{O}]}}{a_{(\text{MnO})}} \quad (2-14)$$

$$K_{\text{SiO}_2} = \frac{a_{[\text{Si}]} \cdot a_{[\text{O}]^2}}{a_{(\text{SiO}_2)}} \quad (2-15)$$



Die Summenreaktion der Desoxidation zwischen Mangan und Silizium ist in **Abbildung 2-7** dargestellt.

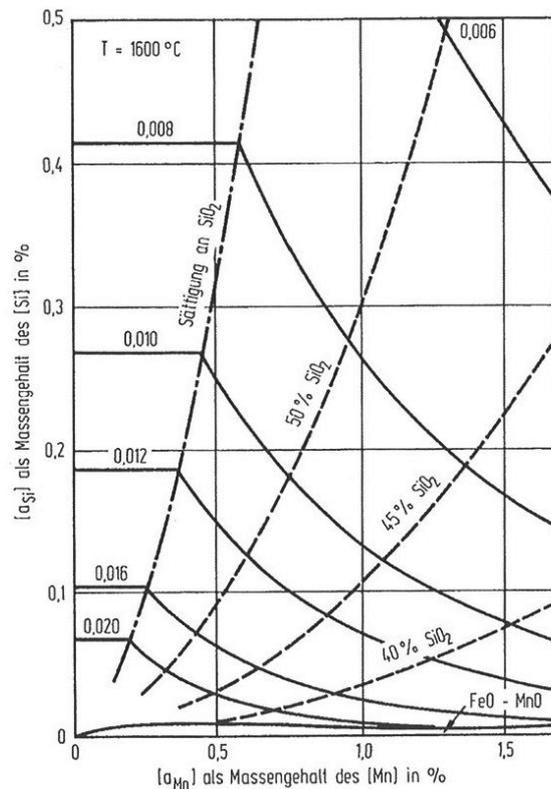


**Abbildung 2-7:** Gleichgewicht für die Desoxidation mit Mangan und Silizium [7]

Die Abbildung zeigt, dass bei hohem Si/Mn-Verhältnis sich nur das Silizium an der Desoxidation beteiligt. In diesem Fall entsteht  $\text{SiO}_2$  als Desoxidationsprodukt. Der weitere Ablauf bei steigendem Mn-Gehalt stellt jenen Sachverhalt dar, dass in einer an  $\text{SiO}_2$ -gesättigten Schmelze des Systems MnO- $\text{SiO}_2$  die MnO-Aktivität sehr niedrig ist. Der Sauerstoffgehalt im Gleichgewicht von MnO mit Mangan ist anfangs höher als im Gleichgewicht mit Silizium. Dieses Si/Mn-Verhältnis bewirkt eine Beteiligung des Mangans an der Reaktion und somit die Bildung des flüssigen Mangansilikates als Desoxidationsprodukt. Es entsteht ein Gleichgewicht zwischen  $\text{SiO}_2$ , der an  $\text{SiO}_2$ -gesättigten MnO- $\text{SiO}_2$ -Schmelze und der Mn-Si-Gehalte in der Schmelze. Bei weiterem Sinken des Si/Mn-Verhältnisses ist der Sauerstoff im Gleichgewicht mit Mangan niedriger als jener im Gleichgewicht mit Silizium bei  $\text{SiO}_2$ -Sättigung und es kommt zu einem Ungleichgewicht. Der Sauerstoff im MnO-Gleichgewicht ist geringer, als jener im Gleichgewicht von  $\text{SiO}_2$ . Die Zusammensetzung der Oxidschmelze bewegt sich zu höheren Mangan- und niederen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten und zwar solange, bis die Oxidschmelze an MnO-FeO-Mischkristallen gesättigt ist. In diesem Fall ist Silizium nicht mehr an der Desoxidation beteiligt [2].

Das nachfolgende System Si-Mn-O der **Abbildung 2-8** zeigt, dass Silizium und Mangan eine stärkere Desoxidationswirkung aufweist, als wenn nur mit Silizium desoxidiert wird. Die

Mn-Gehalte für eine ausschließliche Desoxidation des flüssigen Stahl mit Mangan sind zu gering [2].



**Abbildung 2-8:** Desoxidationsschaubild des Systems Si-Mn-O für 1600 °C mit Linien gleichen Sauerstoffgehalts in Massen-% (ausgezogene Linien) [8]

## 2.3 Abbrandverhalten

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Grundverständnis zum Abbrandverhalten sowie den jeweiligen Reaktionen während des Abstichvorganges am Konverter und der Pfannenbehandlung.

### 2.3.1 Grundlagen zum Abbrandverhalten

Als Abbrand wird jener Metallverlust bezeichnet, der während des Schmelzens hauptsächlich durch Oxidation, teilweise aber auch durch Verdampfen entsteht. Die sich dabei bildenden Oxide gehen in die Schlacke und können so mit dieser entfernt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, dass die Oxide aufgrund ihrer Flüchtigkeit in die Atmosphäre

entweichen. Metallverluste, die durch Verschütten, Verspritzen oder dergleichen verursacht werden, fallen nicht unter den Begriff Abbrand [17].

Aus den obigen Definitionen ist der Metallabbrand als Gewichtsunterschied zwischen dem kalten Einsatz und der Schmelze anzusehen und stellt somit jenen Metallverlust dar, der während der Behandlung der Schmelze entsteht. Der Begriff Abbrandverlust beschreibt in den durch Abbrand entstehenden Metallverlust [17].

### 2.3.2 Reaktionen während des Abstichvorganges am Konverter

Während des Konverterabstiches erfolgt die Zugabe wertvoller Legierungsstoffe wie Ferromangan (FeMn), Ferrosilizium (FeSi), Aluminium (Al) etc. Je nach geforderter Stahlqualität werden unterschiedlichste Legierungselemente zugegeben. Für kohlenstoffarme Stähle tritt der Manganabbrand während der Pfannenbehandlung teilweise durch Verdampfung auf. Verluste von Silizium und Aluminium basieren dabei auf Reaktionen mit der Ofenschlacke, welche in die Gießpfanne gelangt. Diese Reaktionen von Aluminium und Silizium mit der Ofenschlacke können in allgemeiner Form wie folgt beschrieben werden (siehe Gleichung (2-17)) [15].



Laut Turkdogan kann aus der obigen Gleichung durch Verwendung der durchschnittlichen molekularen Masse eine ungefähre Beziehung für den Abbrand von Aluminium und Silizium in der Pfannenschlacke für 220 t Stahl in der Pfanne daraus abgeleitet werden. (siehe Gleichung (2-18)) [15].

$$[\% \text{Al} + \% \text{Si}]_s = \Delta(\% \text{FeO} + \% \text{MnO}) * W_{fs} * 10^{-6} + W_{sk} * 10^{-4} \quad (2-18)$$

$W_{fs}$ ..... Masse der überführten Ofenschlacke [kg]

$W_{sk}$ ..... Masse der Schmelze [kg]

$\Delta(\% \text{FeO} + \% \text{MnO})$ ..... Abnahme des Oxidgehaltes der Ofenschlacke während des Tiegelabstiches

$[\% \text{Al} + \% \text{Si}]_s$ ..... Al- und Si-Abbrand in die Pfannenschlacke [%]

### 2.3.3 Behandlungen in der Sekundärmetallurgie

In diesem Kapitel wird die Bildung der Pfannenschlacke samt ihrer metallurgischen und verfahrenstechnischen Aufgaben beschrieben.

### 2.3.3.1 Pfannenschlacke

Während des Konverterabstichs in die Pfanne wird die Pfannenschlacke gebildet. Diese Schlacke setzt sich aus den beim Abstich zugegebenen Schlackenbildnern (Kalk, Dolomit), der mitlaufenden Konverterschlacke, den abgeschiedenen Desoxidationsprodukten, der aufgeschmolzenen Pfannenrestschlacke der Vorschmelze und den aufgelösten Feuerfestmaterial zusammen [9].

Die sich gebildete Pfannenschlacke besitzt sowohl metallurgische Aufgaben wie Tiefentschwefelung, Aufnahme von Desoxidationsprodukten, Verbesserung des oxidischen Reinheitsgrades und auch verfahrenstechnische Aufgaben. Unter den verfahrenstechnischen Aufgaben fallen die Vermeidung von Reoxidation, Verminderung des Temperaturverlustes der Schmelze und Minimierung des Feuerfestverbrauches [10], [11].

### 2.3.3.2 Reoxidationserscheinungen zwischen Stahl und Schlacke während der Pfannenbehandlung

Grundlegende Kenntnisse über die Reoxidation zwischen Stahl und Schlacke während der Pfannenraffination sind für die Erzeugung hochreiner Stahlgüten sehr wichtig. Um hochreine Stahlgüten zu produzieren, muss der gelöste Sauerstoffgehalt im Stahl durch Reaktionen mit einem starken Desoxidationsmittel wie Aluminium gesenkt werden. Eine Nachlieferung von zusätzlichem Sauerstoff durch Reaktion mit der Top-Schlacke bewirkt einen Rückgang von Aluminium im geschmolzenen Stahl. Dieser sogenannte Aluminiumabbrand tritt bei der Bildung von Aluminiumoxid auf [13].

Anhand der chemischen Analyse eines Vergütungsstahls sollen die Reoxidationsvorgänge zwischen Stahl und Schlacke näher erläutert werden. Jegliche Interaktionen zwischen Pfannenausmauerung und Schlacke, welche die Schlackenzusammensetzung betreffen, sind dabei nicht berücksichtigt worden. In **Tabelle 2-I** ist die chemische Zusammensetzung des Stahls enthalten [13].

**Tabelle 2-I:** Chemische Analyse des Vergütungsstahls [13]

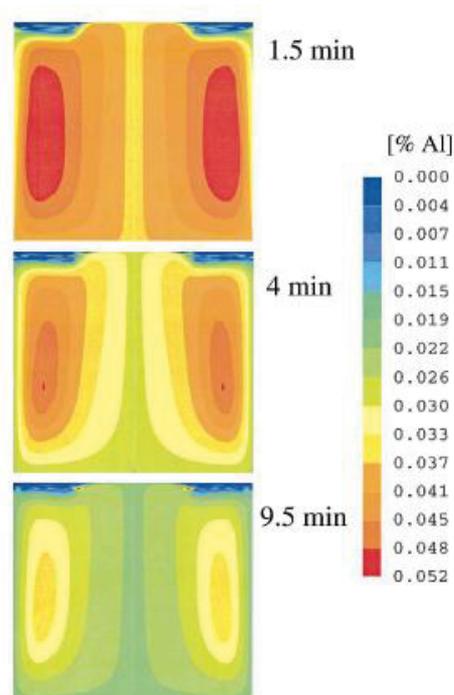
<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>	<b>S</b>
<b>1,02 %</b>	<b>0,22 %</b>	<b>0,28 %</b>	<b>0,052 %</b>	<b>0,023 %</b>

Die Anfangsanalyse der Schlacke ist der **Tabelle 2-II** zu entnehmen.

**Tabelle 2-II:** Chemische Analyse der Schlacke [13]

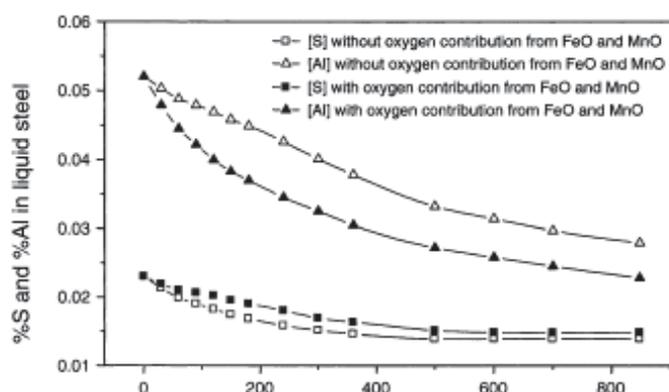
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{FeO}$	$\text{MnO}$	$\text{S}$
28,4 %	48,9 %	9,0 %	11,0 %	2,0 %	0,2 %	0,5 %

Die **Abbildung 2-9** stellt die Veränderung des Aluminiumgehaltes im Stahl während der Raffination im Pflannenofen dar. Die berechneten Konzentrationsprofile werden dabei nach 1,5, 4, und 9 Minuten dargestellt [13].



**Abbildung 2-9:** Konzentrationsprofil von Aluminium im Stahl als Funktion der Raffinationszeit im Pflannenofen [13]

In der **Abbildung 2-10** ist der berechnete durchschnittliche Schwefel- und Aluminiumgehalt in der Stahlphase als Funktion der Zeit mit und ohne Sauerstoff, der aus  $\text{FeO}$  und  $\text{MnO}$  stammt, dargestellt [13].



**Abbildung 2-10:** Berechneter durchschnittlicher Schwefel- und Aluminiumgehalt in der Stahlschmelze als Funktion der Raffinationszeit im Pflannenofen [13]

Der Schwefel- bzw. Aluminiumgehalt sinkt mit der Zeit. Dabei verringert sich im Gegensatz zu Schwefel der Aluminiumgehalt kontinuierlich und erreicht nie ein konstantes Level. Wenn der Sauerstoff-Beitrag von FeO und MnO nicht berücksichtigt wird, ist die Aluminiumabbrandrate im ersten Abschnitt der berechneten Kurve langsamer und nimmt ebenso am Ende der Pflannenbehandlung ab. Die Endgehalte von gelöstem Aluminium im Stahl mit und ohne Sauerstoffbeitrag aus FeO und MnO waren 0,023 bis 0,028 % [13].

Der durchschnittliche Siliziumgehalt im Stahl erhöht sich in bestimmten Zeiträumen der Pflannenbehandlung. Dies bedeutet, dass der SiO<sub>2</sub>-Gehalt der Schlacke abnimmt. Eine einfache Sauerstoffmassenbilanz zeigt die Zu- bzw. Abnahme an FeO, MnO, Al, S und SiO<sub>2</sub> während der Behandlung. Diese Massenbilanz ist in **Tabelle 2-III** dargestellt [13].

**Tabelle 2-III:** Massenbilanzen während der Pflannenbehandlung [13]

Reaction		Change of content	Kmoles of oxygen
$Al_2O_3 = 2Al + 3O$	Al	0.052 → 0.023 %	- 1.46
$S + (O^2) = (S^2) + O$	S	0.023 → 0.015 %	+ 0.26
$FeO = Fe + O$	FeO	2.0 → 0.74 %	+ 0.20
$MnO = Mn + O$	MnO	0.30 → 0.055 %	+ 0.04
$SiO_2 = Si + 2O$	Si	0.220 → 0.234	+ 0.88

Die berechneten Ergebnisse (aus der Simulation) sollen mit den tatsächlichen Daten einer Industrieanlage (Plant data) verglichen werden. Der Vergleich der Daten ist in **Tabelle 2-IV** dargestellt [13].

**Tabelle 2-IV:** Vergleich der Stahlzusammensetzung aus den Simulationsergebnissen mit industriellen Daten [13]

	Start	Plant data 3 min	Plant data End	Simulation 3 min	Simulation End
%Al	0.052	0.037	0.024	0.037	0.023
%S	0.023	0.015	0.012	0.019	0.015
%Si	0.22	0.24	0.22	0.24	0.23
%Mn	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28

Es herrscht eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Aluminiumgehalten mit den Daten aus der Industrie. Der berechnete Schwefelgehalt am Ende der Pfannenbehandlung ist etwas höher als jener der analysierten Stahlprobe. Der Grund dafür stützt sich auf die isothermen Bedingungen in der Simulation bzw. der zu hohen Anfangs-FeO-Gehalte [13].

Die Betrachtung der Schlackenproben während der Pfannenbehandlung zeigen weitere Hinweise auf einen etwaigen Legierungsabbrand. Die **Tabelle 2-V** enthält die typischen chemischen Zusammensetzungen der Top-Schlacken in Bezug auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , FeO und MnO [13].

**Tabelle 2-V:** Schlackenzusammensetzung am Ende der Pfannenbehandlung [13]

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	FeO	MnO
28- 34 %	6- 13 %	0,40- 1,5 %	0,3- 0,15 %

Die Schlackenzusammensetzung bezieht sich auf das Ende der Pfannenbehandlung. Die FeO- und MnO-Gehalte variieren stark aufgrund der Schlacke-Probennahme-Technik [13].

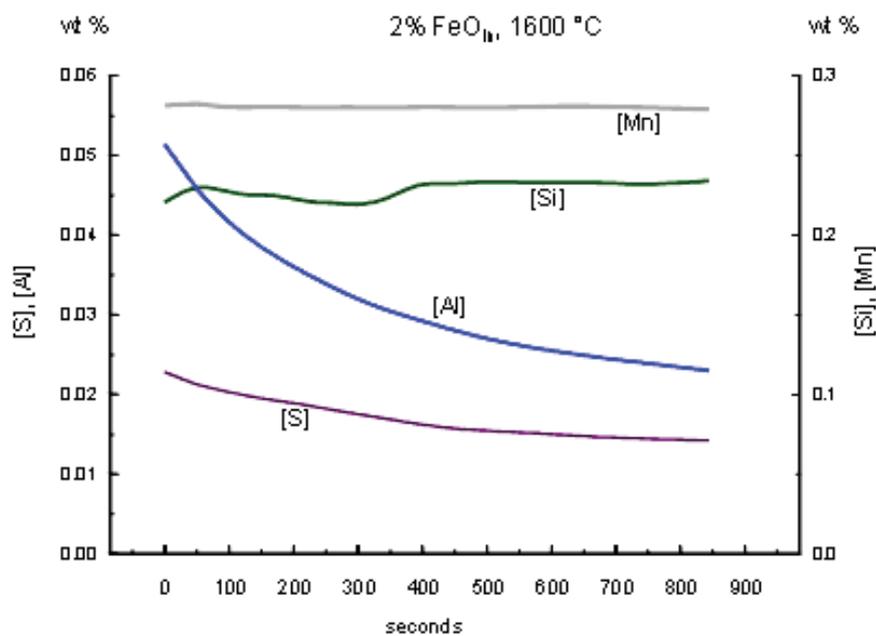
### 2.3.3.3 Effekte bei Veränderung der Temperatur und Anfangs-FeO-Gehalt in der Top-Schlacke

Um den Einfluss des ursprünglichen FeO-Gehaltes in der Schlacke auf den Aluminiumabbrand zu bewerten, wurde im Rahmen einer Studie der ursprüngliche FeO-Gehalt der Schlacke zwischen 0,2 und 6 % variiert. Die Behandlungstemperaturen liegen zwischen 1550 und 1600 °C. Es wurden 6 Modellsimulationen durchgeführt, wobei die chemischen Zusammensetzungen zu Behandlungsbeginn dieselben waren wie im einfachen Fall (siehe **Tabelle 2-I**). Die verschiedenen anfänglichen Schlacken-Kompositionen in dieser Parameter-Studie sind in **Tabelle 2-VI** dargestellt [14].

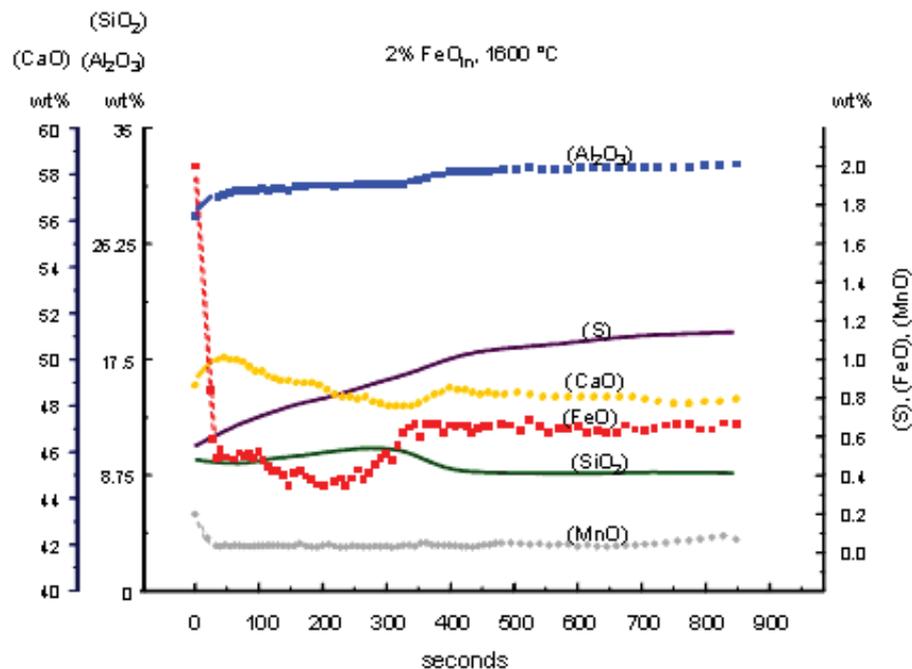
Tabelle 2-VI: Anfangsschlackenzusammensetzung der Parameterstudie [14]

FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	SiO <sub>2</sub>	S
0 %	29,0 %	50,0 %	9,2 %	0,0 %	11,2 %	0,5 %
2 %	28,4 %	48,9 %	9,0 %	0,2 %	11,0 %	0,5 %
6 %	27,2 %	46,9 %	8,6 %	0,2 %	10,5 %	0,5 %

Die **Abbildung 2-11** und **Abbildung 2-12** zeigen, wie sich die durchschnittliche Zusammensetzung des Stahls und der Schlacke mit der Zeit verändert. Die Darstellung gilt für einen FeO-Gehalt in der Schlacke von 2 % und einer Schmelzentemperatur von 1600 °C [14].



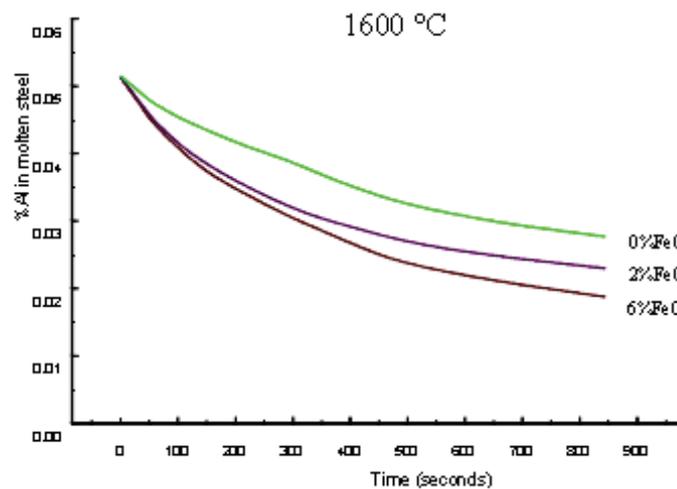
**Abbildung 2-11:** Veränderung der durchschnittlichen Stahlzusammensetzung während der Pfannenbehandlung bei einem Anfangsgehalt von 2 % FeO und 1600 °C [14]



**Abbildung 2-12:** Veränderung der durchschnittlichen Schlackenzusammensetzung während der RH-Behandlung [14]

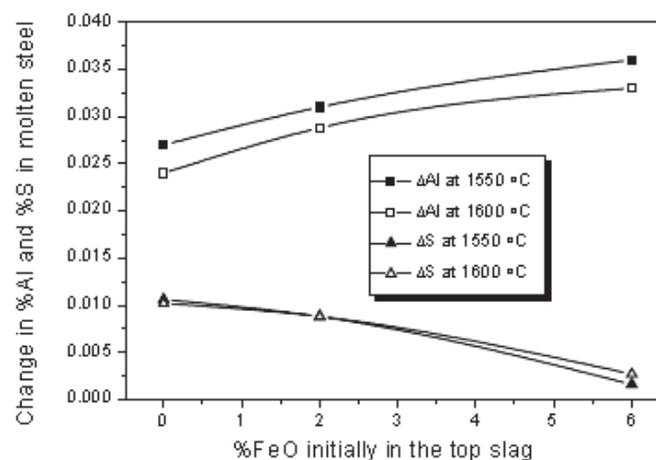
Es kann gezeigt werden, dass eine schnelle Abnahme des FeO- und MnO-Gehaltes am Beginn der Vakuumbehandlung vorherrscht. Die Ursache liegt im niedrigen Sauerstoffpotential in der Schmelze, welcher durch das Gleichgewicht von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Top-Schlacke und dem Aluminium in der Schmelze bestimmt wird. Anfänglich lag der Gehalt des gelösten Aluminiums bei 0,052 %, welcher unter günstigen Bedingungen eine Reduktion von FeO und MnO hervorruft. SiO<sub>2</sub> wird von der Top-Schlacke am Beginn der Behandlung reduziert, während sich der Siliziumgehalt in der Schmelze erhöht [14].

In der **Abbildung 2-13** ist der vorhersehbare Aluminiumabbrand als Funktion der Zeit während der Vakuumbehandlung bei 1600 °C dargestellt. Ein Anstieg des anfänglichen FeO-Gehaltes erhöht den Aluminiumabbrand, besonders am Beginn der Vakuumbehandlung [14].



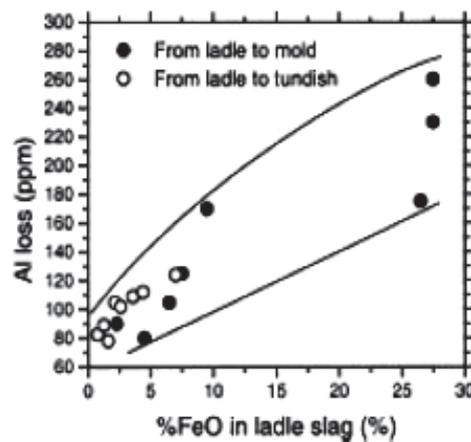
**Abbildung 2-13:** Durchschnittlich erwarteter Aluminiumabbrand als Funktion der Raffinationszeit und verschiedenen Anfangs-FeO-Gehalt [14]

Die Veränderung des gelösten Aluminium- und Schwefelgehaltes in der Stahlschmelze während der RH-Behandlung bei 1550 und 1600 °C kann der **Abbildung 2-14** entnommen werden. Die Temperatur beeinflusst den Aluminiumabbrand mehr als jener des FeO-Gehaltes [14].



**Abbildung 2-14:** Veränderung der gelösten Aluminium- und Schwefelkonzentration als Funktion des Anfangs-FeO-Gehaltes in der Top-Schlacke und der Temperatur [14]

Ein höherer FeO-Gehalt in der Pfannenschlacke sorgt für ein höheres Reoxidationspotential. Nachfolgende **Abbildung 2-15** zeigt den Einfluss des steigenden FeO-Gehaltes in der Pfannenschlacke auf den Aluminiumabbrand. Ein höherer FeO-Gehalt in der Schlacke sorgt somit für einen höheren Aluminiumabbrand [16].



**Abbildung 2-15:** Einfluss des FeO-Gehaltes in der Pfannenschlacke auf den Aluminiumabbrand [16]

Die nachfolgende Gleichung (2-19) und (2-20) beschreibt den Einfluss von FeO und MnO aus der Pfannenschlacke auf die Reoxidation von Aluminium und somit auf den Aluminiumabbrand. Die flüssigen Oxide reagieren mit dem im Stahl gelösten Aluminium nach Gleichung (2-19) und (2-20) [16].



Um den Aluminiumabbrand zu senken, ist demnach ein Absenken des FeO-Gehaltes nötig [16].

Die nachfolgende **Tabelle 2-VII** gibt einen Überblick über die Massenbilanzen für jede Komponente in der Schlacke während der Vakuumbehandlung. Sämtliche Berechnungen gehen von einem anfänglichen FeO-Gehalt von 2 % aus. Aus der Massenbilanz geht hervor, dass sich der CaO-Gehalt in der Schlacke während der Vakuumbehandlung nicht ändert [16].

**Tabelle 2-VII:** Schlackenkomponenten vor und nach der Vakuumbehandlung [16]

	Before vacuum treatment- plant data (kg)	After vacuum treatment – Model		After vacuum treatment – Plant data (kg)
		1550 °C (kg)	1600 °C (kg)	
FeO	22.4	6.4 (-13.5 %)	7.9 (+6.8%)	7.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	318.1	367.4 (-2.0%)	365.1 (-2.5 %)	374.6
CaO	547.7	547.7 (---)	547.7 (---)	547.7
MgO	100.8	98.2 (-18.4 %)	98.7 (-18.0 %)	120.4
MnO	2.2	1.3 (-27.8 %)	0.9 (-50.0 %)	1.8
SiO <sub>2</sub>	123.2	121.3 (-13.7 %)	100.9 (-28.2 %)	140.6
S	5.6	12.7 (+22.1 %)	12.5 (+20.2 %)	10.4
Total	1120	1155 (-4.0 %)	1133.7 (-5.8 %)	1202.9

In der obigen Tabelle lässt sich feststellen, dass das Modell eine SiO<sub>2</sub>-Reduktion während der Vakuumbehandlung sowohl für 1550 °C als auch für 1600 °C vorhersagt, während in der Realität (Anlagendaten) eine vermehrte Oxidation von Si zu SiO<sub>2</sub> auftritt. Ebenfalls kann durch Temperaturerhöhung eine weitere Absenkung des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes erreicht werden aufgrund besserer thermodynamischer Bedingungen [16].

Die MnO-Anteile im Modell fallen geringer aus als die Anlagenergebnisse. Mögliche Ursachen für diesen Sachverhalt können wiederum Temperaturunterschiede sein (wie bei SiO<sub>2</sub>) [16].

### **2.3.4 Untersuchungen des Mn- bzw. Si-Abbrandes in einem Schienenstahl**

Kuznetsk hat im Rahmen einer Forschungsarbeit den Einfluss der Desoxidation auf den Si- und Mn-Abbrand im Zuge der sekundärmetallurgischen Behandlung eines Schienenstahls näher untersucht [20].

Die Manganabbrände, die während der Desoxidationsphase auftreten, richten sich auf die Menge an Desoxidationsmitteln und die Art und Weise, in der sie hinzugefügt werden. Ebenso spielt der physikalische und chemische Zustand der Schmelze und Schlacke eine große Rolle [20].

**Tabelle 2-VIII** zeigt Charakteristika von zwei Schienenstählen unter Verwendung verschiedener Desoxidationsmittel. Dabei betragen die durchschnittlichen Manganabbrände bei der Verwendung von Ferrosilizium 12,7 % bzw. 18,2 %, während mit Ferromangan als Desoxidationsmittel ein Manganabbrand von 22,1 % auftritt. Wenn eine Verzögerung der Desoxidation aufgetreten ist, muss ein Manganabbrand von 27 % festgestellt werden [20].

**Tabelle 2-VIII:** Charakteristika von Schienenstählen unter Verwendung verschiedener Desoxidationsmittel [20]

Characteristics	With blast furnace FeSi		Without blast furnace FeSi	
	Type of rails			
	R-43	R-50	R-43	R-50
Amount of blast furnace FeSi added, tons per heat	5.6	3.9	3.8	—
Number of heats	36	20	49	89
Addition of deoxidizers in:				
FeMn blast furnace FeSi	4.27	4.10	4.70	4.60
45% FeSi	1.01	1.21	1.20	1.89
Additions in %:				
C into furnace	0.08	0.08	0.09	0.08
Mn	0.82	0.79	0.88	0.88
Si	0.20	0.15	0.12	—
Si into ladle	0.12	0.14	0.14	0.22
Period (in mins) of: deoxidation (average) tapping	24	17	23	10
	10	10	10	11
Composition of metal (ladle sample), %:				
C	0.70	0.70	0.74	0.71
Mn	0.74	0.76	0.80	0.73
Si	0.21	0.22	0.21	0.21
P	0.022	0.025	0.021	0.018
S	0.028	0.029	0.033	0.033
Total loss of deoxidizer elements, % amount initially added				
Mn	18.2	12.7	17.2	22.1
Si	34.1	26.0	22.4	5.5
Wt. of liquid steel, tons	381.0	381.6	381.0	383.1
Consumption of ferroalloys kg per ton of metallic charge:				
FeMn Blast furnace FeSi	11.2	10.7	12.2	12.0
45% FeSi	14.8	10.3	9.9	—
Content in metal, % C+0.25 Mn	2.65	3.21	3.14	4.60
0.94	0.89	0.89	0.93	0.89
Mechanical Properties				
yield point, $\sigma_s$ kg/mm <sup>2</sup>	51.9	54.3	55.5	52.0
tensile strength $\sigma_B$ kg/mm <sup>2</sup>	87.2	88.4	90.5	88.5
elongation $\delta$ , %	5.6	5.7	5.3	5.5
reduction of area, $\psi$ , %	8.3	9.3	9.1	9.0
Brinell hardness, $H_B$	246	252	260	253
deflection, mm	47.1	42.7	38.0	45.0

**Tabelle 2-IX** zeigt die Art und Weise, in welcher die Manganabbrände erhöht werden, wenn die Desoxidation verlängert wird.

**Tabelle 2-IX:** Beziehung zwischen Manganabbrand und Desoxidationszeit [20]

Type of rails	Deoxidation period in minutes	Number of heats	FeO content prior to deoxidation, %	Mn loss
R-43	5-10	36	8.5	21.3
	11-15	29	8.7	22.9
R-50	5-10	54	9.4	21.5
	11-15	31	9.0	23.9

Um die Manganabbrände zu reduzieren, darf eine Desoxidationszeitdauer von 5 – 8 min nicht überschritten werden [20].

Der gesamte Siliziumabbrand in der Pfanne für jene Schmelzen, welche mit FeSi desoxidiert werden, variiert zwischen 22,4 % und 34,1 %. Hingegen kann für FeMn-desoxidierte Schmelzen ein Si-Abbrand zwischen 5,5 % bis 8,8 % festgestellt werden [20].

### **2.3.5 Untersuchung zur Oxidation in der Pfanne während des Abstiches**

Neben der möglichen Kontrolle der Stahlqualität führt der Oxidationseffekt im Pfannenofen zu zusätzlichen Kosten von etwa 20 bis 50 Cent pro Tonne Stahl durch Legierungsverluste. Daher ist der Stahlproduzent bestrebt die Menge der Oxidation gezielt zu beeinflussen [19].

Der Legierungsabbrand ist teilweise auf die Verdampfung, hauptsächlich aber auf den Oxidationsverlust zurückzuführen, es können auch teilweise Abbrandverluste durch Reaktion mit der Schlacke auftreten [19].

