



**Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie**

**Masterarbeit**

**Beurteilung der Einflussgrößen auf die Verdüsbarekeit von  
Metallschmelzen**

November 2018

**Michael Hirtler, BSc**

## Kurzfassung

Die erfolgreiche Verdüsung eines metallischen Werkstoffs hängt in großem Maße von den Eigenschaften der Schmelze (Viskosität, Überhitzung, etc.) und von deren Verhalten gegenüber dem Werkstoff des Düsensteins ab. Die vorliegende Arbeit untersucht die Entstehung von metallischen Anwachsungen an der Unterseite der Zerstäubungsdüse, den sogenannten „Düsenbären“, sowie die Eigenschaften von jeweils eines gut bzw. schlecht verdüsbaren Werkstoffpaares. Als gut zu verdüsende Werkstoffe wurden die Böhler Marken W360 und L326 gewählt. Die schlecht verdüsbaren Pendants stellten Böhler W722 und L334 dar. Eine optische Untersuchung der gebrauchten Düsen zeigte, dass das Wachstum dieser Stahlbären an den Thermoshockrisen des Düsensteins initiiert wird. Durch eine REM-Untersuchung einer eingebetteten Bär/Düsen-Kombination war es möglich die Grenzfläche eines Böhler W722 sowie Böhler L334 Bären zu untersuchen. Es zeigte sich, dass es an der Grenzfläche zur Bildung von Titanoxid (im W722) und Aluminiumoxid (im L334) gekommen ist. Die Ausscheidung von Titanoxid konnte mittels FactSage-Berechnungen bestätigt werden. Des Weiteren konnten die Benetzungswinkel zwischen der Schmelze und der Keramik des Düsenmaterials in den Systemen W360/Z95 und W722/Z95 durch Versuche im Rohrofen ermittelt werden. Auch erfolgte die Bestimmung des Aufschmelzverhaltens aller vier Werkstoffe durch eine DSC-Messung. Den Abschluss stellte die rheometrische Untersuchung der Werkstoffe Böhler W360, W722 und L334 dar. Dadurch konnte bestätigt werden, dass die Viskosität des am besten verdüsbaren Werkstoffs, dem W360, bei allen Scherraten und Temperaturen am geringsten ist und diese Größe so einen signifikanten Einfluss auf das Verdüungsverhalten hat.

## **Abstract**

The successful atomization of a metallic material depends to a large extent on the properties of the melt (viscosity, overheating, etc.) and their behaviour towards the material of the nozzle. The present work investigates the formation of metallic accretions at the bottom of the atomizing nozzle, the so-called "nozzle bear", as well as the properties of one good and one bad pair of material that can be atomized. The Böhler brands W360 and L326 were chosen as the good disintegrating materials. The counterparts that represent a poor atomization are Böhler W722 and L334. The optical examination of the used nozzles showed that the growth of these steel bears is initiated on cracks trigger due thermal shock. It was possible to investigate the interface of Böhler W722 and Böhler L334 bear through a REM examination of an embedded bear/nozzle combination. It was found, that titanium oxide (in the W722) and aluminum oxide (in the L334) were formed at the interface. FactSage calculations confirmed the formation of titanium oxide. Furthermore, it was possible to determine the contact angle in the system W360/Z95 and W722/Z95 by experiments in the tube furnace. Moreover, the melting behaviour of all four materials was determined by a DSC measurement. The final step was a rheometric examination of the materials Böhler W360, W722 and L334. This confirmed that the viscosity of the best atomized W360 is lowest at all shear rates and temperatures. Thus, it has a significant influence on the atomization behaviour.

---

## 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.

A handwritten signature in black ink on a light gray rectangular background. The signature is cursive and reads "Michael Hirtler".

Name des Verfassers

# Inhaltsverzeichnis

|  |            |
|--|------------|
| <b>Kurzfassung .....</b>                               | <b>I</b>   |
| <b>Abstract.....</b>                                   | <b>II</b>  |
| <b>Eidesstattliche Erklärung .....</b>                 | <b>III</b> |
| <b>Inhaltsverzeichnis .....</b>                        | <b>I</b>   |
| <b>Allgemeine Formelzeichen .....</b>                  | <b>I</b>   |
| <b>Akronyme.....</b>                                   | <b>II</b>  |
| <b>Abbildungsverzeichnis .....</b>                     | <b>III</b> |
| <b>Tabellenverzeichnis .....</b>                       | <b>I</b>   |
| <b>1 Einleitung .....</b>                              | <b>1</b>   |
| 1.1 Probleme durch die Bildung von Stahlbären .....    | 2          |
| <b>2 Das Prinzip der Metallpulverherstellung .....</b> | <b>4</b>   |
| 2.1 Wasserzerstäubung .....                            | 5          |
| 2.2 Gaszerstäubung .....                               | 6          |
| 2.2.1 Close-Coupled Gas Atomization (CCGA) .....       | 6          |
| 2.2.2 Free-Fall Gas Atomization (FFGA).....            | 8          |
| 2.3 Grundlagen des Zerstäubungsprozesses .....         | 8          |
| 2.3.1 Die Primärzerstäubung .....                      | 9          |
| 2.3.1.1 Liquid dripping .....                          | 9          |
| 2.3.1.2 Liquid column break-up .....                   | 10         |
| 2.3.1.3 Liquid film break-up .....                     | 10         |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 2.3.1.4  | Liquid ligament break-up .....  | 11        |
| 2.3.2    | Die Sekundärzerstäubung .....   | 11        |
| 2.3.2.1  | Aufbruch mit Deformationscharakter (Fall 1).....                              | 12        |
| 2.3.2.2  | Sackförmiger Aufbruch (Fall 2 bis 5) .....                                    | 12        |
| 2.3.2.3  | Katastrophaler Aufbruch (Fall 6 bis 8).....                                   | 12        |
| 2.4      | Close-Coupled Gas Atomization im Detail .....                                 | 13        |
| 2.4.1    | Untersuchung des Strömungsfeldes .....  | 14        |
| 2.5      | Einflussgrößen auf die Pulverstruktur .....                                   | 19        |
| 2.5.1    | Wake-Closure pressure.....  | 19        |
| 2.5.2    | Design der Gasdüse .....  | 20        |
| 2.5.3    | Design des Düsensteins.....   | 22        |
| 2.5.4    | Gas zu Schmelze-Rate / Gas to Melt-Rate (GMR) .....                           | 25        |
| 2.5.5    | Einfluss von Viskosität, Temperatur und Kontaktwinkel.....                    | 26        |
| 2.5.6    | Einfluss des Gases und der Gastemperatur .....                                | 27        |
| <b>3</b> | <b>Theoretische Betrachtung des Benetzungsverhaltens.....</b>                 | <b>28</b> |
| 3.1      | Oberflächen und Grenzflächenenergie im Feststoff/Flüssigkeit/Gas-System ..... | 28        |
| 3.2      | Die Young-Gleichung.....  | 29        |
| 3.3      | Methode des ruhenden Tropfens .....   | 31        |
| 3.4      | Einflüsse auf den Benetzungsprozess .....                                     | 32        |
| 3.4.1    | Der Einfluss von Legierungselementen.....                                     | 32        |
| 3.4.2    | Der Einfluss der Ofenatmosphäre .....   | 32        |
| 3.4.3    | Einfluss der Temperatur .....   | 34        |
| 3.4.4    | Einfluss von Substratstruktur und Topographie der Oberfläche .....            | 34        |
| 3.4.5    | Einfluss von Grenzflächenreaktionen .....                                     | 35        |
| <b>4</b> | <b>Thermodynamik der Grenzflächenreaktionen .....</b>                         | <b>37</b> |
| 4.1      | Einschlusstypen in titanlegierten Stählen .....                               | 37        |
| 4.2      | System TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....                               | 39        |
| <b>5</b> | <b>Grundlagen der Viskosität.....</b>   | <b>40</b> |
| 5.1      | Definition der Viskosität .....   | 40        |
| <b>6</b> | <b>Untersuchte Werkstoffe .....</b>   | <b>42</b> |
| 6.1      | Böhler L326 (Alloy 520) .....   | 42        |
| 6.2      | Böhler L334 (Alloy 718) .....   | 43        |
| 6.3      | Böhler W360.....  | 44        |
| 6.4      | Böhler W722 (X3NiCoMoTi18-9-5) .....  | 45        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>7</b> | <b>Versuchsdurchführung</b> .....  | <b>47</b>  |
| 7.1      | Untersuchung der Düsenbären.....   | 47         |
| 7.1.1    | Optische Bemusterung der Bären und der Düsen .....   | 47         |
| 7.1.2    | LIMI Untersuchung der Bären .....  | 49         |
| 7.1.3    | Untersuchung der Stahl/Keramik Kombination – LIMI .....  | 53         |
| 7.1.4    | Untersuchung der Stahl/Keramik Kombination – REM Keramik.....                                    | 57         |
| 7.1.5    | Untersuchung der Stahl/Keramik Kombination des Stahls W722 – REM Grenzfläche .....               | 61         |
| 7.1.6    | Untersuchung der Stahl/Keramik Kombination der Nickelbasislegierung L334 – REM Grenzfläche ..... | 71         |
| 7.2      | Zusammenfassung der Düsenbären-Untersuchung.....   | 77         |
| 7.2.1    | Zusammenfassung optische Bemusterung und LIMI.....   | 77         |
| 7.2.2    | Zusammenfassung REM W722 und L334 .....  | 78         |
| 7.3      | Thermodynamische Berechnungen mittels FactSage .....   | 79         |
| 7.3.1    | Berechnung der Grundzusammensetzung des W722 .....   | 79         |
| 7.3.2    | Berechnung der Zusammensetzung des W722 in Anwesenheit von ZrO <sub>2</sub> .....                | 80         |
| 7.4      | Durchführung der Tropfenkonturanalyse.....   | 82         |
| 7.4.1    | Equipment.....   | 82         |
| 7.4.2    | Versuchsdurchführung .....   | 83         |
| 7.4.3    | Ergebnisse der TKA .....   | 85         |
| 7.4.4    | REM der TKA Tropfen .....  | 87         |
| 7.4.5    | Zusammenfassung der TKA.....   | 90         |
| 7.5      | DSC Messungen.....   | 91         |
| 7.5.1    | Versuchsmethodik und Messgerät .....   | 91         |
| 7.5.2    | Ergebnisse der DSC Messung .....   | 92         |
| 7.6      | Viskositätsmessung .....   | 95         |
| 7.6.1    | Versuchsmethodik und Messsystem .....  | 95         |
| 7.6.2    | Ergebnisse der rheometrischen Untersuchung .....   | 96         |
| <b>8</b> | <b>Diskussion</b> .....  | <b>100</b> |
| 8.1      | Optische Untersuchung, LIMI und REM.....   | 100        |
| 8.2      | Thermodynamische Berechnungen .....  | 101        |
| 8.3      | Tropfenkonturanalyse .....   | 102        |
| 8.4      | DSC-Messungen .....  | 102        |
| 8.5      | Viskositätsmessung .....   | 103        |
| <b>9</b> | <b>Zusammenfassung und Empfehlungen</b> .....  | <b>104</b> |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| <b>10</b> | <b>References .....</b>   | <b>106</b> |
| <b>A</b>  | <b>Anleitung zur Durchführung der für FactSage-Berechnungen .</b>       | <b>113</b> |
| A.1       | Windows Einstellungen.....  | 113        |
| A.2       | Chemische Zusammensetzung des W722 für Berechnung.....                  | 113        |
|           | <b>Berechnung von Umwandlungstemperaturen und Phasen-gleichgewichte</b> | <b>114</b> |
| A.3       | Auswahl Datenbank.....  | 114        |
| A.4       | Auswahl Einheiten .....   | 115        |
| A.5       | Auswahl Elemente .....  | 115        |
| A.6       | Auswahl Parameter .....   | 116        |



## Allgemeine Formelzeichen

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

# Akronyme

|      |                                      |
|------|--------------------------------------|
| LfM  | Lehrstuhl für Metallurgie            |
| HIP  | Heißisostatisches Pressen            |
| ELBO | Elektro-Lichtbogenofen               |
| CCGA | Close-Coupled Gas Atomization (CCGA) |
| FFGA | Free-Fall Gas Atomization (FFGA)     |
| GMR  | Gas to Melt Ratio                    |
| WCP  | Wake-closure pressure                |
| TKA  | Tropfenkonturanalyse                 |
| VIM  | Vacuum Induction Melting             |
| ESU  | Elektro-Schlacke-Umschmelzen         |
| DESU | Druck-Elektro-Schlacke-Umschmelzen   |
| VLBO | Vakuumlichtbogen-Umschmelzen         |

# Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| <b>Abbildung 1:</b> Düsenstein mit Stahlbären. ....   | 2  |
| <b>Abbildung 2:</b> Schematische Darstellung der Wasserzerstäubung [4]. ....  | 5  |
| <b>Abbildung 3:</b> Schematische Darstellung eines CCGA Systems [6]. ....   | 7  |
| <b>Abbildung 4:</b> Schematische Darstellung des FFGA Prozesses [6]. ....   | 8  |
| <b>Abbildung 5:</b> Schematische Darstellung der Aufbrucharten beim Zerwellen eines Strahls<br>a) Rayleigh Zerfall, b) Membranzerfall, c) Faserzerfall [13]. .... | 10 |
| <b>Abbildung 6:</b> (a) Randdesintegration, (b) Wellendesintegration, (c) perforierter<br>Filmaufbruch [15]. ....   | 11 |
| <b>Abbildung 7:</b> Schematische Darstellung der Arten der Sekundärzerstäubung in<br>Abhängigkeit von der Weber Zahl [18]. ....                                   | 13 |
| <b>Abbildung 8:</b> Schematische Darstellung der Strömungsbereiche an einer CCGA Düse [19].<br>.....  | 14 |
| <b>Abbildung 9:</b> Schematische Darstellung der Rezirkulationszone einer CCGA Düse [6]. ...  | 15 |
| <b>Abbildung 10:</b> Schematische Darstellung des Gasflusses eines CCGA Prozesses a)<br>„closed wake“-Zustand, b) „open wake“- Zustand [19]. ....                 | 16 |
| <b>Abbildung 11:</b> Schematische Darstellung der Primärzerstäubung an einer CCGA-<br>Düse [25]. ....   | 17 |
| <b>Abbildung 12:</b> Aufbruchmodell bei geringem Zerstäubergasdruck und open-wake<br>Zustand [23]. ....   | 17 |
| <b>Abbildung 13:</b> Aufbruchmodell bei hohem Zerstäubergasdruck und closed-wake<br>Zustand [23]. ....  | 18 |
| <b>Abbildung 14:</b> Schematische Darstellung der USGA-Düse [28]. ....  | 21 |
| <b>Abbildung 15:</b> Schematische Darstellung des C-D-Profiles [29]. ....   | 21 |
| <b>Abbildung 16:</b> Schematische Darstellung einer HPGA-III Düse [29]. ....  | 22 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Abbildung 17:</b> Unterschiedliche Düsensteindesigns: 1. Zurückgezogene Spitze; 2. Quadratische Spitze; 3. Kegelige Spitze mit 63° Winkel; 4. Kegelige Spitze mit 45° Winkel [30]. | 23 |
| <b>Abbildung 18:</b> Design eines Düsensteins mit konkaver Spitze [30].   | 24 |
| <b>Abbildung 19:</b> Bild einer Düse mit Trompetenspitze a) Querschnitt; b) Sicht auf die Unterseite [30].  | 24 |
| <b>Abbildung 20:</b> Effekt des GMR auf die Pulvergröße [32].   | 25 |
| <b>Abbildung 21:</b> Abhängigkeit der Temperaturdifferenz zum Schmelzpunkt: a) Kontaktwinkel; b) Partikelgröße [33].  | 26 |
| <b>Abbildung 22:</b> Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Temperatur für Stickstoff [34].   | 27 |
| <b>Abbildung 23:</b> Tropfen einer Flüssigkeit auf einer festen planaren Oberfläche [42].   | 30 |
| <b>Abbildung 24:</b> Schema eines Tropfens auf einer geometrisch rauen Oberfläche [45].   | 30 |
| <b>Abbildung 25:</b> Schematische Darstellung einer Probe des ruhenden Tropfens in festem und aufgeschmolzenem Zustand.   | 31 |
| <b>Abbildung 26:</b> Effekt von Sauerstoff auf den Kontaktwinkel von flüssigem Eisen bei 1600°C [51].   | 33 |
| <b>Abbildung 27:</b> Makro- und Mikroskopische Betrachtung der Ausbreitung eines Tropfens über eine Hürde [45].   | 35 |
| <b>Abbildung 28:</b> Mögliche Konfigurationen eines reaktiven Systems: a) metastabiler b) stabiler Zustand [57].  | 36 |
| <b>Abbildung 29:</b> ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -System [61].   | 39 |
| <b>Abbildung 30:</b> Schematische Darstellung eines Rotationsrheometers [63].   | 41 |
| <b>Abbildung 31:</b> Typischer Herstellungsweg für Nickelbasislegierungen [65].   | 43 |
| <b>Abbildung 32:</b> Übliche Herstellrouten von Warmarbeitsstählen [69].  | 45 |
| <b>Abbildung 33:</b> Düsenbär aus dem Werkstoff W722.   | 48 |
| <b>Abbildung 34:</b> a) Böhler W360 b) Böhler W722.   | 49 |
| <b>Abbildung 35:</b> Übersichtsbild eines Bären aus dem Werkstoff W722.   | 50 |
| <b>Abbildung 36:</b> Übersichtsbild eines Bären aus dem Werkstoff L334.   | 51 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Abbildung 37:</b> Detailaufnahmen unterschiedlicher Gefügebereiche eines W722 Stahlbären. ....  | 52 |
| <b>Abbildung 38:</b> Detailaufnahmen unterschiedlicher Gefügebereiche eines L334 Stahlbären. ....  | 53 |
| <b>Abbildung 39:</b> Metall-Düsen-Verbund a) nicht eingebetteter b) eingebetteter Zustand. ...   | 54 |
| <b>Abbildung 40:</b> Schliff des Metall-Düsen-Verbundes a), c) 1. und 2. Querschliff b), d) Blick in Richtung Metallstrom bei 1. und 2. Schliff..... | 55 |
| <b>Abbildung 41:</b> Lichtmikroskopie des ersten Anschliffs a), b) obere und untere Grenzfläche, c) Rissbereich d) Grenzfläche. ....                 | 56 |
| <b>Abbildung 42:</b> Positionen der REM Untersuchung der Keramik. ....   | 57 |
| <b>Abbildung 43:</b> REM der Position 1, schwarzer Bereich. ....   | 58 |
| <b>Abbildung 44:</b> Flächenscans nach Elementen, Position 1.....  | 58 |
| <b>Abbildung 45:</b> REM der Position 2, heller Bereich.....   | 59 |
| <b>Abbildung 46:</b> Flächenscans nach Elementen, Position 2.....  | 59 |
| <b>Abbildung 47:</b> REM der Position 3, dunkler Bereich.....  | 60 |
| <b>Abbildung 48:</b> Flächenscans nach Elementen, Position 3.....  | 60 |
| <b>Abbildung 49 a) und b):</b> REM Untersuchung des Rissbereiches.....   | 62 |
| <b>Abbildung 50:</b> Detailaufnahme und Position der Spektren der Grenzschicht.....  | 62 |
| <b>Abbildung 51:</b> Linienscan der Grenzfläche links: Matrix, rechts: Feuerfest.....  | 63 |
| <b>Abbildung 52:</b> a) und b) Untersuchung der Grenzfläche in Anschliff 2.....  | 64 |
| <b>Abbildung 53:</b> Detailaufnahme und Position der Spektren der Grenzschicht.....  | 65 |
| <b>Abbildung 54:</b> Linienscan der Grenzfläche links: Matrix, rechts: Feuerfest.....  | 66 |
| <b>Abbildung 55:</b> REM Untersuchung des Schmelzkanals, Düsenunterseite.....  | 67 |
| <b>Abbildung 56:</b> a) obere Kanalseite, b) untere Kanalseite.....  | 68 |
| <b>Abbildung 57:</b> Korallenartige Struktur im Schmelzkanal.....  | 68 |
| <b>Abbildung 58:</b> Einzelaufnahmen der Korallenstruktur.....   | 69 |
| <b>Abbildung 59:</b> Elementverteilung in einer Korallenstruktur.....  | 71 |
| <b>Abbildung 60:</b> Untersuchung der Grenzfläche des L334, innen a) Übersicht; b) Detailaufnahme.....   | 72 |

---

|  |    |
|--|----|
| <b>Abbildung 61:</b> Linienscan der Grenzflächenschicht des L334. ....   | 73 |
| <b>Abbildung 62:</b> Elementverteilung einer Ausscheidungsstruktur an der Grenzfläche des L334. ....   | 74 |
| <b>Abbildung 63:</b> Untersuchung der Grenzfläche des L334, außen a) Übersicht; b) Detailaufnahme. ....  | 74 |
| <b>Abbildung 64:</b> REM zur Untersuchung des Schmelzkanals a) Übergang; b) Korallenstruktur. ....   | 75 |
| <b>Abbildung 65:</b> Elementverteilung der Korallenstruktur im Schmelzkanal des L334. ....   | 76 |
| <b>Abbildung 66:</b> Position der Einzelspektren der Korallenstruktur. ....  | 76 |
| <b>Abbildung 67:</b> Masse der Ausscheidungen im W722 im Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet mit FactSage und den Datenbanken FTOxide und FSStel. ....                                 | 80 |
| <b>Abbildung 68:</b> Masse der Ausscheidungen im Gleichgewicht im W722 in Abhängigkeit von der Temperatur und in Anwesenheit von $ZrO_2$ , berechnet mit FactSage und den Datenbanken FTOxide und FSStel. .... | 81 |
| <b>Abbildung 69:</b> Gehalt und Zusammensetzung der Phase $ZrO_2$ . ....   | 81 |
| <b>Abbildung 70:</b> Schematische Darstellung des Aufbaus der TKA. ....  | 82 |
| <b>Abbildung 71:</b> Anordnung der Probe im Rohrofen vor dem Versuch. ....   | 84 |
| <b>Abbildung 72:</b> Temperatur- und Leistungsverlauf vom Aufheizzyklus des TKA-Versuchs. ....   | 84 |
| <b>Abbildung 73:</b> Bilder aller vier Werkstoffe bei 1600°C und 30 Minuten Haltezeit. ....  | 85 |
| <b>Abbildung 74:</b> Zeitabhängiger Benetzungswinkel der Werkstoffe W360 und W722 bei 1600°C. ....   | 86 |
| <b>Abbildung 75:</b> REM Aufnahme der Tropfen aus W722 und W360. ....  | 87 |
| <b>Abbildung 76:</b> Detailaufnahme der Grenzschicht an a) Unter- und b) Oberseite des Tropfens. ....  | 88 |
| <b>Abbildung 77:</b> L334, aufgeschmolzen mit dem Laser-Konfokalmikroskop; links: L334 auf Z95; rechts: L334 auf einer Scheibe aus dicht gesintertem $ZrO_2$ . ....  | 89 |
| <b>Abbildung 78:</b> Bildung eines Gasschildes auf dem Feuerfestmaterial bei hoher Temperatur. ....  | 90 |

**Abbildung 79:** Erstarrungsverhalten von Stählen in Abhängigkeit von der Legierungslage.  
 .....92

**Abbildung 80:** Umwandlungsreaktionen von Stählen. ....93

**Abbildung 81:** Darstellung der Temperaturdifferenzen zwischen Solidus-, Liquidus- und der  
 Verdüsungstemperatur der Werkstoffe. ....94

**Abbildung 82:** Links: FRS 1800, Mitte: Messzylinder, Rechts: Tiegel .....95

**Abbildung 83:** Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate  
 für W722 und W360. ....97

**Abbildung 84:** Zeitlicher Verlauf der Viskosität von W722 und W360 bei einer Scherrate  
 10 1/s in Abhängigkeit von der Temperatur.....98

**Abbildung 85:** Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate  
 für L334 und W360. ....99

## Tabellenverzeichnis

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabelle 1:</b> Nominelle chemische Zusammensetzung des L326 [64]. .....                                  | 43  |
| <b>Tabelle 2:</b> Nominelle chemische Zusammensetzung des L334 [64]. .....                                  | 44  |
| <b>Tabelle 3:</b> Nominelle chemische Zusammensetzung des W360 [67]. .....                                  | 45  |
| <b>Tabelle 4:</b> Nominelle chemische Zusammensetzung des W722. [70]. .....                                 | 46  |
| <b>Tabelle 5:</b> Chemische Zusammensetzung von Bereich 1-3. ....   | 61  |
| <b>Tabelle 6:</b> Chemische Zusammensetzung der REM/EDX Einzelmessungen. ....                               | 63  |
| <b>Tabelle 7:</b> Chemische Zusammensetzung der REM/EDX Einzelmessungen. ....                               | 65  |
| <b>Tabelle 8:</b> Zusammenfassung der Spektren aus Abbildung 40 in [Wt %]. ....                             | 70  |
| <b>Tabelle 9:</b> Chemische Zusammensetzung der REM/EDX Einzelmessungen. ....                               | 77  |
| <b>Tabelle 10:</b> Chemische Zusammensetzung der REM/EDX Einzelmessungen aus<br><b>Abbildung 76</b> . ..... | 89  |
| <b>Tabelle 11:</b> Ergebnisse der DSC Messungen und übliche Verdüsungstemperaturen. ....                    | 94  |
| <b>Tabelle 12:</b> Eingabemassen zur Berechnung des W722. ....  | 113 |



# 1 Einleitung

In der jüngeren Vergangenheit haben sich zahlreiche Autoren mit der Herstellung von Metallpulvern beschäftigt. Azevedo etwa setzte sich mit den umweltspezifischen Aspekten der Pulvermetallurgie von Stählen auseinander. Hillebrecht hingegen bildete eine mögliche zukünftige Prozesskette nach. [1, 2]

Die Vorteile eines pulverförmigen Werkstoffs sind vielfältig: Zum einen ist die Erstarrungsgeschwindigkeit der einzelnen Schmelztropfen so hoch, dass es während der Erstarrung nicht zu Seigerungeffekten kommen kann und somit jedes Pulverkorn einen weitgehend homogenen Mini-Block darstellt. Dieser Effekt führt auch dazu, dass Werkstoffe, die mittels konventionellem Block- oder Strangguss nicht herstellbar sind, durch den pulvermetallurgischen Weg produzierbar werden. Zum anderen sind pulverförmige Werkstoffe in Verbindung mit den zunehmend aufkommenden Metall-3D-Druck-Verfahren vor allem für Kleinserien und den Bau von Prototypen flexibel und kosteneffizient einsetzbar.

Wie bei den meisten industriellen Prozessen treten hier gerade in der Startphase aber auch viele Probleme auf. Eines davon ist die Bildung von sogenannten „Stahlbären“ an der Unterseite des keramischen Düsensteins. Zu erforschen, welche Mechanismen an der Bildung dieser Stahlbären beteiligt sind, ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Die Anlage, auf die im Folgenden Bezug genommen wird, ist eine VIGA (Vakuum-Induktionsschmelzen, gefolgt von Inertgas-Verdüsung) der Firma ALD. Im nächsten Unterkapitel wird das Phänomen der Bärenbildung näher beschrieben.

## 1.1 Probleme durch die Bildung von Stahlbären

Während des Verdüsungprozesses kommt es an der Unterseite des Düsensteins zum Festfrieren von Metall. Im Prozessverlauf setzt sich immer mehr Material an, was zum einen den Verdüsungprozess stört und zum anderen im schlimmsten Fall zum Zufrieren des Schmelzekanals in der Düse und so zum Gießabbruch führen kann. In der Regel bilden sich im Prozessverlauf aber mehrere Bären, die abgeworfen werden, wenn sie eine kritische Größe erreicht haben. **Abbildung 1** zeigt einen ausgebauten Düsenstein mit einem angewachsenen Stahlbären. Die Schmelze strömt durch einen Ansaugdruck und die Schwerkraft getrieben von oben nach unten durch die Düse. Am oberen Absatz des Steins sitzt im Betrieb der Tundish. Der Absatz danach liegt auf einem Graphitring auf der als Abstandhalter dient. Dieser wiederum sitzt auf einer Halteplattform aus einem hitzebeständigen Stahl. Der untere Absatz ist in dieser Stahlplatte versenkt und wird als zentrierende Passung verwendet. An der Unterseite der Düse sitzt eine Schräge, über die das Zerstäubergas mit hoher Geschwindigkeit strömt und das Metall an einem definierten Kontaktpunkt in kleine Tröpfchen zerreißt. Auf den genauen Ablauf der Zerstäubung wird aber später eingegangen. Ganz unten sitzt der erstarrte Stahlbär. Wie man erkennen kann, befindet er sich genau an der Stelle, an der normalerweise der Gasstrom auf die Schmelze trifft. Dies lenkt den Gasstrom ab und verringert die Gasgeschwindigkeit, was zu einem schlechteren Verdüsungsergebnis führen wird.



**Abbildung 1:** Düsenstein mit Stahlbären.

Nicht alle Werkstoffe sind anfällig für die Bildung von Stahlbären. So neigt der Warmarbeitsstahl W360 kaum dazu, größere Ansätze zu bilden und gilt als gut verdüßbar. Der Maragingstahl W722 hingegen bildet sehr häufig Bären, die auch sehr groß werden können. Im Bereich der Nickelbasislegierungen gilt dasselbe. Der Werkstoff L326 gilt als gut verdüßbar, während L334 anfälliger für Ansätze und Gießabbrüche ist. Da sich diese Materialien im Prozess unterschiedlich verhalten, muss es zwangsläufig messbare Unterschiede in ihren Werkstoffeigenschaften geben. Aus diesem Grund wurden diese vier Werkstoffe ausgewählt, um sie verschiedenen physikalischen Tests zu unterziehen.

Eine Vermutung für das abweichende Verhalten ist die Verschiedenheit der Schmelzintervalle. Ein engeres Schmelzintervall und eine höhere Erstarrungstemperatur führten im Regelfall zu einer schnelleren Erstarrung und zu erhöhter Neigung zur Bärenbildung. Deshalb wurden alle vier Werkstoffe mittels DSC-Messung untersucht. Eine andere Werkstoffeigenschaft, die einen großen Einfluss darauf haben könnte ist die Viskosität der Schmelze. Bei dem Hersteller von Präzisionsmessgeräten Anton Paar konnte für die Werkstoffe W722, W360 und L334 eine Viskositätsmessung durchgeführt werden. Des Weiteren hat der Werkstoff im Prozessverlauf sehr intensiven Kontakt mit der Düse aus dem Feuerfestmaterial Z95. Um herauszufinden, wie das Benetzungsverhalten zwischen Feuerfestmaterial und Metall ist, war es notwendig eine Tropfenkonturanalyse mithilfe eines Rohrofens und eines am Rohrofenende sitzenden Kamerasystems durchzuführen. Auch lichtmikroskopische und REM-Untersuchungen von aufgeschnittenen Stahlbären bzw. eines Verbundes von Bär und Feuerfestmaterial wurden durchgeführt.

## 2 Das Prinzip der Metallpulverherstellung

Im Grunde gibt es verschiedene Wege um von einem festen Metall zum pulverförmigen Werkstoff zu kommen. Sprödere Materialein können durch Zermahlen oder Zerschlagen in kleine Teile zerlegt werden. Andere Prozesse verwenden einen schmelzflüssigen Werkstoff, die mit einem schnell strömendem Medium in Kontakt gebracht wird, um ein Aufbrechen des flüssigen Kontinuums auszulösen. Nach der Abkühlung des zerstäubten Metalls ergibt sich ein feines Pulver. Wieder andere Verfahren setzen eine sich drehende Platte ein, auf die der Flüssigkeitsstrahl auftrifft, um diese so mechanisch fein zu verteilen. Jede dieser Möglichkeiten hat unterschiedliche Vor- und Nachteile. [3, 4]

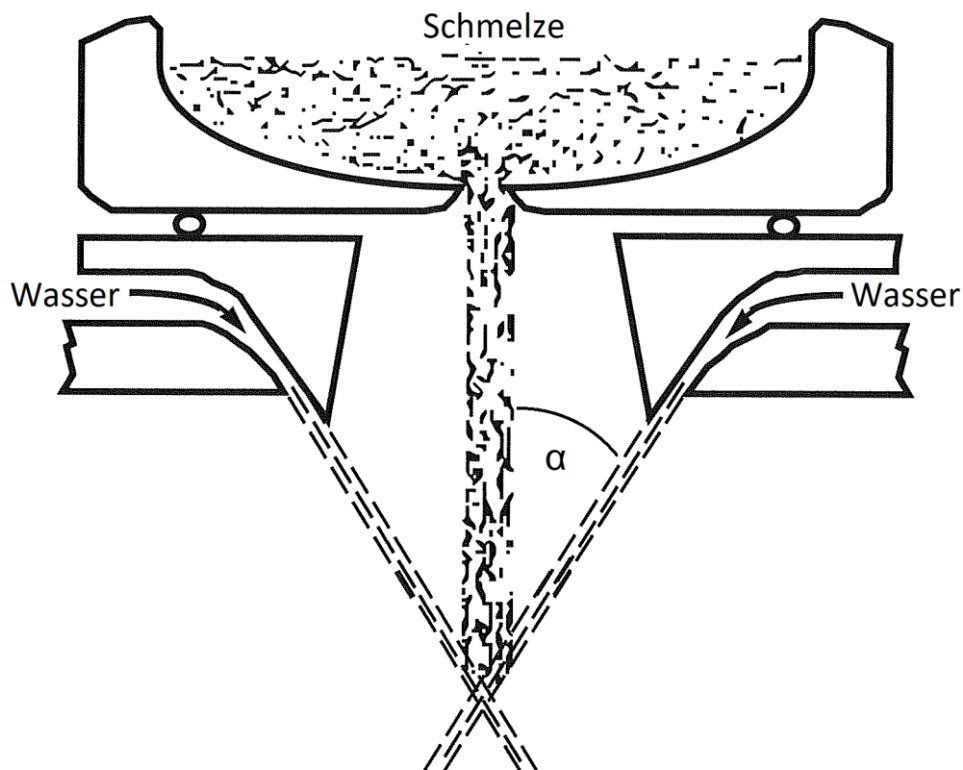
Der häufigste Weg zur Erzeugung eines feinkörnigen Metallpulvers ist die Verdüsung einer Schmelze durch ein Fluid. Es existieren zwei industriell angewendete Prozesse, die mit Fluiden arbeiten:

- Wasserzerstäubung
- Gaszerstäubung

Je nachdem, welches Korngrößenspektrum und welche Gleichförmigkeit des pulverförmigen Produkts angestrebt wird, ist ausschlaggebend für die Wahl des Prozesses. Andere Einflussfaktoren auf die Prozesswahl sind der spezifische Energieverbrauch und die gewünschten Pulvereigenschaften (zum Beispiel die Rieselfähigkeit), die sich durch dieses Verfahren ergeben. Nachfolgend werden sowohl die Wasserzerstäubung als auch die Gaszerstäubung kurz beschrieben. [3, 5]

## 2.1 Wasserzerstäubung

In diesem Prozess wird eine flüssige Metallschmelze in direkten Kontakt mit einem Wasserstrahl gebracht. Dieser tritt mit hohem Druck und hoher Geschwindigkeit aus einem Düsensystem aus. Die Zerstäubungswirkung wird durch zwei Vorgänge erzielt. Zum einen zerreißt der schnelle Wasserstrahl die Metallschmelze durch den hohen Impuls des auftreffenden Jets. Zum anderen kommt es durch die hohe Temperatur der Schmelze zum Verdampfen von Wasser. Der sich dadurch sehr schnell ausdehnende Dampf sorgt zusätzlich für eine bessere Zerstäubungswirkung. **Abbildung 2** zeigt den Verdüsungsvorgang schematisch. [3, 6]



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der Wasserzerstäubung [6].

Durch den hohen Wärmeübergangskoeffizienten und die große Wärmemenge, die Wasser aufnehmen kann, zeichnet sich dieser Prozess durch eine extrem hohe Erstarrungsgeschwindigkeit aus. Andere Prozessparameter wie das Wasser/Schmelze Verhältnis oder die Atmosphäre der Prozesskammer haben wenig Einfluss auf das Ergebnis. Die festen Pulverkügelchen werden in der Regel in einem Sammelbehälter im unteren Teil der Anlage aufgefangen. [7]

Die Partikelgröße des Endproduktes wird maßgeblich durch die Viskosität und Oberflächenspannung der Metallschmelze bestimmt. Je kleiner diese Werte sind, desto einfacher ist es ein feines Pulver herzustellen. Diese Werkstoffkenngrößen können aber in der Regel nur sehr schwer beeinflusst werden. Deshalb wird die Korngröße des Produktes durch die Geschwindigkeit, den Druck und den Auftreffwinkel des Wasserstrahls gesteuert. Mit steigender Wasserstrahlgeschwindigkeit, steigendem Druck und größerem Auftreffwinkel  $\alpha$  (siehe **Abbildung 2**) kann ein feineres Pulver erzeugt werden. Bei idealen Bedingungen sind feine Partikel im Bereich von  $40\mu\text{m}$  herstellbar. [7]

Dieser Prozess hat zwar den Vorteil geringerer Kosten für die Anlage und das Zerstäubungsmedium, er ist aber auch aufgrund des direkten Kontaktes der Schmelze mit Wasser nur für wenig reaktive Metalle wie zum Beispiel Blei geeignet. Ein anderer Nachteil gegenüber den Gaszerstäubungsprozessen ist die Pulverqualität. Durch diesen Prozess hergestellte Produkte weisen eine sehr unregelmäßige Kornstruktur auf, was die Rieselfähigkeit negativ beeinflusst und deren Einsatz speziell im Additive Manufacturing Bereich uninteressant macht. [6]

## 2.2 Gaszerstäubung

Gas- oder Luftzerstäubung sind die gebräuchlichsten kommerziell angewendeten Verdünnungsprozesse. Der Grund dafür ist die Möglichkeit, mit einfachem Equipment relativ feine Sprühnebel und somit auch feines globulitisches Pulver herstellen zu können. Große Anteile der Zink- und Aluminiumpulverproduktion werden durch Luftzerstäubung erzeugt. Inertgasverdünnung wird zur Produktion reinerer Pulver für HIP (Heißisostatisches Pressen) oder 3D-Druck Anwendungen verwendet. Für diesen Prozess verwendete Gase sind in der Regel Stickstoff oder Argon. In seltenen Fällen wird auch das teurere Helium verwendet. [6]

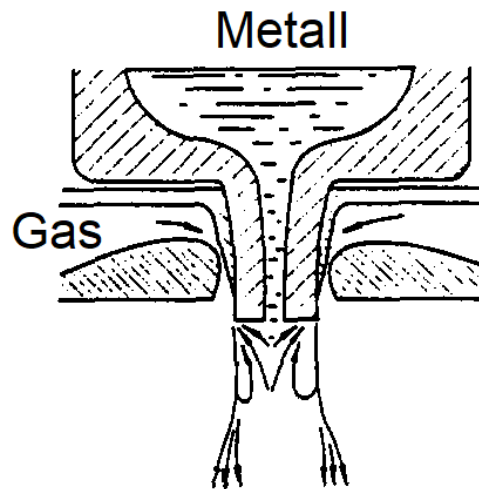
In Gaszerstäubungssystemen existieren zwei unterschiedliche Arrangements hinsichtlich der Düsenanordnung: [6]

- Close-Coupled Gas Atomization (CCGA)
- Free-fall gas atomization process (FFGA)

### 2.2.1 Close-Coupled Gas Atomization (CCGA)

In diesem System läuft die Schmelze aus dem Tundish durch ein keramisches Einlaufrohr, das je nach Bauart in die Gasdüse integriert ist. Das Gas trifft auf die Schmelze sobald diese

das Keramikrohr passiert hat. Eine schematische Darstellung davon ist in **Abbildung 3** zu sehen. [3]



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung eines CCGA Systems [8].