Wenn im Wesentlichen der Legierungsabbrand das Ergebnis aus Luftoxidation ist, bedeutet dies, dass der flüssige Stahl und die Legierungen hinzugefügt, erwärmt und in Kontakt mit einer großen Menge an Sauerstoff (entspricht etwa dem 33 fachen Volumen des flüssigen Stahls) gebracht wird. Dabei wird eine sehr starke Turbulenz erzeugt. Die hohe Temperatur der Stahloberfläche und die Transparenz der Luft führen zu Strahlungsenergie und verursachen damit starke Temperaturgradienten und offensichtlich eine starke Baddurchmischung. Danach steigt eine dünne Oxidschicht auf und bedeckt einen großen Teil der Metalloberfläche in der Pfanne [19].

Der Anteil der scheinbar totalen Oxidation des flüssigen Metalls von kohlenstoffarmen Stählen ist beim Abstich sehr hoch und stammt hauptsächlich aus externen Quellen, vermutlich aus der Luft. Der gesamte Legierungsabbrand bzw. die Oxidation nimmt in dem Maß zu, in dem der Gehalt an Silizium, Aluminium oder Chrom und Mangan zugegeben wird [19].

Obwohl das Mangan in geringerem Maß verloren geht, wenn mehr Silizium und Aluminium vorhanden sind, ist die Tatsache, dass der Manganabbrand hoch ist ein Hinweis auf die starke Oxidationswirkung durch die Reaktion mit Luftsauerstoff. Ein Zusatz von Koks oder Graphit verursacht einen größeren Kohlenstoffabbrand. Es wird angenommen, dass ein Teil des steigenden Kohlenstoffabbrandes sich darauf stützt, dass Kohlenstoffgranulate geringer Dichte durch starke Luftströmungen in die Atmosphäre gelangen. Ebenso wird angenommen, dass eine geringe Menge des Kohlenstoffverlustes direkt aus der Oxidation mit der Eisen-Lösung stammt. Dies entspricht wiederum einer direkten Oxidation durch Luft. Eine große Menge der Kohlenstoffoxidation basiert auf der Reaktion mit der Ofenschlacke [19].

Im Vergleich zu Luft wird dabei die Topschlacke weniger oxidiert als der flüssige Metallstrom bzw. das legierte Metall in der Pfanne. So scheint es, dass die Schlackenoxidation nach dem Abstich nur ein geringer Faktor für den Legierungsabbrand darstellt [19].

### **2.3.5.1 Luftströmung kombiniert mit fallendem Metallfluss in einen flüssigen Pool**

Die Reaktionsrate zwischen der freien Oberfläche des flüssigen Metalls und der Sauerstoffdiffusion durch einen Luft-Film basiert auf dem Zusammenhang, dass alle Sauerstoffmoleküle, die die Metalloberfläche erreichen, mit dieser reagieren. Es wird vermutet, dass die Reaktionsraten aufgrund der steilen Temperaturgradienten in der Luft neben der flüssigen Oberfläche relativ hoch sind. Ebenso kann angenommen werden, dass Luftblasen zusammen mit dem flüssigen Metallstrom nach unten getragen werden [19].

Weitere Untersuchungen in diesem Zusammenhang haben zu folgenden Schlussfolgerungen geführt [19]:

1. Ruhige Metallströmungen mit konstantem oder beinahe konstantem Durchmesser scheinen keine Luftblasen in den sinkenden Metallstrom mitzuführen, wenn eine ziemlich große Distanz im freien Fall vorliegt.
2. Jeder frei fallende Metallstrom ist instabil, jedoch löst sich diese Strömung in feine Tropfen auf, die mit einem Übergang zur Erhöhung der Welligkeit zwischen der ruhigen zylindrischen Strömung und der separaten Tropfen verbunden ist. Aufgrund dieser Instabilität des Metallstromes können Wirbeln innerhalb der Flüssigkeit entstehen. Dieser Effekt trägt möglicherweise zur Erhöhung der Oberflächenspannung bei.
3. Die Ausbildungen einer Welle oder andere Instabilitäten der Metallströmung führen dazu, dass der flüssige Metallpool zurückgedrängt und gleichzeitig Luft entlang der Metalloberfläche strömt. Das eingeschlossene Luftvolumen trägt dazu bei, dass Luftblasen zusammen mit der Metallströmung nach unten getragen werden.
4. Das Aufsteigen der Blasen, welche nach unten in den Pool getragen werden, wird durch die enorme Wirbelbildung innerhalb des Metallpools verhindert.

### 2.3.5.2 Experimentelle Methoden zur Reduzierung der Luftoxidation

Im Hinblick auf die praktischen Schwierigkeiten im Umgang mit flüssigem Stahl bei Temperaturen im Bereich von 1537°C bis 1620 °C sind nachfolgend einige einfache Methoden zur Minimierung dieser Oxidationseffekte versucht worden [19].

Die einfachste Idee zur Überprüfung dieses Problems bzw. zur Minimierung der Oxidationseffekte wäre den Metallstrom und den Metallpool in der Pfanne mit einer reduzierenden oder neutralen Atmosphäre zu umgeben [19].

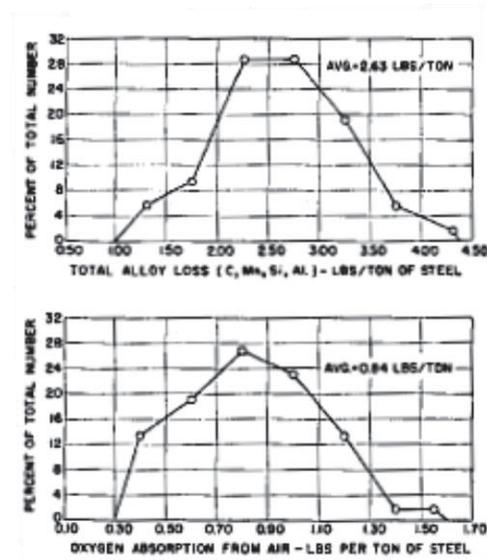
Anhand von Silizium beruhigter Schmelzen wird die Zugabe von Ferrosilizium durch CaSi ersetzt. Diese Legierung wird entweder am unteren Pfannenrand zugegeben oder in verschiedenen Abständen während des Abstiches zugegeben. Der absolute Oxidationseffekt ist bei diesen Schmelzen höher als dieselbe Vergleichsgruppe der Schmelzen, die mit Ferrosilizium desoxidiert werden. Der Siliziumabbrand ist in beiden Gruppen etwa der gleiche. Der Manganabbrand liegt in der Ca-Si-behandelten Gruppe etwas niedriger [19].

Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Mn-Abbrandes besteht in der Zugabe von einer Manganlegierung im bereits abgestochenen Metallstrom. Dasselbe gilt auch für den Abbrand von Aluminium, Silizium und Kohlenstoff. Aus metallurgischen und auch aus Kostengründen wird versucht, den Manganabbrand auf Kosten des Siliziumabbrandes zu reduzieren [19].

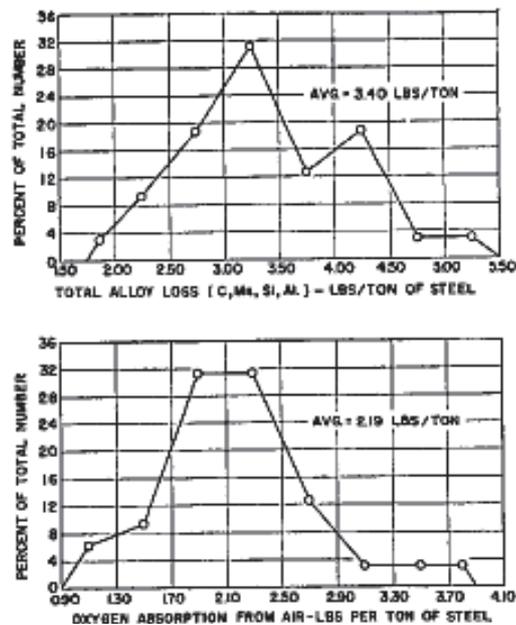
Des Weiteren kann auch die Luftoxidation/Luftmenge reduziert werden. Dies verursacht hingegen eine gewaltige Wirbelbildung, welche durch einen steilen Temperaturgradienten verursacht wird und führt letztendlich dazu, einen innigen Kontakt zwischen Luft und flüssiger Metalloberfläche herzustellen [19].

Eine Verringerung der Fallhöhe des freien Gießstrahles bewirkt eine geringere Luftoxidation [19].

In **Abbildung 2-16** und **Abbildung 2-17** ist der Gesamtlegierungsabbrand (C, Si, Al, Mn) und die berechnete Menge der Luftoxidation für normale Abstichgegebenheiten durch sogenannte Frequenzkuren dargestellt, wobei sich **Abbildung 2-16** auf kohlenstoffarme und **Abbildung 2-17** auf siliziumberuhigte Stähle bezieht [19].



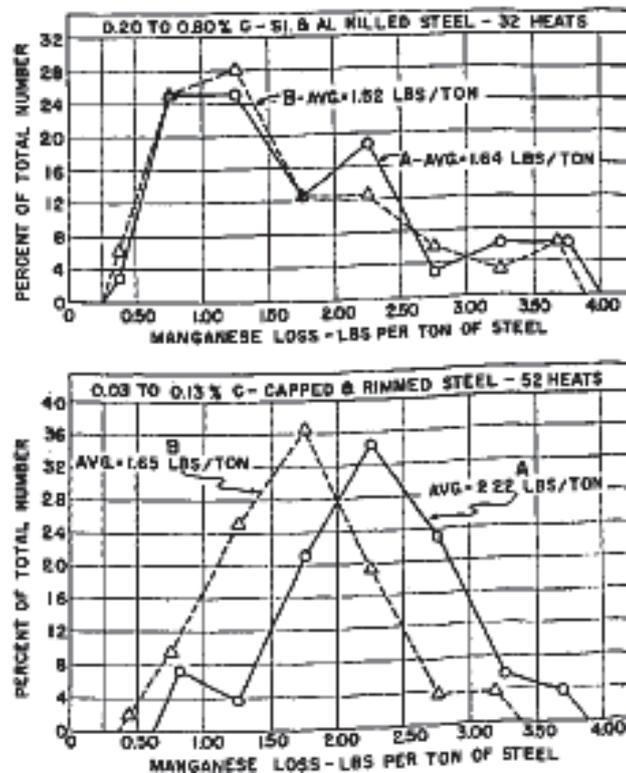
**Abbildung 2-16:** Gesamtlegierungsabbrand (C, Si, Al, Mn) bzw. Luftoxidation eines kohlenstoffarmen Stahles [19]



**Abbildung 2-17:** Gesamtlegierungsabbrand (C, Si, Al, Mn) bzw. Luftoxidation eines Si-beruhigten Stahles [19]

Die Verluste der Legierungselemente sind zum Teil auf die Reaktionen mit Sauerstoff zurückzuführen, der aus der Atmosphäre stammt. **Abbildung 2-18** zeigt dabei die Verteilungskurven des Mn-Abbrandes in der Pfanne. Die durchgezogenen Kurven stellen dabei den gesamten Mn-Abbrand dar, die gestrichelten Kurven hingegen zeigen nur den Verlust, welcher durch Luftoxidation zustande kommt. Die höher kohlenstoffberuhigten Stahlschmelzen im oberen Bild beinhalten einen geringeren Anteil des gelösten Sauerstoffs

in der Schmelze, sodass der Mn-Abbrand, der hier allein aus der Luftoxidation herrührt, sehr gut mit den Kurven des gesamten Mn-Abbrandes übereinstimmt [19].



**Abbildung 2-18:** Verteilungskurven des Mn-Verlustes in einer vertikalen Pflanne (A: gesamter Mn-Abbrand, B: Mn-Abbrand allein aus Luftoxidation) [19]

Das untere Teilbild zeigt einen höheren Anteil des gelösten Sauerstoffs in der Schmelze, sodass in diesem Fall der gesamte Mn-Abbrand höher ist als jener, der nur aus der Luftoxidation stammt. Die relative Menge des Silizium- und Manganabbrandes erwarb Wärme und variiert stark in ihrem Verhältnis. Es kann davon ausgegangen werden, dass drastische Oxidationseffekte beim Pfannenabstich auftreten, die aufgrund extremer Mischungsbedingungen und der stark oxidierenden Wirkung von Luftsauerstoff herrühren [19].

### 2.3.5.3 Reduktion des Abbrandverlustes beim Abstich

Die relativen Abbrandverluste der einzelnen Legierungen beim Abstich zeigen keine gleichbleibenden Trends. Hauptsächlich Aluminiumabbrände treten auf und sind wenig variabel. Der Aluminiumabbrand wird weniger durch Abstichbedingungen beeinflusst als jener von Mangan oder Silizium [19].

Folgende Schlussfolgerungen können zusammengefasst werden [19]:

1. Obwohl direkte und schlüssige Beweise noch nicht vorliegen, gibt es sehr gute Indizien für die Reaktion von Luft als Hauptquelle der Legierungsverluste beim Füllen bzw. Abstich der Pfanne.
2. Neben der Luftoxidation wird 0,001 – 0,002 % Stickstoff absorbiert.
3. Der Mechanismus der Luftoxidation beinhaltet nicht nur den einen gewaltigen Konvektionsluftstrom über der flüssigen Metalloberfläche, sondern sämtliche Luftblasen sinken im Metallsumpf in der Pfanne zu Boden und bewirken starke Turbulenz der Metallströmung.
4. Aufgrund der stark oxidierenden Wirkung von Luft und den unregelmäßigen Mischungsbedingungen während der Pfannenbefüllung und Legierungszugabe werden nicht nur das Aluminium und Silizium, sondern auch Kohlenstoff, Chrom und Mangan oxidiert. Die Mengen der Legierungsverluste sind variabel und unregelmäßig. Diese Unregelmäßigkeit ist der Hauptfaktor für eine schwierige Kontrolle der chemischen Analyse in der Stahlerzeugung.
5. Eine mögliche Methode zur Begrenzung des Abbrandeffektes besteht im Abstichbereich der Pfanne, wenn die Fallhöhe des flüssigen Metallstromes verringert wird. Es gibt vielversprechende Hinweise, dass solche Bedingungen beispielsweise zur Verringerung eines Manganverlustes von etwa 0,18 – 0,45 Kilogramm pro Tonne Stahl führen können.

## **2.4 Methode zur Auswertung der chemischen Analyse der Stahlproben**

Dieses Kapitel beinhaltet die Methodik zur Auswertung der gezogenen Lollipopproben mit dem Funkenspektrometer.

### **2.4.1 Funkenspektrometer**

Die Funkenspektrometrie basiert darauf, dass zwischen einer Wolframelektrode und einer Stahlprobe ein Funke (Lichtbogen) gezündet wird. Bei diesem Vorgang verdampft im Einschlagbereich des Funkens eine geringe Menge der Probe. Durch die hohe Temperatur der verdampften Atome werden die Elektronen angeregt. Sie nehmen höhere Energiezustände an. Die angeregten Elektronen fallen in den Zustand niedriger Energie (Grundzustand) zurück und senden dabei elektromagnetische Strahlung für das betreffende

Element charakteristischer Wellenlängen aus. Es sei zu bemerken, dass die Wellenlängen umgekehrt proportional der Energiedifferenz sind. Die entstehenden Spektren sind komplex und befinden sich im Bereich des sichtbaren Lichtes [12].

Es besteht die Möglichkeit durch Prismen oder Gitter die Spektren zu zerlegen, sodass die Intensitäten der einzelnen Wellenlängen (Linien) bestimmt werden können. Die Intensität einer Linie verhält sich näherungsweise proportional zum Gehalt des zugehörigen Elementes in der Stahlprobe [12].

Für das „Abfunken“ der Stahlprobe ist eine ebene Probenfläche von ca. 15 mm Durchmesser erforderlich [12].

Die nachfolgende **Abbildung 2-19** zeigt die Darstellung eines Funkenspektrometers.



**Abbildung 2-19:** Optisches Emissionsspektrometer (Funkenspektrometer) [18]

#### 2.4.1.1 Möglichkeit und Grenzen des Funkenspektrometers

Mit dem Funkenspektrometer besteht die Möglichkeit bis zu 20 oder mehr Elemente gleichzeitig zu analysieren. Die Mindestgenauigkeit der heutigen Funkenspektrometer ist 0,01-Massenprozent. Spurenelemente können hingegen um eine Größenordnung genauer bestimmt werden [12].

Aufgrund der sehr großen Anzahl von Linien, welche >1000 sein können, ist eine Hauptanwendung die quantitative Analyse [12].

## 3 Praktischer Teil

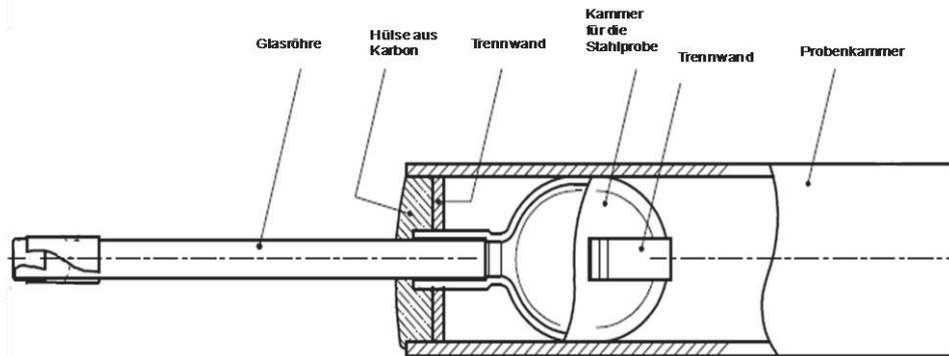
### 3.1 Prozessbeschreibung und Probennahme während der sekundärmetallurgischen Behandlung

Um das Abbrandverhalten rechnerisch ermitteln zu können, erfolgt im Rahmen dieser Arbeit der Beprobung von vier unterschiedlichen Stahlsorten am Pfannenofen. Die Einwirkung unterschiedlicher Prozessparameter während der sekundärmetallurgischen Behandlung sollen dabei näher betrachtet werden.

Das Stahlwerk der voestalpine Stahl Donawitz GmbH ist ein integriertes Hüttenwerk ohne Kokerei. Im Stahlwerk startet die Roheisenreise bei der Umleerstation von der Torpedopfanne in eine Transportpfanne. Nach der Behandlung des Roheisens in der Entschwefelungsanlage mit nachträglicher Entfernung der Schlacke gelangt dieses in den LD-Konverter, wo das Frischen zu Rohstahl erfolgt. Im Stahlwerk Donawitz sind zwei Konverter mit einem Fassungsvermögen von 67 t vorhanden. Nach dem Frischen wird der Rohstahl abgestochen und gleichzeitig vor-desoxidiert. Der Hauptlegierungsvorgang erfolgt auch während des Abstiches vom Konverter durch Zugabe diverser Legierungsstoffe in die Pfanne.

Nach dem Tiegelabstich wird eine synthetische Schlacke aufgebracht, welche die nichtmetallischen Einschlüsse aufnehmen soll und die Einstellung der Stahlzusammensetzung durch die Feinlegierung gewährleistet.

Die Probennahme während der Pfannenbehandlung erfolgt mit ovalen Proben, den sogenannten Lollipops, und TOS-Proben (total oxygen sampling). **Abbildung 3-1** zeigt den vorderen Teil einer Lollipop-Probe.



**Abbildung 3-1:** Technische Zeichnung einer Lollipopprobe

Die TOS-Probe weist im Gegensatz zur Lollipopprobe einen kleineren Durchmesser (4 mm) auf, um eine raschere Erstarrung des Probenmaterials zu erhalten. Während der TOS-Probennahme muss das Probeentnahmesystem vor Eintauchen in die Schmelze mit Argon gespült werden, damit eine Reoxidation bzw. ein Schlackeneinfluss der Probe unterbunden werden kann. Nachfolgende **Abbildung 3-2** zeigt die TOS-Probe schematisch.



**Abbildung 3-2:** Darstellung einer TOS-Probe

### 3.2 Untersuchte Stahlqualitäten

Die Chargen der einzelnen Stahlqualitäten, welche zur Berechnung des Legierungsabbrandes herangezogen werden, sind in **Tabelle 3-I** dargestellt.

**Tabelle 3-I:** Untersuchte Stahlqualitäten

Stahlqualität	Chargen
Schienenstahlgüte	438450
	438451
	438452
	438453
	438454
Kaltstachstahlgüte	335343
	335344
	335345
Nahtlosrohrgüte	439989
	440018
	440020
	440022
	440024

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Behandlungsverläufe der oben genannten Stahlqualitäten näher erläutert.

### 3.3 Versuchsdurchführung

Anhand eines Probendreizacks, welcher die gleichzeitige Probennahme von drei Proben ermöglicht, soll im Rahmen der Masterarbeit das Probenziehen der in Kapitel 3.2 erwähnten Stahlqualitäten ermöglicht werden. Der Probendreizack gewährleistet somit den Vergleich der chemischen Analyse innerhalb der Proben.

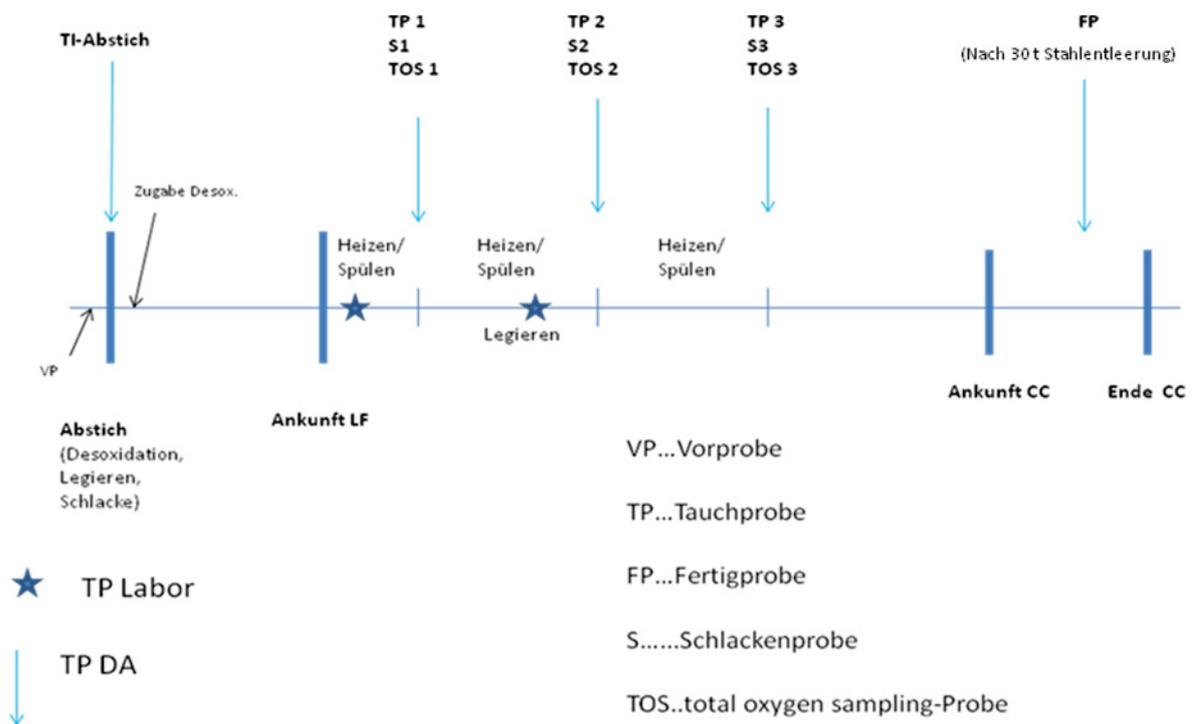
#### 3.3.1 Kaltstachstahlgüte

Die erste Stahlgüte, welche für die Masterarbeit untersucht bzw. beprobt wurde, ist die Kaltstachstahlgüte. Dabei sind drei Chargen mit der Bezeichnung 335343, 335344 und 335345 untersucht worden. Eine chemische Analyse der Kaltstachstahlgüte ist der **Tabelle 3-II** zu entnehmen.

**Tabelle 3-II:** Chemische Zusammensetzung der Kaltstauchstahlgüte

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
0,20-0,25 %	max. 0,30 %	0,90-1,20 %	max. 0,025 %	max. 0,025 %	max. 0,30 %	0,20-0,80 %

Der schematische Behandlungsverlauf zur Untersuchung des Legierungsabbrandes vom Tiegelabstich bis zur Fertigprobe im Verteiler ist in **Abbildung 3-3** dargestellt.



**Abbildung 3-3:** Behandlungsverlauf der Kaltstauchstahlgüte vom Tiegelabstich bis zur Fertigprobe

Vor dem Tiegelabstich wird bereits die Vorprobe gezogen. Während des Abstichs am Konverter in die Pfanne erfolgt die Zugabe von Desoxidationsmitteln. Die Pfanne gelangt dann zum Pffannenofen, wo die Pffannenbehandlung mit dem Beginn der Argonspülung startet. Dieser Zeitpunkt kennzeichnet auch die Startzeit für die Pffannenbehandlung. Am Pffannenstand wird bereits die erste Laborprobe in Form einer Lollipop-Probe gezogen mit der Bezeichnung „TP1-Labor“. Die Schmelze wurde danach intensiv gespült und geheizt. Des Weiteren wurde auch die zur Lollipopprobe TP1-Labor zugehörige TOS-Probe gezogen. Die Lollipop- und TOS-Proben kühlen an Luft ab. Gleich nach der Laborprobe können auch die ersten Versuchsproben (TP1-Versuch), Schlackenproben (S1) und TOS-Proben (TOS 1)

gezogen werden. Nach dem Erhalt der chemischen Analysen folgt ein Legierungsschritt. Danach kann die zweite Laborprobe (TP2-Labor) gezogen werden. Anschließend müssen noch zwei weitere Versuchsproben mit zugehörigen Schlacken- und TOS-Proben entnommen werden. Die Pfannen gelangen dann zur Stranggießanlage CC3, wo die letzte Probe im Verteiler nach einer Stahllentleerung von 30 t gezogen wird. Diese Probe, auch Fertigprobe (FP) genannt, beschreibt das Ende der Probennahme für die Masterarbeit.

### 3.3.2 Nahtlosrohrgüten

Die Probennahme und der Behandlungsablauf der Nahtlosrohrgüten erfolgt bei den Versuchschargen in gleicher Weise wie jene der Kaltstachstahlgüten. Somit sei hier beim Behandlungsablauf vom Tiegelabstich bis hin zur Fertigprobe im Verteiler auf die Kaltstachstahlgüte verwiesen (siehe **Abbildung 3-3**). Bei den übrigen Nahtlosrohrgüten ist jedoch eine RH-Behandlung gemäß den Schienenstahlgüten möglich. Die chemischen Analysen der Nahtlosrohrgüten ist in **Tabelle 3-III** dargestellt.

**Tabelle 3-III:** Chemische Analyse der Nahtlosrohrgüten

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
0,25- 0,30 %	0,15- 0,35 %	0,80- 1,10 %	max. 0,025 %	max. 0,015 %	0,90- 1,10 %	0,02- 0,04%

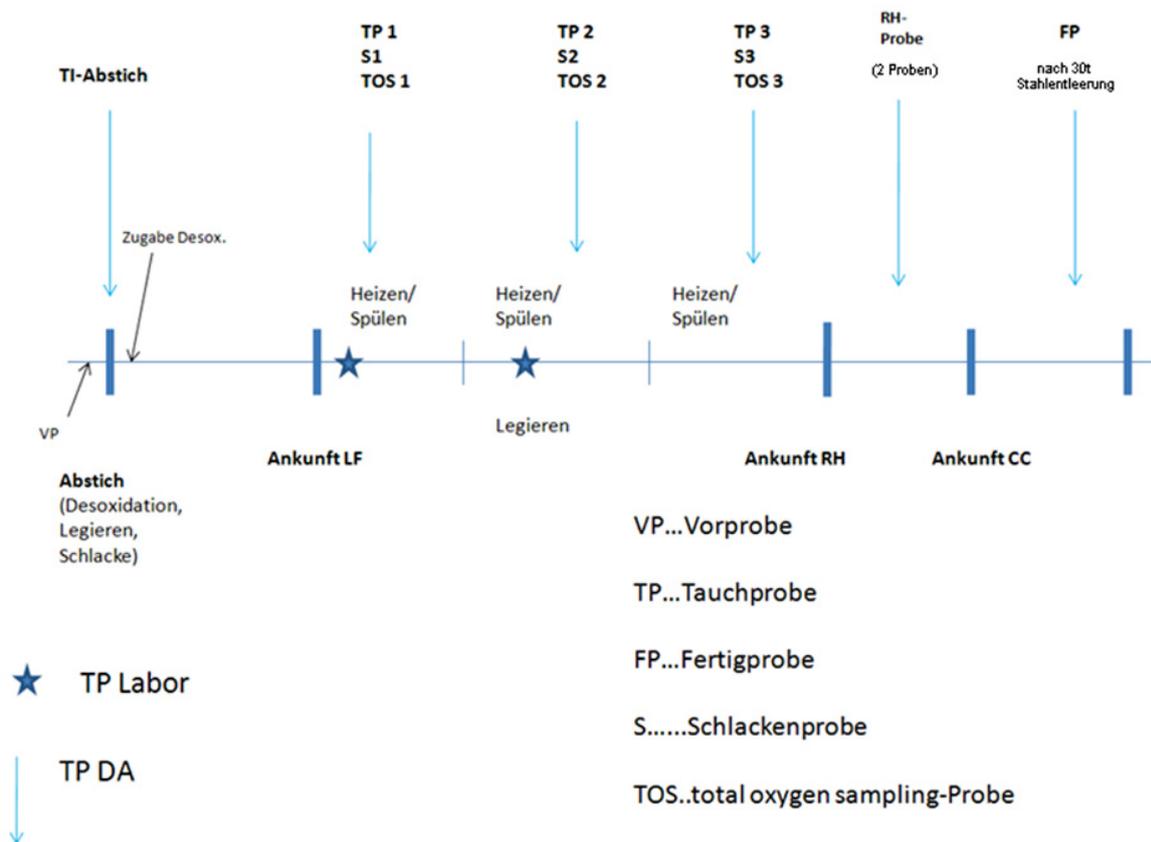
### 3.3.3 Schienenstahlgüte

Bei der Probennahme des Schienenstahles wurden fünf Chargen näher untersucht. Es sei zu bemerken, dass Schienenstähle Al-freie Stähle sind und aus diesem Grund nur der Si- und Mn-Abbrand näher betrachtet werden. Die chemische Zusammensetzung ist in **Tabelle 3-IV** dargestellt.

**Tabelle 3-IV:** Chemische Zusammensetzung von Schienenstählen

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
0,72- 0,80 %	0,15- 0,58 %	0,70- 1,20 %	max.- 0,020 %	max.- 0,025 %	max.- 0,015 %	max.- 0,004 %

Zu bemerken ist, dass der Probennahmeablauf grundsätzlich gleich dem der Kaltstachstahlgüte ist, mit der Ausnahme, dass am Ende der Pfannenbehandlung der Stahl auf der RH-Anlage behandelt wurde und deshalb dort zwei RH-Proben gezogen wurden. Der Stahl gelangt dann auf die Stranggießanlage, wo die letzte Probe (Fertigprobe) gezogen wurde. **Abbildung 3-4** stellt die Probennahme grafisch dar.



**Abbildung 3-4:** Behandlungsverlauf der Schienenstahlgüte vom Tiegelabstich bis zur Fertigprobe

## 4 Auswertung

### 4.1 Methoden zur Auswertung

Als Basis für die Auswertung der Proben dienen die chemischen Analysen der Lollipop- und Schlacken-Proben, die Summensauerstoffgehalte der ebenfalls gezogenen TOS-Proben und ermittelten Prozessdaten. Zur Ermittlung der chemischen Analysen der Lollipop-Proben sei auf Kapitel 3.3 verweisen.

### 4.2 Vorversuche zur Erstellung eines Legierungsabbrand-berechnungsmodelles

Zu Beginn wurden die chemischen Analysen der Lollipopproben näher untersucht. Die Lollipopproben sind nach dem Prinzip des Funkenspektrometers an beiden Probenseiten analysiert worden. Es werden die chemischen Analysen von C, Si, Mn und Al von zwei Laborproben und drei Versuchsproben bestimmt und näher betrachtet. Die Versuchsproben werden, wie schon erwähnt, mit einem Dreizackprobennehmer gezogen. Daraus wird dann ein Mittelwert gebildet und die zugehörigen Standardabweichungen berechnet. Die Laborproben wurden mit einer einfachen Probenlanze gezogen. Um den Legierungsabbrand über die gesamte Pfannenbehandlung feststellen zu können, reichen die beiden Laborproben alleine nicht aus. Aus diesem Grund werden die zusätzlichen Versuchsproben herangezogen.

Es ist zu bemerken, dass zuerst die chemische Analyse der Lollipop-Probe auf der ersten Probenseite ermittelt und dann anschließend mit jener der zweiten Probenseite verglichen wurde. Die zugehörigen Auswertungen sind in der **Tabelle 4-I** dargestellt.

**Tabelle 4-I:** Chemische Analysen der Labor- und Versuchsproben der Kaltstauchstahlgüte - Charge 335343

1) Vergleich Versuchsproben				
Probenseite 1	C_PS1	Si_PS1	Mn_PS1	Al_PS1
MW11_PS1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
STABW11_PS1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MW12_PS1	0,2169	0,0097	1,0528	0,0511
STABW12_PS1	0,0016	0,0000	0,0030	0,0002
MW13_PS1	0,2287	0,0390	1,0910	0,0443
STABW13_PS1	0,0009	0,0003	0,0023	0,0001
Probenseite 2	C_PS2	Si_PS2	Mn_PS2	Al_PS2
MW21_PS2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
STABW21_PS2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MW22_PS2	0,2126	0,0096	1,0318	0,0511
STABW22_PS2	0,0003	0,0001	0,0027	0,0004
MW23_PS2	0,2253	0,0393	1,0732	0,0438
STABW23_PS2	0,0008	0,0001	0,0018	0,0003
2) Unterschied Dreizack				
STABW11_PS1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
STABW21_PS2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
STABW12_PS1	0,0016	0,0000	0,0030	0,0002
STABW22_PS2	0,0003	0,0001	0,0027	0,0004
STABW13_PS1	0,0009	0,0003	0,0023	0,0001
STABW23_PS2	0,0008	0,0001	0,0018	0,0003
3) Unterschied PS1 und PS2				
MW1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MW2	0,2148	0,0096	1,0423	0,0511
MW3	0,2270	0,0392	1,0821	0,0441
STABW1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
STABW2	0,0030	0,0001	0,0148	0,0000
STABW3	0,0024	0,0002	0,0126	0,0003
4) Unterschied Versuchsprobe und Laborprobe				
MW2	0,2148	0,0096	1,0423	0,0511
EWTP_Labor1	0,2123	0,0083	1,0284	0,0525
MW	0,2135	0,0090	1,0354	0,0518
STABW	0,0017	0,0009	0,0098	0,0010

Gibt den Unterschied innerhalb des Dreizacks an!