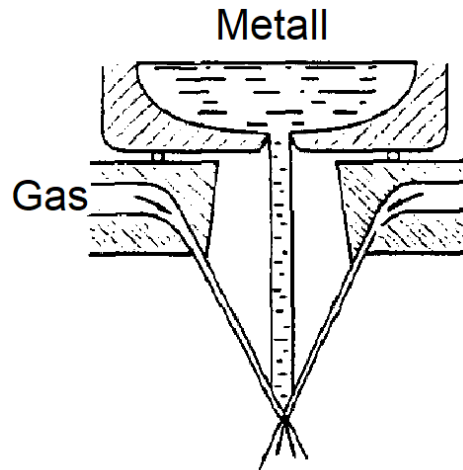
Der größte Vorteil dieser Anordnung ist, dass kaum kinetische Energie und auch wenig Geschwindigkeit des Zerstäubergases am Weg zum Kontaktpunkt verloren geht. Dadurch ergeben sich in der Verdüsungszone höhere Gasgeschwindigkeiten. Es kommt zur Bildung eines feineren Sprühnebels, was ein Produkt geringerer Korngröße zur Folge hat. [3, 8]

Da das mit hoher Geschwindigkeit ausströmende Gas in direktem Kontakt mit der Keramikdüse und der Schmelze steht, kommt es zu einer partiellen Abkühlung. Zum einen kann dieser Umstand zu thermischen Spannungen im keramischen Einlaufrohr und so zur Initiation eines Risses führen. Zum anderen wird auch die Schmelze in diesem Bereich stark abgekühlt. Weist diese eine unzureichende Überhitzung auf, so kann es zum Erstarren kommen, was den Verdüngungsprozess negativ beeinflusst und im schlimmsten Fall zu einem Gießabbruch führen kann. Eine Möglichkeit dieses Phänomen zu reduzieren ist es, die Kühlwirkung des Zerstäubergases durch Erwärmen des selbigen zu reduzieren. Des Weiteren können spezielle Anordnungen des zentralen Keramikrohres und der umgebenden Gasdüsen sowie eine höhere Geschwindigkeit der heißen Schmelze das Einfrieren vermindern. [3, 8, 9]

Der in dieser Arbeit untersuchte Prozess ist eine Abwandlung dieser Verdüngungsart. Deshalb werden sowohl der genaue Ablauf als auch die herrschenden Strömungsverhältnisse dieser Produktionsart später noch im Detail aufgearbeitet.

## 2.2.2 Free-Fall Gas Atomization (FFGA)

Für den FFGA Prozess ist charakteristisch, dass ein Abstand von mehreren Zentimetern zwischen Schmelzauslass im Tundish und den zentrisch angeordneten diskreten Gasdüsen besteht. **Abbildung 4** zeigt die schematische Darstellung einer dieser Produktionsart. [8]



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung des FFGA Prozesses [8].

Der Vorteil dieser Anordnung ist, dass die heiße Schmelze und das kalte Gas erst in einiger Entfernung zum Metallaustritt aufeinandertreffen. Dies hat zur Folge, dass die keramische Düse der Schmelze kaum thermische Spannungen zu ertragen hat und so weniger Risse auftreten. Des Weiteren kommt es auch kaum zum Einfrieren der Schmelze. [3]

Durch den großen Abstand zwischen Gasdüse und Schmelzstrahl kommt es zu einem signifikanten Abfall der Gasgeschwindigkeit. Diese geringere Aufprallgeschwindigkeit auf die Schmelze führt zu einem weniger feinem Sprühnebel und folglich zu einem gröberen Produkt im Vergleich zur CCGA. Aus diesem Grund wird der FFGA Prozess zur Erzeugung von Pulver für 3D-Druck Anwendungen nicht verwendet. [3, 8]

Im nächsten Kapitel wird dargelegt, wie sich aus einem Schmelzfilm ein fein verteiltes Spray bilden kann.

## 2.3 Grundlagen des Zerstäubungsprozesses

Durch die Zerstäubung wird das flüssige Kontinuum in ein Spray umgewandelt. Die Schmelze wird dem Prozess in der Regel als dünner Strahl oder Film über einen Verteiler und einen Düsenstein zugeführt. Die Zerstäubung selbst wird durch kinetische Energie



vorangetrieben. Diese Energie kommt zum einen aus der Geschwindigkeit der Schmelze selbst, zum anderen reagiert der Flüssigkeitsstrahl oder Film auf das unter hoher Geschwindigkeit ausströmenden Zerstäubergas. In anderen Prozessen wird die kinetische Energie auch durch rotierende mechanische Verteilerplatten zur Verfügung gestellt. [10]

Im Allgemeinen gliedern sich Zerstäubungsprozesse in zwei Teilschritte. Diese sind die Primär- und die Sekundärzerstäubung. Die Primärzerstäubung findet in der Nähe der Düse statt wohingegen die Sekundärzerstäubung weiter unten vonstattengeht. Die Hauptkräfte, welche während der Zerstäubung auf die Flüssigkeit wirken, sind die Trägheitskraft und die Kräfte, die aus der Zähigkeit des Fluids und deren und Oberflächenspannung resultieren. Wichtige Dimensionslose Kenngrößen in diesem Zusammenhang sind die Reynolds Zahl und die Weber Zahl. Die Reynolds Zahl gibt das Verhältnis aus Trägheitskräften zu Zähigkeitskräften an und die Weber Zahl das Verhältnis von Trägheitskraft zu den Kräften aus der Oberflächenspannung. Im Allgemeinen führen sowohl höhere Reynolds als auch Weber Zahlen zu einer schnelleren und feineren Zerstäubung. In den folgenden zwei unterkapiteln wird näher auf die Primär- als auch auf die Sekundärzerstäubung eingegangen. [3, 11]

### 2.3.1 Die Primärzerstäubung

Aus vorangegangenen Studien lässt sich ableiten dass die Primärzerstäubung durch einen oder mehrere der vier nachfolgenden Mechanismen ausgelöst wird: [12, 13]

- ***Liquid dripping***
- ***Liquid column break-up***
- ***Liquid film break-up***
- ***Liquid ligament break-up***

#### 2.3.1.1 Liquid dripping

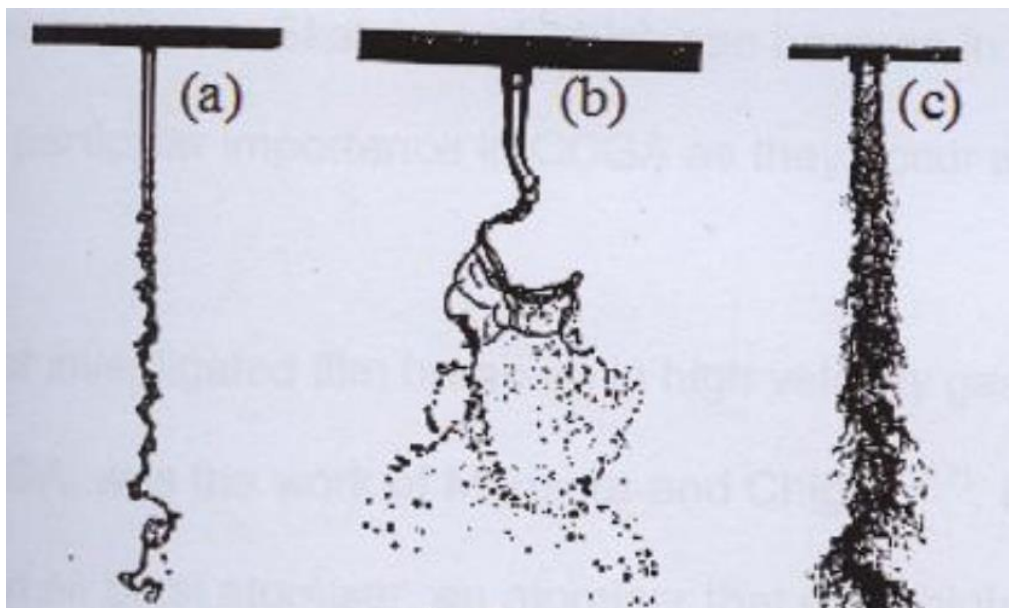
Dieser Mechanismus kann beim Aufdrehen eines Wasserhahns beobachtet werden. Ein freier Strahl verlässt durch die Gravitationskraft getrieben die Düse und wird in die Länge gezogen. Aufgrund der auf den Strahl wirkenden Luftkräfte kommt es zu radialen Störungen, welche die Entstehung von Tropfen zur Folge haben. Auf die Gaszerstäubung hat dieses Phänomen kaum Einfluss, da die wirkenden Kräfte in diesem Fall eine vergleichsweise geringe Triebkraft sind. [14]

### 2.3.1.2 Liquid column break-up

Liquid column break-up eines Strahls kann sowohl bei CCGA als auch bei FFGA Düsen unter geringen Gasdrücken beobachtet werden. In vorangegangenen Arbeiten wurde die bereits erwähnte dimensionslose Weber Zahl als Vergleichskriterium für verschiedene Stadien des Zerfalls zu Hilfe genommen. Die Weber Zahl berechnet sich aus: [15]

$$W_{eA} = \frac{\rho_A d_0 u_r^2}{\sigma} \quad (2-1)$$

Hierbei steht  $u_r$  [m/s] für die Relativgeschwindigkeit zwischen Flüssigkeit und Gas,  $\rho_A$  [kg/m<sup>3</sup>] für die Gasdichte,  $d_0$  [m] für den Durchmesser des Flüssigkeitsstrahles und  $\sigma$  [N/m] für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Der Verdünnungsprozess lässt sich nun durch die Höhe der Weber Zahl in drei Kategorien einteilen. Ist die Weber Zahl  $0 < W_{eA} < 25$  (Fall a), so tritt der sogenannte Rayleigh Zerfall oder auch normal pulsing ein. Liegt sie zwischen 25 und 70 (Fall b), so kommt es zum stretched sheet Mechanismus, es bilden sich membranartige Ligamente. Im Bereich von  $70 < W_{eA} < 500$  (Fall c) stellt sich der sogenannte super pulsing Zustand ein und die Ligamente werden faserartig. **Abbildung 5** illustriert diese drei Typen der Zerstäubung. [3, 15]



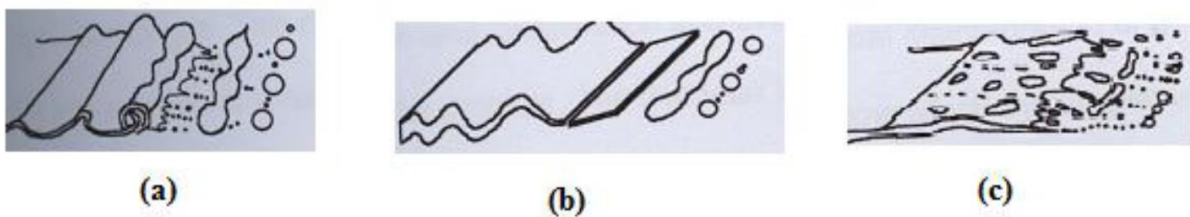
**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der Aufbrucharten beim Zerwellen eines Strahls  
a) Rayleigh Zerfall, b) Membranzerfall, c) Faserzerfall [15].

### 2.3.1.3 Liquid film break-up

Das liquid film break-up spielt besonders beim CCGA Prozess eine wichtige Rolle. Im Prinzip ist dieser Prozess dem liquid column break-up relativ ähnlich, mit dem Unterschied,

dass nicht ein Flüssigkeitsstrahl zerteilt wird, sondern ein zuvor gebildeter flüssiger Film. Das geschmolzene Metall wird durch den mit hoher Geschwindigkeit strömenden Gasstrom dazu gezwungen, sich als dünner Film an der Zerstäuberdüse anzulegen. Durch die aerodynamischen Verhältnisse am Düsenrand wird der Film in feine Tropfen zerlegt. Die Güte der Verdüsung hängt von unterschiedlichsten Faktoren ab. Zum einen spielen die physikalischen Eigenschaften der Metallschmelze sowie des Zerstäubergases eine wichtige Rolle. Zum anderen hängt die erreichbare Pulverfeinheit vor allem auch mit den Strömungsverhältnissen des Gases zusammen, doch dazu aber später mehr. [16]

Vorangegangene Arbeiten entwickelten ein Modell, das dieser Zerstäubung einen dreistufigen Prozess zugrunde legt. Die einzelnen Stufen sind a) Randdesintegration, b) Wellendesintegration und c) perforierter Filmaufbruch. **Abbildung 6** zeigt die schematische Darstellung dieser Stufen. Im Grunde genommen lässt sich sagen, dass eine erhöhte Relativgeschwindigkeit zwischen Gasstrom und Flüssigkeitsfilm zu einem feineren Sprühnebel führt. [17, 18]



**Abbildung 6:** (a) Randdesintegration, (b) Wellendesintegration, (c) perforierter Filmaufbruch [17].

#### 2.3.1.4 Liquid ligament break-up

Der Hauptmechanismus für diesen Prozess ist der sogenannte Rayleigh Aufbruch. Nach dem vorher besprochenen liquid film break-up folgt eine weitere Zerstäubung in Form des Zerwellen des dadurch entstandenen Bandes. So kann die Banddicke ein Maß für die Endgröße der Tropfen sein. Dieser Prozess ist aber noch nicht besonders gut untersucht. [16]

#### 2.3.2 Die Sekundärzerstäubung

Direkt nach der Primärzerstäubung setzt die Sekundärzerstäubung ein. Hierbei werden größere Tropfen durch die Einwirkung des schnell fließenden Gasstroms und der daraus resultierenden Druckunterschiede in feinere Tropfen zerlegt. Die Sekundärzerstäubung hat einen enormen Einfluss auf die Endgröße der Partikel, speziell bei der Zweiphasenströmungsverdüsung. Ähnlich wie beim liquid column break-up kommt es zu unterschiedlichen

Aufbrucharten in Abhängigkeit von der Weber Zahl. **Abbildung 7** zeigt eine schematische Skizze der verschiedenen Arten, die im Anschluss auch kurz erklärt werden. [19]

### **2.3.2.1 Aufbruch mit Deformationscharakter (Fall 1)**

Dieser Typ tritt bei einer kleinen Weber Zahl auf und ist eine Folge des Ungleichgewichts zwischen dynamisch aufgebrachten Druck auf den Tropfen und der Kraft aus der Oberflächenspannung. Die Geschwindigkeit des den Tropfen umgebenden Gases erhöht den dynamischen Druck und die Deformation des Teilchens. Die Krümmung des Tropfens erhöht sich und führt zur Vergrößerung der Oberflächenspannung. [20]

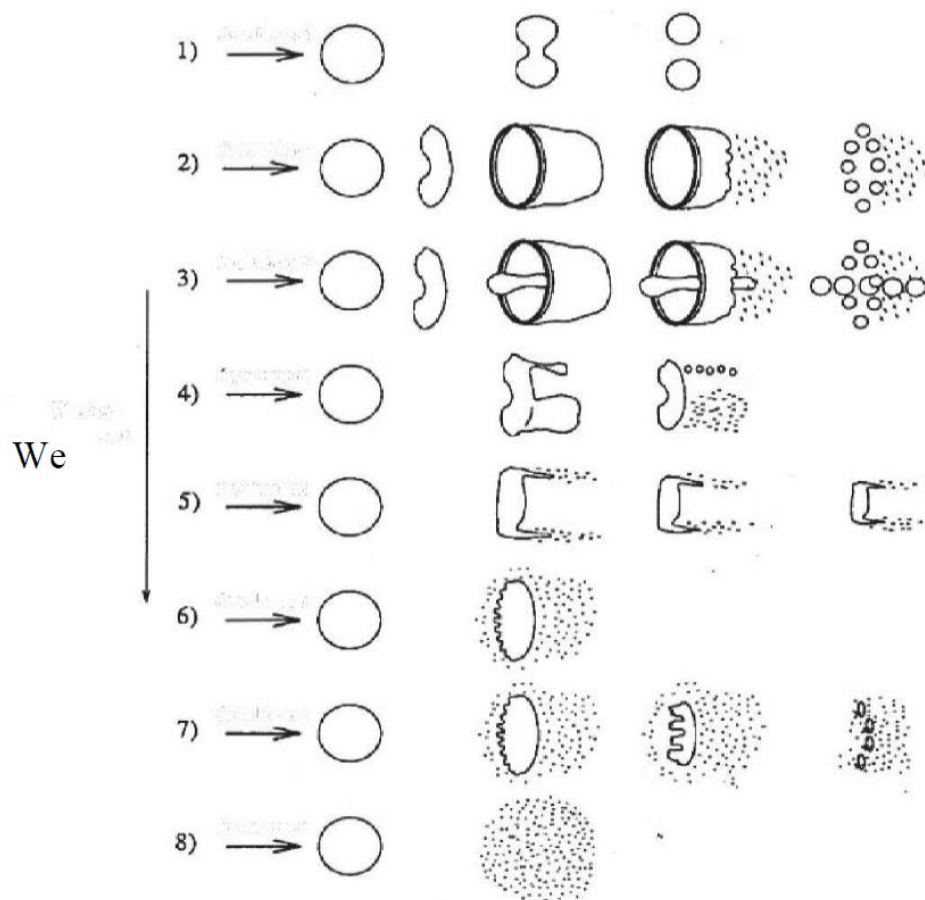
### **2.3.2.2 Sackförmiger Aufbruch (Fall 2 bis 5)**

Es existieren zwei unterschiedliche Arten des sackförmigen Aufbruchs. Fall 2 und 3 zeigen die erste Art dieses Typs. Er tritt auf, wenn die Oberflächenspannung den auf den Tropfen aufgebrachten Druck überkompensiert. Am Aufbruchpunkt weitet sich der zuerst flach gedrückte Tropfen und ein Beutel entsteht. Dieser dehnt sich in Richtung des Gasstroms und wird von den resultierenden Kräften in kleinere Tröpfchen zerrissen. [20]

Zur Erklärung des zweiten Typs (Fall 4 und 5) gibt es zwei Theorien. Die erste Theorie geht davon aus, dass die Zerstäubung durch die Schärspannungen zwischen Flüssigkeit und Gasstrom an der Tropfenoberfläche zustande kommt. Die zweite Theorie erklärt den Aufbruch anhand der Verlängerung der Tropfenenden in Richtung des Gasstroms. Fadenförmige Wellen entstehen an der Oberfläche der Tropfen, was zur Entstehung von Bändern führt. Diese Bänder werden weiter zu feinen Teilchen zerstäubt. [20]

### **2.3.2.3 Katastrophaler Aufbruch (Fall 6 bis 8)**

Für diesen zweistufigen Aufbruchtyp ist eine hohe Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Flüssigkeit notwendig. Zuerst treten aufgrund von Beschleunigungskräften Störwellen mit geringer Wellenlänge an der Oberseite der Tropfen auf. Aus diesen bilden sich viele Kelvin-Helmholtz Instabilitäten, welche sich zu Bändern weiterentwickeln. Diese Bänder werden kurz darauf in kleinere Tropfen zerrissen. [20]



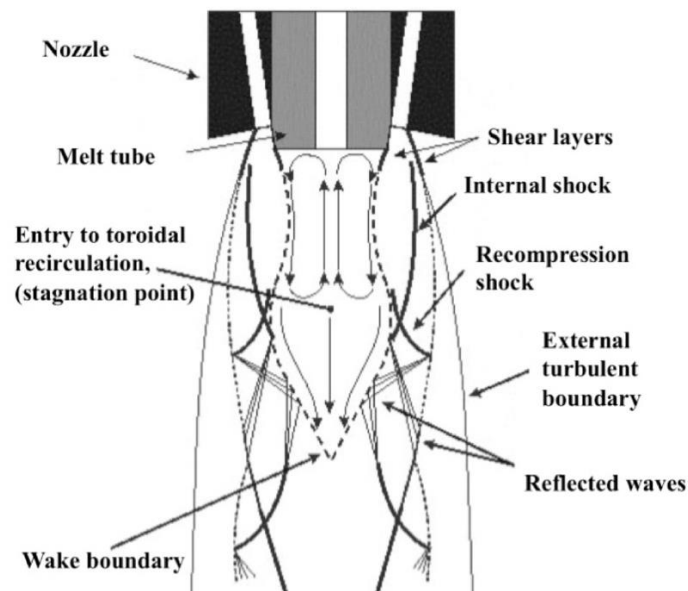
**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der Arten der Sekundärzerstäubung in Abhängigkeit von der Weber Zahl [20].