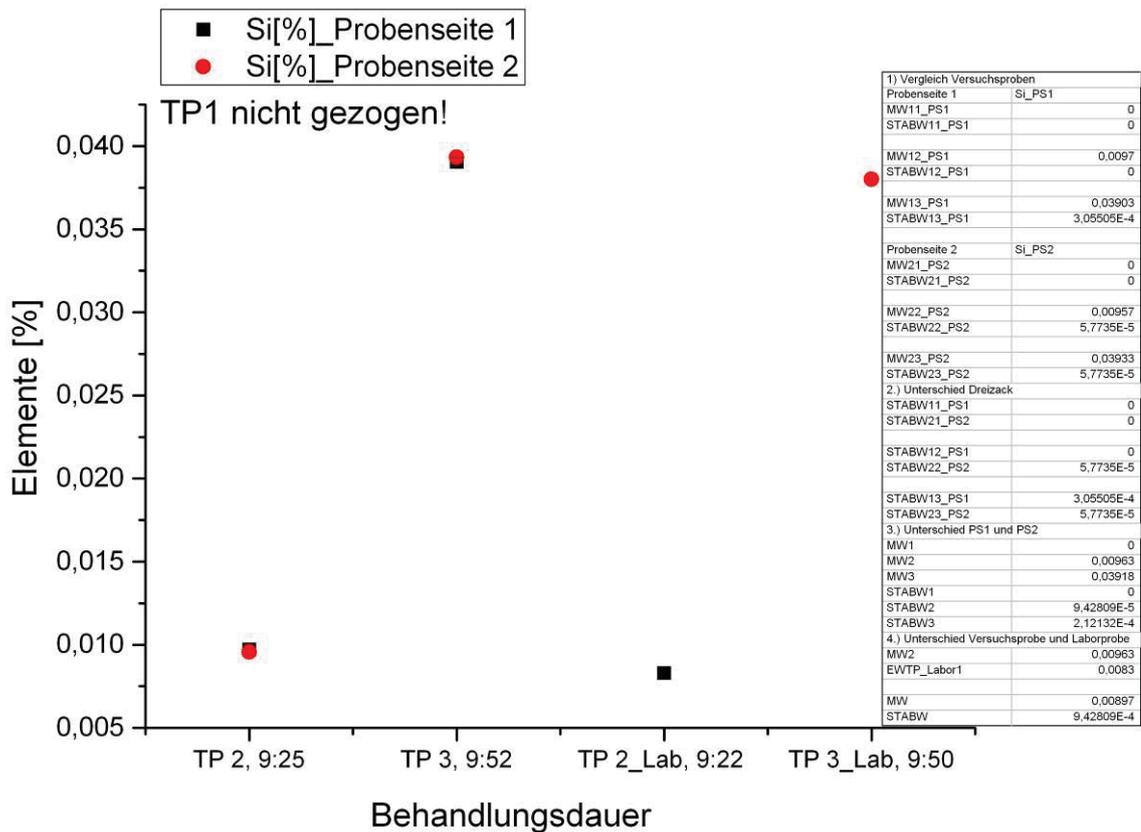
Stellt den Unterschied zwischen Laborprobe und Versuchsprobe dar!

Gibt den Unterschied zwischen Probenseiten an!

Zur Erläuterung der Auswertungen in **Tabelle 4-I** sei festzuhalten, dass während des Behandlungsablaufes am Pflannenofen drei Dreizackprobennahmen (dies ergibt in Summe 9 Lollipop-Proben) zur Entnahme der Versuchsproben nötig sind. Aus jeder Dreizackprobennahme werden ein Mittelwert und die zugehörige Standardabweichung ermittelt. Jede der einzelnen Versuchsproben besitzt zwei Probenseiten, die mit Hilfe des Funkenspektrometers ausgewertet werden. Demnach kennzeichnet der Messwert MW\_PS1 (Probenseite 1) dabei den Mittelwert der ersten Versuchsprobe der Probenseite 1, der aufgrund dieser Dreizackprobennahme aus drei Einzelwerten besteht. Der MW21\_PS2 (Probenseite 2) steht demnach für den Mittelwert der ersten Versuchsprobe der Probenseite 2, welcher wiederum aus seinen drei Einzelwerten gebildet wurde. Sämtliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung sowohl zwischen Labor- und

Versuchsprobe, zwischen Probenseite 1 und 2, als auch die Unterschiede innerhalb der drei gleichzeitig gezogenen Dreizackproben konnten erfasst werden.

Am Beispiel der chemischen Analyse von Silizium der Charge 335343 derselben Stahlgüte können diese Analyseunterschiede graphisch anhand der **Abbildung 4-1** dargestellt werden.



**Abbildung 4-1:** Chemische Analyse von Silizium der Kaltstauchstahlgüte – Charge 335343 der ersten und zweiten Probenseite

Dabei ist zu erkennen, dass die chemischen Analysewerte der Lollipop-Probe von Probenseite 1 sehr gut mit der Probenseite 2 übereinstimmen. Es treten sehr geringe Standardabweichungen auf.

Die chemische Analyse Kohlenstoff, Mangan und Aluminium derselben Charge sind in der nachfolgenden **Abbildung 4-2** bis **Abbildung 4-4** dargestellt.

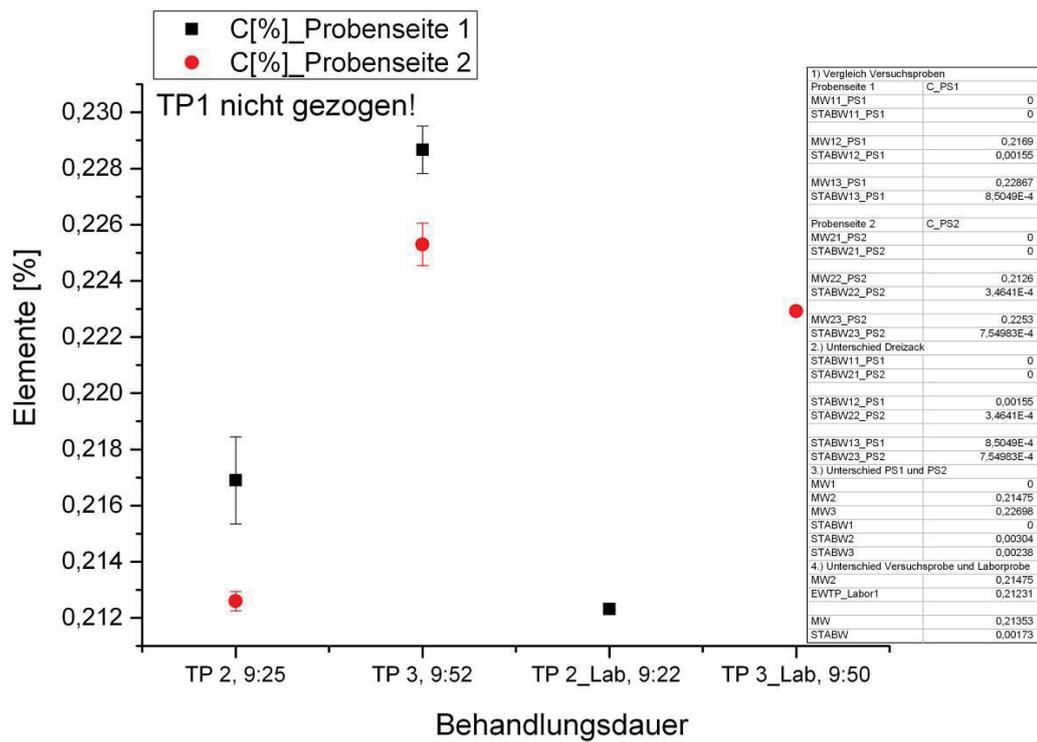


Abbildung 4-2: Chemische Analyse von Kohlenstoff der Kaltstachstahlgüte – Charge 335343 der ersten und zweiten Probenseite

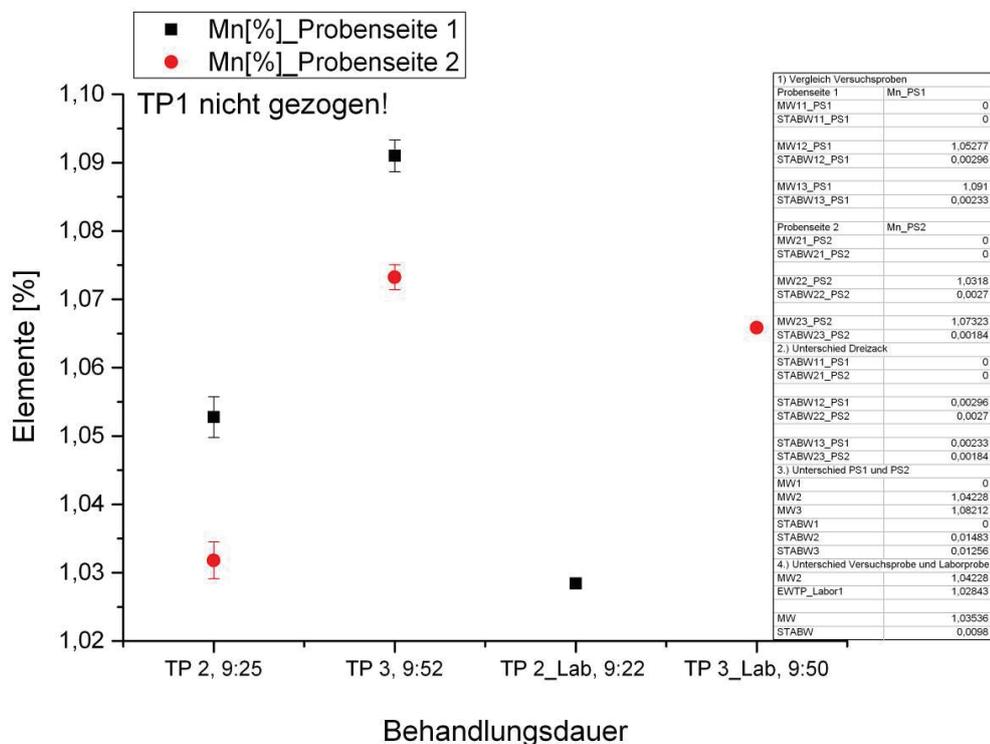
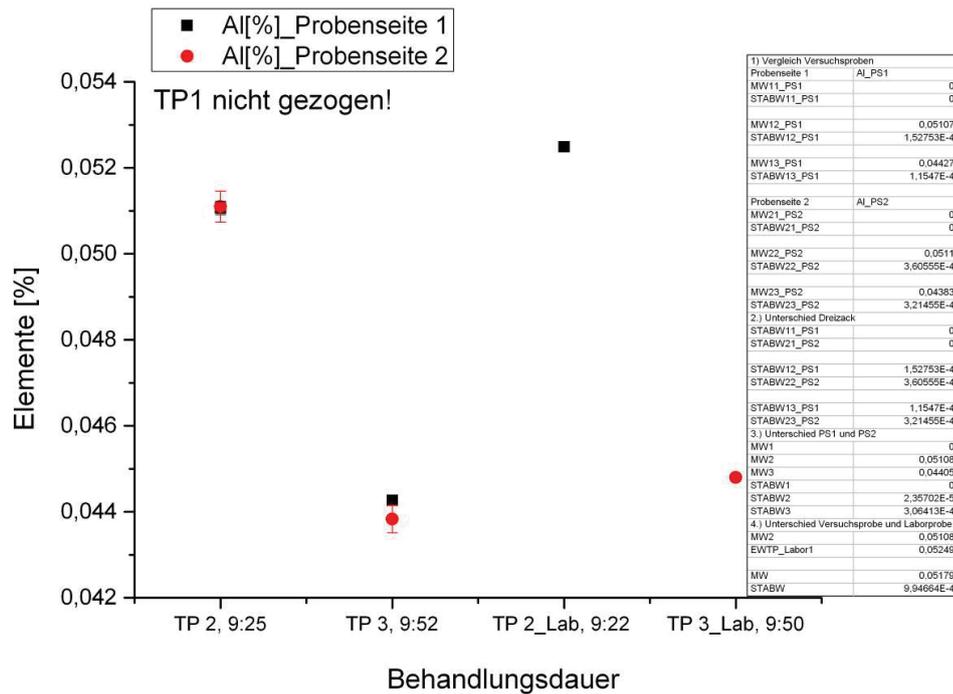


Abbildung 4-3: Chemische Analyse von Mangan der Kaltstachstahlgüte – Charge 335343 der ersten und zweiten Probenseite



**Abbildung 4-4:** Chemische Analyse von Aluminium der Kaltstauchstahlgüte – Charge 3353434 der ersten und zweiten Probenseite

Bezogen auf die einzelnen Stahlqualitäten und deren Chargen können die Unterschiede in der chemischen Analyse von C, Si, Mn und Al folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Innerhalb der Versuchsproben des Dreizacks treten sehr kleine Abweichungen auf. Aufgrund dieser geringen Abweichungen ist für den weiteren Probennahmeablauf eine einfache Probennahme ausreichend.
- Ebenfalls sind sehr geringe Unterschiede zwischen der Probenseite 1 und 2 zu verzeichnen. Für die Auswertung des Legierungsabbrandes über den gesamten Behandlungsverlauf war daher nur eine Probenseite nötig.
- Die geringen Unterschiede sind möglicherweise auf die Verlässlichkeit der Probennahme zurückzuführen, da hier nicht immer dieselbe Person die Probe gezogen hat (Probennehmereinfluss)

### 4.3 Ermittlung des Legierungsabbrandes

In diesem Kapitel wird die Herangehensweise zur Bestimmung des Legierungsabbrandes von C, Si, Mn und Al erläutert. Nachfolgend sind die jeweiligen Abbrände graphisch über die Prozessroute der jeweiligen Stahlqualität dargestellt.

Anhand einer Behandlungsübersicht von der Pfannenbehandlung bis hin zur Fertigprobe im Stranggussverteiler soll der Legierungsabbrand in den darin enthaltenen Behandlungsabschnitten ermittelt werden. Diese Übersichtstabelle gibt einen Überblick über die Zugabe sämtlicher Legierungsstoffe sowie Entnahme der Tauchproben im Zuge des Behandlungsablaufes. Somit kann der Legierungsabbrand von C, Si, Mn und Al abschnittsweise beurteilt werden. Im Falle der Kaltstauchstahl- bzw. Nahtlosrohrgüten wird der Abbrand zwischen der ersten Laborprobe (TP1-Labor) am Beginn und der letzten Versuchsprobe (TP3-Versuch) am Ende der Pfannenbehandlung berechnet. Die Ermittlung des Legierungsabbrandes zwischen TP1-Labor und der Fertigprobe am Verteiler schließt die Berechnung ab.

Im Falle der Schienenstahlgüte wird die Schmelze nach dem Pfannenofen auf der RH-Anlage weiterbehandelt, bevor dieser auf die Stranggießanlage gelangt. Demnach sind bei der Schienenstahlgüte folgende Abschnitte zur Abbrandberechnung heranzuziehen:

- Bestimmung des Abbrandes zwischen TP1-Labor und TP3-Versuch im Bereich des Pfannenofens
- Abbrandberechnung zwischen TP1-Labor am Pfannenofen und der RH1-Probe auf der RH-Anlage
- Ermittlung des Abbrandes zwischen TP1-Labor am Pfannenofen und der Fertigprobe am Stranggussverteiler

Für sämtliche Stahlqualitäten erfolgt in jeweiligen Behandlungsabschnitten auch die Berechnung der Abbrandraten, die den Abbrand pro Minute darstellt. Die Abbrandrate stellt somit den Abbrand je betrachteten Behandlungsabschnitt (in kg/min) dar.

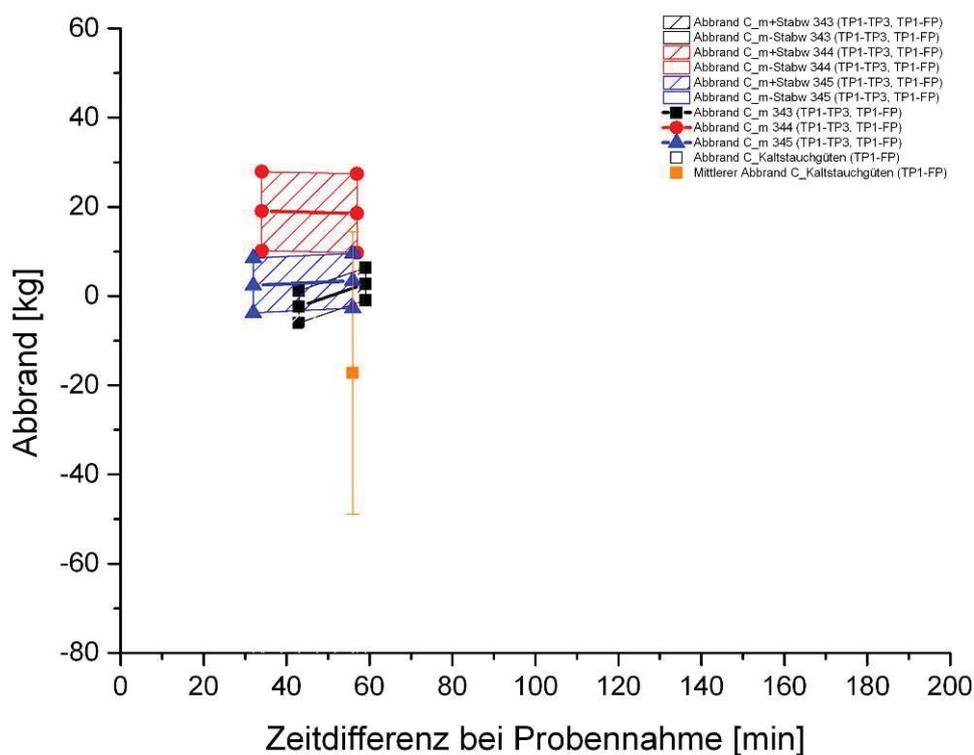
Es wurden ebenfalls die Schlackenproben zur Berücksichtigung des Legierungsabbrandes herangezogen. Die Vorgehensweise bei der Schlackenberechnung besteht darin die Zunahme bzw. Abnahme der Schlackenmengen während der Behandlung festzustellen, um daraus Rückschlüsse auf den Legierungsabbrand treffen zu können. Dazu wurden die chemischen Analysen der Schlacken näher betrachtet. Die Schlackenmengen sind schwierig zu bestimmen und deswegen steht sie bei der Abbrandberechnung im Hintergrund. Sie wird

somit für die weitere Abbrandberechnung vernachlässigt, da hier sehr geringe Abbrände aufgetreten sind.

### 4.3.1 Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüte

#### 4.3.1.1 C-Abbrand und C-Abbrandrate

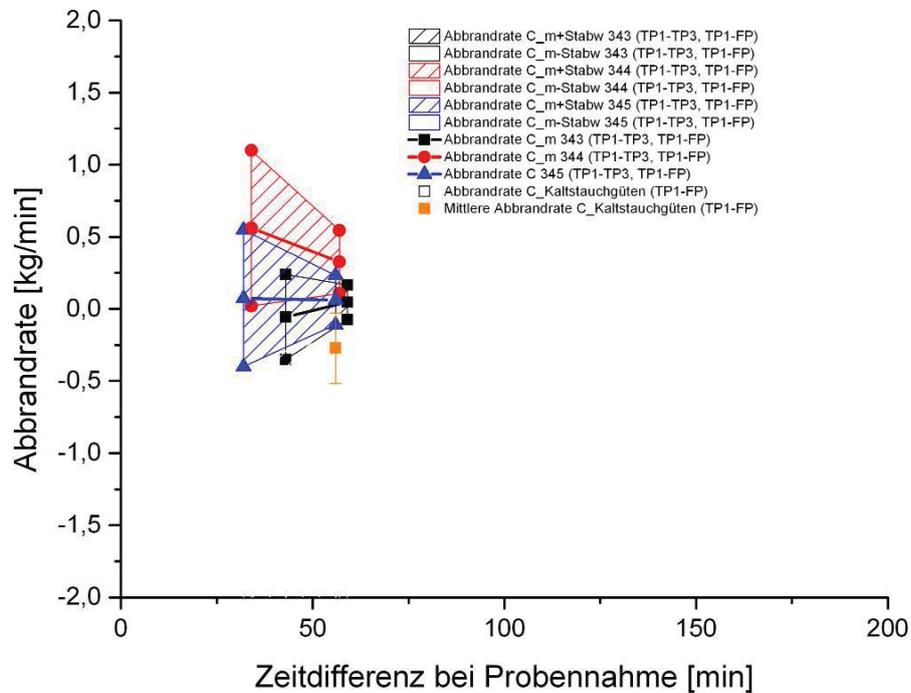
Die nachfolgende **Abbildung 4-5** zeigt den C-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüte im Zuge der sekundärmetallurgischen Behandlung vom Pffannenofen bis hin zum Verteiler.



**Abbildung 4-5:** C-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüte

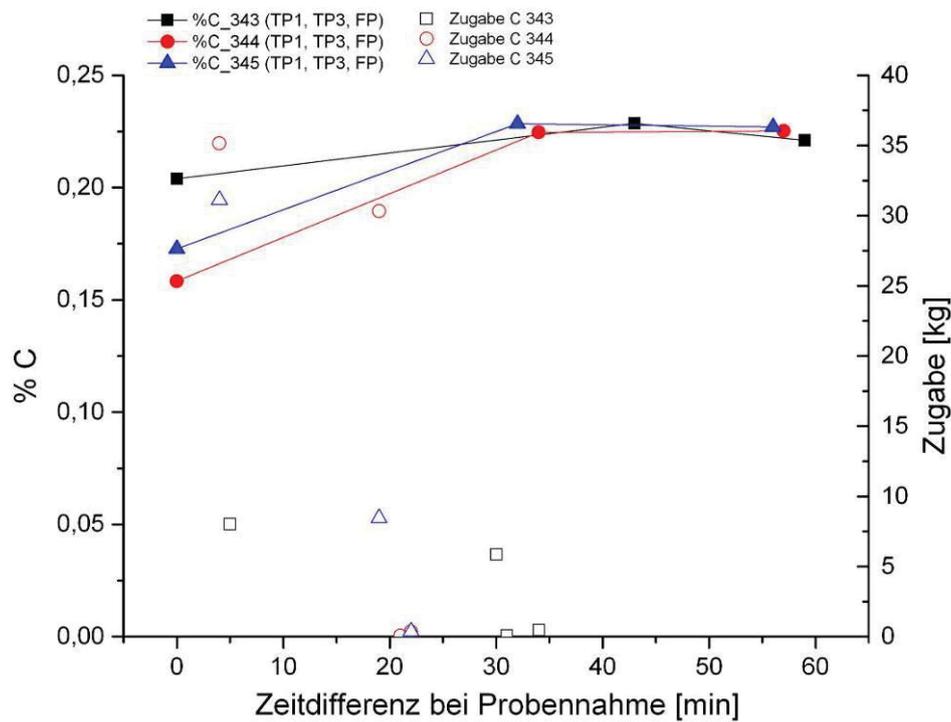
In der obigen Abbildung sind die mittleren C-Abbrandverläufe der jeweiligen Chargen durch die dick-gezogenen Linien erkennbar. Diese Linien sind von schraffierten Flächen umgeben, welche die Streubreite des Abbrandverlaufes kennzeichnen. Die Streubreite signalisiert dabei die minimale und maximale Abbrandabweichung, die auf Wiegefehler bzw. auf der Genauigkeit des Funkenspektrometers beruht. Der Wiegefehler kennzeichnet die Ungenauigkeiten bei der Legierungszugabe. Die Auswertungen am Funkenspektrometer sind ebenfalls mit Ungenauigkeiten behaftet. Bei der Charge 344 und 345 tritt teilweise ein negativer Abbrand auf. Dieser negative Abbrand resultiert aus der Tatsache, dass im betrachteten Behandlungsabschnitt im Vergleich zur Ausgangsprobe (TP1-Labor) ein

höherer %C-Gehalt in der Lollipopprobe TP3-Versuch bzw. Fertigprobe aufgetreten ist. Die **Abbildung 4-6** stellt den C-Abbrandratenverlauf der Kaltstauchstahlgüte dar. Wiederum können für sämtliche Chargen die mittleren Abbrandverläufe samt Streubreiten dargestellt werden.



**Abbildung 4-6:** C-Abbrandratenverlauf der Kaltstauchstahlgüte

Zur Erklärung der Abbrandverläufe bzw. Abbrandratenverläufe von Kohlenstoff sei auf die **Abbildung 4-7** verwiesen, welche die C-Zugabe und den %C-Verlauf aller Chargen zeigt.



**Abbildung 4-7:** C-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %C während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Kaltstachstahlgüte

Für sämtliche Chargen gilt der Zusammenhang, dass ein abnehmender Abbrandverlauf (Charge 343) ein Anstieg im %C-Verlauf bewirkt, wohingegen steigende Abbrandverläufe einen Abfall kennzeichnen. Eine höhere C-Zugabe bewirkt einen stärkeren Anstieg im Kurvenverlauf von %C. Dieser Sachverhalt sei am Beispiel der beiden Chargen 335344 und 335345 gezeigt.

#### 4.3.1.2 Si-Abbrand und Si-Abbrandrate

Der Si-Abbrandverlauf und der Si-Abbrandratenverlauf der Kaltstachstahlgüte kann der **Abbildung 4-8** und **Abbildung 4-9** entnommen werden.

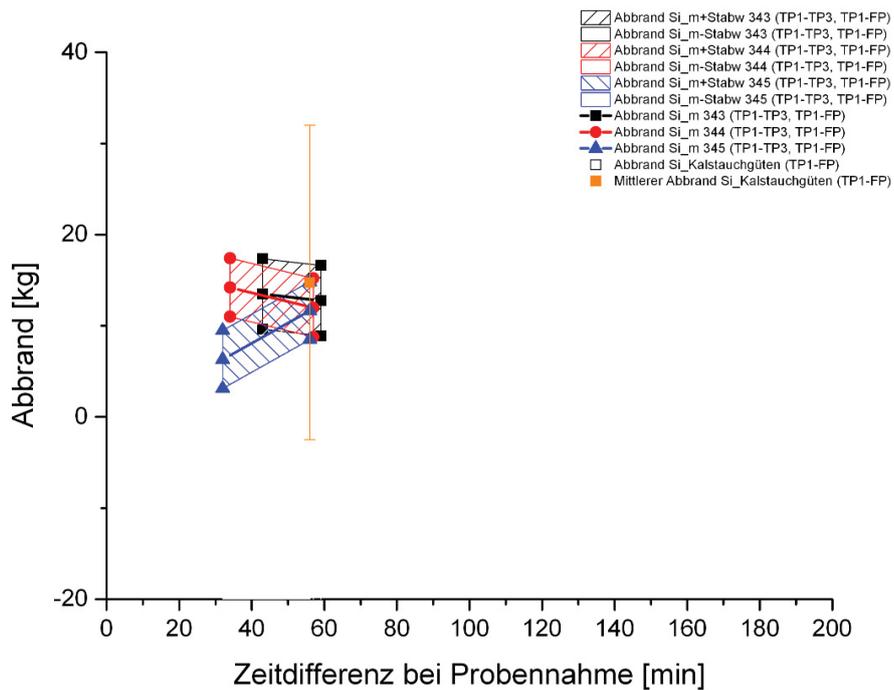


Abbildung 4-8: Si-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüte

Wiederum sind in der **Abbildung 4-8** und **Abbildung 4-9** die mittleren Abbrände bzw. mittleren Abbrandraten durch dick gezeichnete Linien ersichtlich, welche vom Streufeld umgeben werden.

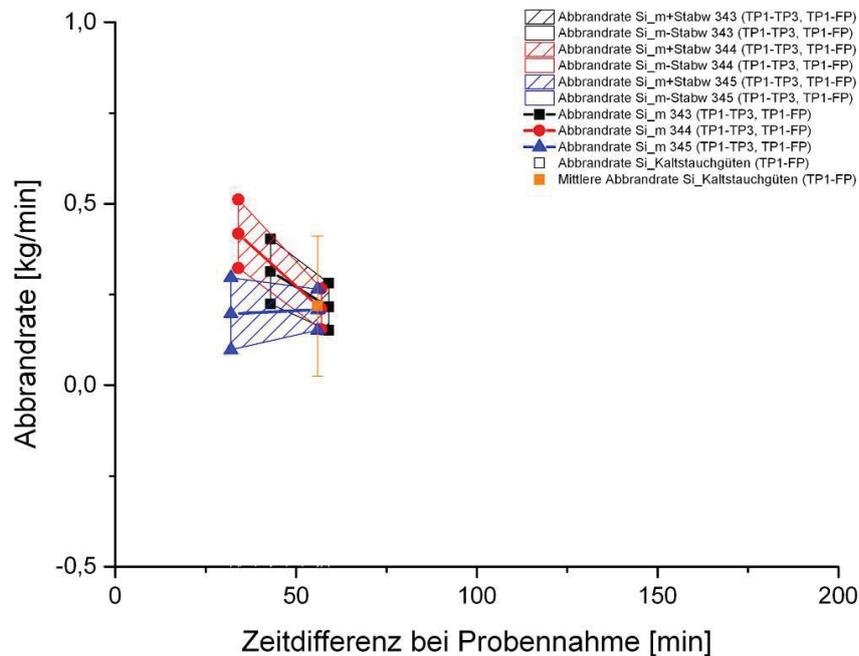
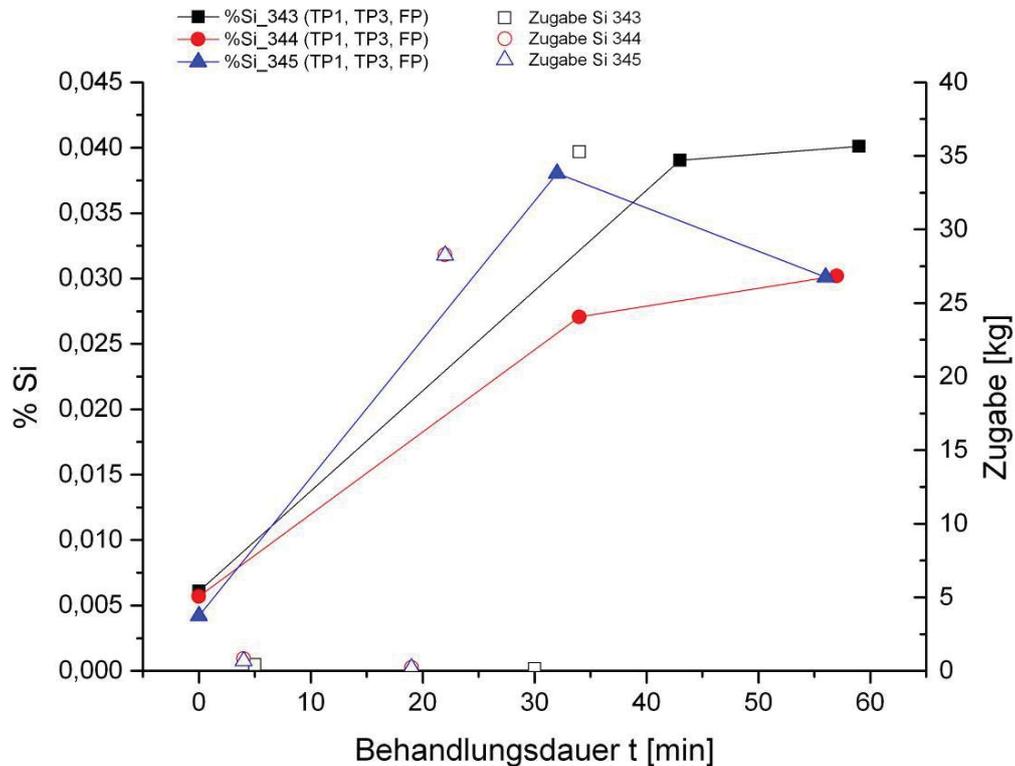


Abbildung 4-9: Si-Abbrandratenverlauf der Kaltstauchstahlgüte

Der %Si-Verlauf der Charge 345 unterscheidet sich von den anderen beiden Chargen und fällt im letzten Behandlungsabschnitt aufgrund des steigenden Abbrandverlaufes (siehe **Abbildung 4-10**).



**Abbildung 4-10:** Si-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Si während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Kaltstachstahlgüte

#### 4.3.1.3 Mn-Abbrand und Mn-Abbrandrate

Der Mn-Abbrandverlauf bzw. der Mn-Abbrandratenverlauf der Kaltstachstahlgüte sind in **Abbildung 4-11** und **Abbildung 4-12** dargestellt.