## 2.4 Close-Coupled Gas Atomization im Detail

Der CCGA Prozess existiert nunmehr seit etwa 70 Jahren und hat sich stetig weiterentwickelt. Aus ersten CCGA Anlagen entstanden bald durch höhere Gasgeschwindigkeiten neue Konzepte wie die Ultraschall Gaszerstäubung (Ultrasonic Gas Atomization = USGA). Hierbei werden durch Hohlraumresonanzen Ultraschallwellen an der Gasaustrittsdüse erzeugt, welche die Destabilisierung des Flüssigkeitsstroms unterstützen. Durch höhere Betriebsdrücke ergab sich auch noch das Konzept der Hochdruck Gaszerstäubung (High Pressure Gas Atomization = HPGA). Weitere Untersuchungen hinsichtlich Zerstäubungstechnik und Prozesskontrolle betrafen vor allem die Geometrien der Schmelzzuführung sowie der Gasaustrittsdüsen. [8]

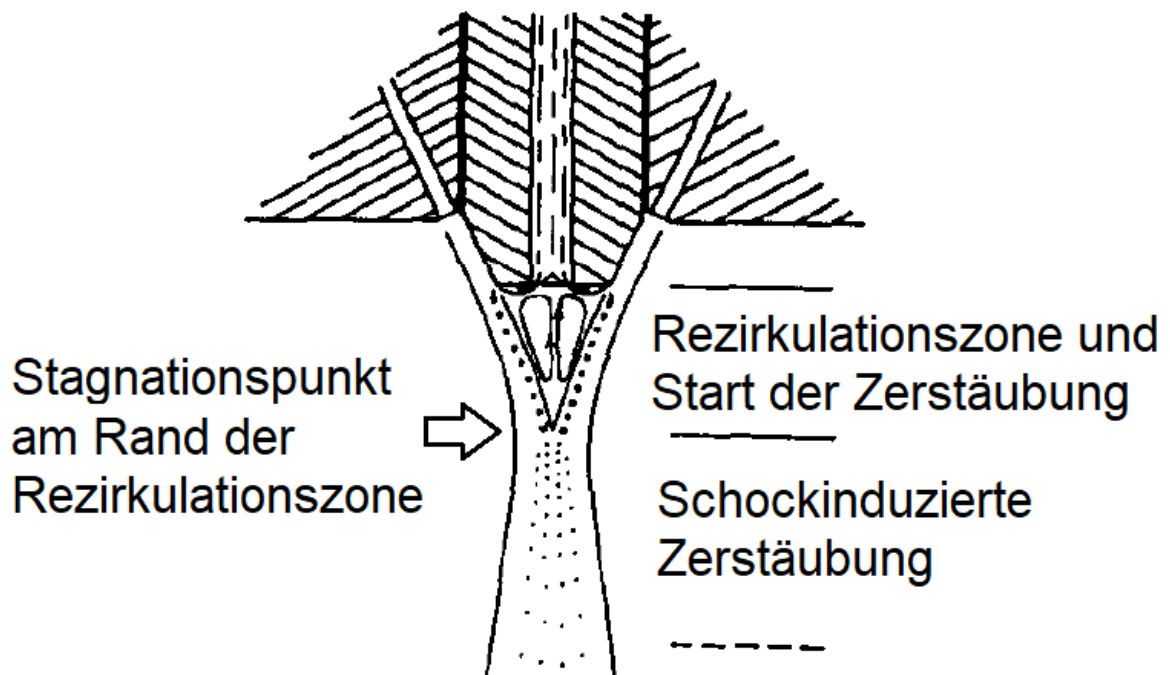
### 2.4.1 Untersuchung des Strömungsfeldes

Um einen Zerstäubungsprozess grundlegend verstehen zu können ist es notwendig, ihn zu beobachten. Hierfür gibt es unterschiedliche Methoden. Die am häufigsten in der Literatur anzutreffende ist die sogenannte Schlierentechnik. Diese Untersuchungsart bedient sich an Spiegeln oder Speziallinsen, die rund um die Verdüsungskammer angeordnet sind und macht die durch den Gasstrom verursachten Dichteunterschiede der Kammerluft sichtbar. Auf eine genauere Beschreibung dieser Technik wird an dieser Stelle aus Platzgründen verzichtet. **Abbildung 8** zeigt schematisch die unterschiedlichen Strömungsbereiche, die sich in einem CCGA Prozess ergeben können. [21]



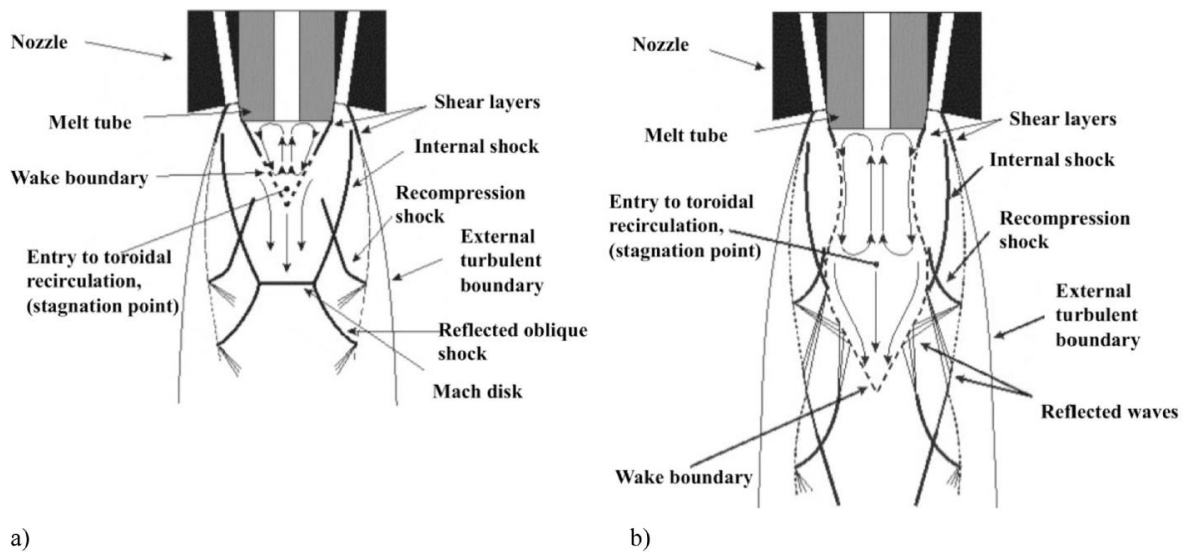
**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der Strömungsbereiche an einer CCGA Düse [21].

Das Strömungsbild rund um die Gasdüse hat einen entscheidenden Einfluss auf den Verdüngungsprozess und somit auch auf das herstellbare Korngrößenspektrum. Das Strömungsfeld lässt sich in zwei unterschiedliche Bereiche gliedern. Das ist zum einen der sogenannte Nahfeldbereich (close field area) und zum anderen der Fernfeldbereich (far field area). Der Nahfeldbereich erstreckt sich von der Mündung der Schmelzzuführung etwa 3 bis 4D nach unten. D steht hierbei für den Durchmesser der Schmelzdüse. Alles unterhalb dieser Distanz wird dem Fernfeld zugeordnet. Diese beiden Zonen sind maßgebend für die primäre und sekundäre Zerstäubung. Beobachtungen durch die Schlierentechnik zeigten bald, dass der Verdüngungsprozess im Nahfeld nicht nur durch simple Scherkräfte ausgelöst wird. Auf **Abbildung 9** ist zu sehen, dass sich im Nahfeld eine Rezirkulationszone ausbildet. [22]



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung der Rezirkulationszone einer CCGA Düse [8].

Aufgrund dieser Rezirkulationszone breitet sich die Schmelze als dünner Film an der Unterseite des Düsensteins aus. Wegen der chaotischen Strömungsverhältnisse in diesem Bereich ist es schwer, dieses Phänomen genau zu verstehen. Bekannt ist aber, dass sich durch diese Rezirkulation im Bereich unter der Düse ein Unterdruck ausbildet. Dieser Ansaugdruck (aspiration pressure) hängt in großem Maße von dem Umgebungsdruck (ambient pressure) des Verdünnungsprozesses ab. Der Gasstrom wird an den Rändern der Düse komprimiert und anschließend in sich selbst gelenkt. Daraus ergeben sich schräge angeordnete Schockwellen in diesem Bereich. Zusätzlich bilden sich durch die Abbremsung des mit Schallgeschwindigkeit strömenden Gases auf Unterschallgeschwindigkeit Rekompansionsshocks innerhalb eines Schallgrenzenbereiches, der als wake boundary bekannt ist. **Abbildung 10** zeigt die schematische Darstellung dieses Sachverhalts. Die Rezirkulationszone, wo auch die Primärzerstäubung stattfindet, befindet sich innerhalb dieser wake boundary. [8, 21–23]



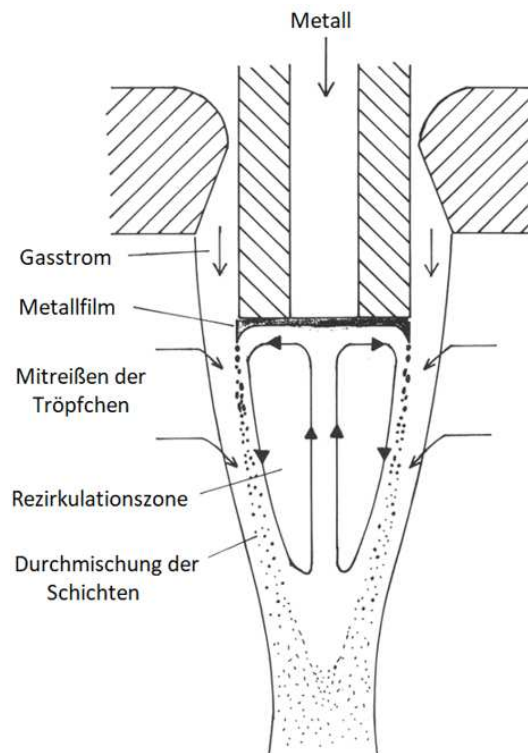
**Abbildung 10:** Schematische Darstellung des Gasflusses eines CCGA Prozesses a) „closed wake“-Zustand, b) „open wake“- Zustand [21].

Die wake boundary kann zwei unterschiedliche Zustände einnehmen, wie in **Abbildung 10** verdeutlicht. Der sogenannte „closed wake“-Zustand tritt ein, wenn das Zerstäubergas mit hohem Druck ausströmt und sich die inneren Schockwellen vor der Schmelzdüse kreuzen. Daraus resultiert die Bildung einer Ultraschallscheibe (mach disk). Ist der Druck vergleichsweise klein kreuzen sich die Schockwellen nicht und es bildet sich keine Scheibe. Dieser Zustand wird als „open wake“-Zustand bezeichnet. [24, 25]

Auch wenn diese Zustände verschieden sind so ergibt sich doch in beiden Fällen ein Punkt, in dem die Gasgeschwindigkeit Null wird, sich aber ein hoher Druck ausbildet. Dieser sogenannte Staupunkt (stagnation point) befindet sich am unteren Ende der wake boundary und vor der Rezirkulationszone. Je weiter sich dieser Punkt von der Düse entfernt, desto größer wird die Gasmenge, die sich in der Rezirkulationszone befindet. [23, 26]

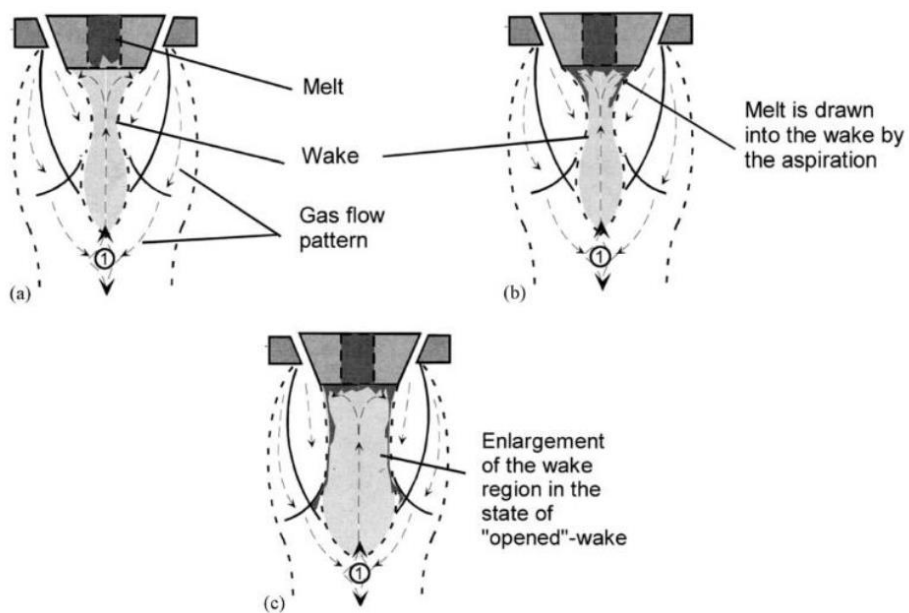
Der an der Unterseite der Düse gebildete Metallfilm läuft, getrieben durch den sich aus der Gasrezirkulation resultierenden Druckgradienten, an der Keramik des Düsensteins entlang nach außen und wird dort an den Kanten durch den Ultraschall-Gasstrom mitgerissen. Dieser Kreuzstrom aus Gas und Schmelze führt zur Primärzerstäubung. Die Sekundärzerstäubung findet folgend im Gasstrom unterhalb der Düse statt. **Abbildung 11** zeigt schematisch die Bildung des Schmelzefilms und dessen Aufbruch. [24, 27]





**Abbildung 11:** Schematische Darstellung der Primärzerstäubung an einer CCGA-Düse [27].

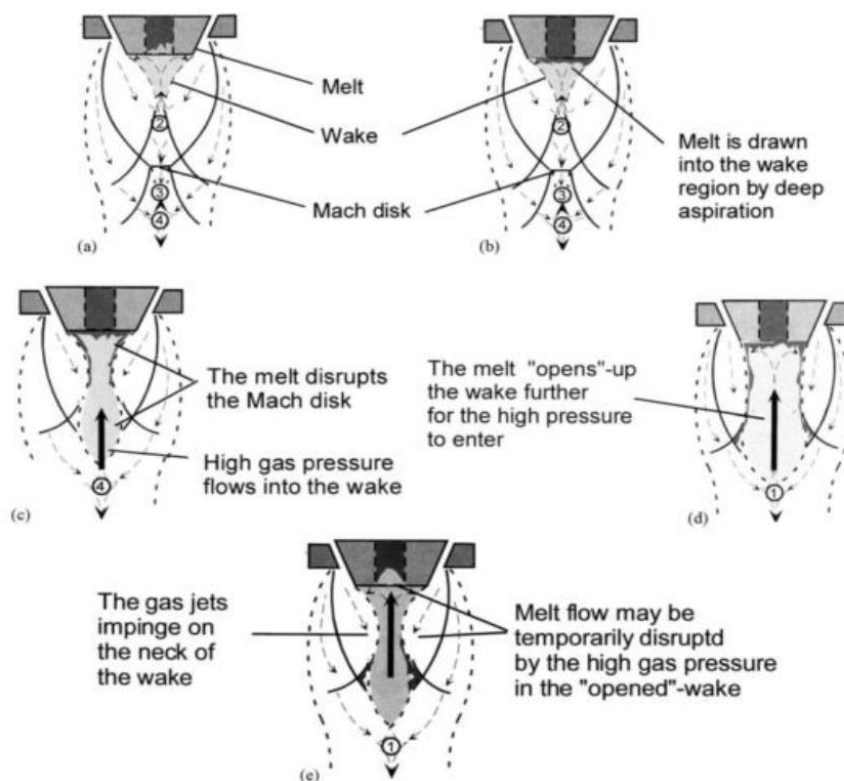
Vorangegangene Arbeiten entwickelten ein Modell, das die Ausbildung des Schmelzefilms sowohl beim open- als auch beim close-wake Zustand erklärt. **Abbildung 12** zeigt den Schmelzeaufbruch bei geringem Druck und dem open-wake Zustand. [25]



**Abbildung 12:** Aufbruchmodell bei geringem Zerstäubergasdruck und open-wake Zustand [25].

Es kommt bei einem Zerstäubergasdruck kleiner als 4,95 MPa durch den geringen Ansaugdruck dazu, dass sich die Schmelze in der Nachlaufzone verteilt. Im open-wake Zustand vergrößert sich der Nachlaufbereich und mehr Gas wird in diesen hineingezogen. Dadurch erhöht sich der Ansaugdruck signifikant. Die Folgen daraus können ein verbesserter Aufbruch, aber auch durch einen Stauereffekt verringerter Schmelzdurchfluss sein. Bei sinkendem Schmelzdurchfluss verringert sich das Volumen der Nachlaufzone ebenso und nimmt ihre ursprünglich schmale Form wieder ein. Dieses Phänomen tritt während der Verdüsung in periodischen Abständen (mit einer Frequenz zwischen 10 und 50 Hz) immer wieder auf. Dies führt zu dem Schluss, dass durch die Kontrolle der Rezirkulationszone der gesamte Zerstäubungsprozess, speziell die Primärzerstäubung, gezielt beeinflusst werden kann. [25]

Derselbe Prozess kann auch bei hohen Drücken im closed-wake Zustand ablaufen. Unter hohen Drücken versteht man in diesem Fall Drücke über 4,5 MPa. **Abbildung 13 a) und b)** zeigen den Aufbruch bei hohem Zerstäubergasdruck. [25]



**Abbildung 13:** Aufbruchmodell bei hohem Zerstäubergasdruck und closed-wake Zustand [25].

Schmelze wird durch Tiefenansaugung in die Nachlaufzone gezogen. Die Anwesenheit dieser stört den Prozess und der closed-wake Zustand geht über in den open-wake Zustand. Die für den closed-wake Zustand charakteristische Ultraschallscheibe (mach disk)

verschwindet. Das führt dazu, dass der hohe Staudruck am Stagnationspunkt ungehindert in die Rezirkulationszone dringen kann. Dieser Umstand kann in **Abbildung 13 c)** gesehen werden. Der schlagartig einsetzende Druckstoß kann vorübergehend den Fluss der Schmelze stoppen (**Abbildung 13 e)**). Da jetzt wieder keine Schmelze in der Nachlaufzone vorhanden ist, die den Gasfluss stört bildet, setzt wieder der closed-wake Zustand ein und das Spiel beginnt von vorne. Die Wechsel von open- zu closed-wake Zustand kann durch das kurzzeitige Aussetzen des Schmelzflusses als optisches Flimmern wahrgenommen werden. [25]

## 2.5 Einflussgrößen auf die Pulverstruktur

In welchem Korngrößenspektrum und mit welcher Sphärizität das erzeugte Pulver vorliegt, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die wichtigsten Einflüsse für den CCGA Prozess sind in den folgenden Unterkapiteln aufgelistet und erklärt.

### 2.5.1 Wake-Closure pressure

Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt stellt sich je nach Prozessgasdruck ein unterschiedlicher Verdüszustand ein. Der Gasdruck, der die Grenze dieses Systemwechsels darstellt, wird Wake-closure pressure (WCP) genannt. Der WCP ist von verschiedenen Parametern abhängig. Vor allem sind das der Einlaufgasdruck, der Winkel, in dem das Gas in die Nachlaufzone eindringt und die interne und externe Geometrie der Schmelzdüse. Vorangegangene Arbeiten beschäftigten sich eingehend mit diesem Phänomen, da vermutet wurde, dass der WCP ausschlaggebend für das Verdüszverhalten und die Pulverstruktur ist. Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass bei der Verdüszung einer Nickelbasislegierung mit einem Druck knapp oberhalb des WCP die Pulverfeinheit massiv gesteigert werden konnte. Die Partikel dieses Prozesses waren 42 % feiner als die des Pulvers, das im open-wake Zustand hergestellt wurde. Zusätzlich verringerte eine Verdüszung in diesem Zustand die Schmelzflussrate aus dem Tundish. [28, 29]

Andere Studien wiederum kamen zum Ergebnis, dass der WCP und somit der Verdüszzustand keinen nennenswerten Einfluss auf die Korngrößenverteilung des Pulvers hat. [24]

## 2.5.2 Design der Gasdüse

Der Schlüssel zur Beherrschung des Gas-Metall-Kontaktes liegt im Design des Profils der Gasdüse. Die wichtigsten Einflussfaktoren hierbei sind der Winkel, in dem das Gas aus der Düse strömt, sowie die Geometrie des Gasspaltes. Beim CCGA Prozess wurden früher in der Regel annular slit confined feed gas jets (AS-CF) verwendet. Diese Gasdüsenanordnung besteht aus einem kreisförmig geöffnetem Schlitz, durch den das Gas strömt. Im Inneren der Düse sitzt die Zuführung der Schmelze, wobei diese durch die Drücke in der Rezirkulationszone nach Außen gesaugt und dort vom Gasstrom mitgerissen wird. **Abbildung 3** aus einem vorangegangenen Kapitel zeigt die schematische Darstellung einer dieser Düsen. Diese Methode stellte sich aufgrund eines hohen Gasverbrauches aber als ineffizient heraus. Zusätzlich traten auch Probleme bei der Stabilisierung und Zentrierung des Gasstroms auf. Diese Nachteile führten zur Entwicklung von Systemen mit discrete jet of confined feed gas (DJ-CF). Diese haben den Vorteil eines geringeren Gasverbrauches bei gleichem Arbeitsdruck gepaart mit einer höheren Spärizität des produzierten Pulvers. Der große Unterschied zu AS-CF ist, dass die Schmelze- und Gaszuführung komplett voneinander getrennt sind. Durch den geringeren Gasverbrauch und der dadurch kleineren wake boundary ist es möglich, den Arbeitsdruck wirtschaftlich zu erhöhen und somit auch ein feineres Pulver zu generieren. Auch wenn dieses System einige Vorteile aufweist, so ist es in der Wirtschaft noch nicht besonders weit verbreitet. [30]

In der Literatur gibt es zwei sehr gut untersuchte DJ-CF Systeme. Das ist zum einen der Ultrasonic Gas Atomiser (USGA) und zum anderen der High Pressure Gas Atomizer (HPGA). [30]

**Abbildung 14** zeigt die schematische Darstellung einer USGA-Düse. Bei diesem Typ sind 18 zylindrische Gasjets mit einem Winkel von  $45^\circ$  rund um die Schmelzdüse angeordnet. Das Gassystem hat speziell designte Hohlräume, die dafür sorgen, dass im Gasstrom Ultraschallwellen mit hoher kinetischer Energie entstehen, was die Zerstäubung erleichtert. Versuche zeigten auch, dass durch eine Erhöhung des Zerstäubergasdrucks eine Verringerung der Partikelgröße des Pulvers zur Folge hat.

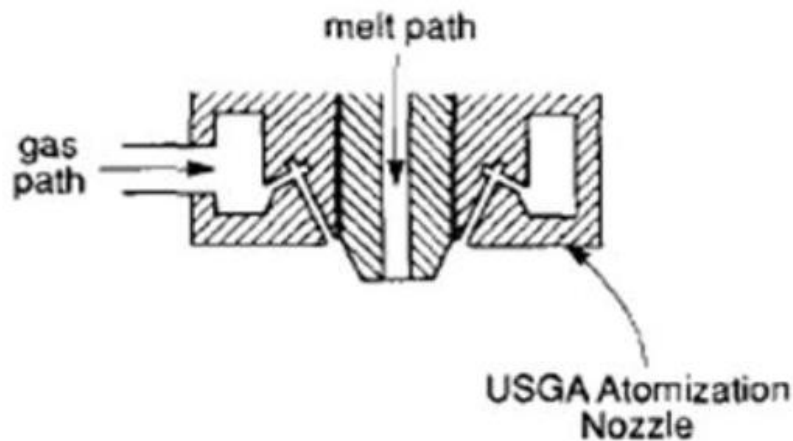


Abbildung 14: Schematische Darstellung der USGA-Düse [30].

Der HPGA-Düse wurde entwickelt um einen Hochdruck-Gasjet zu erzeugen, ohne den Gaskonsum zu sehr in die Höhe zu treiben, was ein großes Problem der früheren Systeme war. Die Entwicklung erfolgte in mehreren Generationen, die als HPGA-I bis HPGA-III bezeichnet werden. Die Wirkungsweise von allen ist aber dieselbe geblieben. Die wichtigste Neuerung war die Ersetzung der zylindrischen Gasauslassprofile durch das sogenannte Convergent-Divergent-Design (C-D-Design) oder auch Laval Design. Damit war es möglich die Gasgeschwindigkeiten über die Schallgeschwindigkeit hinaus zu erhöhen. **Abbildung 15** zeigt die schematische Darstellung eines C-D-Profiles. Das Gas fließt von der linken zur rechten Seite und muss in der Converging section eine Engstelle, die sogenannte „Throat“ überwinden. Hier wird es komprimiert und maximal unter Druck gesetzt. Das verdichtete Gas fließt dann durch die Divergent section weiter zum Exit, wo es auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt wird. Das Verhältnis von Throat- zu Exit-Fläche legt den idealen Operationsdruck für die jeweilige Anlage fest. So ist jede C-D-Düse nur für ein Gas bzw. für eine Geschwindigkeit ausgelegt. [30]

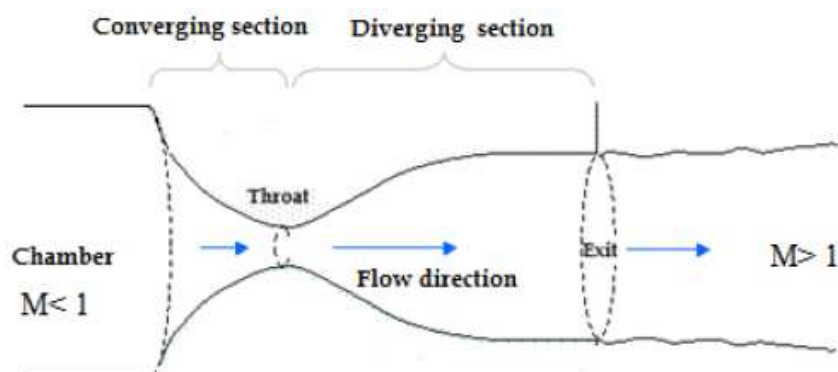
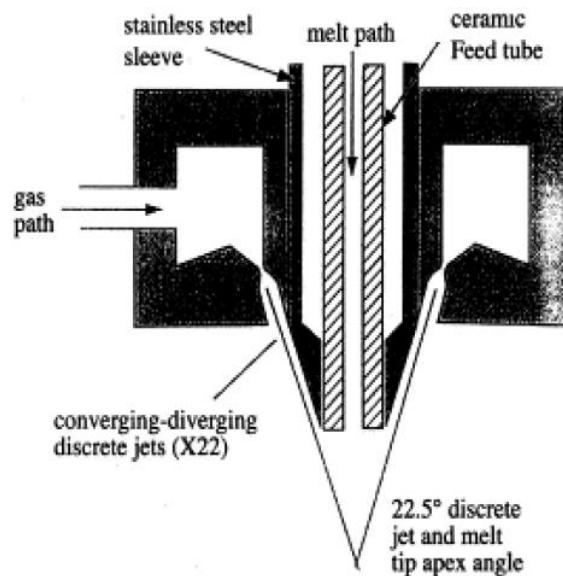


Abbildung 15: Schematische Darstellung des C-D-Profiles [31].

**Abbildung 16** zeigt die schematische Darstellung einer HPGA-Düse der dritten Generation. Der größte Unterschied zu den Vorgängern war, dass der Öffnungswinkel zwischen den Jetdüsen hier nicht wie üblich 45, sondern 22,5° beträgt. Die Gasgeschwindigkeit konnte hier auf über Mach 3 (dreifache Schallgeschwindigkeit) erhöht werden und Operationsdrücke von bis zu 70 bar waren möglich. Durch den kleineren Öffnungswinkel konnte die Feinheit des produzierten Pulvers (ausgedrückt durch den mittleren Partikeldurchmesser  $d_{50}$ ) von 41  $\mu\text{m}$  der Generation II auf 35  $\mu\text{m}$  bei Generation III verringert werden. Ein kleinerer Öffnungswinkel führt also zu einem besseren Verdüsungsergebnis. [30]

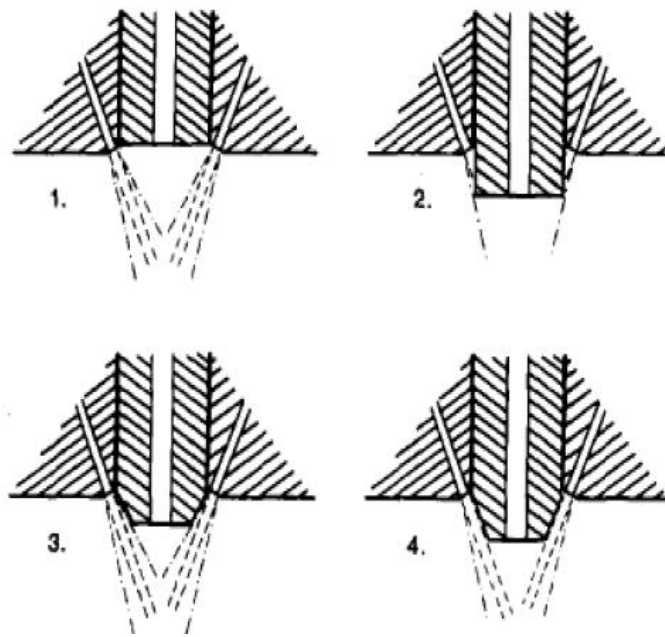


**Abbildung 16:** Schematische Darstellung einer HPGA-III Düse [31].

### 2.5.3 Design des Düsensteins

Wie schon das Design der Gasdüse spielt auch das Design des Düsensteins eine tragende Rolle im CCGA Prozess. Die Größe und Form des Düsensteins beeinflusst das Strömungsfeld nahe dem Gasauslass und hat somit vor allem einen großen Einfluss auf die Primärzerstäubung. Das Design des Düsensteins kann entweder außen oder innen verändert werden, um positive Effekte zu erzielen. [30]

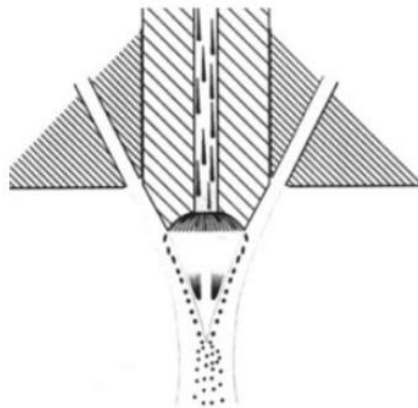
Zu den wichtigsten Einflüssen des **externen Düsensteindesigns** gehört vor allem die vorgeschobene Länge der Düse. Eine falsche Wahl dieser Länge kann zu einer instabilen Verdüsung oder sogar zum Einfrieren der Schmelze in der Öffnung führen. Letzteres tritt auf, wenn der Hochdruckgasstrom die Schmelze sehr schnell abkühlt, was der Fall ist, wenn zu hoher Gas- oder ein zu geringer Schmelzestrom eingestellt sind. Ist das der Fall kann ein anderes Design des Düsensteins Abhilfe schaffen. **Abbildung 17** zeigt vier unterschiedlich designte Düsensteine. [32]



**Abbildung 17:** Unterschiedliche Düsensteindesigns: 1. Zurückgezogene Spitze; 2. Quadratische Spitze; 3. Kegelige Spitze mit 63° Winkel; 4. Kegelige Spitze mit 45° Winkel [32].

Vorangegangene Arbeiten beschäftigten sich mit dem Einfluss der Form der Düsensteinspitze. Die auf **Abbildung 17** dargestellten Düsen bestehen alle aus demselben Material, nur die Länge und die Form der Spitze wurden variiert. Bei Düse 1 hat der Gasstrahl keinen direkten Kontakt mit der Düse. Düse 2 hat eine quadratische Form und ragt direkt in den Gasstrom, was zu einer Umleitung des Selbigen führt. Design 3 und 4 sind kegelförmig ausgeführt. Speziell Design 4 ist interessant, da hier der Gasstrom in einer Linie mit dem Kegelrand liegt. Das sollte eine bessere Strömungsbildung bei höheren Zerstäubungsdrücken zur Folge haben. Das beste Verdüsungsergebnis wurde dementsprechend mit diesem Design erzielt. Die Erkenntnis daraus ist, dass der Gasstrom vor dem Auftreffen auf die Schmelze möglichst wenig umgelenkt werden sollte. [32]

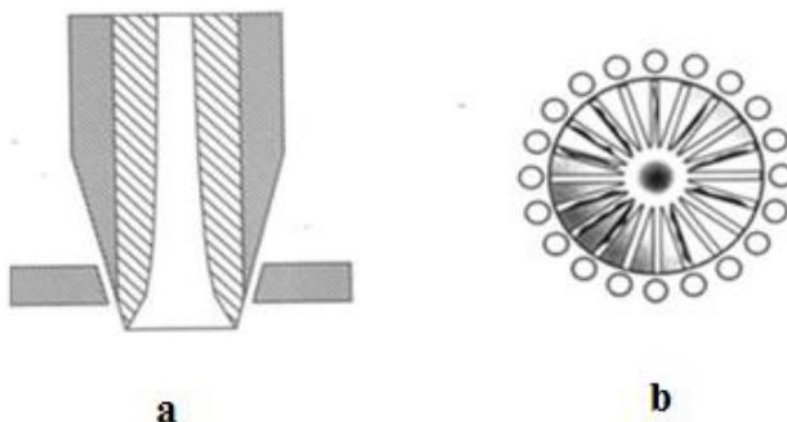
Das **interne Düsensteindesign** spielt ebenso eine große Rolle für den Fluss der Schmelze im Prozess. Es existieren für verschiedene Anwendungen unterschiedliche Profile und Formen. Die am weitesten verbreitete Art des Designs ist die Düse mit flacher Spitze. Sie ist in den meisten kommerziellen Verdüngungsanlagen zu finden. Aber auch das konkave Profil, dargestellt auf **Abbildung 18**, ist häufig zu finden. Der Vorteil dieses Typs ist, dass hier die Rezirkulationszone verschoben wird und es so zu einer größeren Wechselwirkung zwischen Gas und Schmelze kommt.



**Abbildung 18:** Design eines Düsensteins mit konkaver Spitze [32].

Weitere Untersuchungen zeigten, dass es um ein feineres Pulver zu erhalten notwendig ist, den Strom der Schmelze bereits in der primären Verdünnungszone zu desintegrieren. Hier hat der Gasstrom noch eine sehr hohe kinetische Energie und die Schmelze ist einem sehr hohen Temperaturgradienten in der Rezirkulationszone ausgesetzt. Würde die Schmelze weiter nach unten wandern könnte nicht mehr die ganze kinetische Energie des Gases genutzt werden und größere Körner mit einer breiteren Verteilung treten auf. Um zu erreichen, dass mehr Schmelze in der Primärzone verdüst wird reicht es, den Bohrdurchmesser sowie den Gesamtdurchmesser der Düse zu vergrößern. Dadurch verteilt sich mehr Schmelze als Film an der Unterseite und die Primärzerstäubung wird intensiviert. [33, 32]

Eine weitere Möglichkeit Effizienz und Stabilität des Prozesses zu erhöhen ergibt sich daraus, die Innenseite einer konkaven Schmelzdüsen Spitze mit Kanälen zu durchziehen **Abbildung 19** zeigt die schematische Darstellung einer Düse mit dieser sogenannten Trompetenspitze.



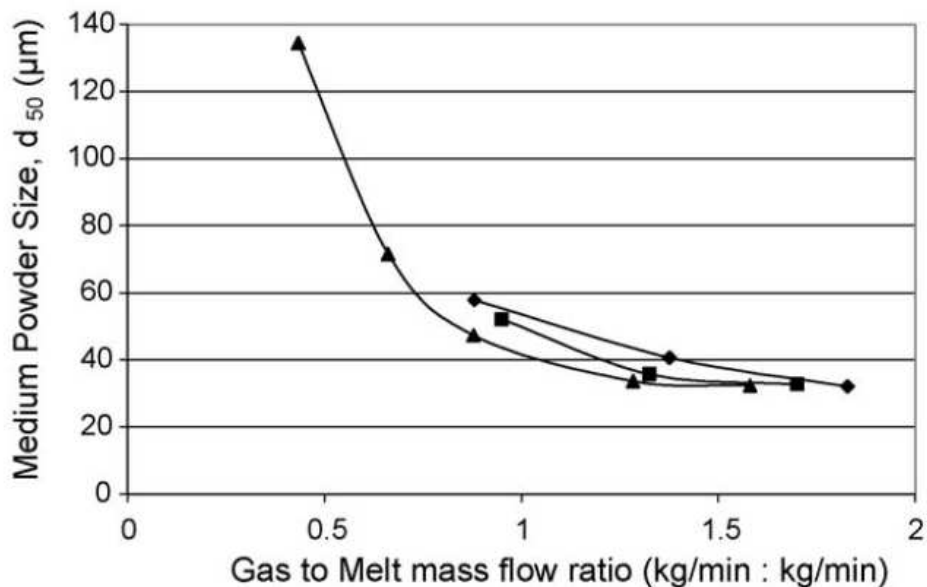
**Abbildung 19:** Bild einer Düse mit Trompetenspitze a) Querschnitt; b) Sicht auf die Unterseite [32].



Der Schmelzstrom wird durch die Form von chaotisch zu stabil gewandelt und durch die Kanäle nach außen geleitet. Dort kann der gesamte Impuls des Gasstroms zum Aufbruch des Flüssigkeitsfilms herangezogen werden, was die Effizienz der Verdüsung verbessert. [32]

### 2.5.4 Gas zu Schmelze-Rate / Gas to Melt-Rate (GMR)

Einer der wichtigsten Größen im Gasverdüsungsprozess ist das Verhältnis zwischen Verdüsungsgas- zu Schmelzdurchsatz. Dieses Gas-zu-Schmelze-Verhältnis (oder Gas to melt-ratio = GMR) wird einfach berechnet, indem man den Gasdurchsatz (z. B. in kg/min) mit dem Durchsatz der Schmelze in derselben Einheit in Verhältnis setzt. **Abbildung 20** zeigt beispielhaft den Einfluss des GMR auf den mittleren Pulverdurchmesser  $d_{50}$ . In diesem Beispiel wurde Zinnpulver im CCGA-Prozess hergestellt. Man erkennt, dass die GMR einen entscheidenden Einfluss auf die Pulvergröße hat. Speziell bei geringer GMR ist der Einfluss enorm. [34]



**Abbildung 20:** Effekt des GMR auf die Pulvergröße [34].

Die mittlere Pulvergröße  $d_{50}$  und die GMR lassen sich auch formal errechnen. Aus empirischen Versuchen ergab sich folgender Zusammenhang:

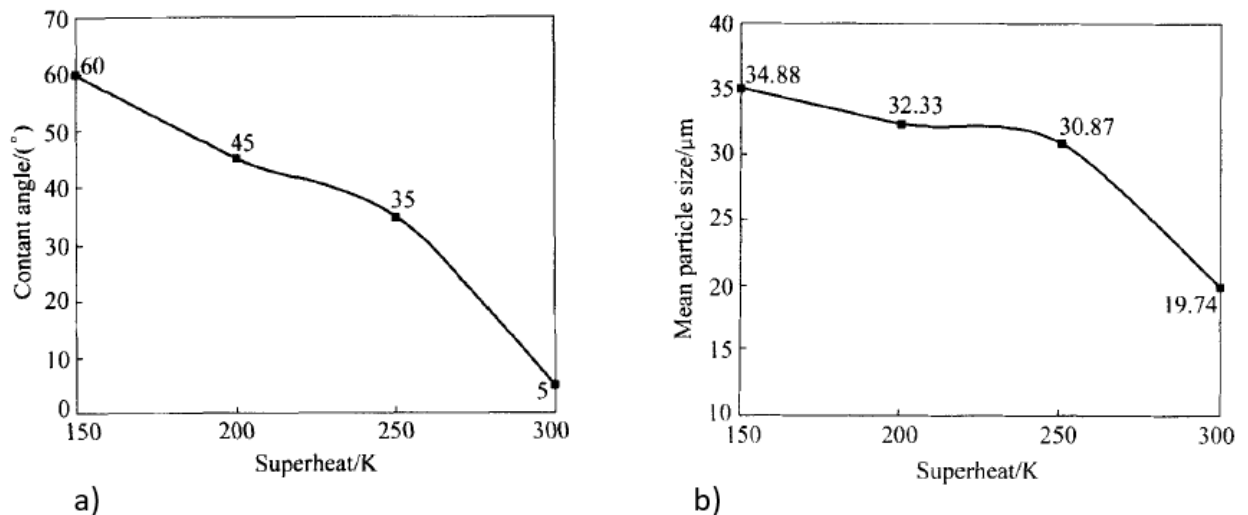
$$\frac{d_{50}}{d} = b \sqrt{\left[ \left( \frac{v_L}{v_g * We} \right) \left( 1 + \frac{M}{A} \right) \right]} \quad (2-2)$$