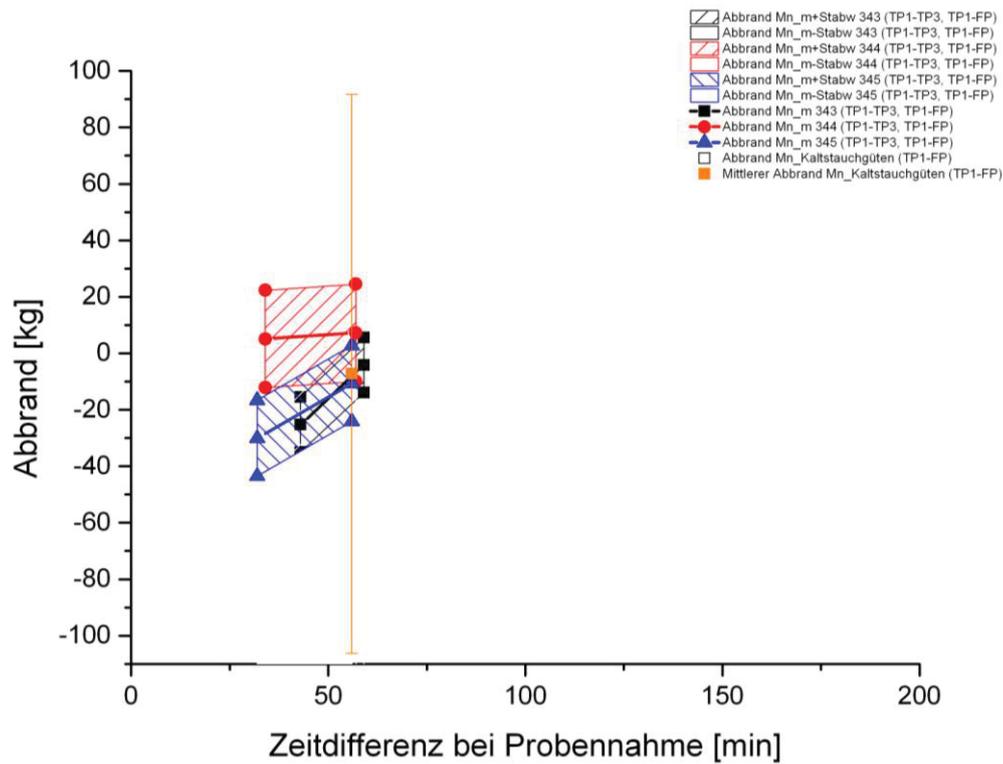


Abbildung 4-11: Mn-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüte

Die mittleren Mn-Abbrände bzw. Mn-Abbrandraten inklusive der jeweiligen Streubreiten weisen steigende Verläufe auf, welche einen Abfall im %Mn-Verlauf bewirken (siehe **Abbildung 4-13**)

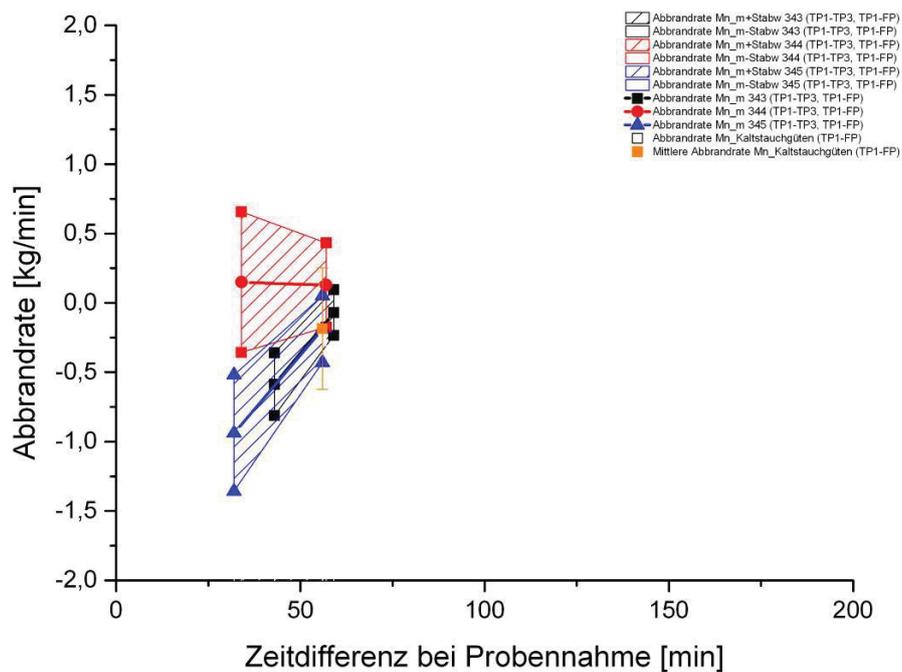
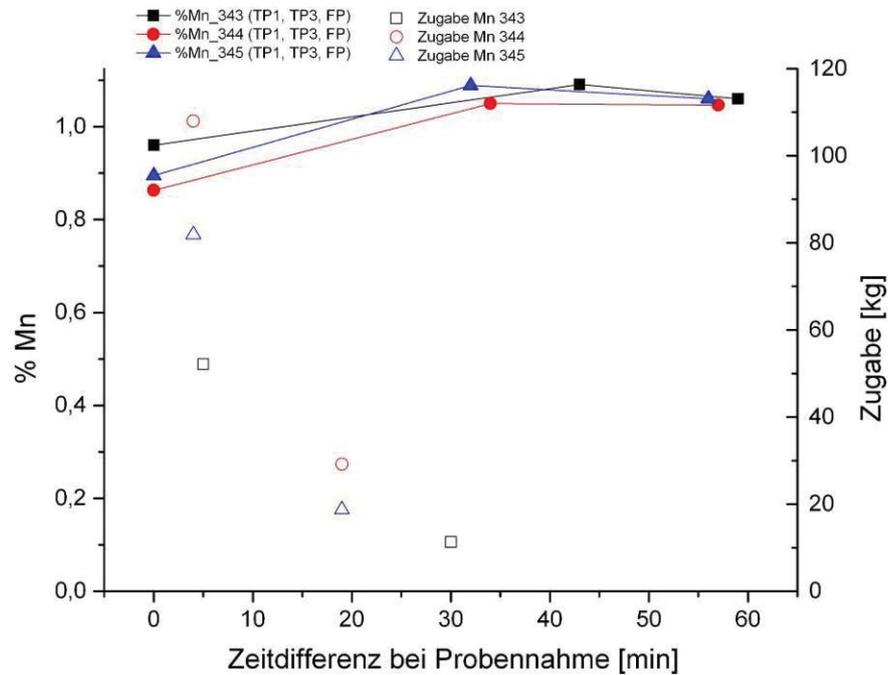


Abbildung 4-12: Mn-Abbrandratenverlauf der Kaltstauchstahlgüte

Die geringere Zugabemenge von Mn der Charge 343 im Vergleich zu den anderen beiden Chargen deutet auf einen flacheren Anstieg im %Mn-Verlauf im Bereich TP1-TP3 hin (siehe **Abbildung 4-13**).



**Abbildung 4-13:** Mn-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Mn während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Kaltstachstahlgüte

#### 4.3.1.4 Al-Abbrand und Al-Abbrandrate

Der Al-Abbrandverlauf bzw. der Al-Abbrandratenverlauf der Kaltstachstahlgüte können der **Abbildung 4-14** und **Abbildung 4-15** entnommen werden.

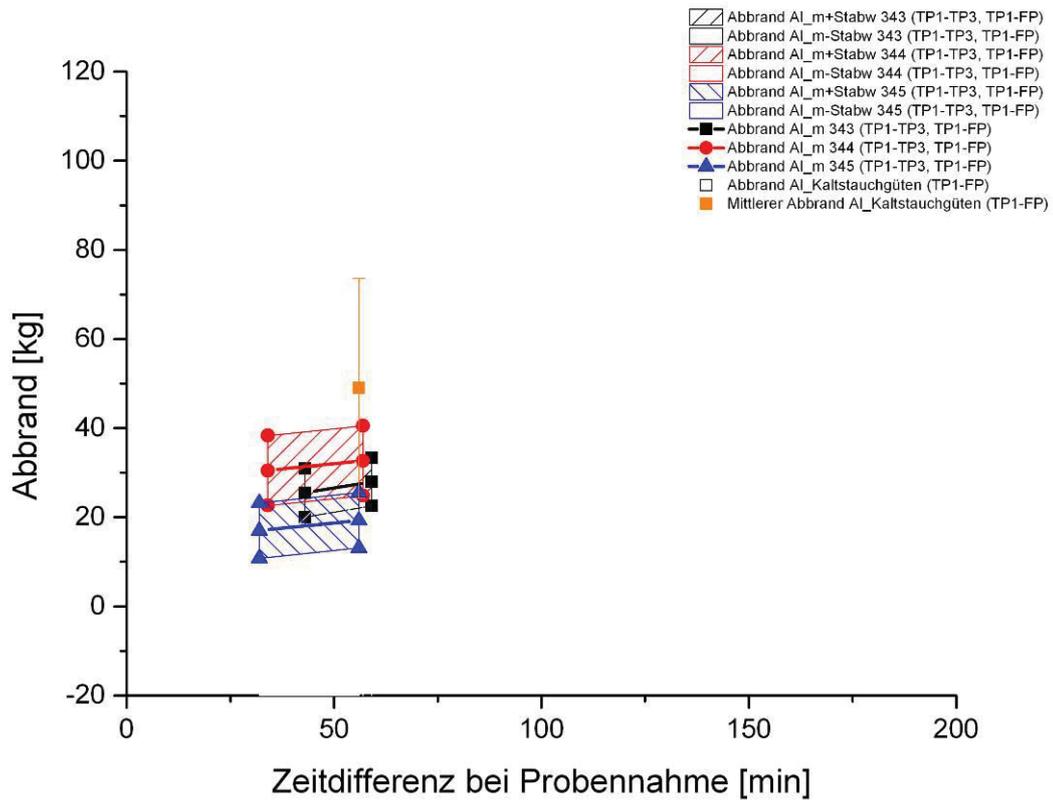


Abbildung 4-14: Al-Abbrandverlauf der Kaltstachstahlgüte

Die steigenden mittleren Al-Abbrandverläufe signalisieren den Abfall im %Al-Verlauf im letzten Behandlungsabschnitt (siehe **Abbildung 4-16**).

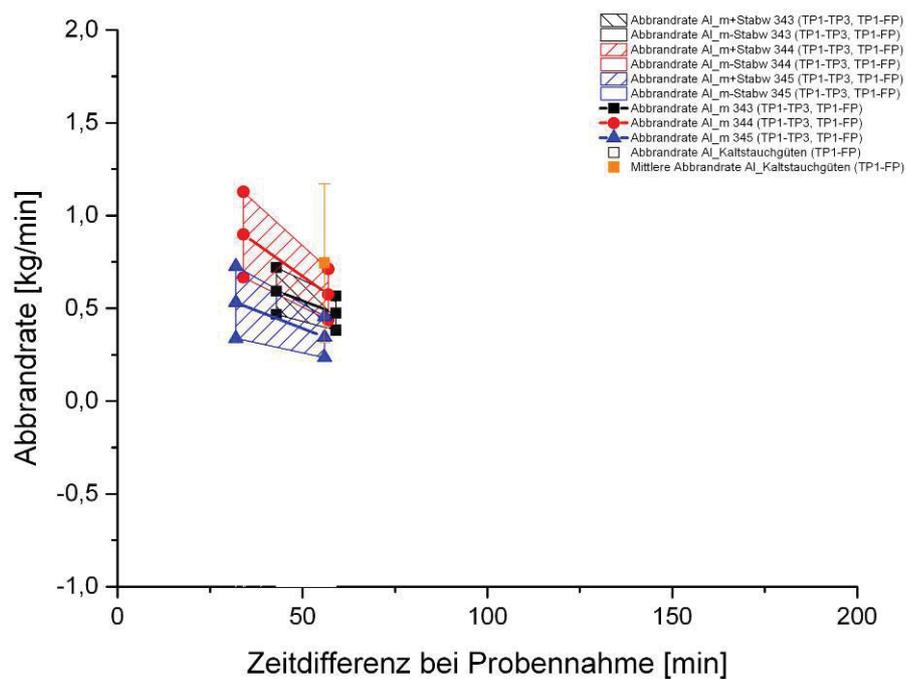
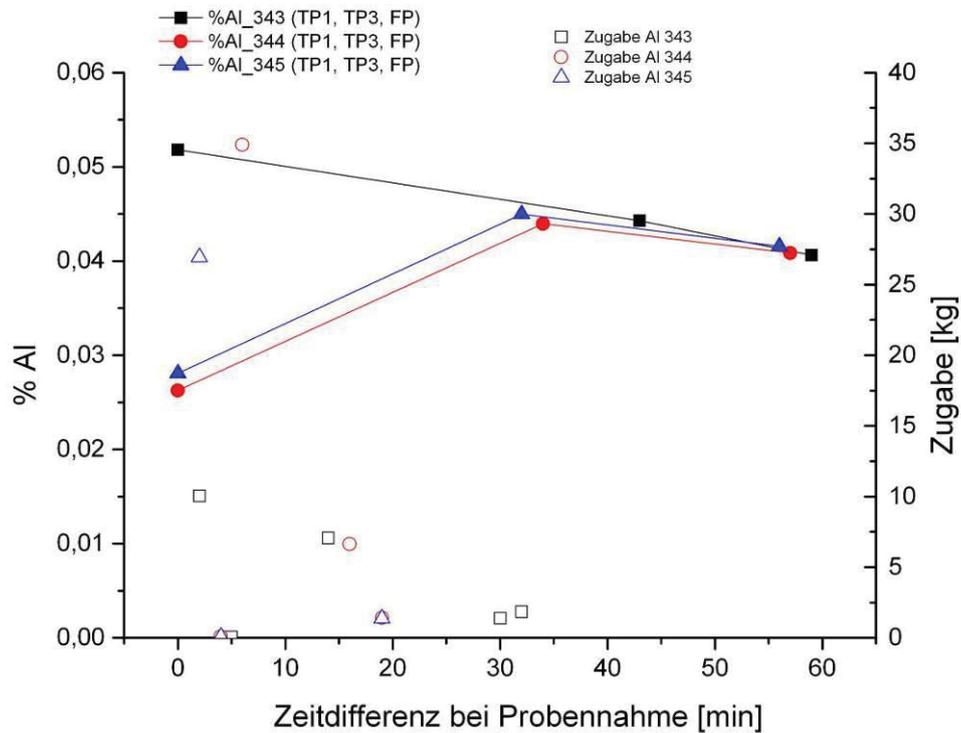


Abbildung 4-15: Al-Abbrandratenverlauf der Kaltstachstahlgüte

Die deutlich geringere Al-Zugabe der Charge 343 zeigt einen Abfall im %Al-Verlauf für den Bereich TP1-TP3 im Vergleich zu den steigenden Verläufen der anderen beiden Chargen.



**Abbildung 4-16:** Al-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Al während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Kaltstachstahlgüte

## 4.3.2 Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten

### 4.3.2.1 C-Abbrand und C-Abbrandrate

Der C-Abbrandverlauf bzw. der C-Abbrandratenverlauf der Nahtlosrohrgüten können der **Abbildung 4-17** und **Abbildung 4-18** entnommen werden.

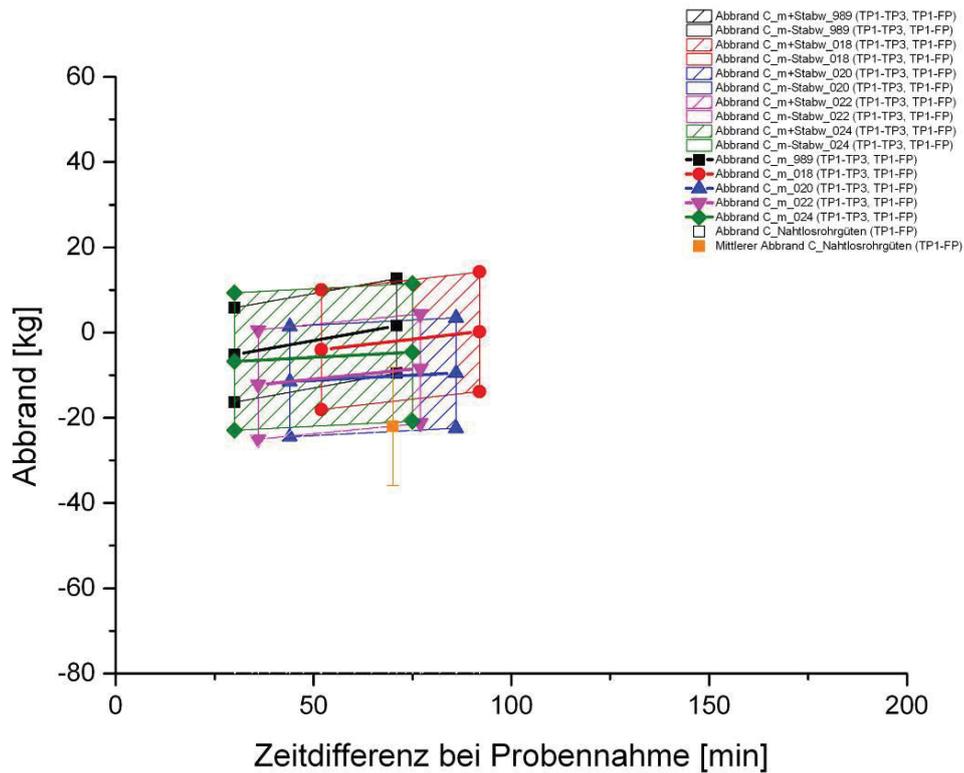


Abbildung 4-17: C-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten

Die steigenden mittleren C-Abbrandverläufe weisen auf einen Abfall der %C-Verläufe im Behandlungsabschnitt TP1-FP hin (siehe **Abbildung 4-19**).

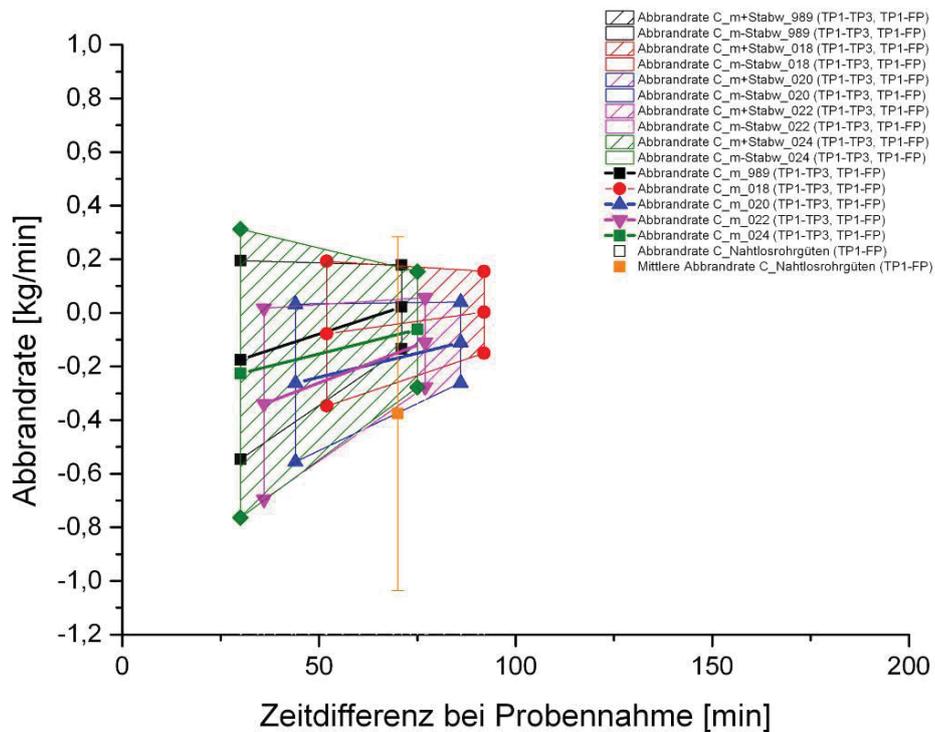
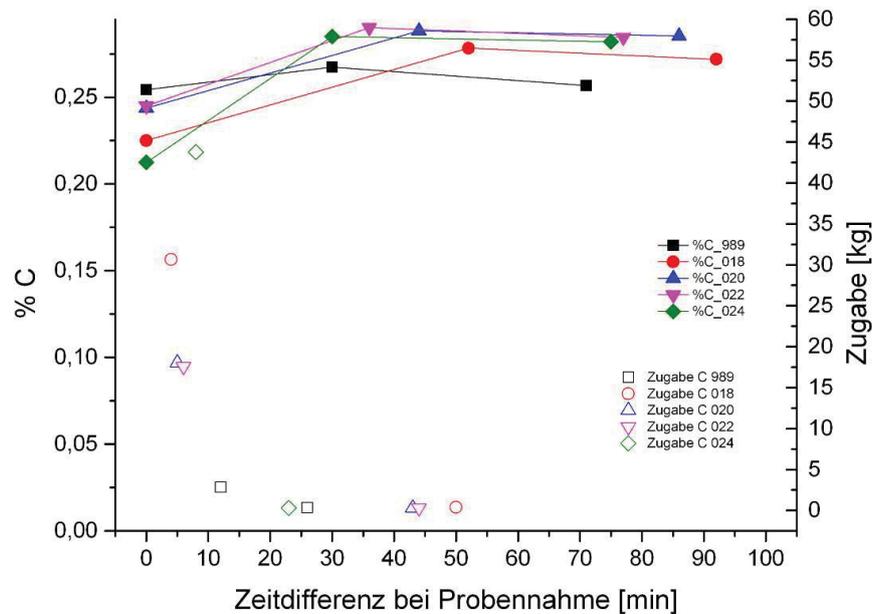


Abbildung 4-18: C-Abbrandratenverlauf der Nahtlosrohrgüten

Die obere Abbildung zeigt, dass bei den einzelnen Chargen hauptsächlich negative Abbrandraten auftreten. Diese stammen aus den negativen C-Abbränden.

Die höheren Zugabemengen der Charge 024 zeigen einen steileren Anstieg des %C-Verlaufes im Bereich TP1-TP3 im Vergleich zu den anderen Chargen (siehe **Abbildung 4-19**).



**Abbildung 4-19:** C-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %C während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Nahtlosrohrgüten

#### 4.3.2.2 Si-Abbrand und Si-Abbrandrate

Der Si-Abbrandverlauf bzw. der Si-Abbrandratenverlauf der Nahtlosrohrgüten können der **Abbildung 4-20** und **Abbildung 4-21** entnommen werden.

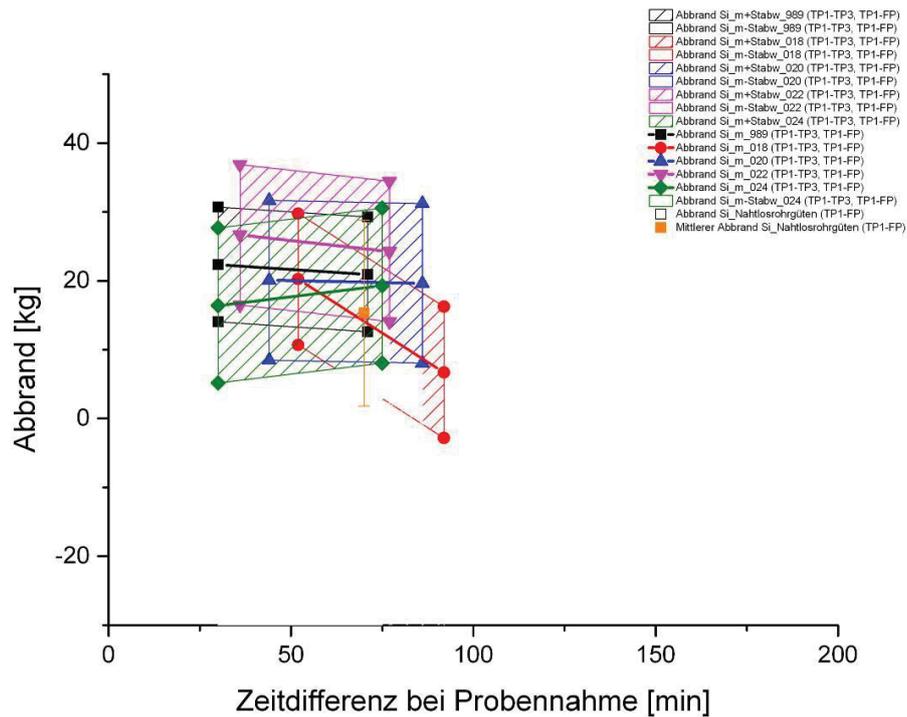


Abbildung 4-20: Si-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten

Die fallenden mittleren Abbrandverläufe inklusive dem Streubereich sind verantwortlich für den leichten Anstieg im %Si-Verlauf (siehe **Abbildung 4-22**).

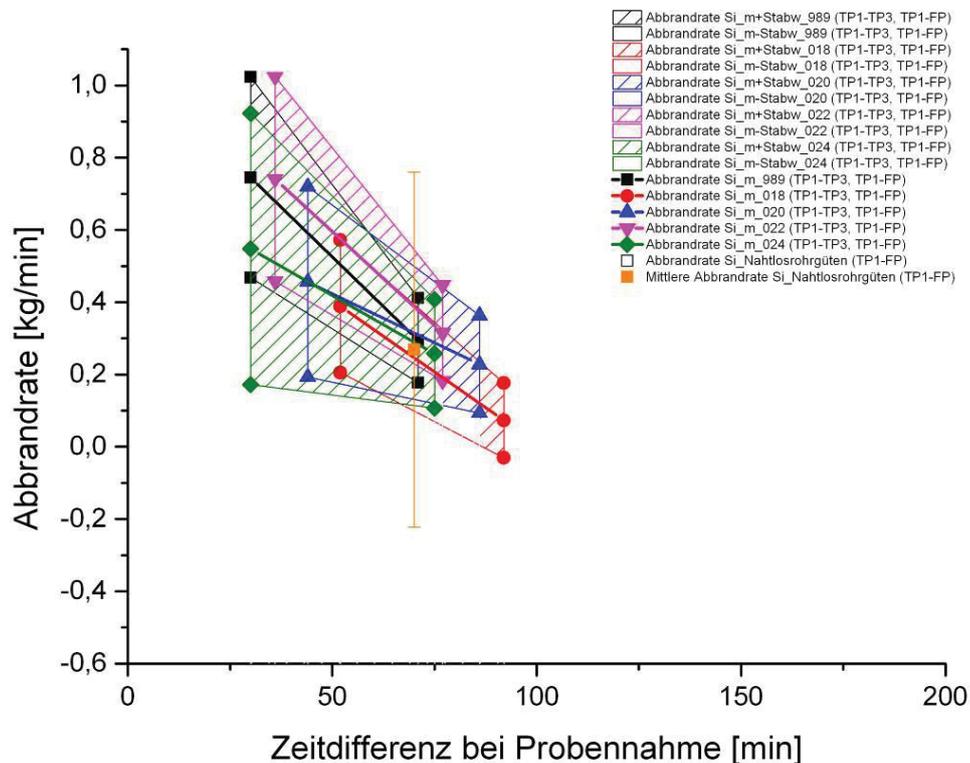
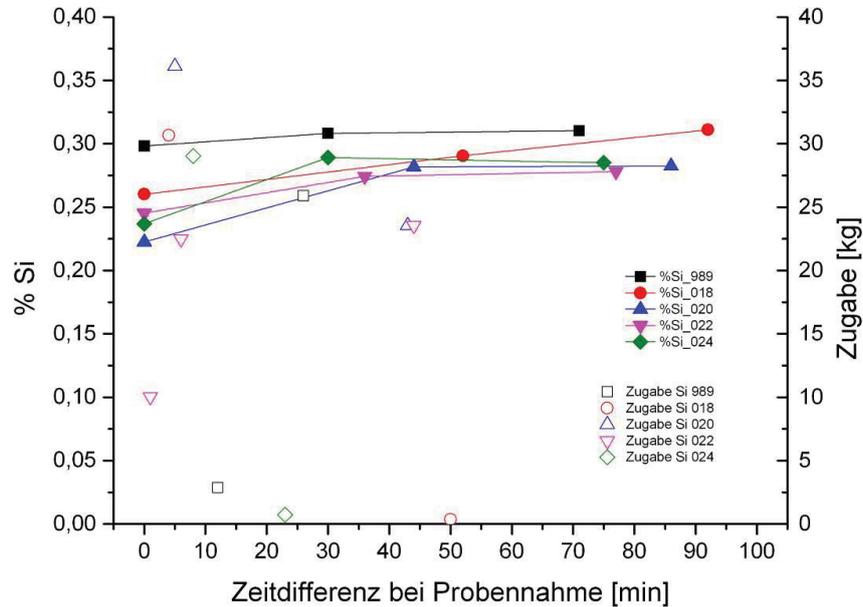


Abbildung 4-21: Si-Abbrandratenverlauf der Nahtlosrohrgüten

Wiederum kennzeichnen höhere Zugabemengen einen stärkeren Anstieg im %Si-Verlauf, wohingegen geringere für einen flachen Anstieg im %Si-Verlauf verantwortlich sind (siehe **Abbildung 4-22**).



**Abbildung 4-22:** Si-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Si während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Nahtlosrohrgüten

#### 4.3.2.3 Mn-Abbrand und Mn-Abbrandrate

Der Mn-Abbrandverlauf bzw. der Mn-Abbrandratenverlauf der Nahtlosrohrgüten sind in **Abbildung 4-23** und **Abbildung 4-24** dargestellt.

Die negativen Mn-Abbrandraten, welche selbst bei Behandlungsende auftreten, sind das Resultat aus den negativen Mn-Abbränden.

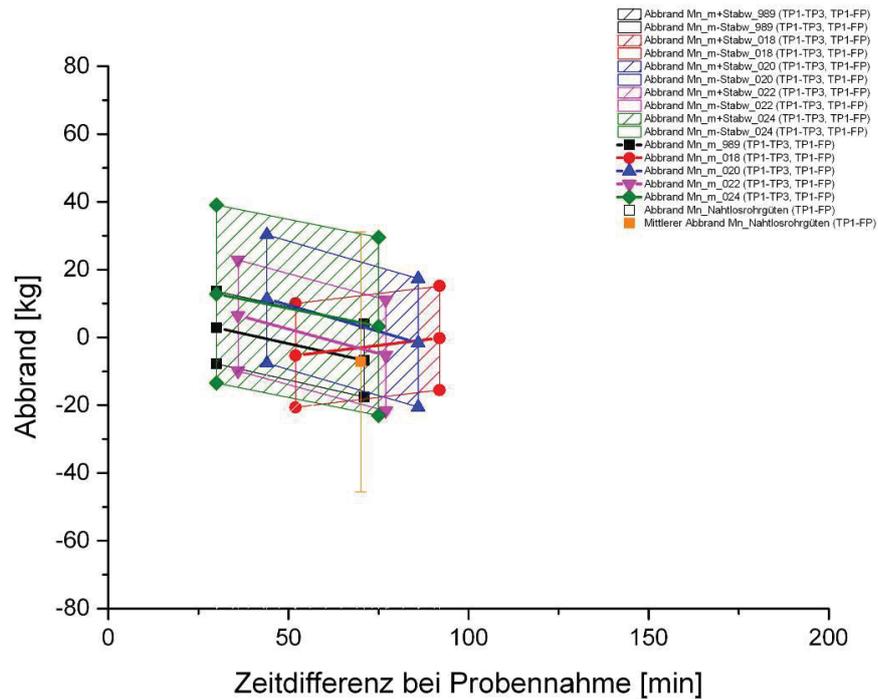


Abbildung 4-23: Mn-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten

Mit Ausnahme der Charge 018 ist generell ein Abfall der Mn-Abbrandverläufe erkennbar. Die fallenden Abbrandverläufe zeigen einen konstanten %Mn-Verlauf, während der steigende Mn-Abbrandverlauf der Charge 018 auf einen leichten Abfall im %Mn-Verlauf hinweist (siehe **Abbildung 4-25**).

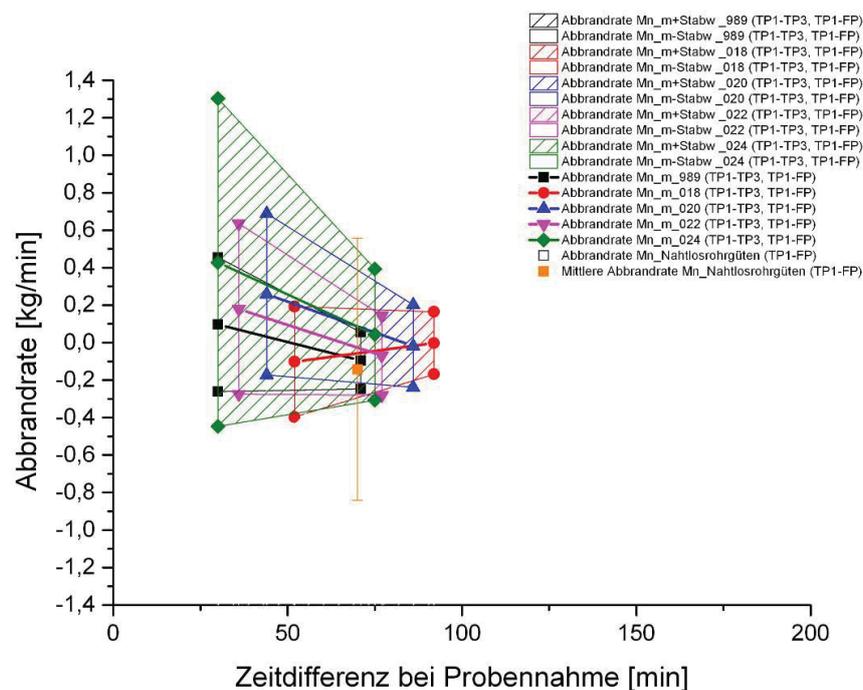
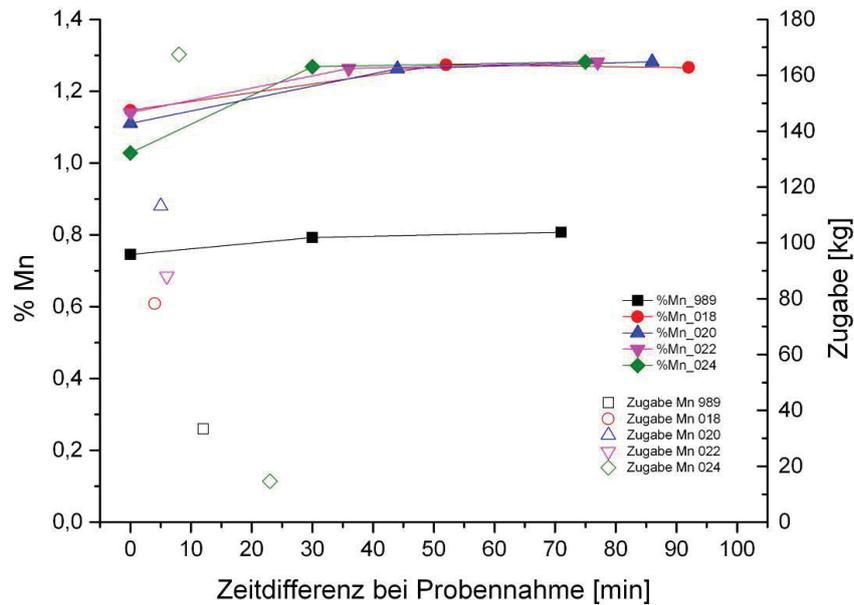


Abbildung 4-24: Mn-Abbrandratenverlauf der Nahtlosrohrgüten

Die deutlich höheren Zugabemengen der Charge 024 kennzeichnen einen bedeutend steileren Anstieg im %Mn-Verlauf im Vergleich zu den übrigen Chargen. Die Charge 989 liegt im %Mn-Verlauf auf einem deutlich geringeren Niveau im Vergleich zu den übrigen Chargen.