Hier ist  $d_{50}$  [m] der Pulverdurchmesser,  $d$  [m] der Durchmesser der Gasdüse,  $b$  eine dimensionslose Konstante, die von dem Verdüsungszustand abhängt,  $v_L$  bzw.  $v_g$  [m<sup>2</sup>/s] die dynamischen Viskositäten von Flüssigkeit und Zerstäubergas,  $We$  die dimensionslose

Weberzahl,  $M$  [kg/s] der Massenstrom des Metalls und  $A$  [kg/s] der Massestrom des Zerstäubergases. [31]

## 2.5.5 Einfluss von Viskosität, Temperatur und Kontaktwinkel

Neben den prozesstechnischen Einflussgrößen spielt auch die Beschaffenheit der Schmelze eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Qualität und Feinheit des hergestellten Pulvers. Wie bereits erwähnt läuft die Verdüsung, speziell die primäre Zerstäubung, im Allgemeinen über die Bildung eines Flüssigkeitsfilms. Je dünner dieser Flüssigkeitsfilm wird, desto feinere Partikel ergeben sich aus der Zerstäubung. **Abbildung 21 a)** und **b)** zeigen die Änderung des Kontaktwinkels sowie der durchschnittlichen Partikelgröße in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz zum Schmelzpunkt am Beispiel Kupfer. [35]

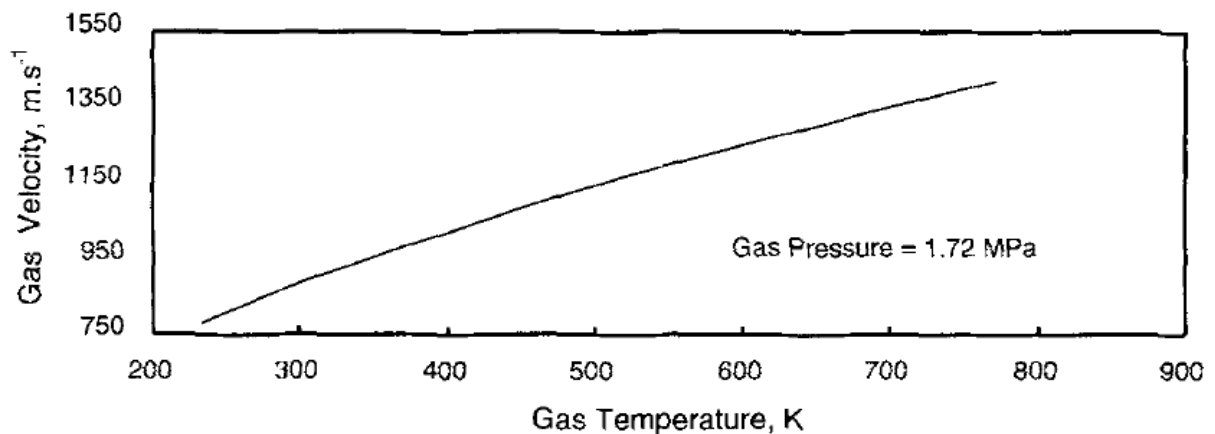


**Abbildung 21:** Abhängigkeit der Temperaturdifferenz zum Schmelzpunkt: a) Kontaktwinkel; b) Partikelgröße [35].

Eine Flüssigkeit kann dann dünn auf eine Fläche aufgetragen werden, wenn ihre Viskosität klein und das Benetzungsvermögen des Systems Flüssigkeit/Substrat groß ist, also wenn es einen geringen Benetzungswinkel zwischen Flüssigkeit und Substrat gibt. **Abbildung 21 a)** zeigt beispielhaft, was eine Erhöhung der Temperatur für den Benetzungswinkel bedeutet: Im Allgemeinen verringert sich mit steigender Temperatur die Viskosität und somit auch der Benetzungswinkel einer Schmelze. Eine weit über den Schmelzpunkt hinaus erhöhte Temperatur führt also zu einem feineren Film und somit auch Pulver, wie **Abbildung 21 b)** zeigt. Hier ist aber Vorsicht geboten, denn daraus resultiert auch eine größere Reaktivität der Schmelze. Es kann passieren, dass sich daraus Reaktionen mit dem Feuerfestmaterial ergeben.

## 2.5.6 Einfluss des Gases und der Gastemperatur

Wie bereits erwähnt hat die Geschwindigkeit des Zerstäubergases einen entscheidenden Einfluss auf die Korngröße des Metallpulvers. Je höher die Gasgeschwindigkeit ist, desto mehr Energie beinhaltet es und umso feineres Pulver kann hergestellt werden. Die Schallgeschwindigkeit eines Gases weist eine große Abhängigkeit von seiner Dichte auf. So hat Helium bei selber Temperatur und selben Druck im Vergleich zu Stickstoff eine wesentlich größere Schallgeschwindigkeit. So ließe sich durch die Verwendung von Helium als Zerstäubergas bei selben Druck wesentlich feineres Pulver herstellen, als es bei Verwendung von Stickstoff oder Argon der Fall wäre. Der bedeutend höhere Preis von Helium macht dies aber unwirtschaftlich. Eine andere Möglichkeit die Schallgeschwindigkeit eines Gases zu vergrößern ist eine Erhöhung der Temperatur. **Abbildung 22** zeigt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit eines Gases am Beispiel Stickstoff. Es ist zu erkennen, dass die Gasgeschwindigkeit proportional mit der Temperatur zunimmt. Allerdings darf auch nicht außer Acht gelassen werden, dass eine höhere Gastemperatur auch mit einer verringerten Kühlwirkung des Gases einhergeht. [36]



**Abbildung 22:** Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Temperatur für Stickstoff [36].

## 3 Theoretische Betrachtung des Benetzungsverhaltens

Wie bereits erwähnt hat das Benetzungsverhalten eines Metall/Keramik-Werkstoffpaares einen grundlegenden Einfluss auf den Ablauf und das Ergebnis des Verdünnungsprozesses. In diesem Kapitel werden grundlegende Konzepte hinsichtlich des Verständnisses von Benetzungserhalten und der Wechselwirkungen im System Feststoff/Flüssigkeit/Gas dargelegt.

### 3.1 Oberflächen und Grenzflächenenergie im Feststoff/Flüssigkeit/Gas-System

Im Grunde beschreibt das Wort Grenzfläche die trennende Oberfläche eines periodischen Gitters oder einer homogenen Phase. Im Fall des Feststoff/Flüssigkeit/Gas-Systems ist die Grenzfläche jene Zone, die zwei nicht mischbare, kondensierte Phasen trennt. Die zur Bildung der Grenzfläche notwendige reversible Arbeit wird als Grenzflächenspannung bezeichnet und wird definiert als: [37, 38]

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, v, n_i} \quad (3-1)$$

Hierbei steht F für die gesamte freie Energie des Systems, A für die Grenzfläche, T für die Temperatur, v für das Volumen und  $n_i$  für die Anzahl der Mole der Komponente i im System. Es ist wichtig festzuhalten, dass die Bezeichnung Oberflächenspannung (Formelzeichen  $\gamma_{lg}$ ,

Einheit N/m) sehr häufig für Flüssigkeiten verwendet wird. Sie ist numerisch und in ihren Dimensionen gleich wie die Oberflächenenergie (Einheit J/m<sup>2</sup>). Diese wird aber in der Regel für Feststoffe verwendet. [39]

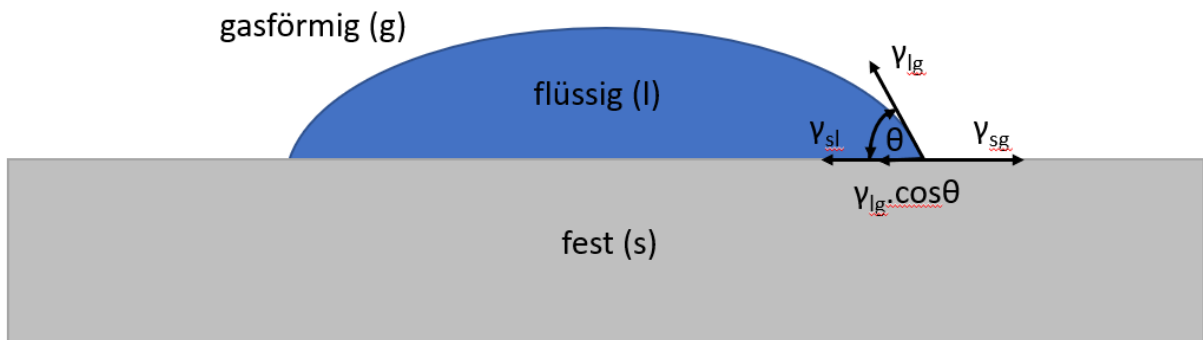
Zwei Größen beeinflussen die Oberflächenspannung maßgeblich: Das ist zum einen die chemische Zusammensetzung der Phasen und zum anderen die Temperatur. Die Oberflächenspannung kann bereits durch sehr geringe Gehalte von sogenannten oberflächenaktiven Elementen maßgeblich reduziert werden. Oberflächenaktive Elemente werden bevorzugt an der Oberfläche angelagert. [40]

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten verringert sich im Regelfall mit steigender Temperatur. Meist folgt die Verringerung der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur in einem begrenzten Bereich einer linearen Funktion. Eine Ausnahme dieses Verhaltens stellen Eisenlegierungen mit Gruppe IV Elementen (O, S, Se, Te) dar. Diese lösen sich mit steigender Temperatur von der Oberfläche, werden mobil und daraus folgend steigt die Oberflächenspannung. Des Weiteren ist bekannt, dass die für die Oberflächenspannung verantwortlichen Kräfte dieselben sind, die auch für latente Wärme und den Schmelzpunkt verantwortlich sind. Daraus folgt, dass Substanzen mit hohem Schmelzpunkt meist auch eine große Oberflächenspannung aufweisen. [40–42]

### 3.2 Die Young-Gleichung

Young fand heraus, dass eine Flüssigkeit, die auf einer flachen festen Oberfläche als Tropfen aufgebracht wird, eine charakteristische Form einnimmt. Diese Form gibt sich aus dem Bestreben des Systems, den Zustand minimaler Energie einzunehmen. Aus den drei Phasen Feststoff/Flüssigkeit/Gas ergeben sich ebenso viele Grenzflächen mit den dazugehörigen Grenzflächenspannungen  $\gamma_{lg}$ ,  $\gamma_{sg}$  und  $\gamma_{sl}$ . Sind diese Kräfte im Gleichgewicht bildet sich am Tripelpunkt, an dem sich alle drei Phasen treffen, der charakteristische Benetzungswinkel oder auch Kontaktwinkel dieses Systems. Dieser Wert ist ein Maß dafür, wie gut eine Flüssigkeit das feste Substrat benetzen kann. **Abbildung 23** zeigt schematisch das Gleichgewicht der drei Grenzflächenspannungen sowie die Lage des Benetzungswinkels. [43, 44]

Prinzipiell gilt ein System als benetzend, wenn der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Feststoff kleiner als 90° ist. Hat der Winkel hingegen einen Wert größer als 90° wird das System als nicht benetzend betrachtet. Die Grenzen dieser Definition liegen bei 0° (komplett benetzend) und 180° (komplett unbenetzend). [44]



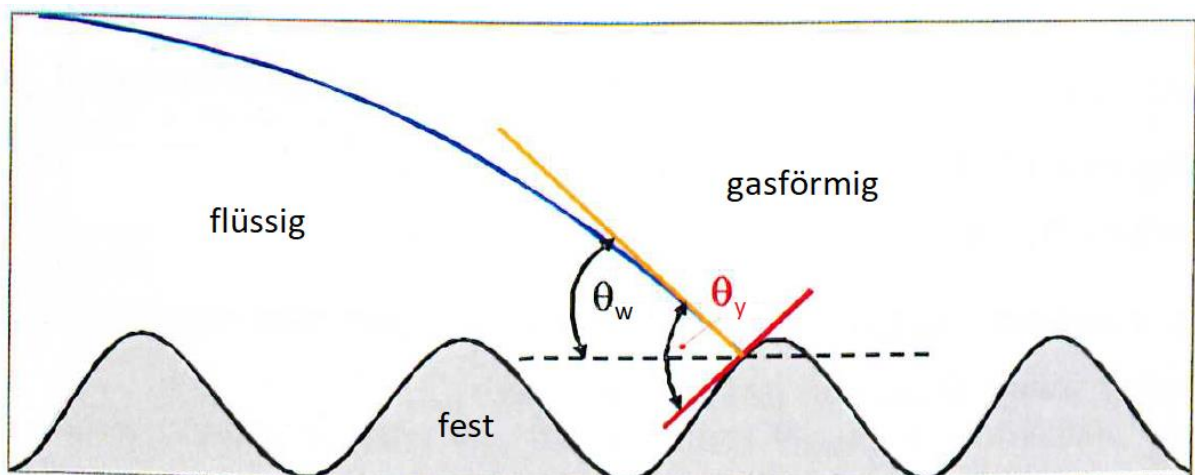
**Abbildung 23:** Tropfen einer Flüssigkeit auf einer festen planaren Oberfläche [44].

Aus dem Gleichgewicht des Dreiecks der drei Grenzflächenspannungen ergibt sich die sogenannte Young-Gleichung:

$$\theta_y = \cos^{-1} \left[ \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \right] \quad (3-2)$$

Das Gesetz beschreibt den Einzelkontaktwinkel einer Flüssigkeit mit einer idealen Oberfläche unter thermodynamischem Gleichgewicht. Dabei wird angenommen, dass die Fläche flach, glatt, inert, chemisch homogen, nicht porös und undeformierbar ist. Aus diesem Grund wird dieser Winkel auch als Gleichgewichtsbenetzungswinkel  $\theta_e$  bezeichnet. [45]

Da ein Festkörper nicht ideal ist und immer eine gewisse Rauigkeit aufweist ist der Gleichgewichtsbenetzungswinkel kaum messbar. Dieser Sachverhalt ist auf **Abbildung 24** dargestellt. Durch die Rauigkeiten der Oberfläche kann makroskopisch immer nur der scheinbare Benetzungswinkel  $\theta_w$  gemessen werden. Der tatsächliche Benetzungswinkel  $\theta_y$  bleibt unbekannt. [46]



**Abbildung 24:** Schema eines Tropfens auf einer geometrisch rauhen Oberfläche [47].

Der erkennbare Benetzungswinkel oder auch Wenzel Winkel  $\theta_w$  hängt also in großem Maße von der Rauigkeit des Substrates ab. Mithilfe des Rauigkeitsfaktors  $r$ , der definiert ist als der Quotient aus der tatsächlich benetzten Fläche und der geometrischen Kreisfläche, die der Tropfen einnimmt, lässt sich nach folgender Formel auf den tatsächliche Benetzungswinkel  $\theta_y$  zurückschließen. [48]

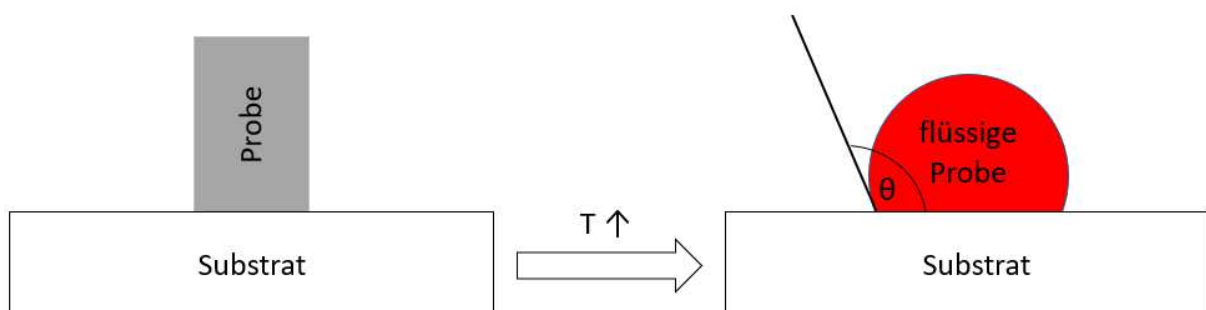
$$\theta_w = \cos^{-1}(r \cos \theta_y) \quad (3-3)$$

### 3.3 Methode des ruhenden Tropfens

Zur Messung des Kontaktwinkels zwischen einem Substrat und einem Flüssigkeitstropfen gibt es unterschiedliche Verfahren. Im folgenden Kapitel wird die Methode des ruhenden Tropfens beschrieben, da diese bei Hochtemperaturanwendungen die am weitesten verbreitete ist. [45]

Die Methode des ruhenden Tropfens basiert auf der Tropfenkonturanalyse. Die Form des ruhenden Tropfens ist eine Folge aus dem Gleichgewicht zwischen dem Schwerfeld der Erde, das den Tropfen plattdrücken will und der Oberflächenspannung, die danach strebt eine möglichst kleine Tropfenoberfläche zu bilden. [49]

Wie auf **Abbildung 25** dargestellt wird bei der klassischen Methode des ruhenden Tropfens eine kleine meist zylinderförmige Probe auf einem flachen keramischen Substrat aufgesetzt und über die Schmelztemperatur aufgeheizt. Der Tropfen entsteht bei dieser Methode also in situ. Sobald die gewünschte Haltetemperatur erreicht wird, kann der Benetzungswinkel über eine Hochtemperaturkamera und entsprechender Software direkt gemessen oder über entsprechende Auswertformeln berechnet werden. [45, 50]



**Abbildung 25:** Schematische Darstellung einer Probe des ruhenden Tropfens in festem und aufgeschmolzenem Zustand.

### 3.4 Einflüsse auf den Benetzungsprozess

Faktoren, die den Benetzungsprozess beeinflussen, können in zwei Gruppen unterteilt werden. Zum einen sind das interne Faktoren, wie die chemische Zusammensetzung der Proben und des Substrates oder auch die Temperatur, zum anderen externe Faktoren wie der Umgebungsdruck oder elektromagnetische Felder aus der Umgebung. Im nächsten Kapitel wird auf die wichtigsten Einflüsse eingegangen. [47]

#### 3.4.1 Der Einfluss von Legierungselementen

Aus der Youngs Gleichung folgt, dass eine bessere Benetzung stattfindet bzw. dass sich ein kleinerer Benetzungswinkel einstellt, wenn die Oberflächenspannung  $\gamma_{lg}$  und/oder die Grenzflächenspannung  $\gamma_{sl}$  reduziert werden. Oberflächenaktive Elemente beeinflussen diese beiden Parameter stark und können in zwei Gruppen unterteilt werden: [45]

- **Metalle** mit hoher chemischer Affinität zu Festphasenatomen (O, N, C usw.) tendieren dazu in vergleichsweise neutralen Matrixatomen (Fe, Ni, Cu usw.) Oberflächenreaktionen auszulösen und so die Benetzbarkeit zu beeinflussen. Ti, V, Zr und Cr gehören zu den aktivsten Elementen dieser Gruppe.
- **Nichtmetalle** mit einer hohen Affinität zu elektronegativen Elementen wie O, S, Se und Cl erhöhen die Benetzbarkeit von ionisch- und kovalent gebundenen Werkstoffen durch Metalle. Der Grund dafür ist, dass elektronegative Atome Elektronen von gelösten Metallatomen akzeptieren. Dadurch entstehen positiv geladene Metallionen, die mit oxidischen Anionen des Substrates durch Coulombkräfte interagieren, was die Benetzbarkeit erhöht.

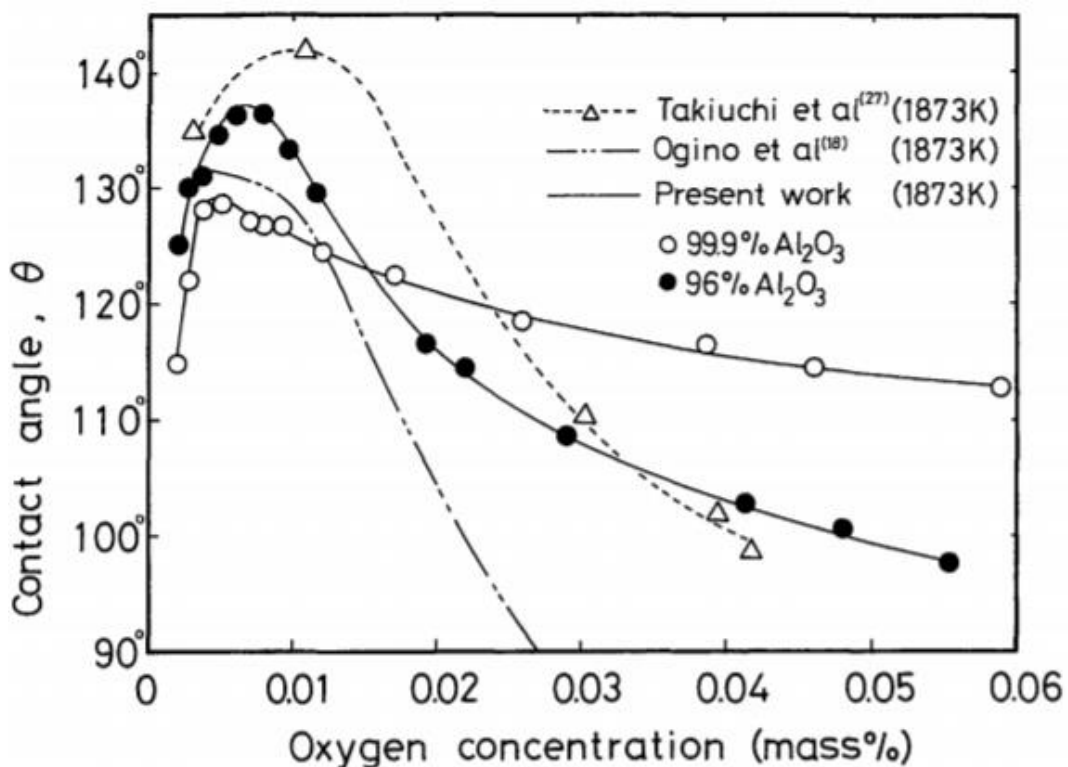
#### 3.4.2 Der Einfluss der Ofenatmosphäre

Die Ofenatmosphäre und somit der Gehalt an Restsauerstoff beeinflusst die Benetzbarkeit von  $Al_2O_3$  durch Eisenlegierungen maßgeblich. Beobachtungen zeigten, dass bei verschiedenen Eisenlegierungen der Benetzungswinkel durch den Wechsel von einer Argon- zu einer  $CO_2$ -Atmosphäre merklich reduziert wurde. Auch die Schaffung eines Vakuums kann die Benetzbarkeit beeinflussen. Bei niedrigen Partialdrücken von Sauerstoff wird der Oxidfilm des Substrates und der Probe entfernt, was zu einer Änderung des Benetzungsverhaltens führt. Bei steigendem Vakuum wird die Benetzbarkeit zuerst besser, aber später wieder schlechter. [51]



Speziell der Verteilungsprozess der Schmelze während des Aufschmelzens ist sehr durch die Ofenatmosphäre beeinflusst. In schlecht kontrollierten Atmosphären können die gasförmigen Verunreinigungen an der Oberfläche der Probe adsorbiert werden und so die Oberflächenenergie verringern. Werden kleinere Gehalte von Sauerstoff adsorbiert kann das zu einer verbesserten Benetzung führen. Wird aber die Löslichkeitsgrenze von Sauerstoff überschritten kommt es zur Ausscheidung von Oxiden, was die Benetzung verringert. [52]

Andere Forscher untersuchten sowohl den Effekt des Sauerstoffpartialdrucks als auch der Reinheit des Substrates. Im Falle eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Substrats in Kontakt mit reinem Eisen ergeben sich bei unreinen Substraten größere Kontaktwinkel, sprich eine schlechtere Benetzbarkeit als bei reinerem. **Abbildung 26** zeigt, dass der Kontaktwinkel bei einem 99,9% reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Eisen wesentlich geringer ist als der von 96% reinem. Das unreinere zeigt Einschlüsse von  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$ , was an die Grenzfläche seigern kann. Zusätzlich zeigt sich, dass in beiden Systemen der Kontaktwinkel anfangs mit dem Sauerstoffgehalt steigt. Wird ein kritischer Wert überschritten sinkt der Winkel sukzessive mit dem  $[\text{O}]$ -Gehalt des Eisens. [53]



**Abbildung 26:** Effekt von Sauerstoff auf den Kontaktwinkel von flüssigem Eisen bei 1600°C [53].

Der Sauerstoffgehalt hat also einen großen Einfluss auf den Benetzungswinkel und so auch auf die Oberflächenspannung. Unterschiedliche Studien weisen darauf hin, dass die Oberflächenspannung mit zunehmendem Sauerstoffgehalt in der Schmelze im Temperaturbereich von 1550 bis 1750°C abnimmt und der Gleichung von Belton folgt: [54]

$$\gamma_{lg} = \gamma_{lg}^0 - R T \Gamma_o \ln(1 + K_o a_o) \quad (3-4)$$

Hierbei ist  $\gamma_{lg}^0$  die Oberflächenspannung von reinem Eisen und  $\Gamma_o$  der Sättigungskoeffizient von Sauerstoff.

### 3.4.3 Einfluss der Temperatur

Eine Erhöhung der Temperatur hat im Allgemeinen eine Vergrößerung der Benetzungsgeschwindigkeit zur Folge. Eine höhere Temperatur geht aber aufgrund verbesserter Diffusion auch mit einer Erhöhung der Reaktivität zwischen Feuerfestmaterial und Legierung einher. Des Weiteren sinkt die Viskosität einer Legierung im Normalfall mit steigender Temperatur, was auch eine Verringerung der Oberflächenspannung zur Folge hat. All diese Faktoren sprechen für eine bessere Benetzung bei höherer Temperatur. [55]

Es wird davon ausgegangen, dass der Haupteinfluss der Temperatur auf den Benetzungswinkel eine Folge der Änderung der Spannungen an der fest/flüssig und flüssig/Gas Grenzfläche ist. Über einen begrenzten Temperaturbereich gilt für die Oberflächenspannung folgende Gleichung: [56]

$$\gamma_T = \gamma_m + \frac{d\gamma}{dT}(T - T_m) \quad (3-5)$$

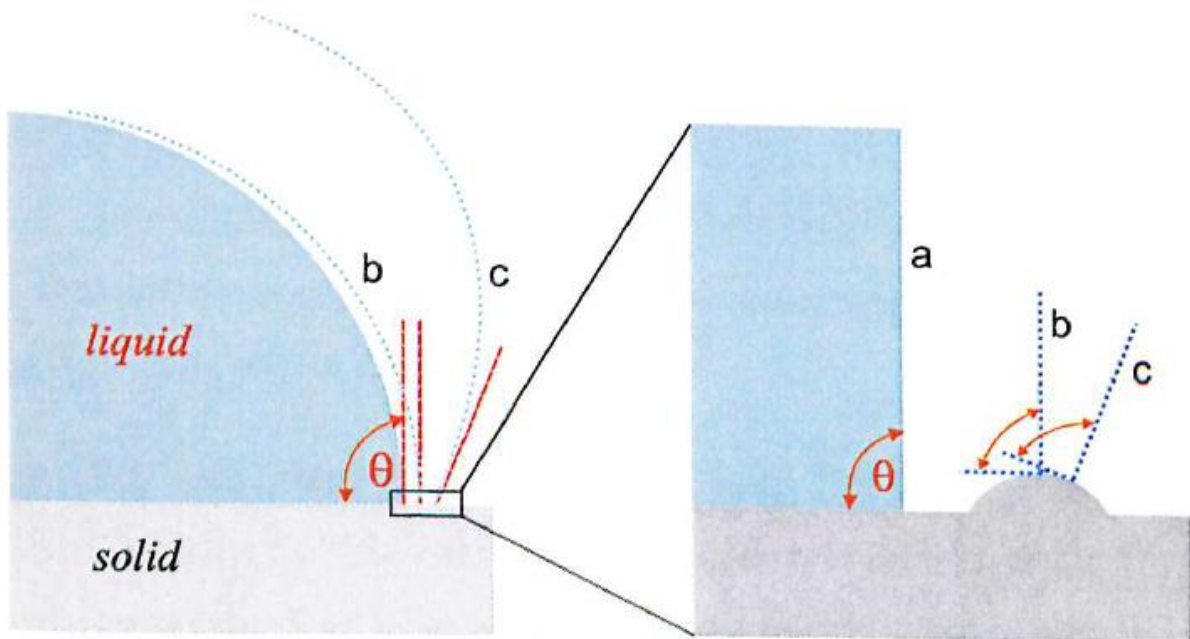
Hier bezeichnet  $T_m$  die Schmelztemperatur des Stoffes und  $\gamma_m$  die Oberflächenspannung am Schmelzpunkt. Der Wert  $d\gamma/dT$  ist ebenfalls stoffspezifisch und liegt für Reineisen bei  $d\gamma/dT = -0,52 \text{ mN/m}^\circ\text{C}$ . [47]

### 3.4.4 Einfluss von Substratstruktur und Topographie der Oberfläche

In polykristallinen Werkstoffen gibt es jede Menge Defekte. Dazu gehören Leerstellen, Poren, Versetzungen und Korngrenzen. Daraus folgt, dass diese Werkstoffe sehr inkonsistent und relativ unrein sind, mit örtlich verschiedenem Benetzungsverhalten. Zur Bestimmung des Benetzungswinkels eines Metall/Substrat-Systems wäre folglich ein monokristalliner Werkstoff sinnvoll, ist aber in der Herstellung in den meisten Fällen zu teuer. [57]

Des Weiteren hat die Oberflächenrauigkeit einen großen Einfluss auf die Benetzbarkeit. Wie bereits erwähnt hat das Young'sche Gesetz seine Gültigkeit nur bei idealen Bedingungen. Bei chemisch homogenen aber rauen Flächen treten zwei Effekte auf. Das ist zum einen der Barriereneffekt und zum anderen der Kapillareffekt. Der Barriereneffekt bezeichnet die Erhöhung des Kontaktwinkels bei zunehmender Rauigkeit. **Abbildung 27** zeigt den Vorgang. Breitet sich ein Tropfen von links nach rechts aus und trifft er auf eine Hürde, so springt er in

Position b und der Winkel beträgt makro- und mikroskopisch  $90^\circ$ . Breitet er sich weiter aus (Position c), so folgt der mikroskopische Winkel der Oberfläche der Kavität. Der makroskopische Winkel kann aber durchaus größer erscheinen. [47]



**Abbildung 27:** Makro- und Mikroskopische Betrachtung der Ausbreitung eines Tropfens über eine Hürde [47].

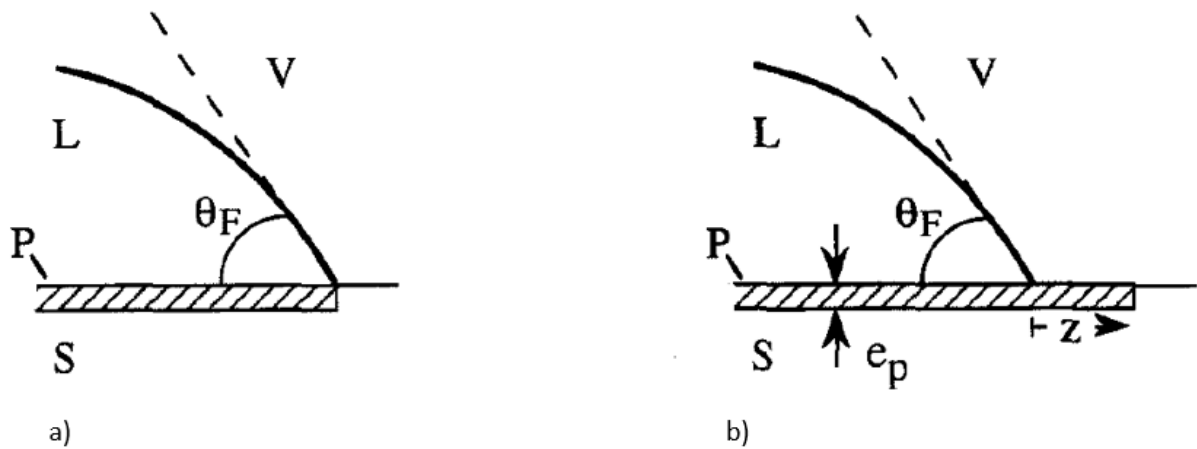
Durch den Kapillareffekt bzw. der sich daraus ergebenden kapillaren Anziehung oder Abstoßung von Rillen in der Oberfläche vergrößert oder verkleinert sich der Kontaktwinkel  $\theta$ . Für  $\theta_e < 90^\circ$  und zunehmende Rauigkeit verbessert sich die Benetzung. Für  $\theta_e > 90^\circ$  hingegen verschlechtert sich die Benetzung im Vergleich zu einer glatten Fläche. Bei einem Winkel von genau  $90^\circ$  hat der Kapillareffekt keine Auswirkungen. [47]

Mit der bereits erwähnten Wenzel-Gleichung (Formel (3-3)) lässt sich die Abhängigkeit des Benetzungswinkels von der Rauigkeit ermitteln. An dieser Stelle sei erwähnt, dass es auch andere Methoden gibt, um den Einfluss der Rauigkeit zu quantifizieren. Besonders das Modell von Cassie und Baxter wird häufig verwendet. Aus Platzgründen wird in dieser Arbeit aber darauf verzichtet. [58]

### 3.4.5 Einfluss von Grenzflächenreaktionen

Die Benetzbarkeit eines reaktiven Systems ist durch die letzte Grenzflächenreaktion bestimmt. Aus diesem Grund muss die Situation bestimmt werden, in der sich diese

Konfiguration einstellt. **Abbildung 28** zeigt die zwei unterschiedlichen Zustände, die auftreten können. [59]



**Abbildung 28:** Mögliche Konfigurationen eines reaktiven Systems: a) metastabiler b) stabiler Zustand [59].

Im metastabilen Zustand (Zustand a) erstreckt sich die Schicht aus dem Reaktionsprodukt nicht über den Tropfenrand hinaus. Deshalb ergibt sich der Gleichgewichtskontaktwinkel zu: [59]

$$\theta_e = \cos^{-1} \left[ \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{pl}}{\gamma_{lg}} \right] \quad (3-6)$$

Hier steht  $\gamma_{pl}$  für die Spannung der Produkt/Liquid Grenzfläche. Diese Konfiguration ist nur möglich, wenn die Reaktion außerhalb der p/l-Grenzfläche nicht ablaufen kann. [47]

Im stabilen Zustand (Zustand b) geht der Produktlayer über die Tropfengrenzfläche hinaus. In diesem Fall ergibt sich der Gleichgewichtswinkel zu: [59]

$$\theta_e = \theta_p = \cos^{-1} \left[ \frac{\gamma_{pg} - \gamma_{pl}}{\gamma_{lg}} \right] \quad (3-7)$$

In diesem Fall steht  $\gamma_{pg}$  für die Grenzflächenenergie zwischen Produkt und Gasphase.  $\theta_p$  repräsentiert den Gleichgewichtsbenetzungswinkel bezogen auf das Reaktionsprodukt. Für reaktive Systeme ist das die wahrscheinlichere Konfiguration. [59]

Der Einfluss der neu geformten Grenzfläche kann zwei unterschiedliche Benetzungsverhalten auslösen. Zum einen kann das Produkt besser benetzbar sein als das Substrat. Daraus wird sich ein kleinerer Benetzungswinkel ergeben. Zum anderen kann das Produkt schlechter benetzbar sein, was zu sehr großen Winkeln führen kann. [47]

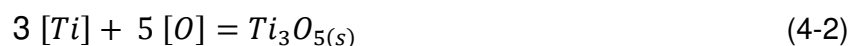
## 4 Thermodynamik der Grenzflächenreaktionen

Die meisten der untersuchten Stähle sind entweder mit Titan, Aluminium, Niob oder mehreren der genannten Elementen legiert. Durch diesen Umstand kommt es zur Bildung von Oxidschichten an der Grenzfläche zwischen Metall und dem Feuerfestmaterial aus Zirkonoxid. Im nächsten Kapitel wird die Thermodynamik hinter der Bildung von diesen Oxiden umrissen.

### 4.1 Einschlusstypen in titanlegierten Stählen

Einschlüsse dieser Art sind vor allem aus titanstabilisierten Stählen bekannt und vermindern deren Reinheit und Vergießbarkeit. Des Weiteren kann es dadurch zu Clogging kommen. Im Einzelnen sind die Bildung von TiN, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> sowie des Desoxidationsprodukts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und des Spinells MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bekannt. [60]

Die Reaktionen zur Bildung der gängigen Einschlüsse sind die Folgenden:



Die dazugehörigen Löslichkeitsprodukte berechnen sich zu: [61]

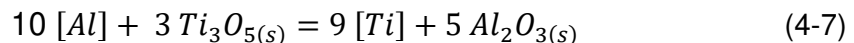
$$[\%Ti] * [\%N] = \frac{a_{TiN}}{K_1 * f_{Ti} * f_N} \quad (4-4)$$

$$[\%Ti]^3 * [\%O]^5 = \frac{a_{Ti_3O_5}}{K_2 * f_{Ti}^3 * f_O^5} \quad (4-5)$$

$$[\%Al]^2 * [\%O]^3 = \frac{a_{Al_2O_3}}{K_3 * f_{Al}^2 * f_O^3} \quad (4-6)$$

Hier stehen  $K_1$  bis  $K_3$  für die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (4-1) bis (4-3).  $f_{Ti}$ ,  $f_O$  und  $f_N$  beschreiben die Aktivitätskoeffizienten der jeweiligen Spezies relativ zum Standard von einem Gewichtsprozent in reinem Eisen.  $a_{TiN}$ ,  $a_{Ti_3O_5}$  und  $a_{Al_2O_3}$  sind die Aktivitäten der festen Einschlüsse. Die Löslichkeitsprodukte sind konstant für eine fixe Temperatur und Stahlzusammensetzung. Sie geben jeweils die maximal löslichen Gehalte für jede Spezies an, über der es zur Ausscheidung der nichtmetallischen Einschlüsse kommt. Das Löslichkeitsprodukt hängt indirekt proportional von der Gleichgewichtskonstante ab, die wiederum bei sinkender Temperatur steigt. Daraus folgt, dass das Löslichkeitsprodukt bei sinkender Temperatur abnimmt, was zur Folge hat, dass es bei Abkühlung vermehrt zu Ausscheidungen kommt. Praktische Folgen hat das für den Gießprozess. Durch das Temperaturgefälle von Pfanne über Tundish bis hin zur Gussform tendiert der Stahl vermehrt dazu Ausscheidungen zu bilden. [61]

Sind sowohl Aluminium als auch Titan in gelöster Form zugegen, so muss noch folgende Formel berücksichtigt werden: [61]

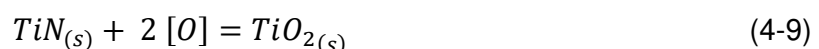


Reaktion (4-7) zeigt, dass zwischen Al und Ti ein Konkurrenzkampf um den vorhandenen Sauerstoff herrscht. Aluminium bildet stabilere Oxide und führt im Regelfall dazu, dass  $Ti_3O_5$  erst bei hohen [Ti]-Gehalten stabil wird. Es gibt also ein [Al]/[Ti]-Verhältnis, über dem  $Al_2O_3$  das bevorzugte Reaktionsprodukt ist. [61]

Beobachtungen zeigen auch, dass TiN in fester Form in Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff (also in Abwesenheit von [Al]) keine stabile Phase ist. Ist [O] zugegen, so reagiert das TiN nach folgender Formel: [62]



Des Weiteren ist es möglich, dass Sauerstoff durch die Poren des Feuerfestmaterials an die Grenzfläche zum Stahl diffundiert das dort befindliche Titanitrid direkt nach folgender Formel in ein Oxid umwandelt: [63]



## 4.2 System $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$

Das  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -System ist seit Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Es weist eine große Anzahl an polymorphen Komponenten auf. **Abbildung 29** zeigt das Zweistoffsystem  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  bei einem Bar Druck. Man erkennt, dass im Temperaturbereich zwischen 1500 und 2000K (also etwa 1200 bis 1700°C)  $\text{ZrO}_2$  eine ausgeprägte Randlöslichkeit für  $\text{TiO}_2$  zeigt. Das Umgekehrte gilt ebenso,  $\text{TiO}_2$  hat in diesem Temperaturbereich eine große Löslichkeit für  $\text{ZrO}_2$ . Des Weiteren bildet sich bei dieser Temperatur und etwa gleich großen Molenbrüchen von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  eine Mischphase aus beiden Oxiden. Diese Phase hat die Stöchiometrie  $(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_4$ . Diese Umstände lassen Zirkonoxid als keine gute Wahl als Feuerfestmaterial für titanlegierte Stähle erscheinen. Sobald sich Titanoxid an der Grenzfläche bildet, dürfte es das Feuerfestmaterial infiltrieren. [64]

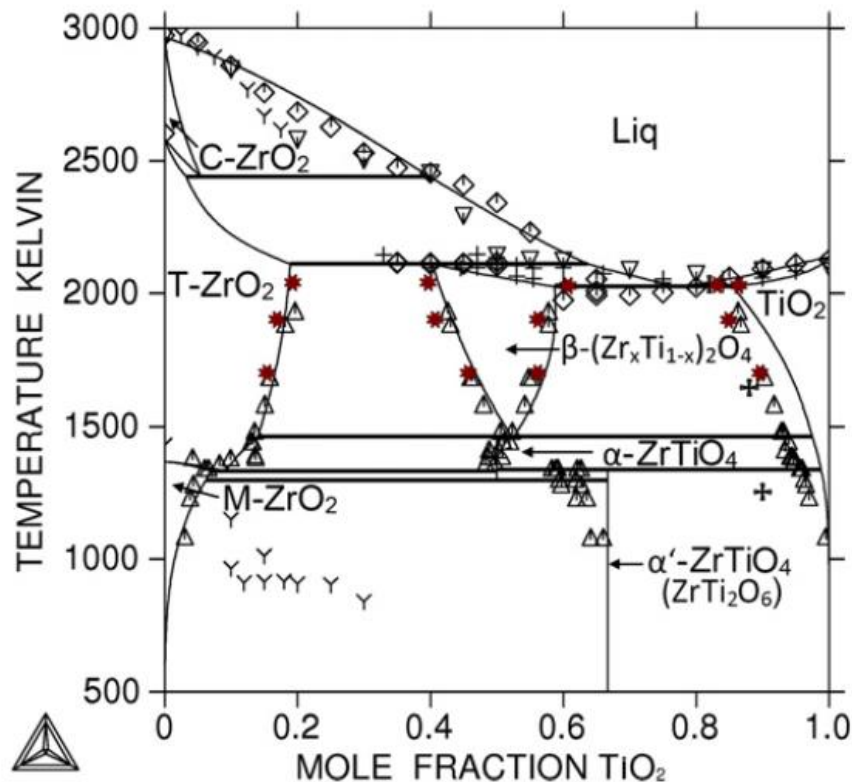


Abbildung 29:  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ -System [64].