**Abbildung 4-25:** Mn-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Mn während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Nahtlosrohrgüten

#### 4.3.2.4 Al-Abbrand und Al-Abbrandrate

Die Al-Abbrandverläufe bzw. Al-Abbrandratenverläufe der Nahtlosrohrgüten sind in der **Abbildung 4-26** und **Abbildung 4-27** dargestellt.

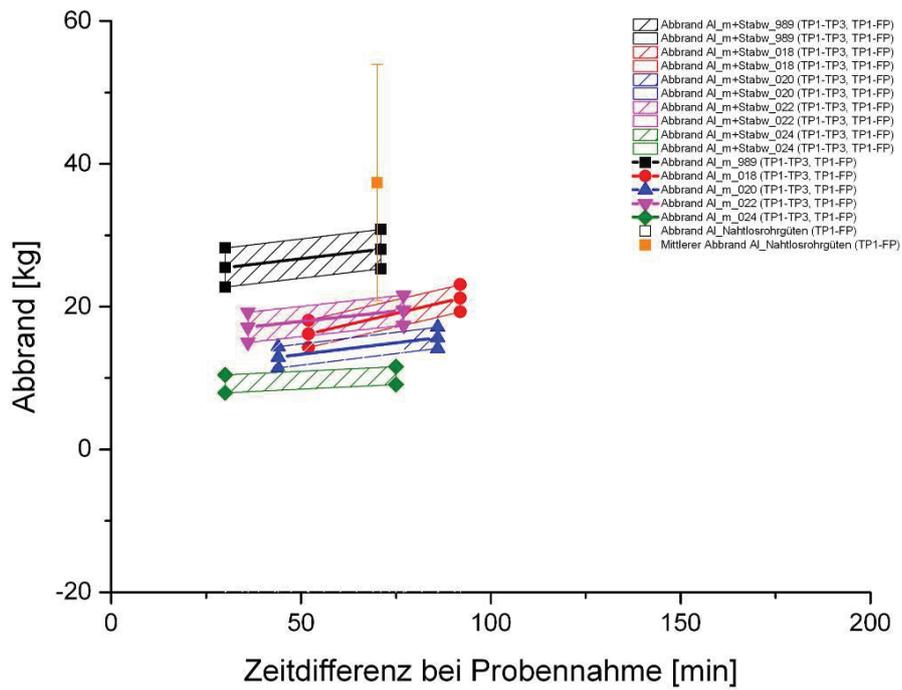


Abbildung 4-26: Al-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgütern

Die steigenden mittleren Al-Abbrandverläufe sämtlicher Chargen der Nahtlosrohrgütern sind verantwortlich für die fallenden %Al-Verläufe im Bereich TP1-FP (siehe **Abbildung 4-28**).

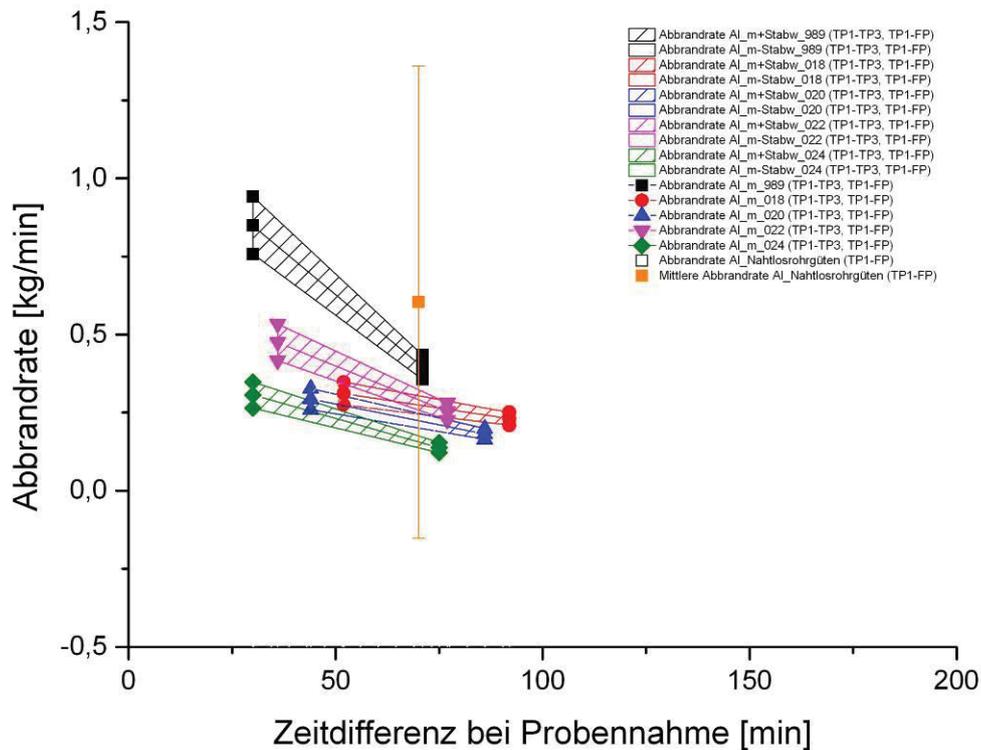
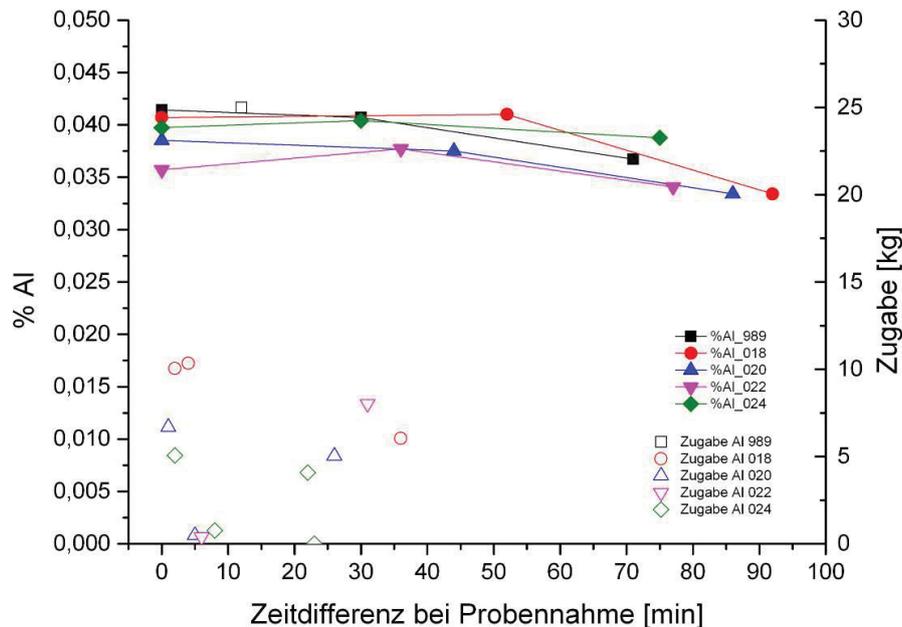


Abbildung 4-27: Al-Abbrandratenverlauf der Nahtlosrohrgütern

Die Al-Abbrandraten zeigen einen gegenläufigen Verlauf zu den Al-Abbränden. Die Ursache liegt darin, dass obwohl der Al-Abbrand im letzten Behandlungsabschnitt zunimmt, der Einfluss der Zeitdifferenz im letzten Abschnitt bedeutend gewichtiger ist und somit einen Abfall der Abbrandrate bewirkt. Die Abbrandrate ist definiert durch den Abbrand bezogen auf die berechnete Zeitdifferenz.



**Abbildung 4-28:** Al-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Al während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Nahtlosrohrgüten

### 4.3.3 Abbrandverlauf der Schienenstahlgüte

#### 4.3.3.1 C-Abbrand und C-Abbrandrate

Die Abbrände bzw. Abbrandraten von C über den Behandlungsverlauf der Schienenstahlgüte sind der **Abbildung 4-29** und **Abbildung 4-30** zu entnehmen.

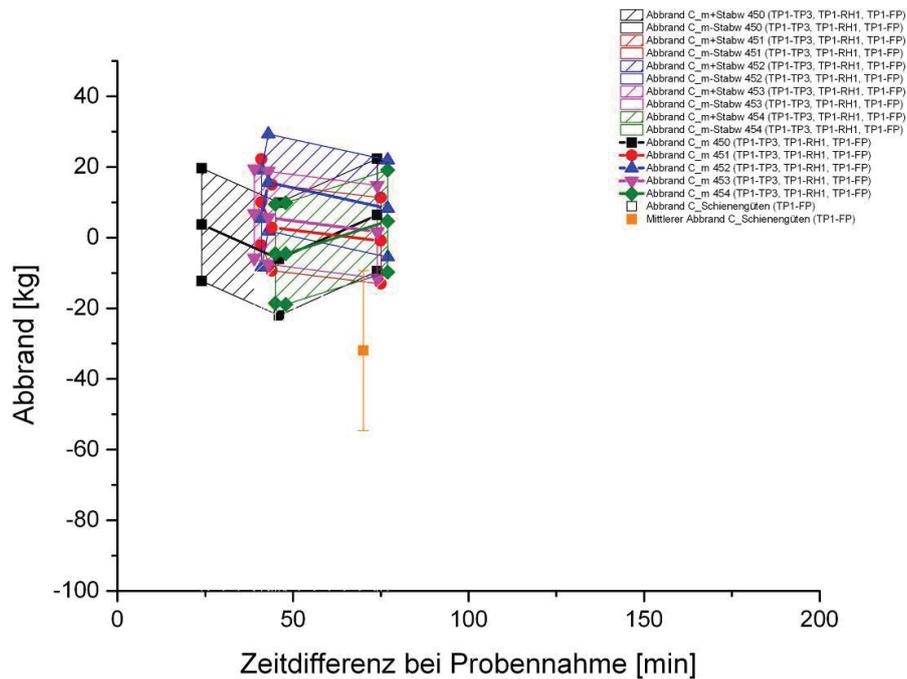


Abbildung 4-29: C-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüte

In den Abbildungen sind die mittleren C-Abbrände bzw. C-Abbrandraten inklusive ihrer Streubreiten dargestellt. Teilweise treten bei den einzelnen Chargen negative C-Abbrände und ebenso negative C-Abbrandraten auf.

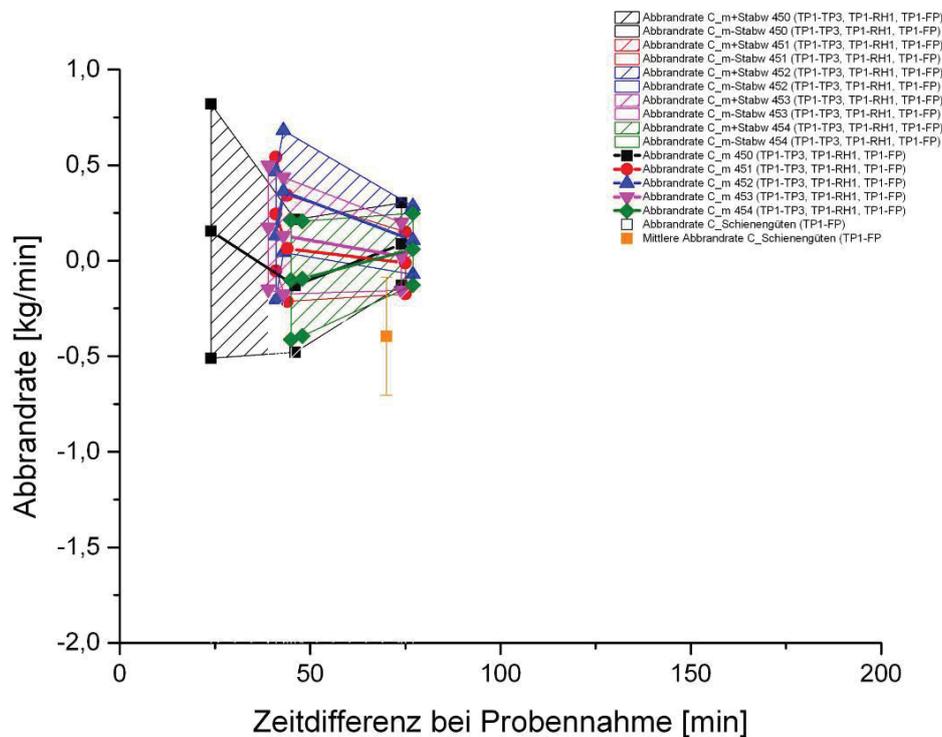
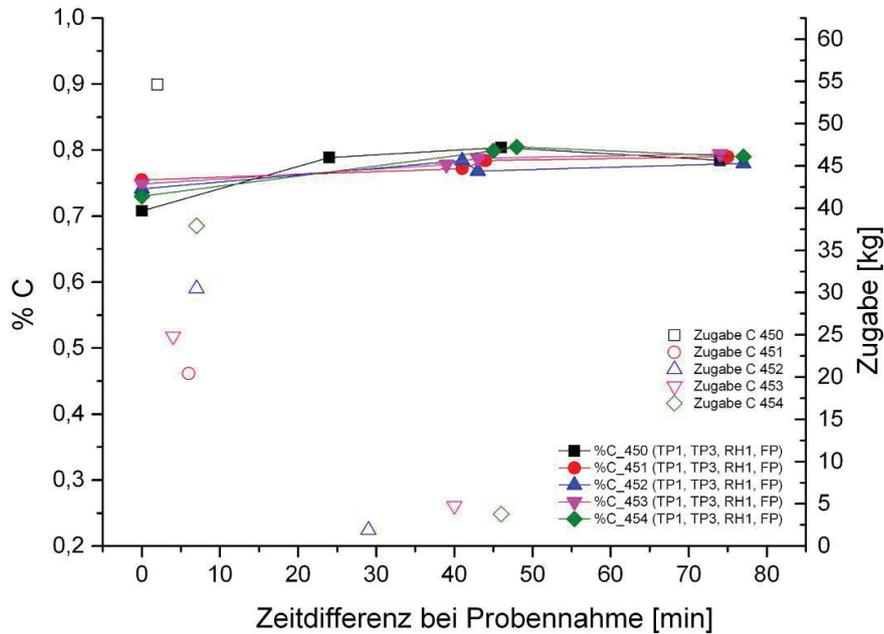


Abbildung 4-30: C-Abbrandratenverlauf der Schienenstahlgüte

Die Charge 450 zeigt eine wesentlich höhere C-Zugabe im Vergleich zu den anderen Chargen, jedoch ist kein direkter Einfluss auf den %C-Verlauf ersichtlich (siehe **Abbildung 4-31**).



**Abbildung 4-31:** C-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %C während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Schienenstahlgüte

#### 4.3.3.2 Si-Abbrand und Si-Abbrandrate

Die **Abbildung 4-32** und **Abbildung 4-33** beinhaltet die Darstellung sämtlicher Si-Abbrände bzw. Si-Abbrandraten über den sekundärmetallurgischen Behandlungsverlauf der Schienenstahlgüte.

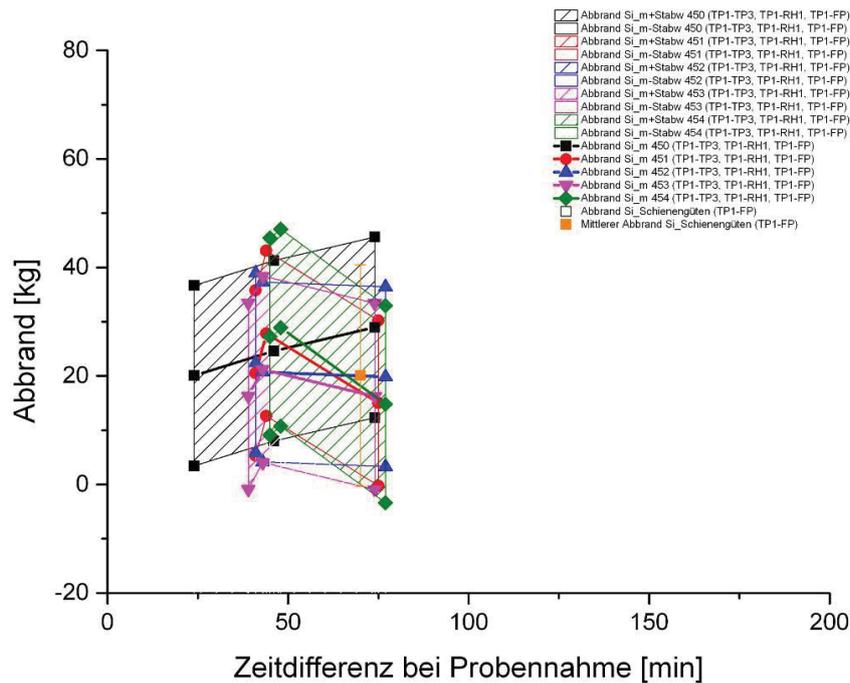


Abbildung 4-32: Si-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüte

Der Si-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüte verhält sich gegenläufig zum %Si-Verlauf, sodass steigende Si-Abbrände einen Abfall im %Si-Verlauf bewirken und umgekehrt (siehe **Abbildung 4-34**).

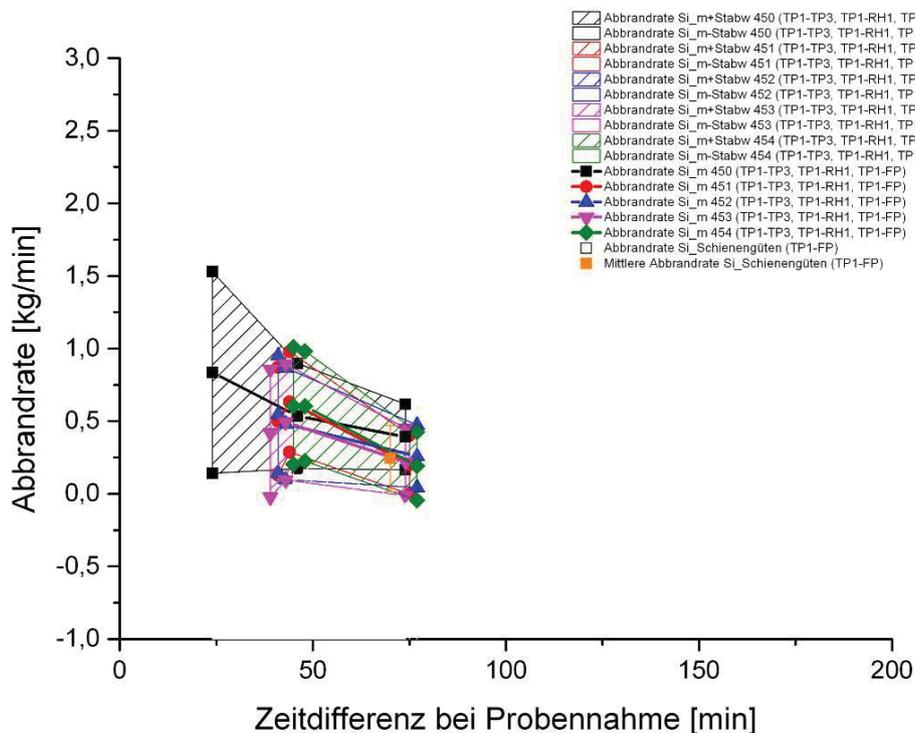
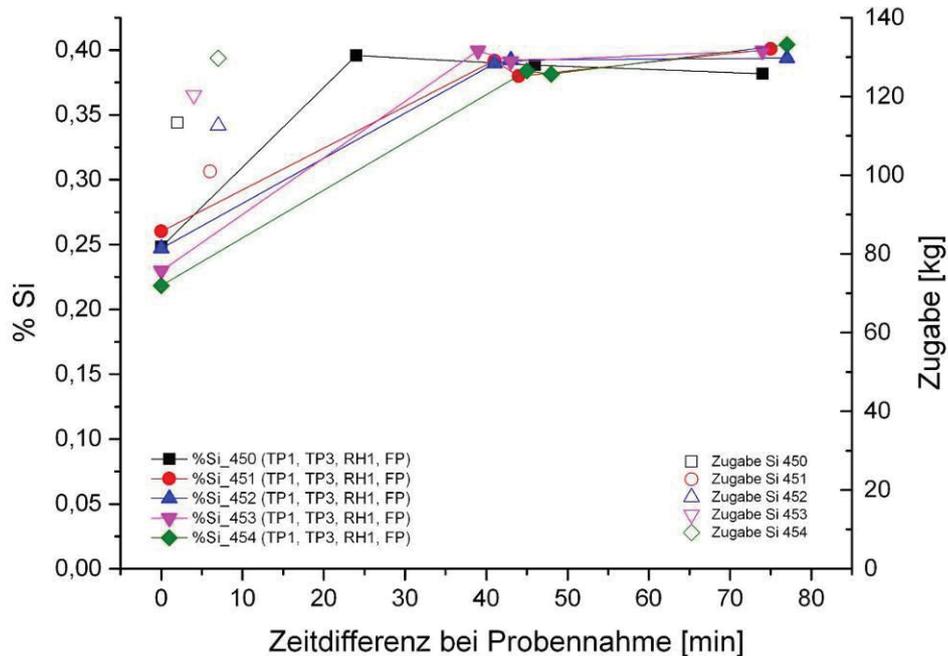


Abbildung 4-33: Si-Abbrandratenverlauf der Schienenstahlgüte

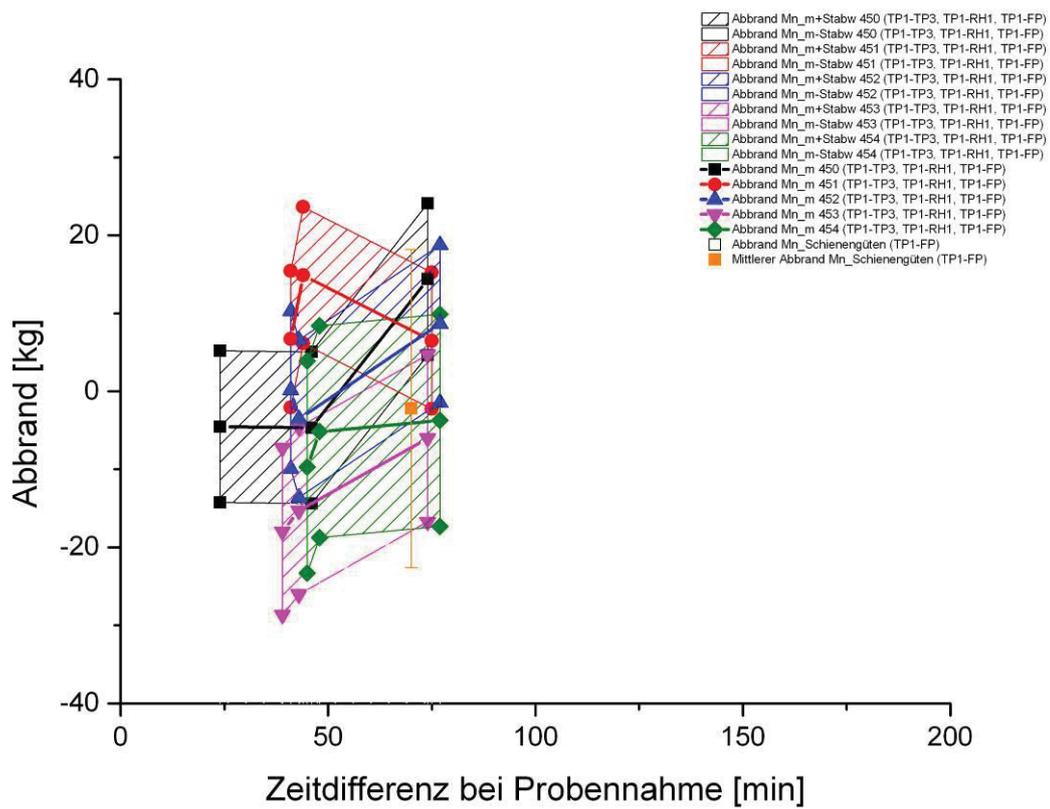
Annähernd gleiche Zugabemengen der einzelnen Chargen zeigen ähnliche %Si-Verläufe im Abschnitt TP1-TP3. Bei der Charge 450 erfolgte die Probennahme von TP3 zu einem früheren Zeitpunkt im Vergleich zu den übrigen Chargen.



**Abbildung 4-34:** Si-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Si während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Schienenstahlgüte

#### 4.3.3.3 Mn-Abbrand und Mn-Abbrandrate

Die in der **Abbildung 4-35** und **Abbildung 4-36** dargestellten Abbrandverläufe bzw. Abbrandratenverläufe von Mn können als Erläuterung der %Mn-Verläufe der Schienenstahlgüte herangezogen werden.



**Abbildung 4-35:** Mn-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüte

Generell lässt sich der Sachverhalt beobachten, dass die Mn-Abbrandverläufe gegenläufig zur chemischen Analyse des Mn verlaufen (siehe **Abbildung 4-37**). Es sind ebenfalls negative Mn-Abbrände bzw. Mn-Abbrandraten zu beobachten.

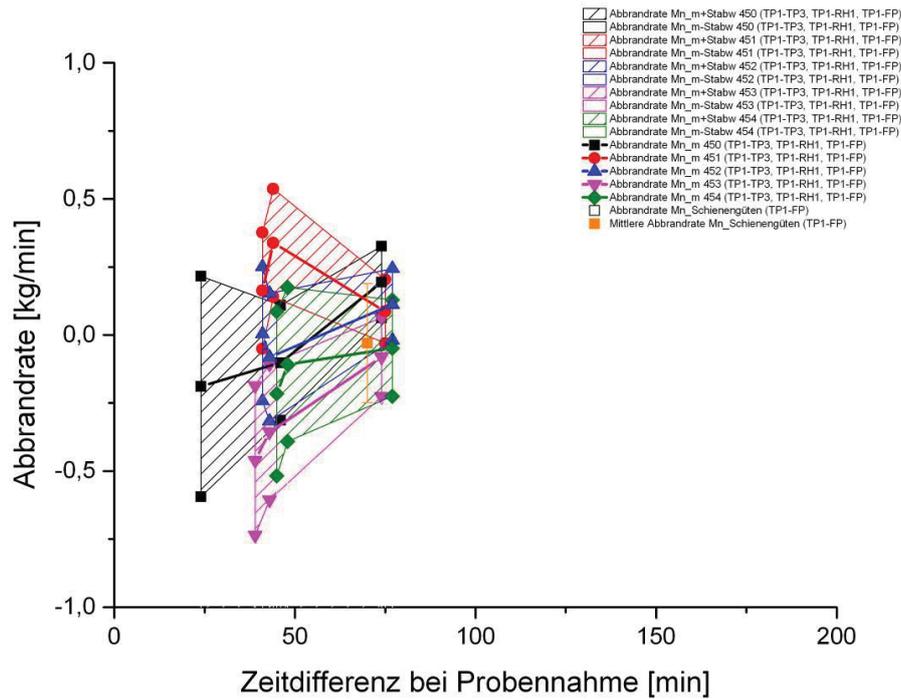


Abbildung 4-36: Mn-Abbrandratenverlauf der Schienenstahlgüte

Die annähernd gleichen Zugabemengen führen zu etwa gleich bleibenden Steigungen der %Mn-Verläufe im Bereich im Bereich TP1-TP3.

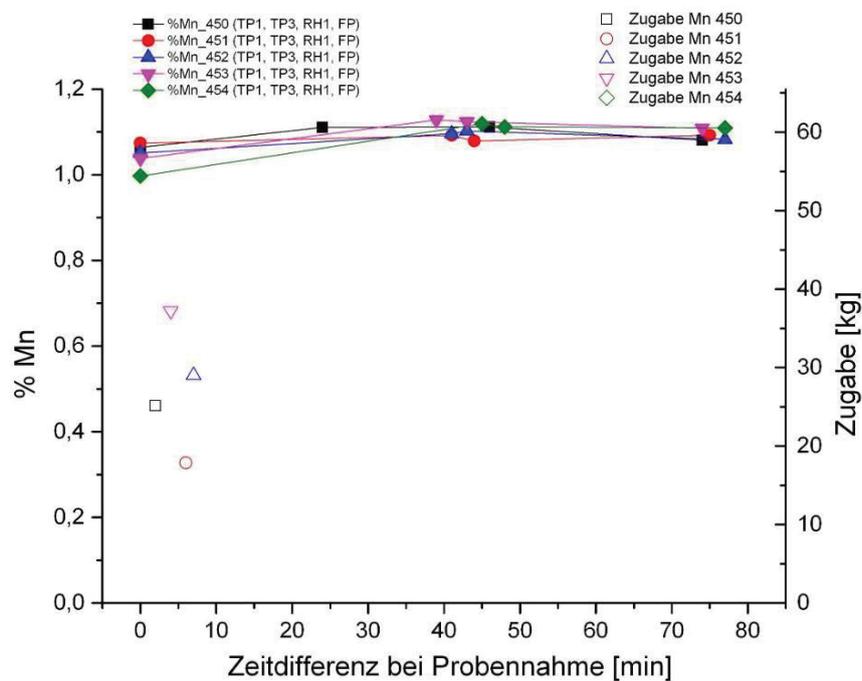


Abbildung 4-37: Mn-Zugabe und Verlauf der chemischen Analyse von %Mn während der sekundärmetallurgischen Behandlung der Schienenstahlgüte

#### 4.3.3.4 Al-Abbrand und Al-Abbrandrate

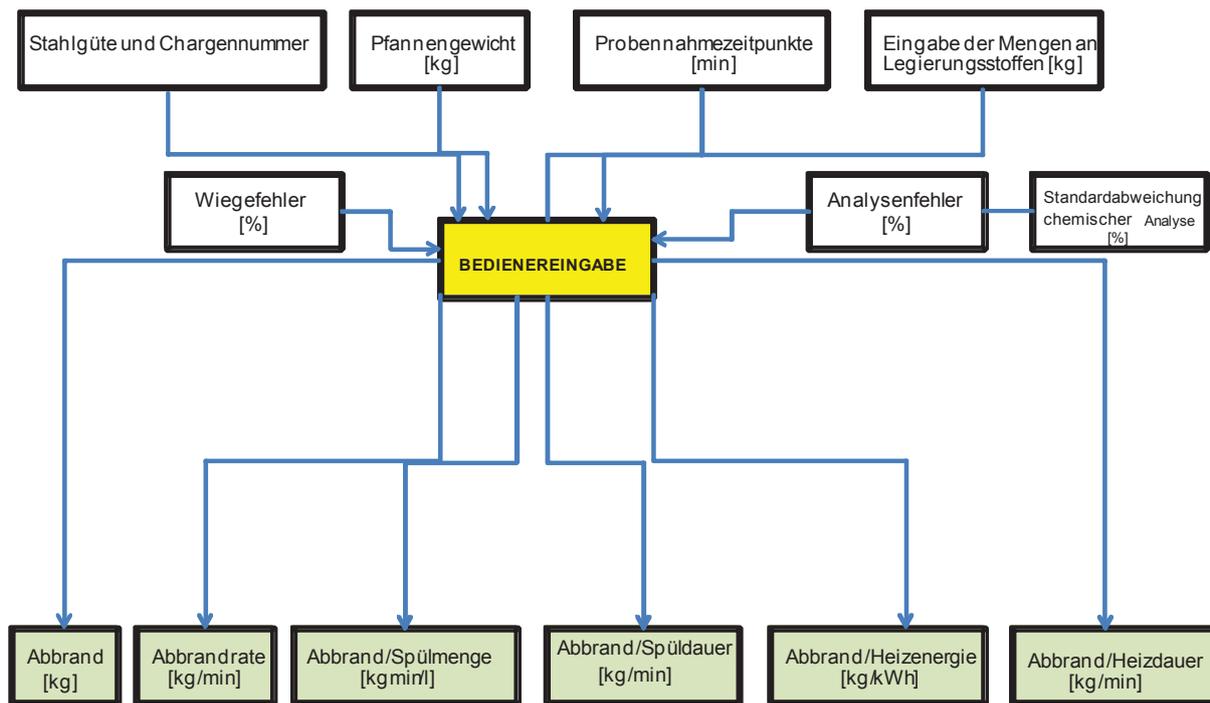
Generell ist zu bemerken, dass es sich bei Schienenstählen um Al-freie Stahlgüten handelt. Aus diesem Grund tritt sind die zugegebenen Mengen an Aluminium sehr gering, sodass kein Aluminiumabbrand bei den Schienenstahlgüten auftritt.

### 4.4 Legierungsabbrandberechnungsmodell für den betrieblichen Gebrauch

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Datenbewertung eines selbst erstellten Berechnungsmodelles zur Ermittlung des Legierungsabbrandes von C, Si, Mn und Al. Es wurden dabei Einflussgrößen wie Probennahmezeitpunkte, Legierungszugabe, Heizdauer und Heizenergie berücksichtigt.

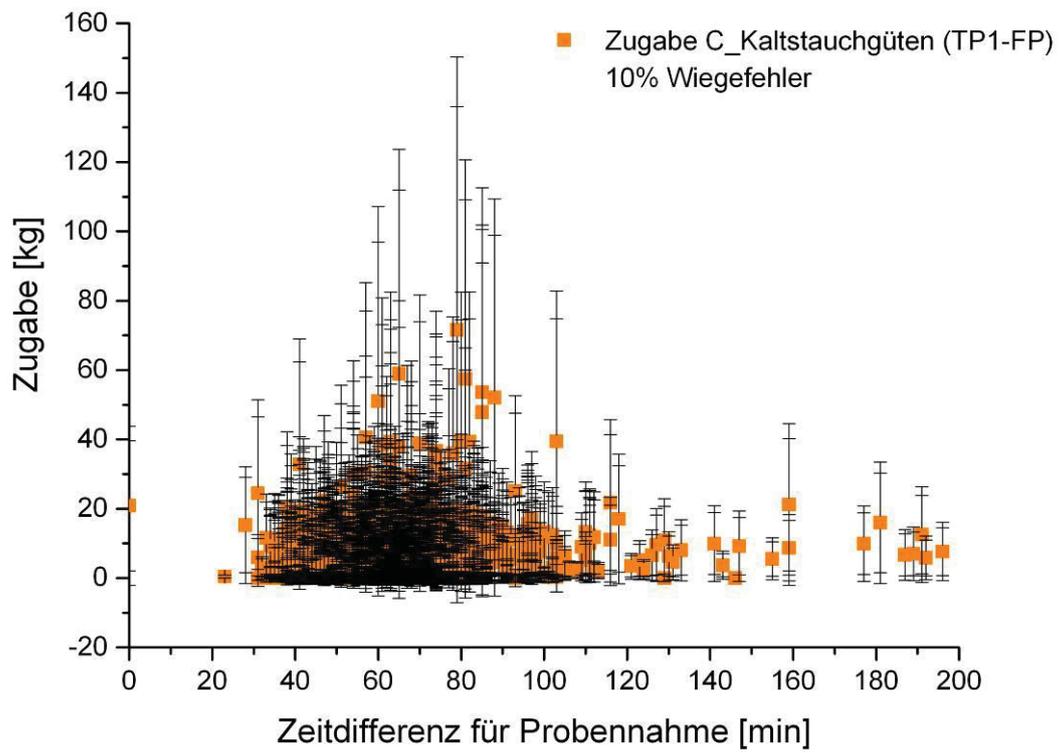
#### 4.4.1 Diskussion der Einflussgrößen auf den Legierungsabbrand

Unter Zuhilfenahme der Auswertungen aus Kapitel 4.3 sowie den Auswertungen von mindestens je 1000 Chargen der Kaltstauchstahlgüten, Nahtlosrohrgüten und Schienenstahlgüten ist es möglich gewesen, bestimmte Einflussgrößen auf den Legierungsabbrand zu erfassen. Die **Abbildung 4-38** liefert eine Übersicht über die Vorgehensweise des Berechnungsmodelles.

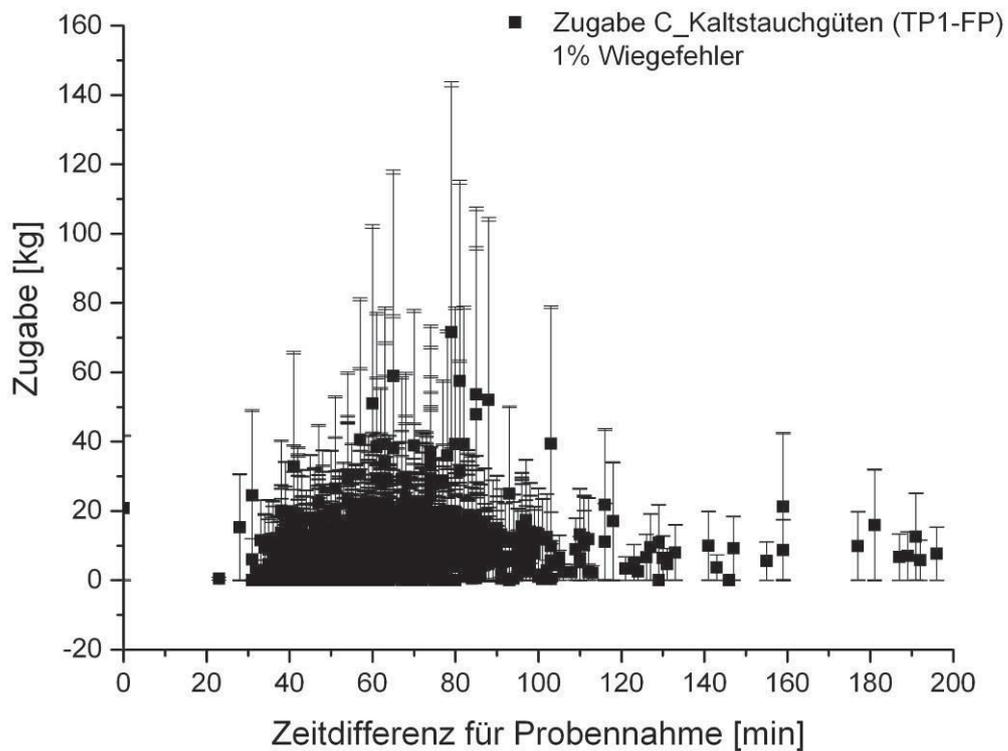


**Abbildung 4-38:** Vorgehensweise zur Erstellung eines Legierungsabbrandberechnungsmodelles

Die obige Übersichtsdarstellung erlaubt dem Benutzer die Eingabe sämtlicher für die Abbrandberechnung relevanter Daten einer definierten Stahlgüte. Diese Eingabe beinhaltet Probennahmezeitpunkte und die Mengen diverser Legierungsstoffe, welche im Zuge der sekundärmetallurgischen Behandlung zugegeben wurden. Da bei der Legierungszugabe Ungenauigkeiten auftreten können, ist ein sogenannter prozentueller Wiegefehler festzulegen. Er wird mit 10 % der Zugabemengen angenommen. Nachfolgende **Abbildung 4-39** und **Abbildung 4-40** zeigen den Einfluss des Wiegefehlers auf die C-Zugabe für die Kaltstauchstahlgüten. In diesen Abbildungen wird der Wiegefehler als Standardabweichung dargestellt. Die zugegebenen Mengen an Kohlenstoff ändern sich dabei bedeutend, wenn der Wiegefehler von 10 % auf 1 % verringert wird.

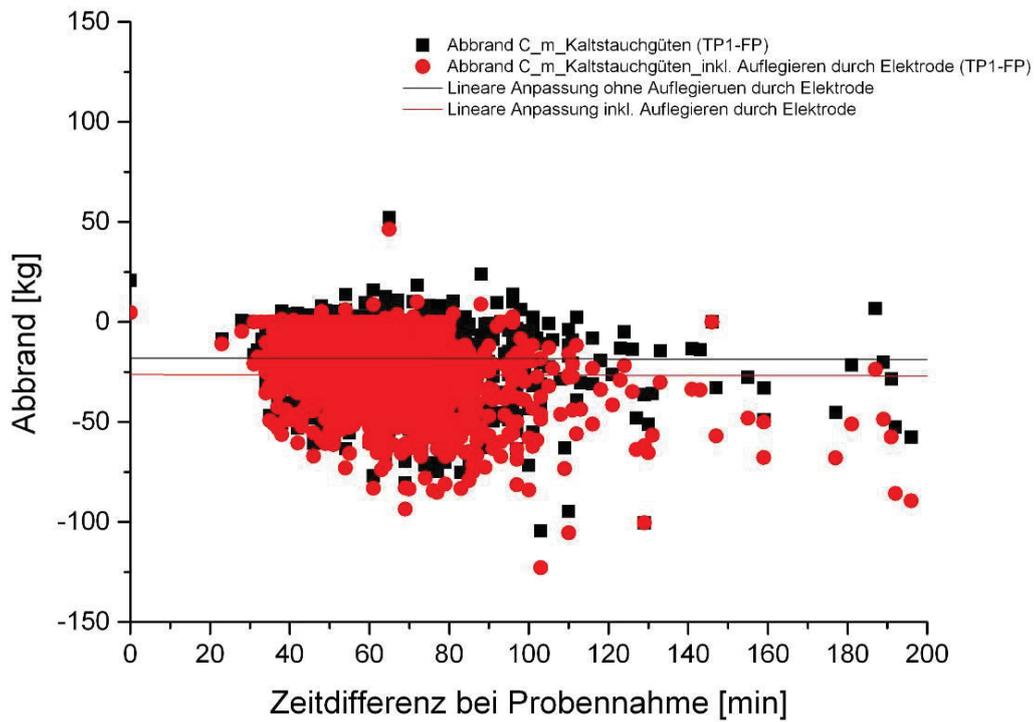


**Abbildung 4-39:** Streuung der C-Zugabe bei einem Wiegefehler von 10 % für die Kaltstauchstahlgütern

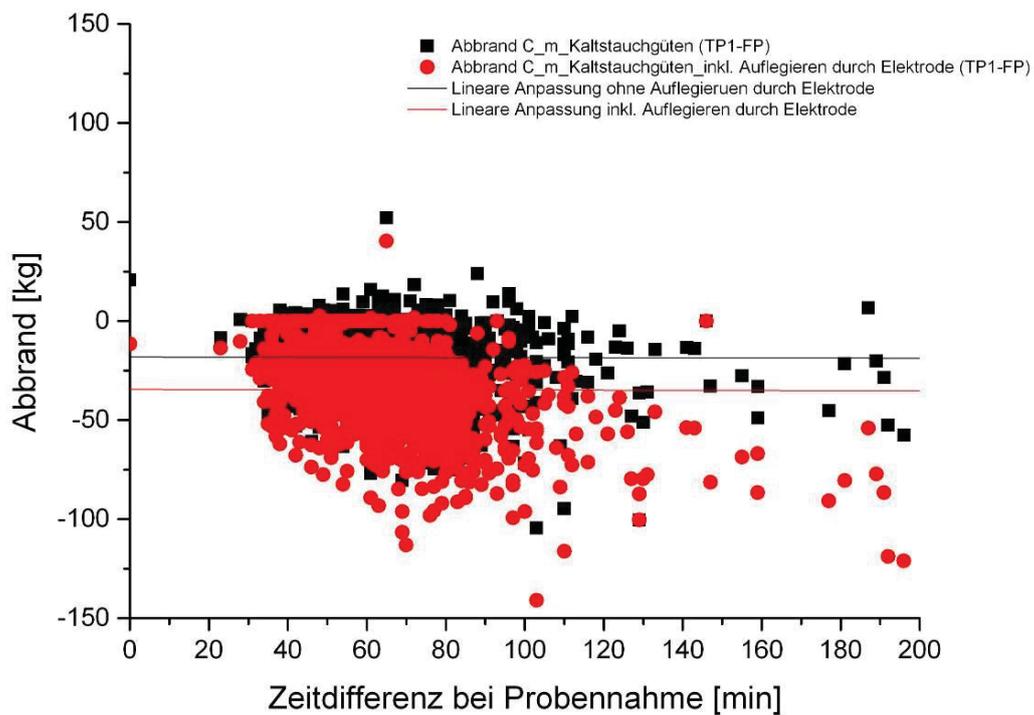


**Abbildung 4-40:** Streuung der C-Zugabe bei einem Wiegefehler von 1 % für die Kaltstauchstahlgüten

Der Schwerpunkt bei der Auswertung liegt in der Bestimmung des C-Abbrandes. Hierbei ist unbedingt ein C-Auflegieren durch die Pfannenofenelektroden während des Prozesses zu berücksichtigen. Die Werte liegen im Idealfall bei etwa 10 g/kWh Heizenergie. Für die Berechnung sind 5 g/kWh Heizenergie realistisch anzusetzen, da der Rest für die Reduktion (von z.B.: FeO) verbraucht wird. Die **Abbildung 4-41** und **Abbildung 4-42** zeigen den Einfluss eines Auflegierungsvorganges durch die Pfannenofenelektrode auf den C-Abbrand der Kaltstauchstahlgüten. Dabei zeigt sich, dass ein C-Einbringen durch die Pfannenofenelektrode den C-Abbrand absenkt, wobei hauptsächlich ein C-Auflegieren auftritt.



**Abbildung 4-41:** C-Abbrandverlauf unter Berücksichtigung des Auflegierungsvorganges durch die Pfannenelektrode (5 g/kWh Heizenergie) der Kaltstauchstahlgüten



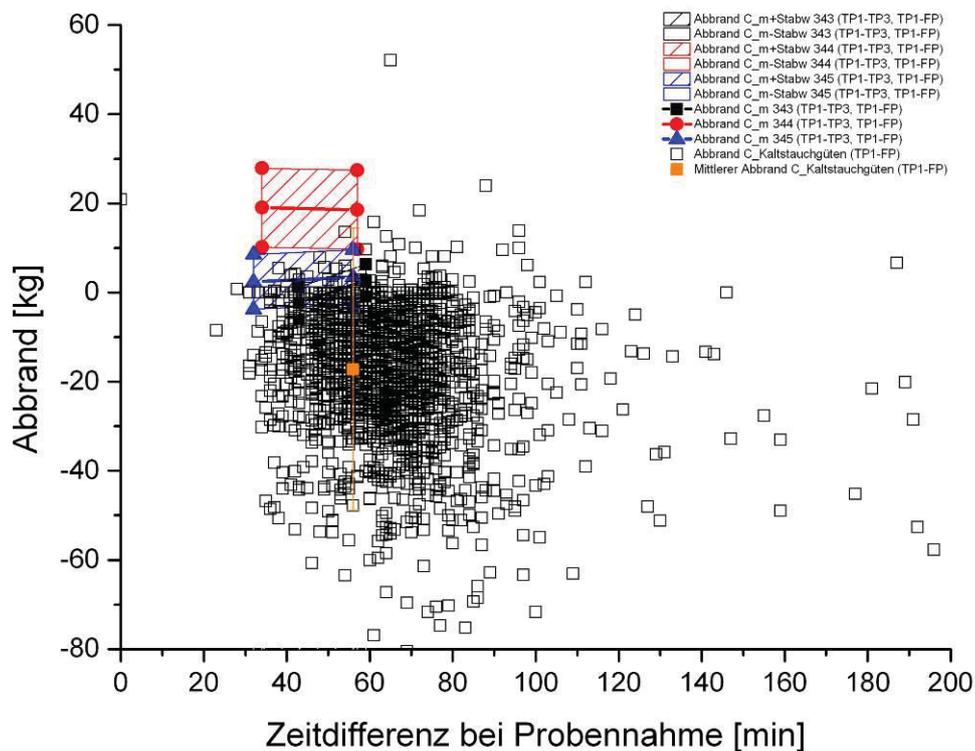
**Abbildung 4-42:** C-Abbrandverlauf unter Berücksichtigung des Auflegierungsvorganges durch die Pfannenelektrode (10 g/kWh Heizenergie) der Kaltstauchstahlgüten

Der Ausgabeteil liefert den Abbrand und die Abbrandrate von C, Si, Mn und Al. In einem weiteren Berechnungsschritt werden die jeweiligen Abbrände bzw. Abbrandraten von C, Si, Mn und Al auf die Heizenergie, Heizdauer, Spülmenge und Spüldauer bezogen.

## 4.5 Auswertung von Betriebsdaten

### 4.5.1 Kaltstauchstahlgüte

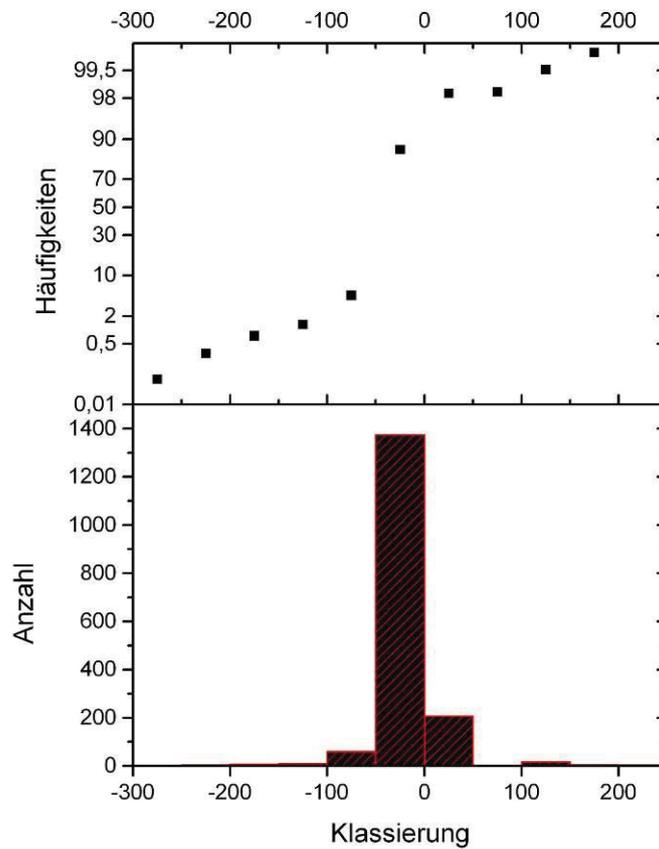
Hinsichtlich des C-Abbrandes ist deutlich zu erkennen, dass sich die Chargen 335343, 335344 und 335345 der ausgewerteten Kaltstauchstahlgüte von den übrigen Kaltstauchstahlgüten unterscheiden (siehe **Abbildung 4-43**).



**Abbildung 4-43:** C-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüten

Während bei diesen drei Chargen ein C-Abbrand zwischen -2 bis 30 kg auftritt, liegt jener der restlichen Kaltstauchstahlgüten im negativen Bereich. Der Grund für den negativen C-Abbrand könnte daher kommen, dass während der sekundärmetallurgischen Behandlung ein C-Legieren durch die Pfannenofenelektrode stattfindet (siehe **Abbildung 4-41** und **Abbildung 4-42**). Die Verteilung des C-Abbrandes der Kaltstauchstahlgüten ist der

**Abbildung 4-44** zu entnehmen. Hier ist der C-Abbrand in Abhängigkeit von der Anzahl und der Häufigkeit der Datenpunkte dargestellt.



**Abbildung 4-44:** Verteilung des C-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Kaltstauchstahlgüten

Das Histogramm weist darauf hin, dass mit über 90 % Wahrscheinlichkeit ein C-Abbrand von -25 kg auftritt. Die mittlere Standardabweichung beträgt 31,7 kg.

Der Si-Abbrand der untersuchten Versuchschargen 335343, 335344 und 335345 in der **Abbildung 4-45** stimmt sehr gut mit dem Mittelwert der Si-Abbrände der übrigen Chargen überein. Im Durchschnitt weisen die Versuchschargen einen Si-Abbrand von 15 kg auf.

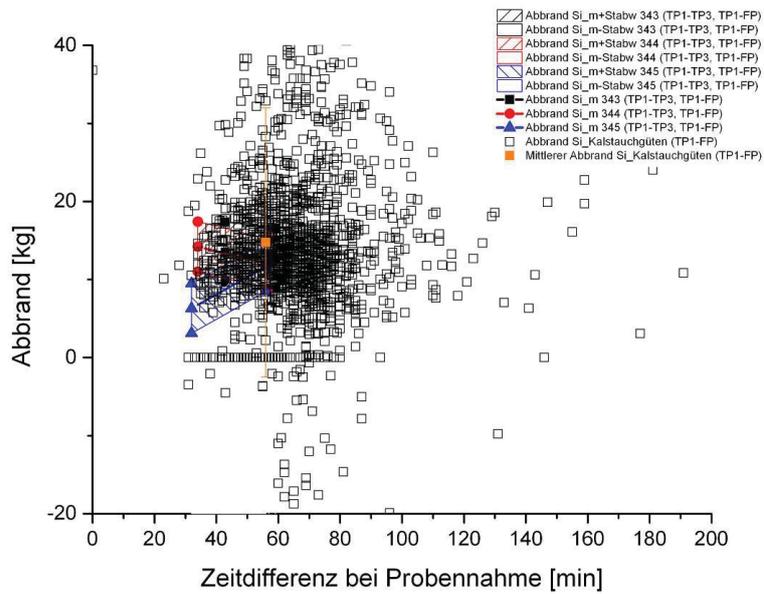


Abbildung 4-45: Si-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgütern

Die Verteilung des Si-Abbrandes der übrigen Kaltstauchstahlgütern ist der **Abbildung 4-46** zu entnehmen. Die Si-Abbrände dieser Kaltstauchstahlgütern zeigen einen Mittelwert von etwa 14 kg. Die mittlere Standardabweichung beträgt etwa 17 kg. Die übrigen Kaltstauchstahlgütern besitzen jedoch eine Si-Zugabe von bis zu 100 kg, welche im Vergleich zu den 35 kg bei den Versuchschargen deutlich höher ausfällt.

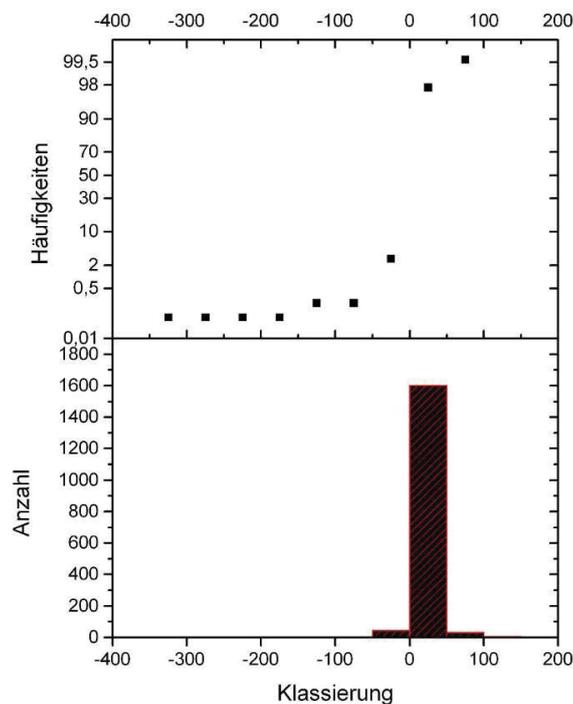
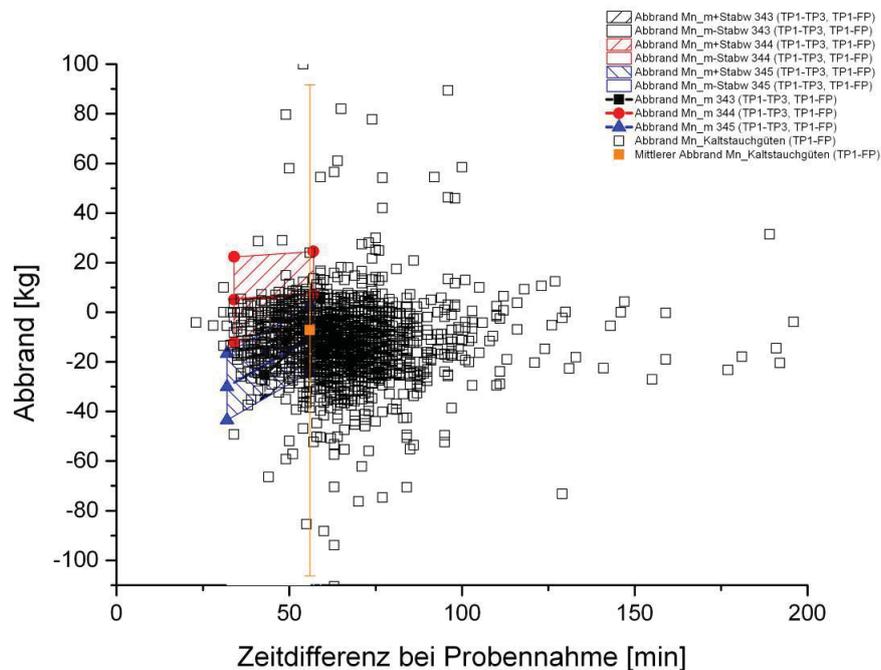


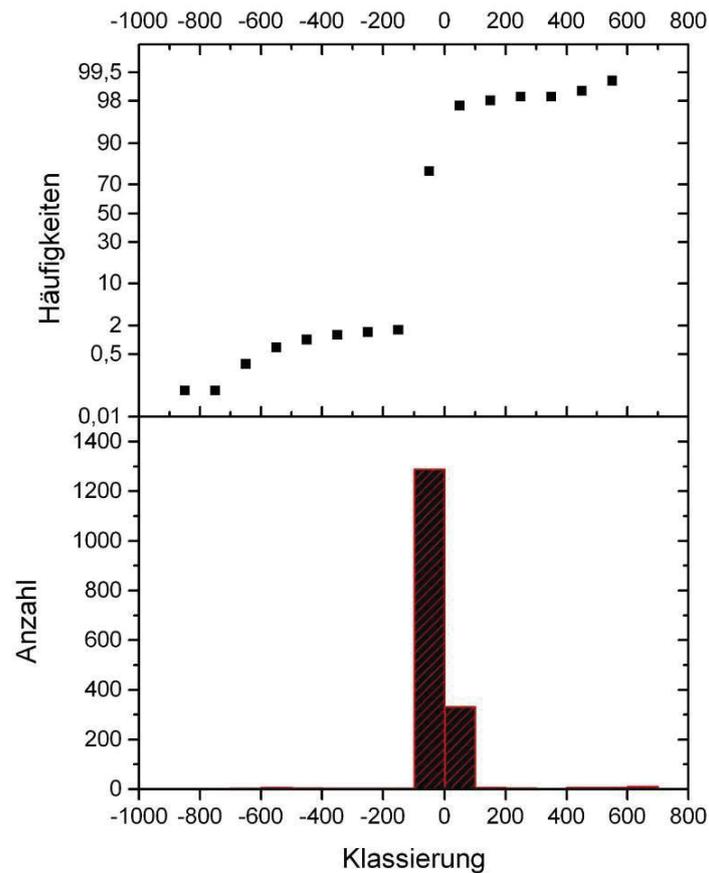
Abbildung 4-46: Verteilung des Si-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Kaltstauchstahlgütern

Die Mn-Abbrände der Versuchschargen gleichen im Mittel den restlichen Kaltstauchstahlgüten. Bei den Versuchschargen ist jedoch eine deutlich geringere Standardabweichung festzustellen. Die Zugabemengen von Mangan von bis zu 200 kg bei den übrigen Kaltstauchstahlgüten erlauben einen mittleren Mn-Abbrand von etwa -7 kg, wie **Abbildung 4-47** zeigt. Jedoch zeigen einige Chargen eine sehr große Abweichung vom Mittelwert, sodass aus unerklärlichen Gründen eine enorme mittlere Standardabweichung von über 90 kg auftritt.

Aus der Verteilung des Mn-Abbrandes der übrigen Kaltstauchgüten in **Abbildung 4-48** lässt sich erkennen, dass der negative Abbrand mit etwa 80 % Wahrscheinlichkeit auftritt. Eine mögliche Ursache für diesen negativen Mn-Abbrand besteht darin, dass sämtliche Legierungsstoffe, welche nach dem Konverterabstich legiert wurden, bei der Probennahme von TP1 am Pfannenofen noch nicht komplett aufgelöst sind.



**Abbildung 4-47:** Mn-Abbrandverlauf der Kaltstauchstahlgüten



**Abbildung 4-48:** Verteilung des Mn-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Kaltstachstahlgüten

Die Aluminiumabbrände sämtlicher Kaltstachstahlgüten sind in **Abbildung 4-49** dargestellt. Die Versuchschargen 335343, 335344 und 335345 zeigen einen geringeren mittleren Al-Abbrand als die übrigen Kaltstachstahlgüten. Er liegt etwa bei 30 kg.

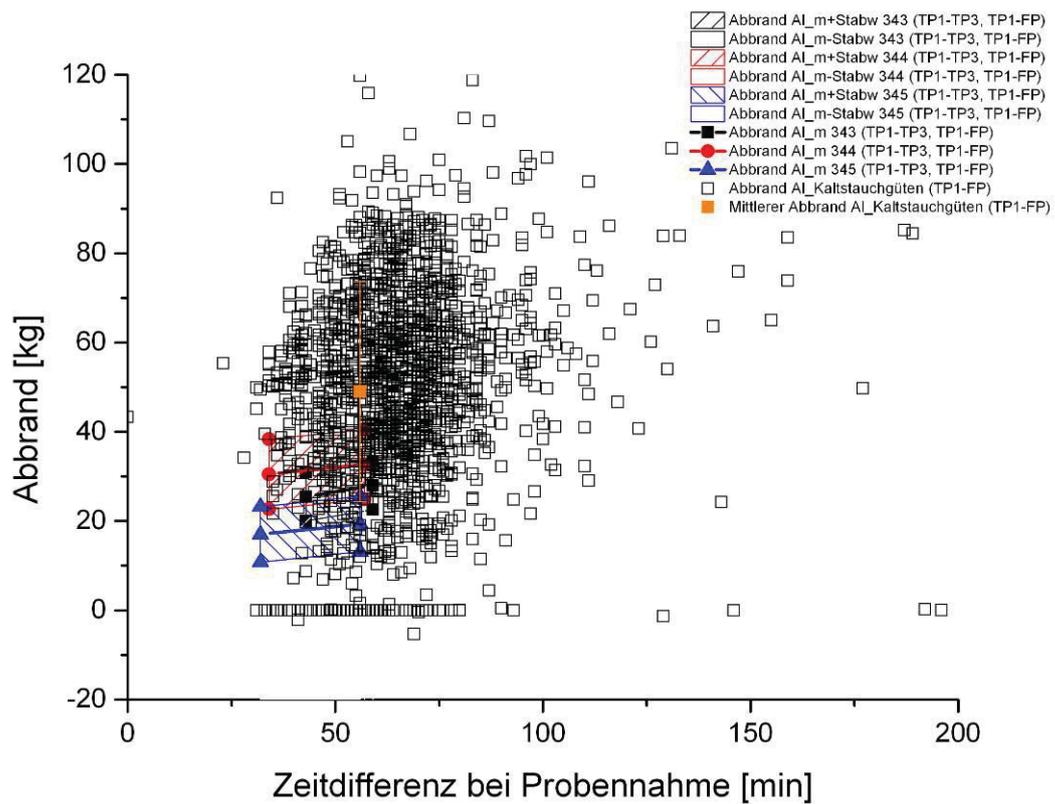
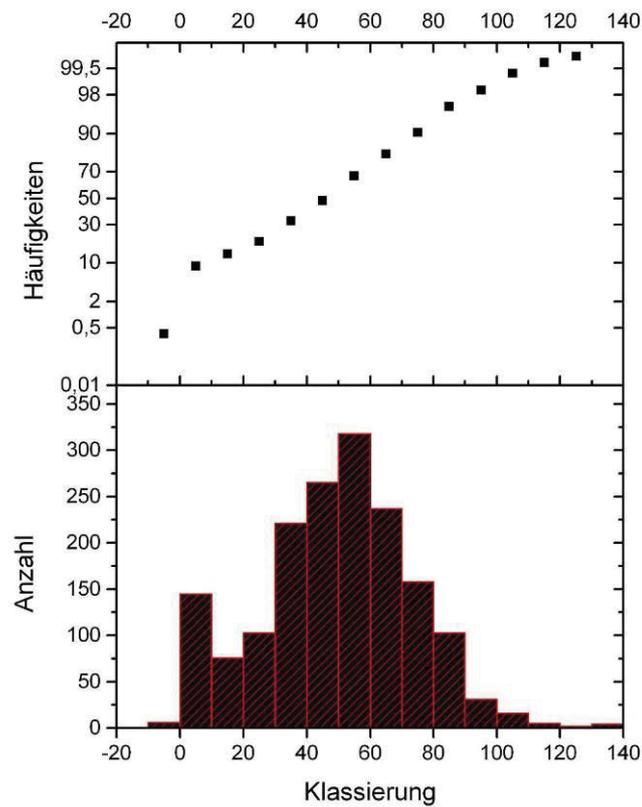


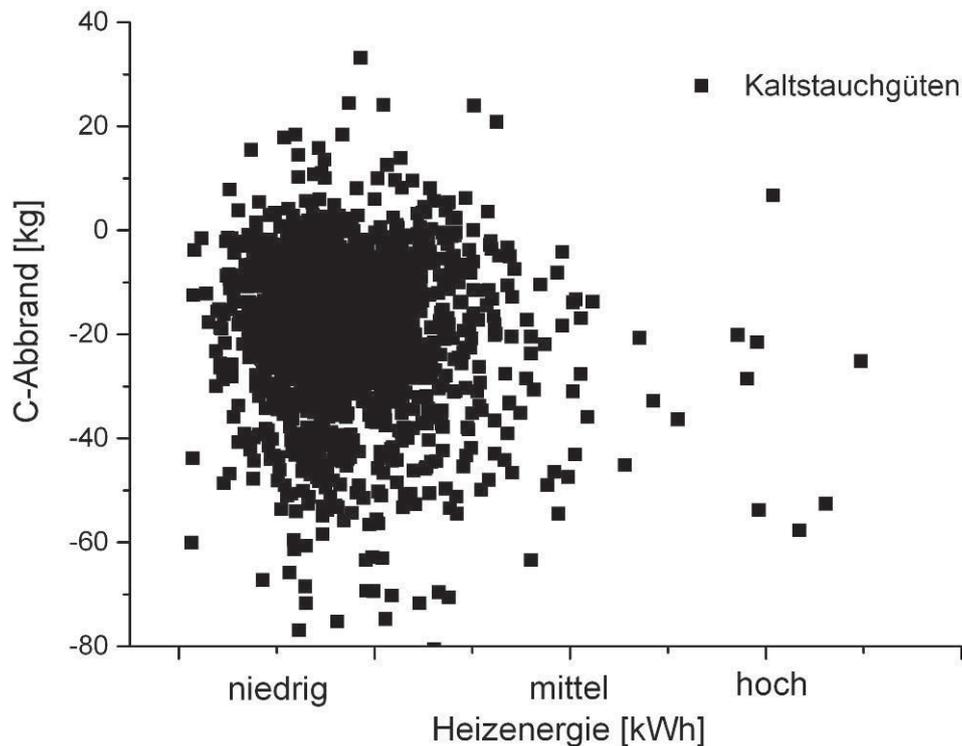
Abbildung 4-49: Al-Abbrandverlauf der Kaltstachstahlgütern

Die anderen Kaltstachstahlgütern zeigen eine Al-Abbrandverteilung gemäß dem Histogramm nach **Abbildung 4-50**. Dabei ist annähernd eine Normalverteilung zu erkennen. Im Durchschnitt beträgt der mittlere Al-Abbrand hier 49 kg.



**Abbildung 4-50:** Verteilung des AI-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Kaltstauchstahlgüten

Der C-Abbrand in Abhängigkeit von der Heizenergie ist in **Abbildung 4-51** dargestellt. Dabei ist direkter Zusammenhang zwischen Heizleistung und C-Abbrand erkennbar.



**Abbildung 4-51:** Einfluss der Heizenergie auf den C-Abbrand der Kaltstauchstahlgüten

#### 4.5.2 Nahtlosrohrgüte

Der C-Abbrand der Versuchschargen der Nahtlosrohrgüten liegt ebenso wie die übrigen Nahtlosrohrgüten im negativen Bereich. Wiederum findet während der Behandlung am Pfannenofen ein C-Legieren durch die Elektrode statt. Im Durchschnitt können dabei ca. 5 gC/kWh Heizenergie im Zuge des Heizprozesses eingebracht werden. Durch diesen Legierungsvorgang zeigen alle Nahtlosrohrgüten einen negativen mittleren C-Abbrand von -20 kg. Die fünf Versuchschargen der Nahtlosrohrgüten weisen einen C-Abbrand von -10 kg auf. Der C-Abbrandverlauf sämtlicher Nahtlosrohrgüten ist in **Abbildung 4-52** dargestellt.

Die Verteilung des C-Abbrandes der übrigen Nahtlosrohrgüten repräsentiert die **Abbildung 4-53**. Im Gegensatz zu den Kaltstauchstahlgüten ist hier eine Normalverteilung des Abbrandes zu erkennen.

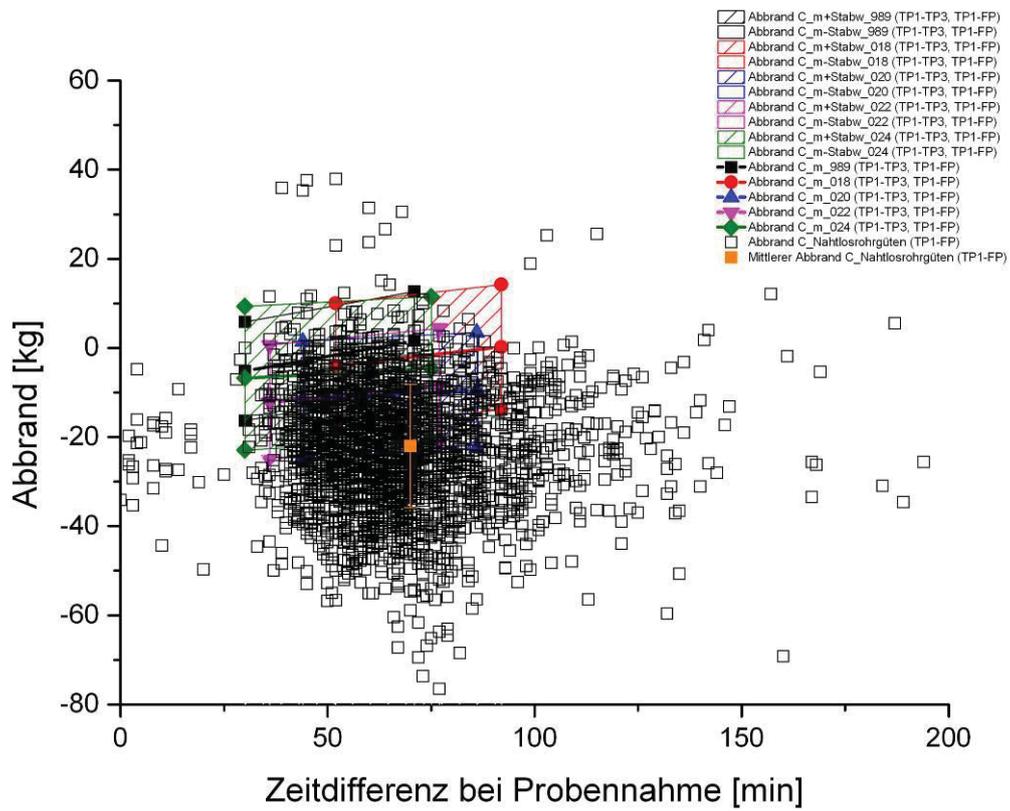


Abbildung 4-52: C-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgüten

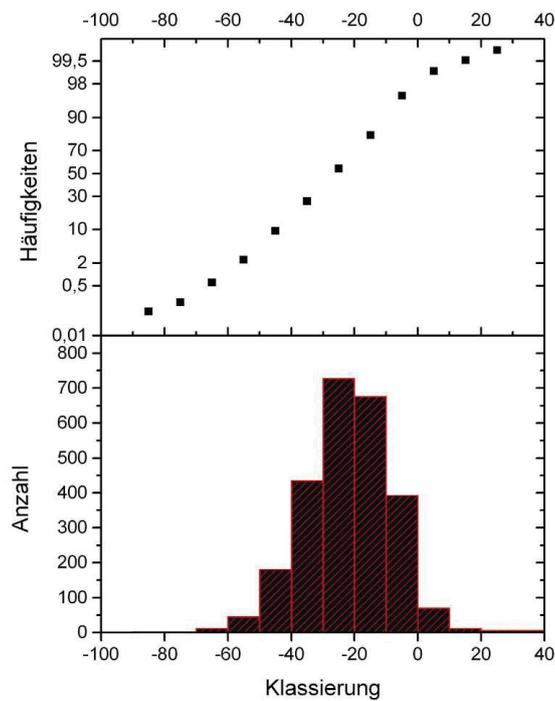
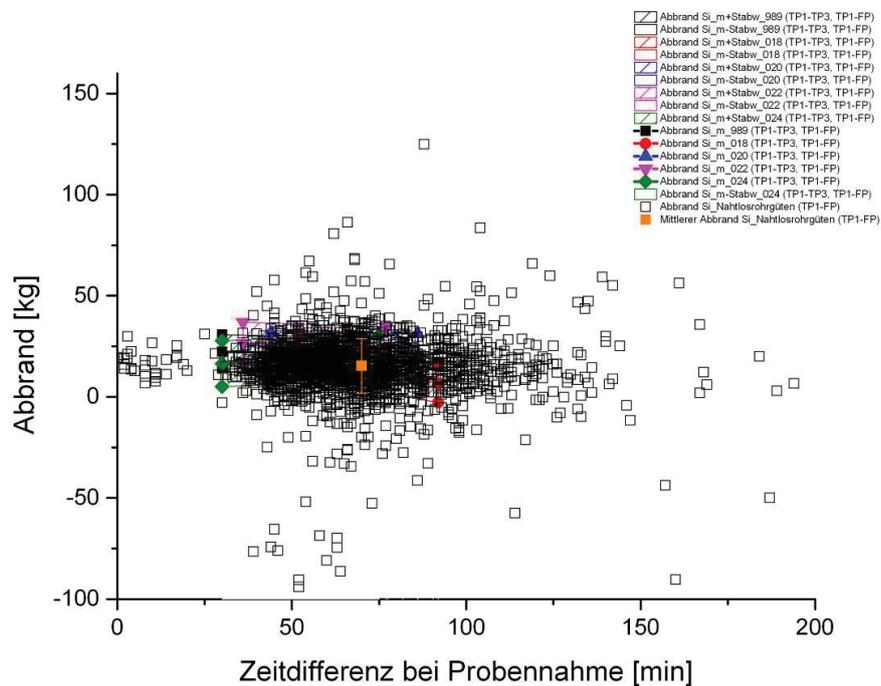


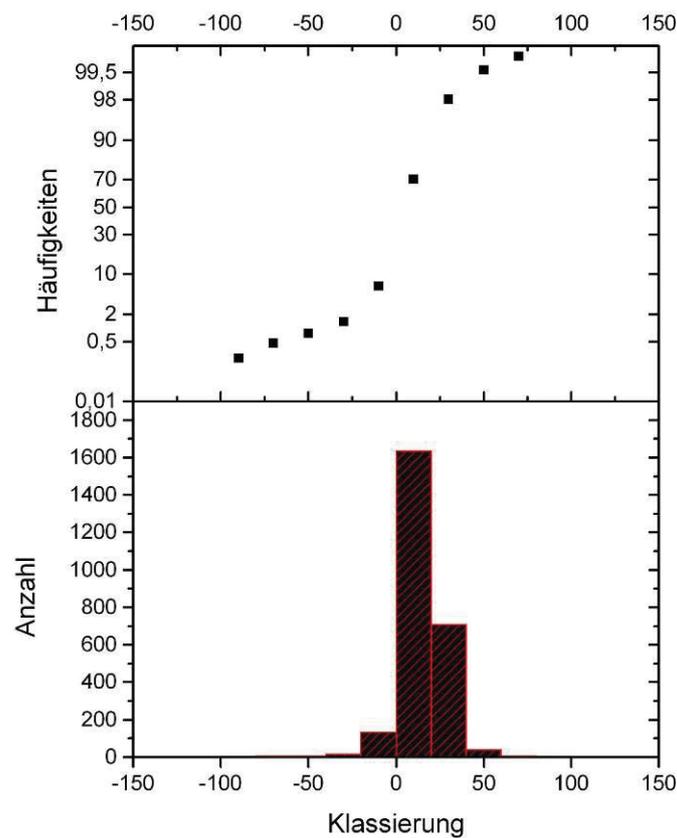
Abbildung 4-53: Verteilung des C-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Nahtlosrohrgüten

Eine sehr genaue Übereinstimmung des Si-Abbrandes der fünf Versuchschargen mit den übrigen Nahtlosrohrgütern zeigt sich in **Abbildung 4-54**.



**Abbildung 4-54:** Si-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgütern

Die zugehörige Verteilung des Si-Abbrandes ist im Histogramm der **Abbildung 4-55** zu sehen. Hier ist ein Si-Abbrand von etwa 15 kg aufgetreten. Die Standardabweichung beträgt 13,5 kg. Die Abbrandwerte liegen mit einer Wahrscheinlichkeit von über 70 % in diesem Bereich.



**Abbildung 4-55:** Verteilung des Si-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Nahtlosrohrgüten

Der Mn-Abbrand der Versuchschargen stimmt ebenfalls sehr gut mit den übrigen Nahtlosrohrgüten überein und ist in **Abbildung 4-56** dargestellt. In dieser Abbildung ist zu erkennen, dass bei den Versuchschargen ein Mn-Abbrand zwischen -10 kg bis 40 kg auftritt

Die Verteilung des Mn-Abbrandes der übrigen Nahtlosrohrgüten in **Abbildung 4-57** zeigt, dass diese einen mittleren Mn-Abbrand von -7 kg mit einer Streuung von 38 kg aufweisen. Mit 70 % der Wahrscheinlichkeit liegen alle Werte in diesem Bereich. Eine mögliche Ursache für diesen negativen Mn-Abbrand besteht darin, dass die gesamten Legierungsstoffe, die nach dem Konverterabstich legiert werden, bei der Probennahme von TP1 am Pfannenofen noch nicht vollständig aufgelöst sind.

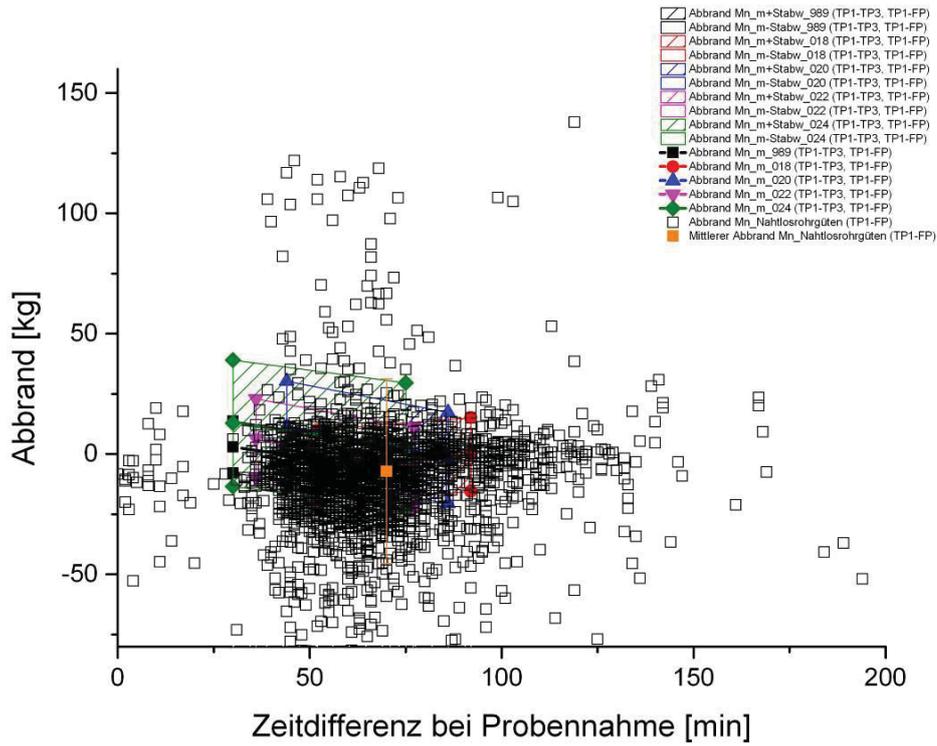


Abbildung 4-56: Mn-Abbrandverlauf der Nahtlosrohrgütern

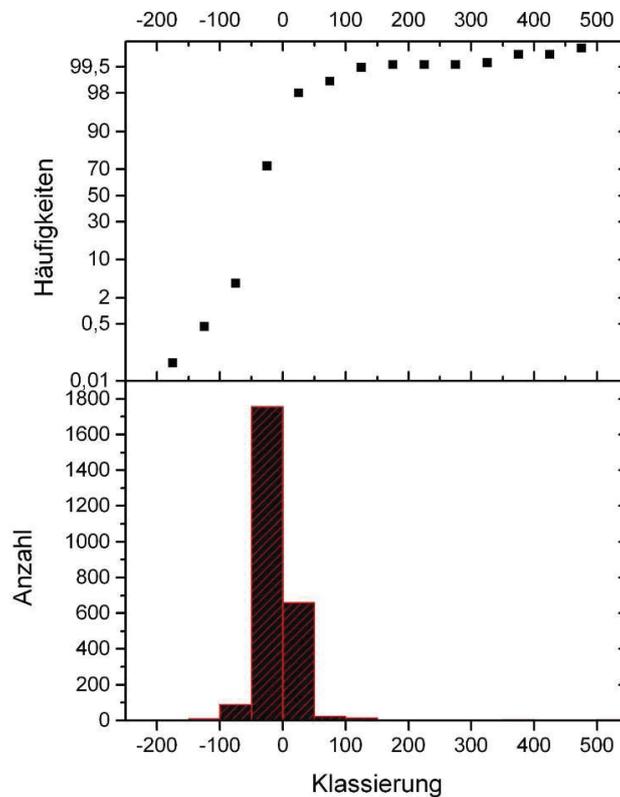
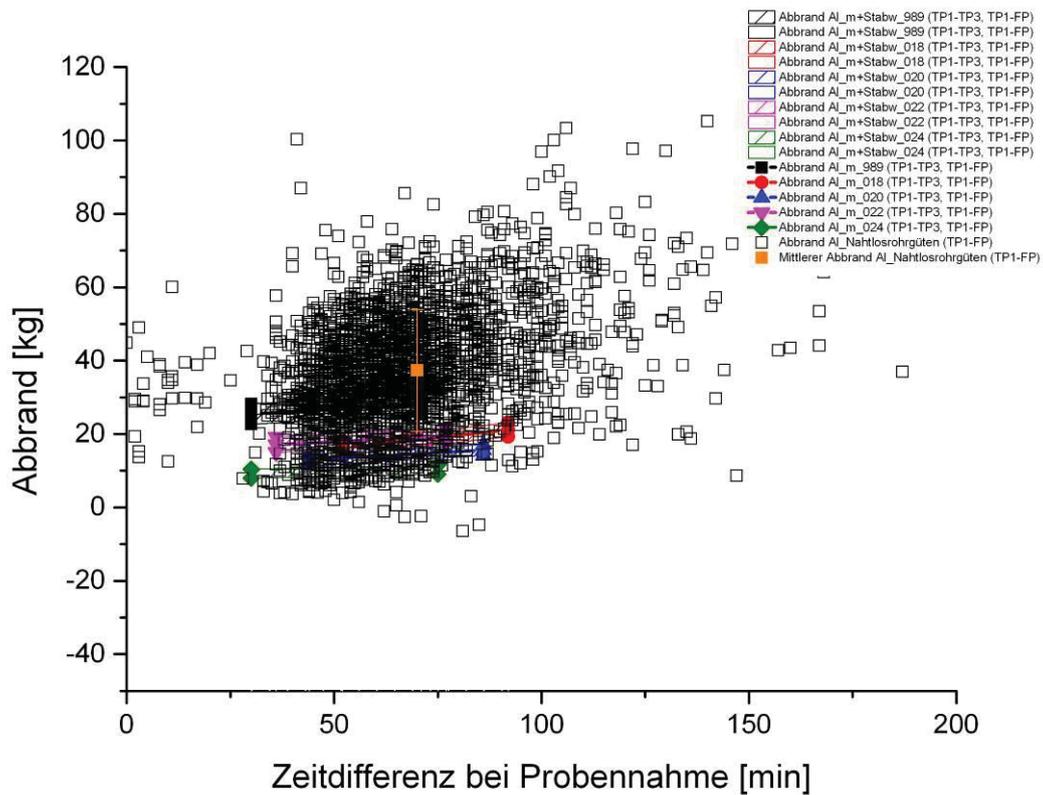


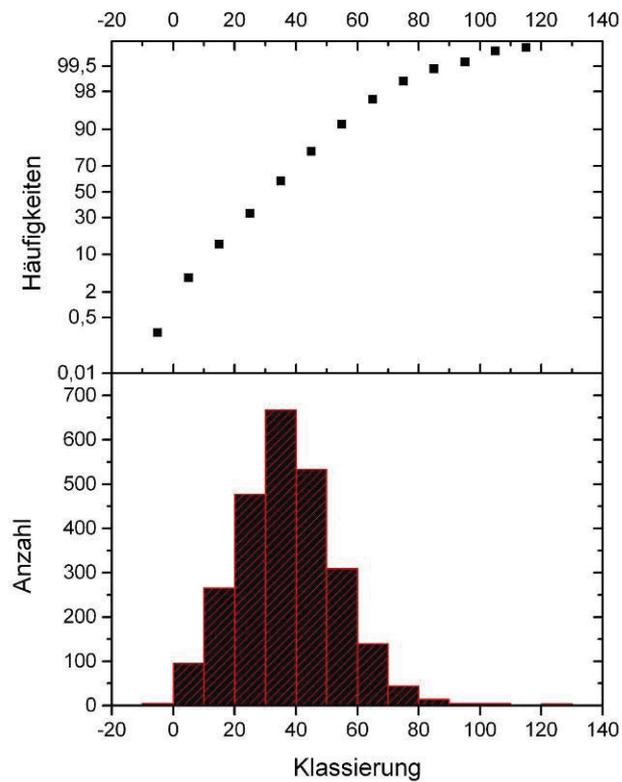
Abbildung 4-57: Verteilung des Mn-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Nahtlosrohrgütern

Der AI-Abbrand der Versuchschargen ist durch eine sehr dünne Streubreite gekennzeichnet. Die **Abbildung 4-58** zeigt, dass der Abbrandbereich dieser Versuchschargen zwischen 10 kg und 30 kg beträgt und somit geringfügig unter dem mittleren Abbrand der übrigen Nahtlosrohrgüten liegt.



**Abbildung 4-58:** AI-Abbrand der Nahtlosrohrgüten

Das Histogramm in **Abbildung 4-59** repräsentiert eine Normalverteilung des AI-Abbrandes. Dabei liegt der mittlere AI-Abbrand bei 37 kg, die mittlere Standardabweichung beträgt 16,5 kg.



**Abbildung 4-59:** Verteilung des AI-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Nahtlosrohrgüten

Der Einfluss der Heizenergie auf den C-Abbrand der Nahtlosrohrgüten ist anhand der **Abbildung 4-60** ersichtlich. Dabei ist kein direkter Zusammenhang zwischen C-Abbrand und Heizenergie zu erkennen.

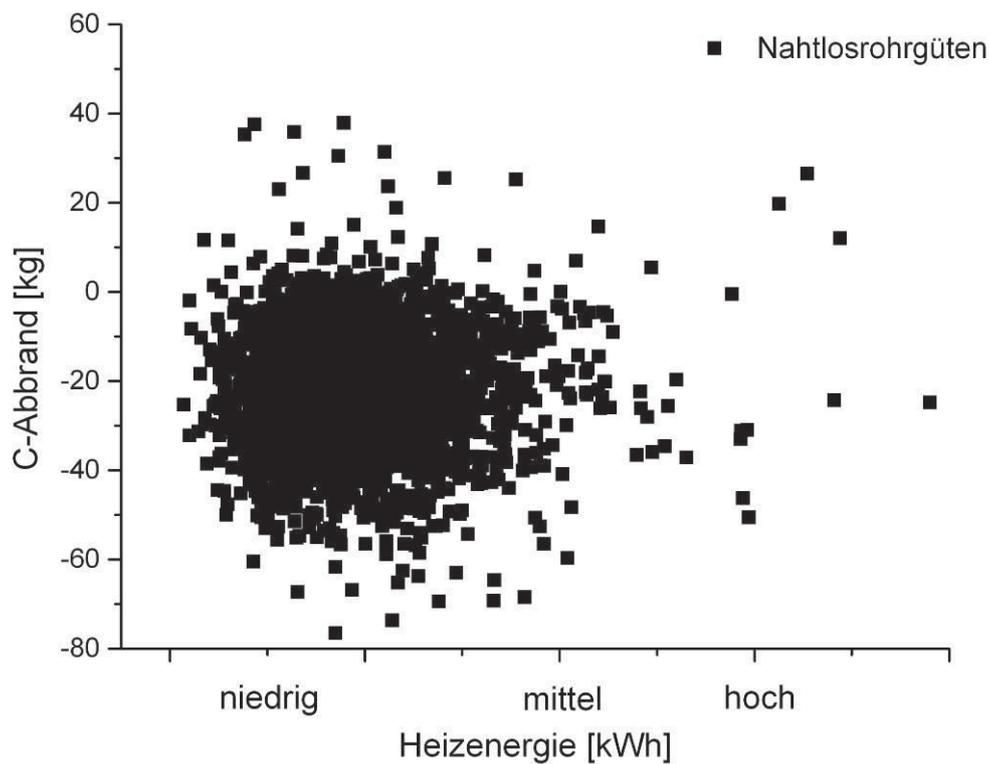


Abbildung 4-60: Einfluss der Heizenergie auf den C-Abbrand der Nahtlosrohrgüten

### 4.5.3 Schienenstahlgüte

Die **Abbildung 4-61** zeigt den Vergleich zwischen dem C-Abbrandverlauf der Versuchschargen mit den übrigen Schienenstahlgüten. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass der C-Abbrand der Versuchschargen zwischen -10 kg bis 30 kg liegt. Wiederum spielt der Auflegierungsvorgang durch die Elektrode bei der Pfannenbehandlung eine große Rolle.

Bei der Betrachtung der C-Abbrandverteilung der anderen Schienenstahlgüten ist auffällig, dass sich sämtliche Werte eine Normalverteilung anstreben (siehe **Abbildung 4-62**). Diese Schienenstahlgüten weisen einen negativen Abbrand auf, der im Mittel etwa -32 kg beträgt. Die zugehörige mittlere Standardabweichung beträgt 22 kg. Somit liegen die übrigen Schienenstahlgüten deutlich unter dem Niveau der Versuchschargen.

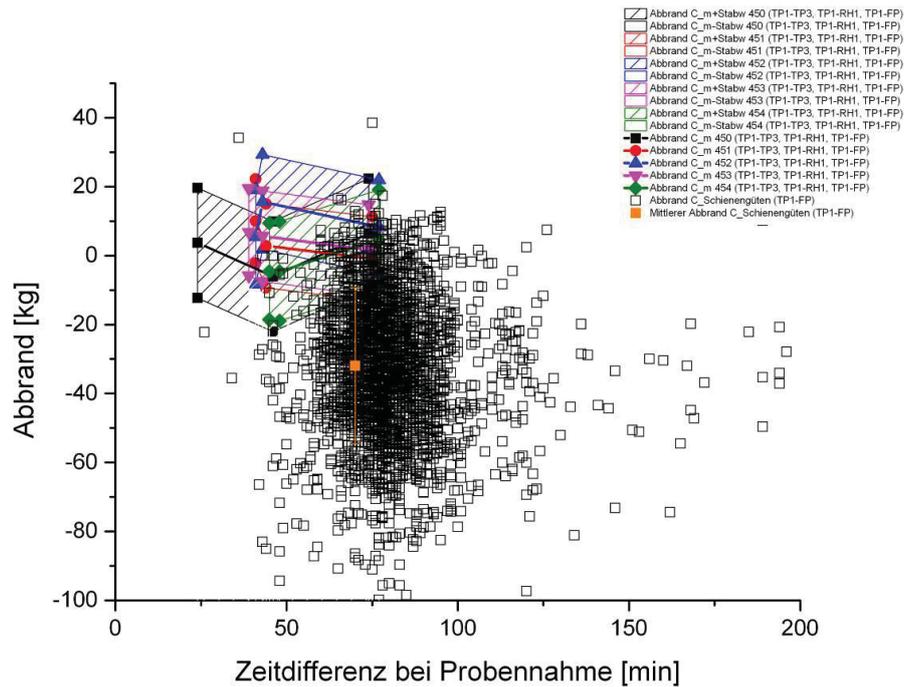


Abbildung 4-61: C-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüten

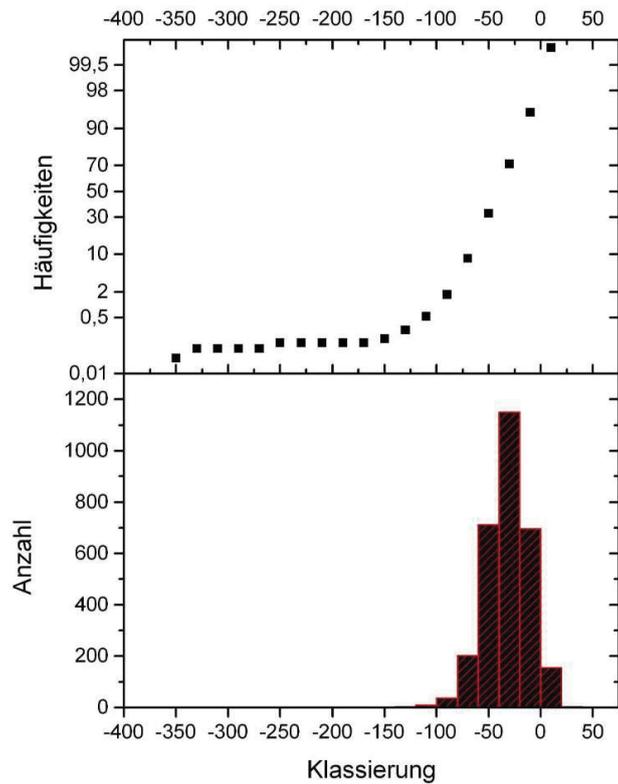
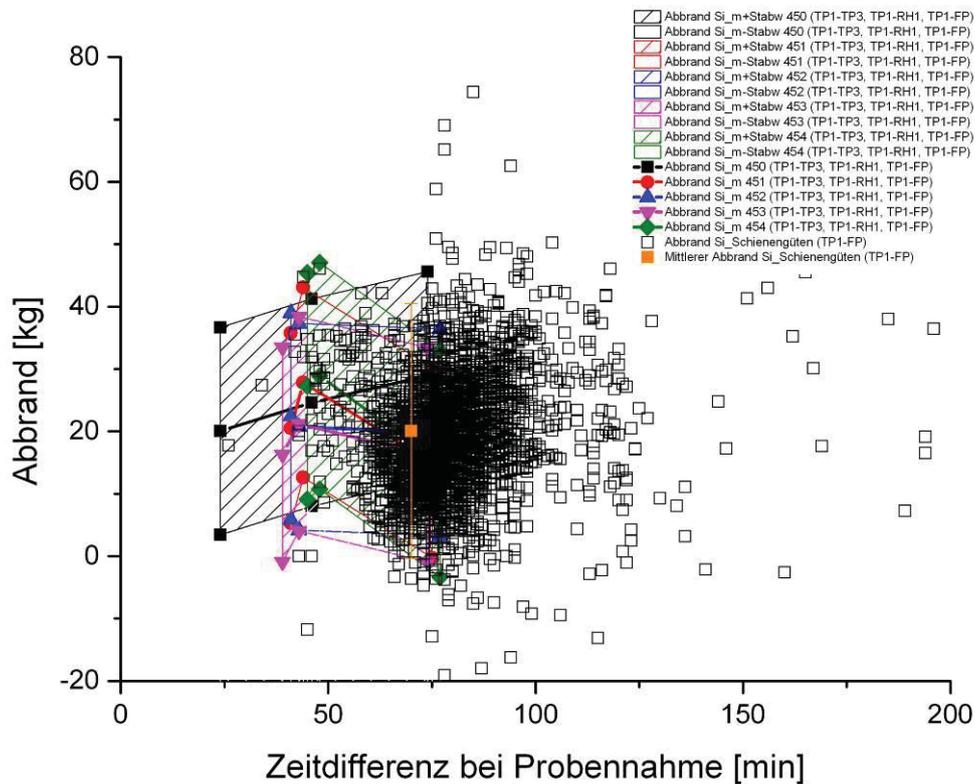


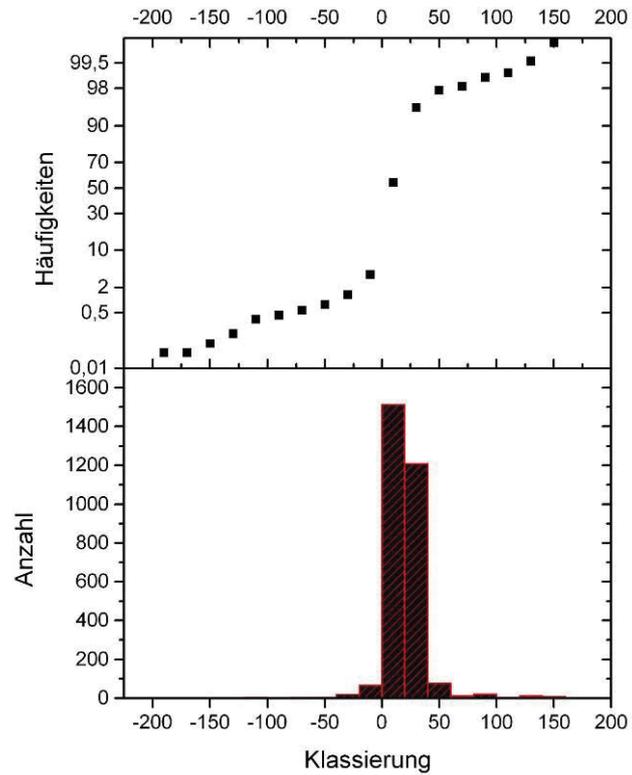
Abbildung 4-62: Verteilung des C-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Schienenstahlgüten

Silizium zeigt im Gegensatz zu Kohlenstoff eine gute Übereinstimmung des Legierungsabbrandes zwischen Versuchschargen und den übrigen Schienenstahlgüten. Es tritt bei allen Versuchschargen ein mittlerer Si-Abbrand von ca. 20 kg auf (siehe **Abbildung 4-63**).



**Abbildung 4-63:** Si-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüten

Das Histogramm in **Abbildung 4-64** verdeutlicht den Sachverhalt, dass ebenfalls im Mittel alle Si-Abbrände der übrigen Schienenstahlgüten mit 20 kg bemessen werden. Die mittlere Standardabweichung beträgt ebenfalls 20 kg.



**Abbildung 4-64:** Verteilung des Si-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Schienenstahlgüten

Der Mn-Abbrand aller Versuchschargen liegt im Mittel knapp unter 0 kg, wie **Abbildung 4-65** zeigt. Es tritt dabei eine Schwankungsbreite von etwa 20 kg auf.

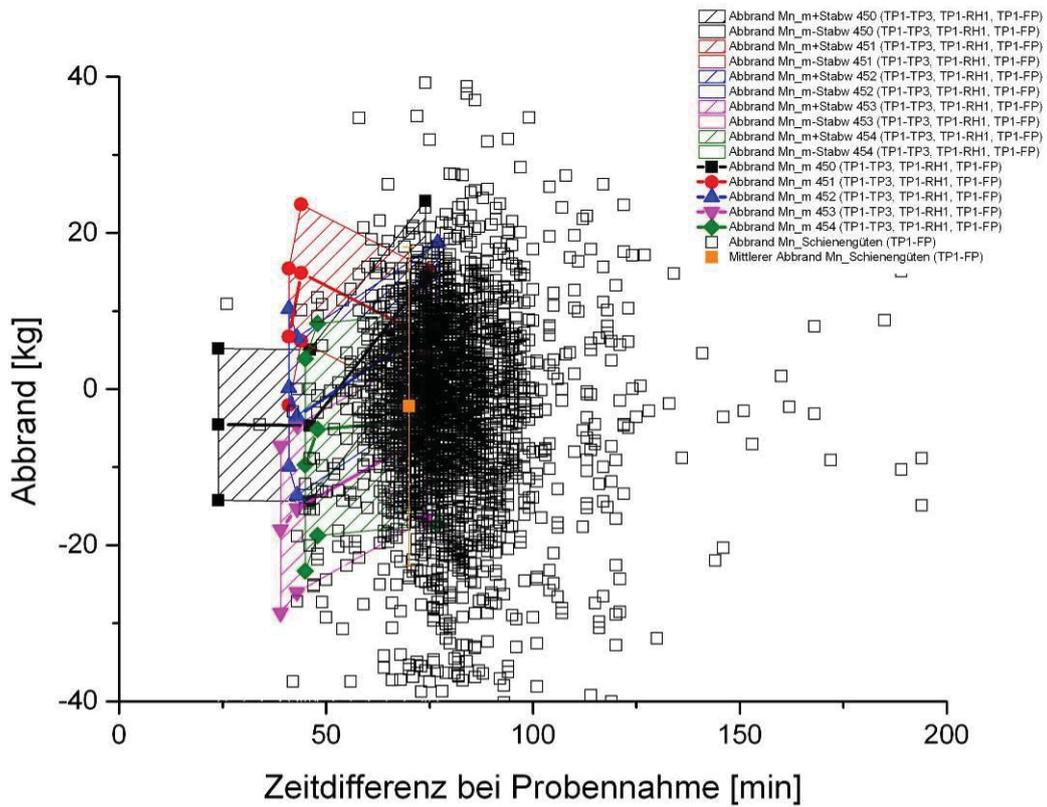
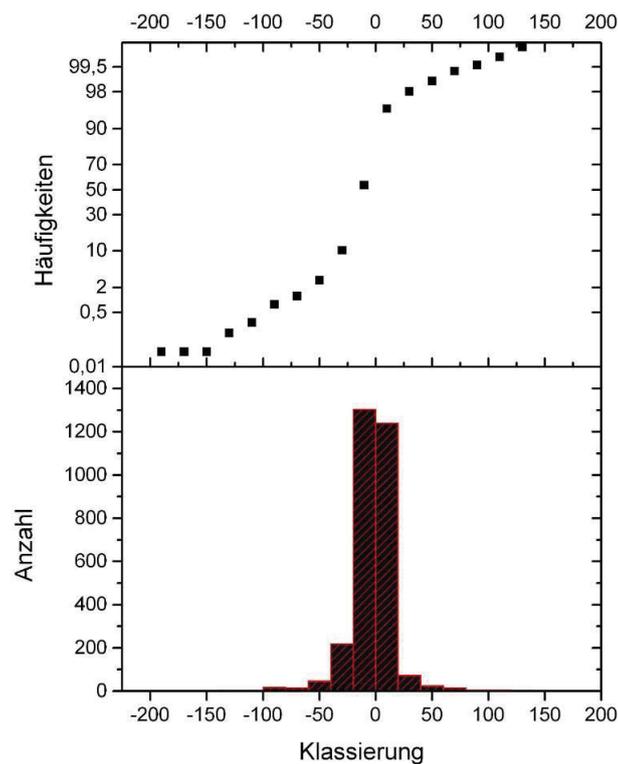


Abbildung 4-65: Mn-Abbrandverlauf der Schienenstahlgüten

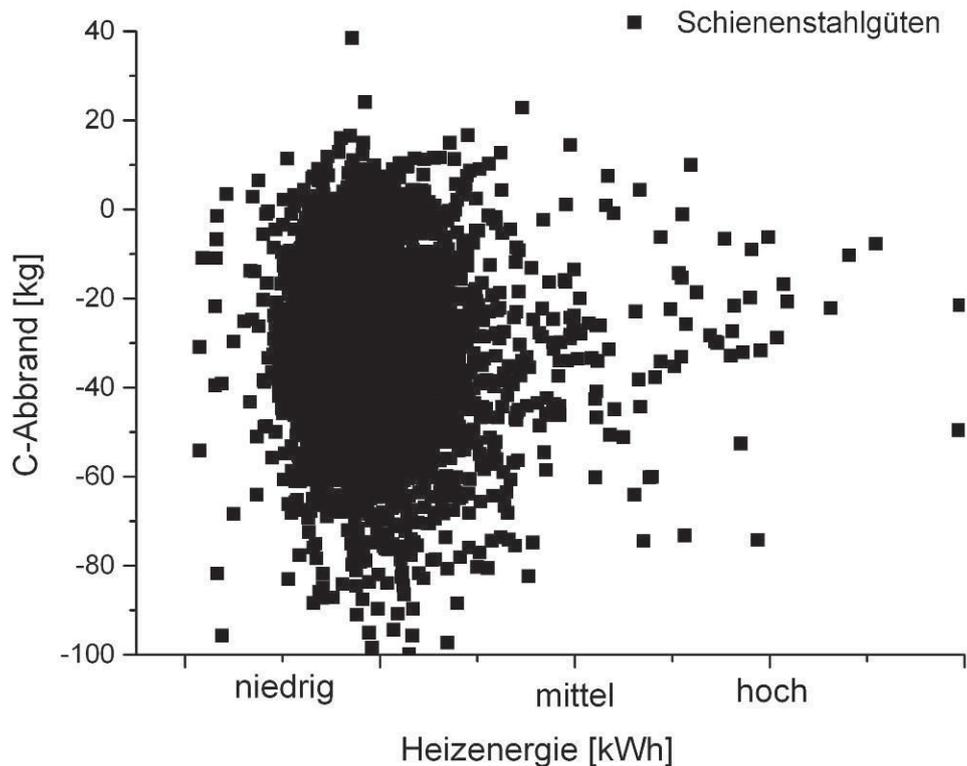
Die Abbrandverteilung des Mangans der übrigen Schienenstahlgüten ist der **Abbildung 4-66** zu entnehmen. Die Stahlgüten weisen im Mittel einen Abbrand von -2 kg auf, wobei die Standardabweichung bei 20 kg liegt.



**Abbildung 4-66:** Verteilung des Mn-Abbrandes bezüglich Anzahl und Häufigkeit der Schienenstahlgüten

Da es sich bei dem Schienenstahl um eine Al-freie Stahlgüte handelt, sind fast keine Al-Abbrände aufgetreten.

In **Abbildung 4-67** ist der Einfluss der Heizenergie auf den C-Abbrand der Schienenstahlgüten abgebildet. Dabei ist kein direkter Zusammenhang ersichtlich.



**Abbildung 4-67:** Einfluss der Heizenergie auf den C-Abbrand der Schienenstahlgüten

## 4.6 Vergleich zwischen Literatur und Versuchsdaten

Aufgrund der Tatsache, dass in der Literaturrecherche keine Informationen über den Legierungsabbrand einer Kaltstachstahlgüte bzw. Nahtlosrohrgüte gefunden wurden, kann hier nur ein ungefährender Vergleich mit den Versuchsergebnissen hergestellt werden.

Die Betrachtung des Schienenstahles hat ergeben, dass der Si-Abbrand im Mittel 20 kg (42,25 % der Zugabemengen) beträgt. Die Literatur [19] weist auf einen Si-Abbrand von 22 – 34 % hin. Die Manganabbrände laut Versuchsdaten liegen im Durchschnitt bei -2 kg bei einer Standardabweichung von 20 kg (Mn-Abbrand = 36,77 %). Die Literaturrecherchen [19] ergaben einen Manganabbrand, welcher zwischen 18 – 23 % liegt.

Die Literaturrecherche hat ergeben, dass ein Summenabbrand (C+Si+Mn+Al) von 100,9 kg/t für eine 65 t-Stahlpfanne bei einem Si-beruhigten Stahl erfasst werden kann. C-beruhigte Stähle streben im Mittel einen Summenabbrand (C+Si+Mn+Al) von 77,7 kg/t für eine 65 t-Stahlpfanne an. Die Kaltstachstahlgüten aus den durchgeführten Versuchen zeigen einen Summenabbrand (C+Si+Mn+Al) zwischen 64 – 120 kg. Bei den

Nahtlosrohrgüten liegt der Summenabbrand (C+Si+Mn+Al) zwischen 25 – 104 kg, bei den Schienenstahlgüten zwischen -14 – 50,6 kg.

## 4.7 Diskussion

Die Probennahme hat ergeben, dass eine einfache Probennahme gegenüber dem Dreizackprobennahme verwendet werden kann.

Bei allen Stahlgüten ist ein negativer Legierungsabbrand für C aufgetreten. Dieser resultiert aus der C-Auflegierung der Pfannenofenelektroden. Es zeigt sich bei den Kaltstauchstahlgüten eine geringe Abweichung zwischen den Versuchsdaten und den übrigen Stahlgüten.

Der Si-Abbrand deutet hingegen auf eine gute Übereinstimmung zwischen den Versuchschargen und der übrigen Stahlgüten hin. Diese Abbrände sind bei allen Stahlgüten äußerst gering ausgefallen. Die Si-Abbrände sind positiv.

Der Mn-Abbrand der Versuchschargen liegt bei den Kaltstauchstahlgüten und Nahtlosrohrgüten im positiven Bereich. Schienenstähle zeigen hingegen einen negativen Mn-Abbrand. Eine mögliche dafür Ursache besteht darin, dass die gesamten Legierungsstoffe, die nach dem Konverterabstich legiert werden, bei der Probennahme von TP1 am Pfannenofen noch nicht komplett aufgelöst sind.

Nahtlosrohrgüten und Kaltstauchstahlgüten zeigen einen positiven Al-Abbrand. Schienenstähle weisen fast keinen Al-Abbrand auf, da es sich hier um Al-freie Stahlgüten handelt.

## 5 Zusammenfassung

Diese Masterarbeit beschreibt eine systematische Erfassung des Abbrandverhaltens von C, Si, Mn und Al, welcher während der Sekundärmetallurgie in Stahlschmelzen aufgetreten ist. In diesem Zusammenhang sind die Stahlschmelzen einer Kaltstauchstahlgüte, eines Schienenstahls und zwei Schmelzen einer Nahtlosrohrgüte während der Pfannenbehandlung beprobt worden. Die Probennahme besteht aus mehreren Lollipop-, TOS- und Schlackenproben. Sie startet beim Eintreffen es Pfannenofens am Pfannenstand und endet im Strangussverteiler, wo die letzten Proben gezogen wurden. Unter Berücksichtigung der zugegeben Legierungsstoffe der jeweiligen Stahlqualitäten und der Auswertungen mit Hilfe des Funkenspektrometers war es möglich, den Legierungsabbrand rechnerisch zu erfassen. Des Weiteren wurde ein Legierungsabbrandberechnungsmodell erstellt, mit dessen Hilfe unter Berücksichtigung wichtiger Einflussgrößen wie Heizenergie und Heizdauer die jeweiligen Abbrände von C, Si, Mn und Al beurteilt werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit lässt sich anhand der durchgeführten Vorversuche eine Vergleichbarkeit der Lollipopproben durch eine spezielle Probennahmetechnik herstellen. Dafür wurde ein Probendreizack angefertigt, mit dem es gelang, drei Proben gleichzeitig am Pfannenofen ziehen zu können. Dieser wurde bei der Kaltstauchgüte angewendet. Da jedoch sehr kleine Abweichungen bei der chemischen Analyse zwischen den Proben aufgetreten sind, welche mit dem Dreizack gezogen wurden, war später eine einfache Probennahme für die Abbrandberechnung ausreichend und die Betriebsdaten können zur Untersuchung herangezogen werden. Die Probentypen Lollipop- und TOS-Proben besitzen unterschiedliche Probenformen und -volumen. Die TOS-Probe ist dabei um ein Vielfaches kleiner als die Lollipopprobe.

Zur Untersuchung der Abbrandverluste durch die Schlacke bei jeder Stahlqualität dienten die Schlackenproben, die ebenfalls während der Pfannenbehandlung gezogen wurden. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass der Zu- bzw. Abbrand von C, Si, Mn und Al durch die Schlacken sehr gering ist und aus diesem Grund für die spätere Erstellung eines Legierungsabbrandberechnungsmodelles vernachlässigt wurde.

Anhand einer Behandlungsübersichtstabelle war es möglich, sämtliche Einflussgrößen während des Behandlungsverlaufes zu erfassen, um daraus den Legierungsabbrand rechnerisch zu ermitteln. Mit diesen Daten konnten je Stahlqualität zwischen 1500 bis 2000 Chargen ausgewertet werden.

Zur Ermittlung des Legierungsabbrandberechnungsmodelles ist ein Makro angefertigt worden, welches dem Benutzer erlaubt, die Mengen diverser Legierungsstoffe einzugeben, welche im Zuge der sekundärmetallurgischen Behandlung zugegeben wurden. Bei der Legierungszugabe konnte der Einfluss eines eventuellen Wiegefehlers variiert werden. Am Beispiel der Kaltstauchstahlgüten konnte in diesem Zusammenhang festgestellt werden, dass eine Veränderung des Wiegefehlers von 10 % auf 1 % Veränderungen in der Abbrandberechnung ergeben.

Eine Herausforderung bei der Auswertung war die Bestimmung des Kohlenstoffabbrandes, da hier im Vergleich zu den anderen Legierungselementen bei Kohlenstoff ein möglicher Auflegierungsvorgang durch die Pfannenofenelektroden während der Behandlung auftritt und somit den C-Abbrand senkt. Im Idealfall werden 10 g Kohlenstoff je kWh Heizenergie eingebracht. Aus Gründen der Reduktion sind für die Berechnung 5 g/kWh Heizenergie ausreichend.

Für sämtliche betrachtete Stahlgüten wurden die Abbrandverläufe in Form von Histogrammen dargestellt. Es hat sich gezeigt, dass der C-Abbrandverlauf mit Ausnahme der Kaltstauchstahlgüten eine Normalverteilung aufweist. Außerdem zeigt sich bei allen Stahlqualitäten ein negativer C-Abbrand. Ein möglicher Grund dafür besteht im Auflegierungsvorgang durch die Pfannenofenelektroden während der Behandlung. Bei den Kaltstauchstahlgüten besteht eine geringe Abweichung im C-Abbrand zwischen den Versuchsdaten und den übrigen Kaltstauchstahlgüten.

Im Fall des Si-Abbrandes ist bei allen betrachteten Stahlgüten eine gute Übereinstimmung zwischen Versuchschargen mit den übrigen Stahlgüten zu erkennen. Es sind hier sehr geringe Abweichungen festzustellen und bei allen untersuchten Stahlqualitäten (Kaltstauchstahlgüten, Schienenstahlgüten, Nahtlosrohrgüten) tritt ein positiver Si-Abbrand auf. Alle Abbrandwerte von Silizium sammeln sich in einem definierten Bereich, es tritt keine Normalverteilung auf.

Durch diese Masterarbeit ist anhand der durchgeführten Versuche bei den Kaltstauchstahlgüten und Nahtlosrohrgüten ein negativer Mn-Abbrand aufgetreten. Dabei kann gezeigt werden, dass bei den Nahtlosrohrgüten im Durchschnitt die Mn-Abbrände der Versuchschargen positiv waren und über dem Niveau der übrigen Stahlgüten lagen, während die Kaltstauchstahlgüten im Mittel eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Versuchschargen und den übrigen Stahlgüten zeigten. Die Schienenstähle weisen hingegen einen Mn-Abbrand auf, der im Mittel um 0 kg liegt und durch die Standardabweichung positiv als auch negativ ausfiel. Bei allen Stahlgüten ist zeigt sich keine Normalverteilung. Der negative Mn-Abbrand stammt möglicherweise daher, dass die gesamten Legierungsstoffe, welche nach dem Konverterabstich zugegeben wurden, bei der Probennahme von TP1 am Pflannenofen noch nicht vollständig aufgelöst sind.

Während die Kaltstauchstahlgüten und Nahtlosrohrgüten einen positiven Al-Abbrand verzeichnen, ist bei den Schienenstählen fast kein Al-Abbrand erkennbar. Dies liegt daran, dass die Schienenstähle generell Al-freie Stähle sind und daher sehr niedrige Al-Abbrände verzeichnen. Bei den Kaltstauchstahl- und Nahtlosrohrgüten sind die Al-Abbrände der Versuchschargen unter den übrigen Chargen. Die Schienenstahlgüten zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Versuchschargen und den übrigen Schienenstählen.

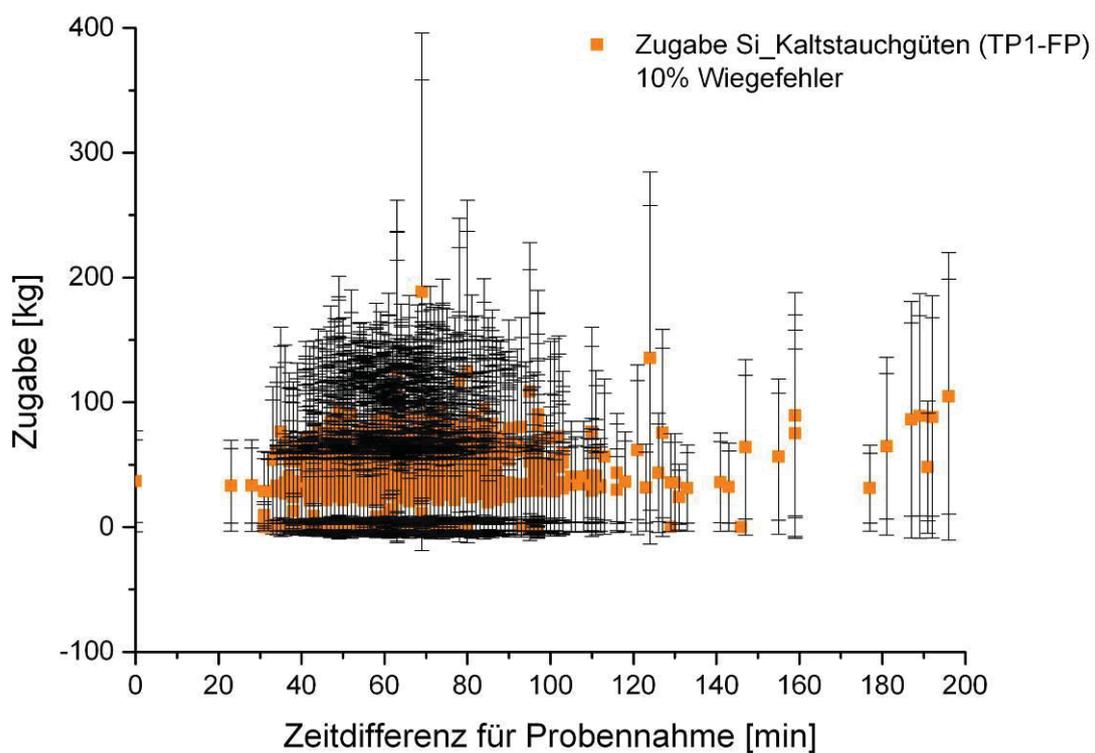
Bei allen Stahlqualitäten ist kein Einfluss der Heizenergie auf den C-Abbrand erkennbar.

## 6 Literaturverzeichnis

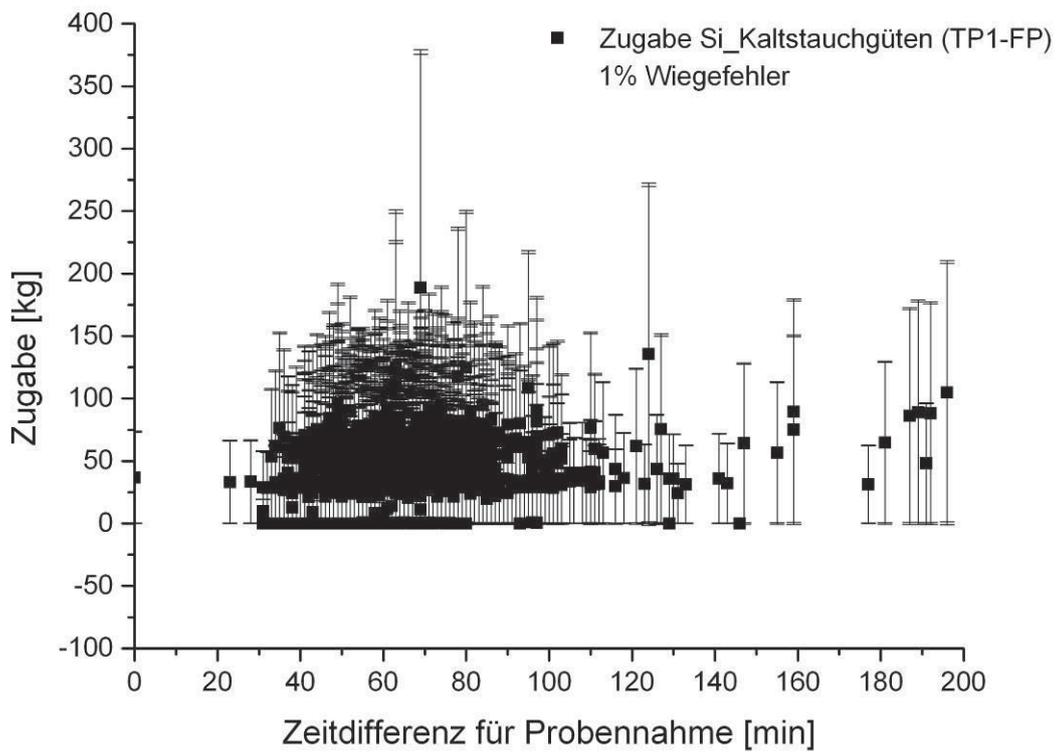
- [1] Gudenau H.W.: *Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie*. RWTH Aachen, Institut für Eisenhüttenkunde, 5. Auflage, 2002.
- [2] Oesters F.: *Metallurgie der Stahlherstellung*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989.
- [3] Rohde, A. Choudhury und M. Wahlster: *Neuere Untersuchungen über das Aluminium-Sauerstoff-Gleichgewicht in Eisenschmelzen*. Archiv für Eisenhüttenwesen 42, 1971, S.165-171.
- [4] Schürmann E., N. Bannenberg: *Metall-Schlacke-Gleichgewichte im System Eisen-Mangan-Schwefel-Sauerstoff als Grundlage der Mangandesoxidation von Stahlschmelzen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel*. Archiv für Eisenhüttenwesen 55, 1984, S.349-358.
- [5] Kreutzer H.W.: *Vakuumbehandlung von flüssigem Stahl*, Stahl und Eisen 92. 1972, S. 724-766.
- [6] *Schlackenatlas*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1981.
- [7] Turkdogan E. T.: *Ladle desoxidation, desulphurisation and inclusions in steel – Part 1*. Archiv für Eisenhüttenwesen 54, 1983,1, S.1-10.
- [8] Gatellier C., M. Olette: *Aspects fondamentaux des reactions entre elements metalliques et elements non-metalliques dans les liquides*. Re. Met. 76, 1979, S.377-386.
- [9] Bannenberg, N.: *Sekundärmetallurgie*. AG der Dillinger Hütte, Interner Bericht, 1990.
- [10] Presslinger, H: *Stahlwerksschlacke*. BHM 145, 2000, 1, S.6-13.
- [11] Cappel, J. und B.G. Thomas: *Verbesserung der Vergießbarkeit durch gezielte Schlackenführung in der Sekundärmetallurgie*. Stahl und Eisen 118, 1998, 7, S.41-47.
- [12] Weißenbach.W: *Werkstoffkunde, Strukturen, Eigenschaften und Prüfung*. 15.Auflage, 2004.

- 
- [13] Andersson M., T.I. Jonsson. und G. Jönsson: *A Thermodynamic and Kinetic Model of Reoxidation and Desulphurisation in the Ladle Furnace*. Zeitschrift ISIJ International, Vol. 40 Nr.11, S.1080-1088.
- [14] Andersson M.: *Some Aspects of Oxygen and Sulphur Reactions Towards Clean Steel Production*. Dissertation, 2000.
- [15] Turkdogan E.T.: *Fundamentals of Steelmaking*. The Institute of Materials, 1996, S.180-259.
- [16] Zhang L., B.G. Thomas: *State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness*. ISIJ 43 (3), S.271-291, 2003.
- [17] Hasse S.: *Gießereilexikon*. Verlag Schiele und Schön GmbH, 18. Auflage, Berlin, 2000.
- [18] *Richardson-Jeffes-Diagramm*, Abbildung online unter <http://af2-metal.persianblog.ir/post/62>, abgerufen am 04.11.2012.
- [19] Brower T., J. Bain, B. Larson.: *Oxygen in Liquid Open-Hearth Steel – Oxidation During Tapping and Ladle Filling*. Journal of Metals, 188, 1950, S.851-861.
- [20] Borodulin A. I.: *Production of killed carbon steel without preliminary deoxidation in the furnace*, 1956, S.447-449.

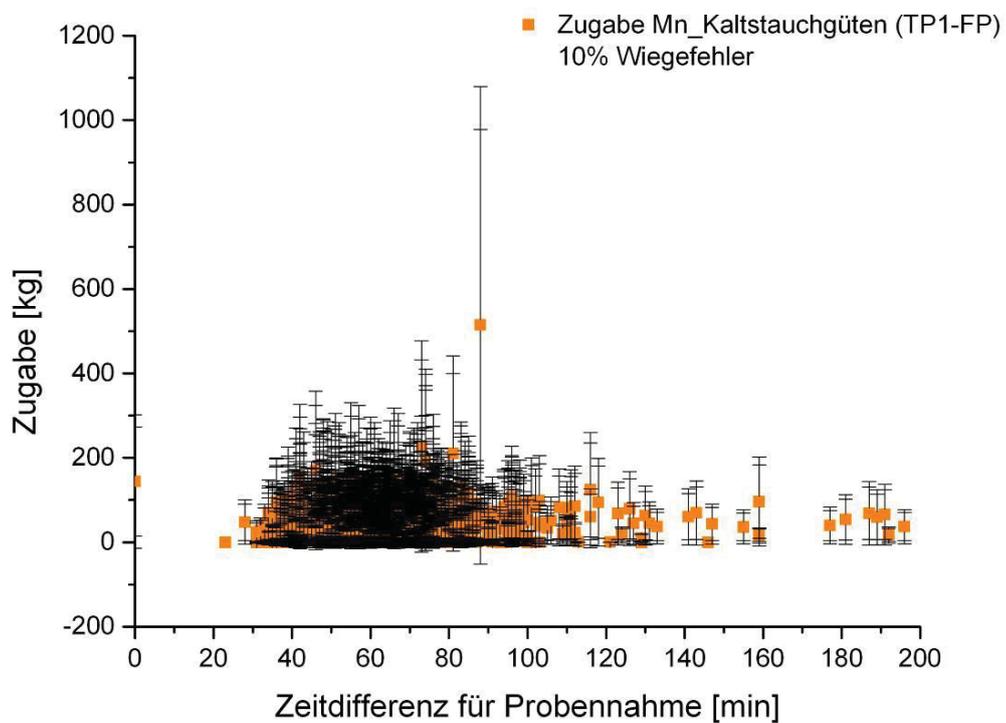
## A Anhang



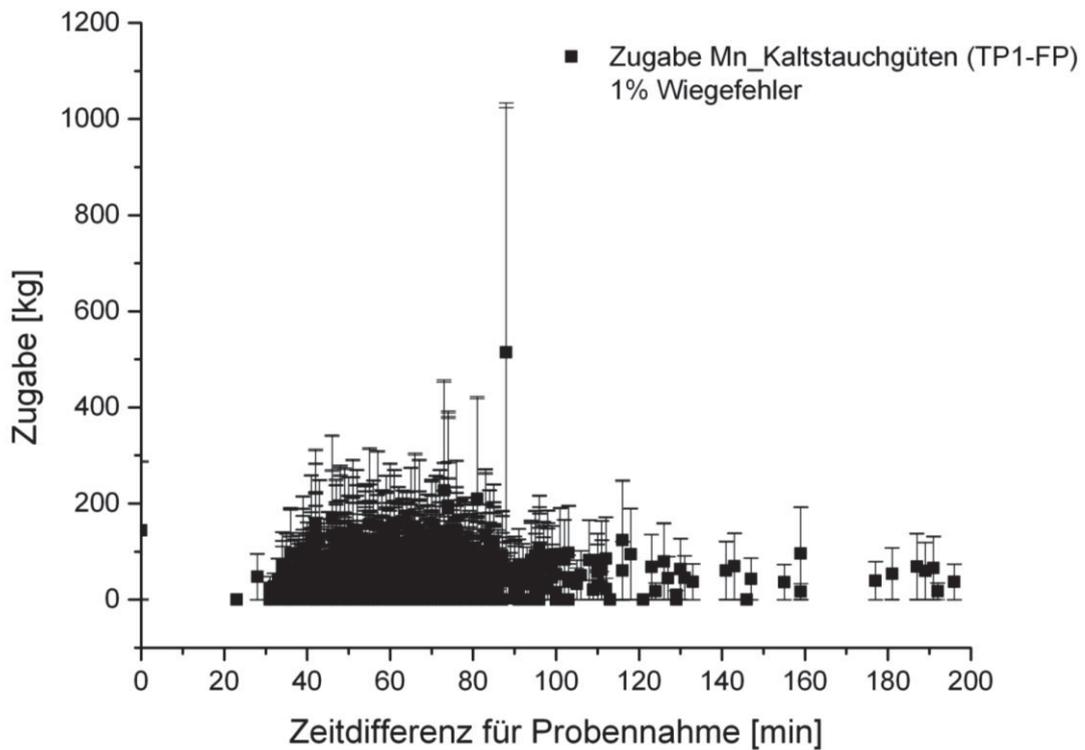
**Abbildung A- 1:** Streuung der Si-Zugabe bei einem Wiegefehler von 10 % für die Kaltstauchstahlgüten



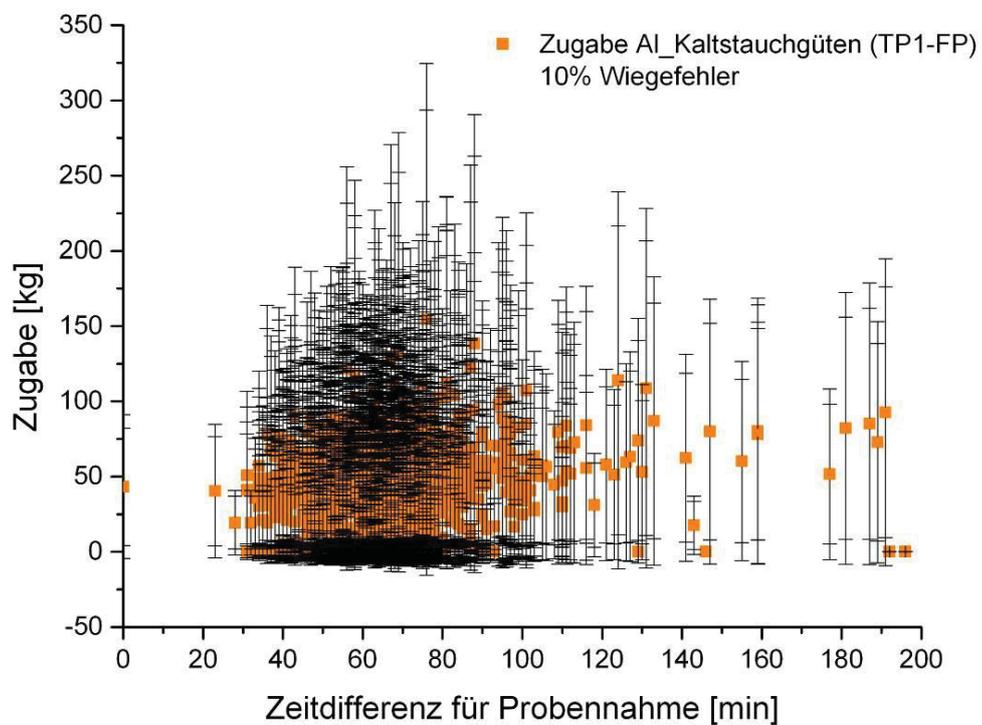
**Abbildung A- 2:** Streuung der Si-Zugabe bei einem Wiegefehler von 1 % für die Kaltstauchstahlgütern



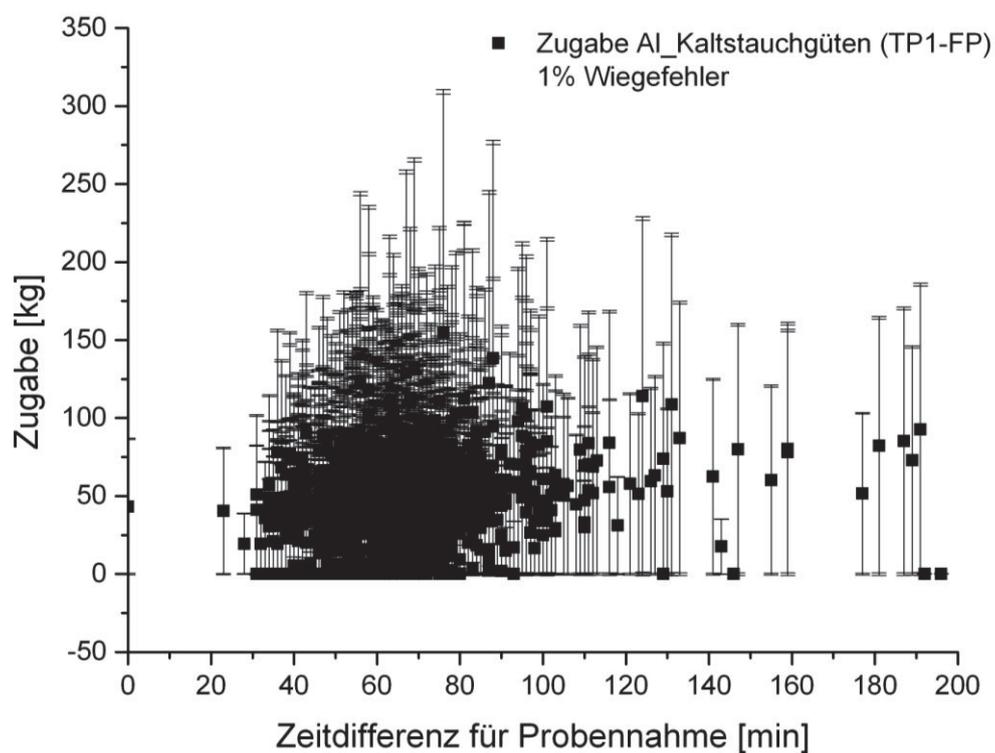
**Abbildung A- 3:** Streuung der Mn-Zugabe bei einem Wiegefehler von 10 % für die Kaltstauchstahlgütern



**Abbildung A- 4:** Streuung der Mn-Zugabe bei einem Wiegefehler von 1 % für die Kaltstauchstahlgüten



**Abbildung A- 5:** Streuung der Al-Zugabe bei einem Wiegefehler von 10 % für die Kaltstauchstahlgüten



**Abbildung A- 6:** Streuung der Al-Zugabe bei einem Wiegefehler von 1 % für die Kaltstauchstahlgüten

# Lebenslauf

## Persönliches:

Geboren am 08.12.1985

Österreichischer Staatsbürger

Wohnhaft in Leoben

Ledig

Vater: Gerhard Eibisberger  
Servicetechniker der Firma Riello Austria

Mutter: Maria Eibisberger  
Angestellte der Firma Riello Austria



## Schulbildung:

1992-1996 Volksschule Leoben-Seegraben

1996-2000 Hauptschule BIHS Leoben

2000-2005 HTL Leoben mit Ausbildungsschwerpunkt Metallurgie/Maschinenbau

2005/2006 Grundwehrdienst in St. Michael

2006-2011 Bachelorstudium Metallurgie an der Montanuniversität Leoben

2011-2013 Masterstudium Metallurgie an der Montanuniversität Leoben

## Sprachkenntnisse

Englisch (4 Jahre BIHS, 5 Jahre HTL)

## Hobbies:

Fußball

Snowborden

Laufen

Rad fahren

Schwimmen

Eishockey