## 5 Grundlagen der Viskosität

Eine für den Verdünnungsprozess wichtige Größe ist die Viskosität der Schmelze. Im Allgemeinen gilt eine Flüssigkeit als leicht zu zerstäuben, wenn seine intermolekularen Anziehungskräfte gering sind, also die Viskosität gering ist. Im folgenden Kapitel wird dargelegt, wie die Viskosität definiert und gemessen wird.

### 5.1 Definition der Viskosität

Die Viskosität, auch Zähigkeit genannt, ist definiert durch die Tangentialkraft  $F$ , die zwei Flüssigkeitsschichten von der Fläche  $A$  und dem Abstand  $Z$  aufeinander ausüben, wenn eine Relativgeschwindigkeit  $v$  zwischen ihnen vorliegt. [65]

$$F = \eta A \frac{\partial v}{\partial z} \quad (5-1)$$

Bezieht man die Kraft auf die Fläche der Flüssigkeitsschicht  $A$  so ergibt sich eine Scherspannung  $\tau$ . Die Änderung der Relativgeschwindigkeit  $v$  bezogen auf die Schichtdicke  $Z$  wird Scherrate  $\dot{\gamma}$  genannt. Daraus ergibt sich folgende Formel für die Scherviskosität: [66]

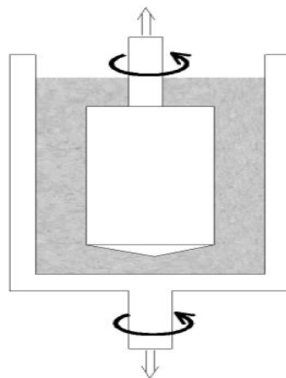
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (5-2)$$

Die Einheit der Viskosität ist Pascalsekunde [Pas]. In älteren Publikationen finden sich aber noch die Einheiten Poise [P] oder Zentipoise [cP]. Eine Pascalsekunde entspricht 10 Poise und 1000 Zentipoise. Für newton'sche Fluide gilt, dass die Viskosität eine Funktion der Temperatur ist. Die Viskosität von Nicht-Newton'schen Fluiden hingegen ist auch eine



Funktion von Scherrate und Zeit. Ein Absinken der Viskosität mit der Scherrate nennt man scherverdünnendes Verhalten, steigt sie hingegen verhält sich das Material scherverdickend. [66]

Die Scherviskosität von Metallen wird in Rotationsrheometern ermittelt indem ein rotierender Kegel in einen Tiegel mit der Schmelze geführt wird. Zwischen dem Kegel und dem feststehenden Tiegel entsteht eine Scherströmung, bei welcher die Scherrate in radialer Richtung konstant ist. Über die Messung des Drehmomentes und der Drehzahl kann auf die Viskosität rückgeschlossen werden. **Abbildung 30** zeigt die schematische Darstellung eines Rotationsrheometers. [66]



**Abbildung 30:** Schematische Darstellung eines Rotationsrheometers [66].

## 6 Untersuchte Werkstoffe

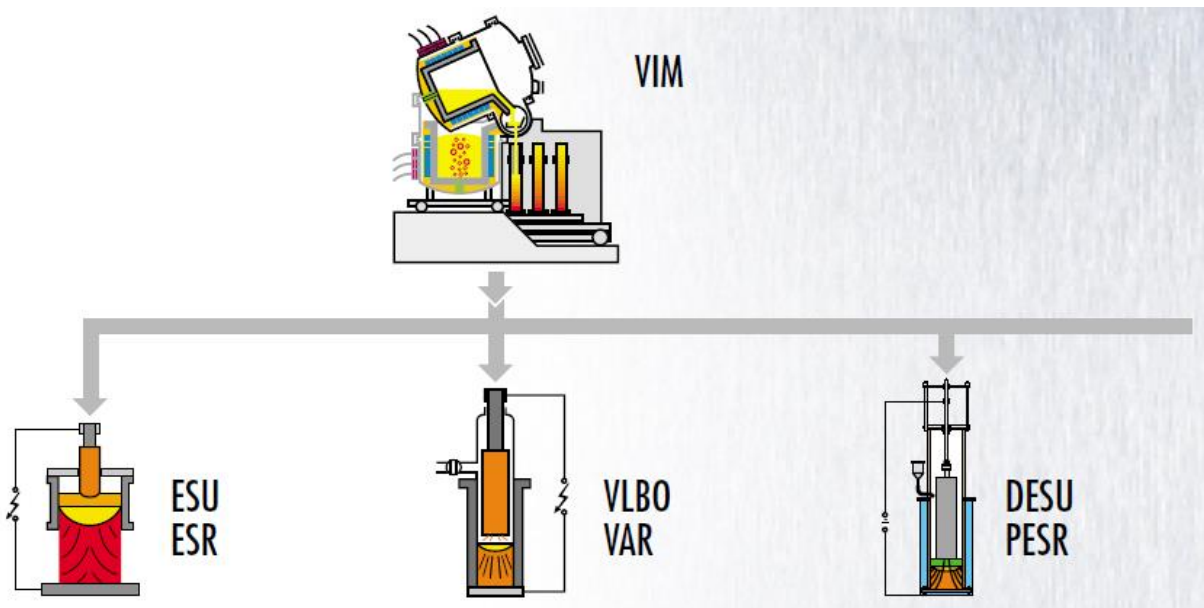
Wie bereits erwähnt gibt es Werkstoffe, die unproblematisch verdüsbare sind und welche, bei denen die Schmelze zum Anfrischen am Düsenstein neigt. Im Zuge dieser Arbeit werden vier Werkstoffe untersucht. Als gut bzw. schlecht verdüsbare Vertreter der Nickelbasis-Legierungen werden die Werkstoffe Böhler L326 und Böhler L334 verglichen. Als einfach und schwierig handhabbare Kombination im Bereich der Warmarbeitsstähle dienen die Materialien Böhler W360 und Böhler W722. Im folgenden Kapitel werden diese Produkte hinsichtlich Einsatzbereich, chemische Zusammensetzung und üblichem Herstellweg kurz vorgestellt.

### 6.1 Böhler L326 (Alloy 520)

Der Böhler L326 oder auch Alloy 520 ist eine aushärtbare Nickelbasislegierung mit besonders hoher Warmfestigkeit und Warmstreckgrenze, sowie guter Kriechbeständigkeit für Temperaturen von über 700°C. Hauptanwendungsgebiet dieses Werkstoffs ist die Herstellung von hochbeanspruchten Turbinenschaufeln für Flugzeuge und stationäre Gasturbinen. [67]

Die übliche Herstellroute ist auf **Abbildung 31** abgebildet. Im Vacuum Induction Melting (VIM)-Prozess wird aus hochqualitativen Nickelschrotten und reinen Legierungselementen der Werkstoff erschmolzen. Der Abguss der Elektroden erfolgt durch Kippen des Schmelzriegels ebenfalls unter Vakuum. Diese werden im Anschluss durch ESU (Elektro-Schlacke-Umschmelzen), VLBO (Vakuumlichtbogen-Umschmelzen) oder DESU (Druck-Elektro-Schlacke-Umschmelzen) je nach geforderten Qualitätskriterien weiterverarbeitet. Die übliche

Route für den L326 ist das „double melting“. Hierbei folgt dem VIM ein ESU-Umschmelzen, was ausreichend ist um die Qualitätskriterien zu erfüllen. [67]



**Abbildung 31:** Typischer Herstellungsweg für Nickelbasislegierungen [68].

**Tabelle 1** zeigt die nominelle chemische Zusammensetzung des L326. Die wichtigsten Legierungselemente (neben Nickel) sind Chrom, Kobalt Molybdän sowie die Ausscheidungsbildner Titan und Aluminium. [67]

**Tabelle 1:** Nominelle chemische Zusammensetzung des L326 [67].

| C [wt.%] | Cr [wt.%] | Mo [wt.%] | Ni [wt.%] | W [wt.%] | Co [w.%] | Ti [wt.%] | Al [wt.%] | Fe[wt. %] |
|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 0,05     | 19,00     | 6,30      | 57,60     | 1,00     | 12,50    | 3,10      | 2,10      | Bal.      |

## 6.2 Böhler L334 (Alloy 718)

Diese Nickelbasislegierung wurde ursprünglich als Werkstoff für die Luft- und Raumfahrt entwickelt. Heutzutage ist er aber aufgrund seiner Festigkeit und Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit vermehrt in der Öl- und Gasindustrie, aber auch in der Energietechnik zu finden. Übliche Anwendungen sind dementsprechend Wärmetauscher, Ventile und Pressdorne sowie Turbinenschaufeln. [69]

Die übliche Herstellungsrouten ist ähnlich wie die des L326 aus Kapitel 6.1. Zuerst wird der Werkstoff im VIM erschmolzen, gefolgt vom Abguss im Vakuum und einer oder mehreren

weiteren Umschmelzbehandlungen. Die typische Kombination ist das sogenannte „triple melt“ mit der Abfolge VIM+ESR+VAR. [67]

Wie **Tabelle 2** zeigt handelt es sich um eine Nickel-Chrom-Legierung, die mit dem ausscheidungsbildendem Element Niob relativ hoch legiert ist. Zusätzlich ist noch Molybdän und geringere Gehalte an Titan und Aluminium legiert. [67]

**Tabelle 2:** Nominelle chemische Zusammensetzung des L334 [67].

| C [wt.%] | Cr [wt.%] | Mo [wt.%] | Ni [wt.%] | Ti [wt.%] | Al [wt.%] | Nb [wt.%] | Fe [wt.%] |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0,03     | 19,00     | 3,10      | 53,80     | 0,95      | 0,55      | 5,30      | Bal.      |

### 6.3 Böhler W360

Dieser Werkstoff wurde als Werkzeugstahl für Matrizen und Stempel entwickelt und zeichnet sich durch eine gute Kombination aus Härte und Zähigkeit aus. Andere übliche Anwendungen sind Pressdorne, Strangpress-Werkzeuge, zähigkeitskritische Kaltarbeitsanwendungen sowie als Werkzeugmaterial für Schnellschmiedepressen. [70]

Die typische Herstellroute für Warmarbeitsstähle, bei Böhler Edelstahl GmbH & Co KG ist in **Abbildung 32** dargestellt. Primäres Einschmelzaggregat ist der ELBO (Elektro-Lichtbogenofen). Hier startet der Produktionsprozess durch Einschmelzen von sortiertem Schrott und Legierungselementen. Nach dem Abstich durchläuft der Stahl die Sekundärmetallurgie zur genauen Einstellung der chemischen Zusammensetzung und der entsprechenden Gießtemperatur. Der Abguss erfolgt mittels steigendem Blockguss. Dabei besteht die Möglichkeit Elektroden für einen weiteren Umschmelzprozess abzugießen (ISOBLOC®), oder Blöcke zu gießen, welche ohne Umschmelzen auf ihre Endabmessung umgeformt werden (ISODISC®). [71]

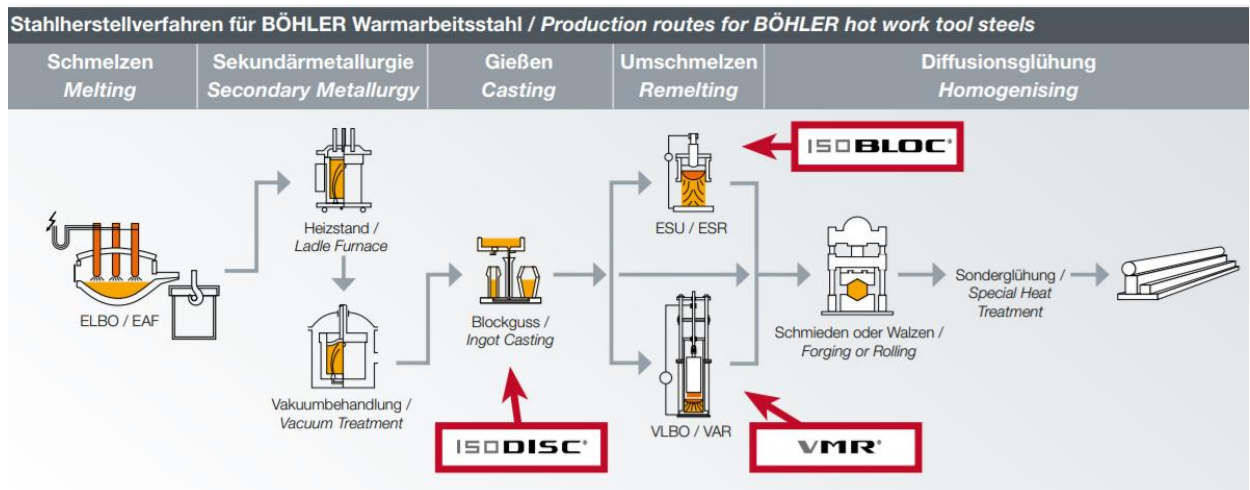


Abbildung 32: Übliche Herstellrouten von Warmarbeitsstählen [72].

Erfolgt vor der Umformung ein weiterer Umschmelzprozess durch das ESU-Verfahren (ISOBLOC®) weist dieses Material einen höheren Reinheitsgrad und eine höhere Homogenität gegenüber dem konventionell vergossenem Material auf. Daher wird der Großteil der erzeugten Menge an W360 umgeschmolzen und als W360 ISOBLOC® verkauft.

Die besten Reinheitsgrade sind durch eine VLBO-Behandlung nach dem Blockguss zu erreichen und werden mit dem Anhängsel VMR® versehen. Dieser Prozess wird jedoch beim W360 nicht angewandt. [70, 67]

Tabelle 3 zeigt die nominelle chemische Zusammensetzung des Böhler W360.

Tabelle 3: Nominelle chemische Zusammensetzung des W360 [70].

| C [wt.%] | Si [wt.%] | Mn [wt. %] | Cr [wt.%] | Mo [wt.%] | V [wt.%] | Fe [wt.%] |
|----------|-----------|------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 0,50     | 0,20      | 0,25       | 4,50      | 3,00      | 0,55     | Bal.      |

## 6.4 Böhler W722 (X3NiCoMoTi18-9-5)

Dieser Werkstoff ist kein klassischer Warmarbeitsstahl, sondern ein martensitaushärtender (Maraging) Stahl. Seine guten Festigkeitswerte ergeben sich nicht aus einem klassischen Härtegefüge, sondern durch Ausscheidungshärtung aus einer nickelmartensitischen Grundmatrix. Typische Anwendungsfälle sind Kaltstauch- und Kaltfließpresswerkzeuge sowie Scherenmesser, Armierungen, Kunststoffformen und auch Warmpresswerkzeuge. [73]

Auch wenn sich das Legierungskonzept dieses Werkstoffes grundlegend von dem eines konventionellen Warmarbeitsstahles unterscheidet, so ist der Herstellungsweg bis zur Wärmebehandlung doch derselbe wie der in **Kapitel 6.3** beschriebene. Aufgrund des sehr niedrigen Kohlenstoffgehaltes muss aber Wert auf die Tiefentkohlung in der Pfannenstandsentsgasung gelegt werden. Der größte Teil dieser Produkte wird als W722 VMR® verkauft. **Tabelle 4** zeigt die nominelle chemische Zusammensetzung dieses Materials. [73]

**Tabelle 4:** Nominelle chemische Zusammensetzung des W722. [73]

| C [wt.%]   | Mo [wt.%] | Ni [wt.%] | Co [wt.%] | Ti [wt.%] | Fe [wt.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Max. 0,005 | 4,85      | 18,00     | 9,25      | 1,00      | Bal.      |

## 7 Versuchsdurchführung

Auf den folgenden Seiten ist die Durchführung der vorgesehenen Versuche dargelegt. Des Weiteren werden die generierten Ergebnisse zusammengefasst.

### 7.1 Untersuchung der Düsenbären

Die Stahlbären wurden auf unterschiedlichste Arten untersucht. Den Anfang machte eine optische Bemusterung der Oberfläche der Bären sowie der keramischen Düse. Jeweils ein Bär der Werkstoffe W722 und L334 wurden anschließend aufgeschnitten und lichtmikroskopisch begutachtet. Des Weiteren konnte eine Kombination einer Düse und eines Bären des Werkstoffs W722 eingebettet, abgeschliffen, geätzt und sowohl lichtmikroskopisch als auch mittels REM untersucht werden.

#### 7.1.1 Optische Bemusterung der Bären und der Düsen

**Abbildung 33** zeigt einen Stahlbären aus dem Werkstoff W722. Das obere Ende hatte Kontakt mit der Düse, der Rest hing frei im Gasstrahl.



**Abbildung 33:** Düsenspritzguss aus dem Werkstoff W722.

An der Oberfläche des Bären sind tiefe Rillen zu sehen, die alle in dieselbe Richtung zeigen. Sie entstehen dadurch, dass das mit hohem Druck ausströmende Gas hier Schmelze erstarren lässt bzw. auch einen Teil davon mitreißt. Sie bilden also den Gasstrom ab. Es ist zu erkennen, dass das Gas Tangential eingebracht wird und einen Spin erfährt. Dieser dient zur Stabilisation der Strömungsverhältnisse.

Auch die keramische Düse wurde einer optischen Untersuchung unterzogen. Wie sich herausstellte wiesen nahezu alle Düsen aus Zirkonoxid Risse auf, nachdem sie im Betrieb waren. Diese Risse entstanden mit großer Wahrscheinlichkeit schon zu Beginn des Verdünnungsprozesses durch den Thermoschock, der sich aus der großen Temperaturdifferenz zwischen dem heißen flüssigen Metall und der kalten Düse ergab. Es wird vermutet, dass diese Risse als Startpunkt für die Bärenbildung dienen könnten. Energetisch betrachtet macht das Sinn, denn legt sich ein Metalltropfen in einem Riss an, muss er weniger Energie für die Bildung freier Oberfläche aufwenden. Andersherum betrachtet kann mit derselben Oberflächenenergie im Riss ein größerer Tropfen gebildet werden, der dann leichter wachsen kann. **Abbildung 34 a)** und **b)** zeigen das Verhalten verschiedener Werkstoffe. Die Düsen wurden nach dem Gießprozessen ausgebaut und fotografiert. [74]



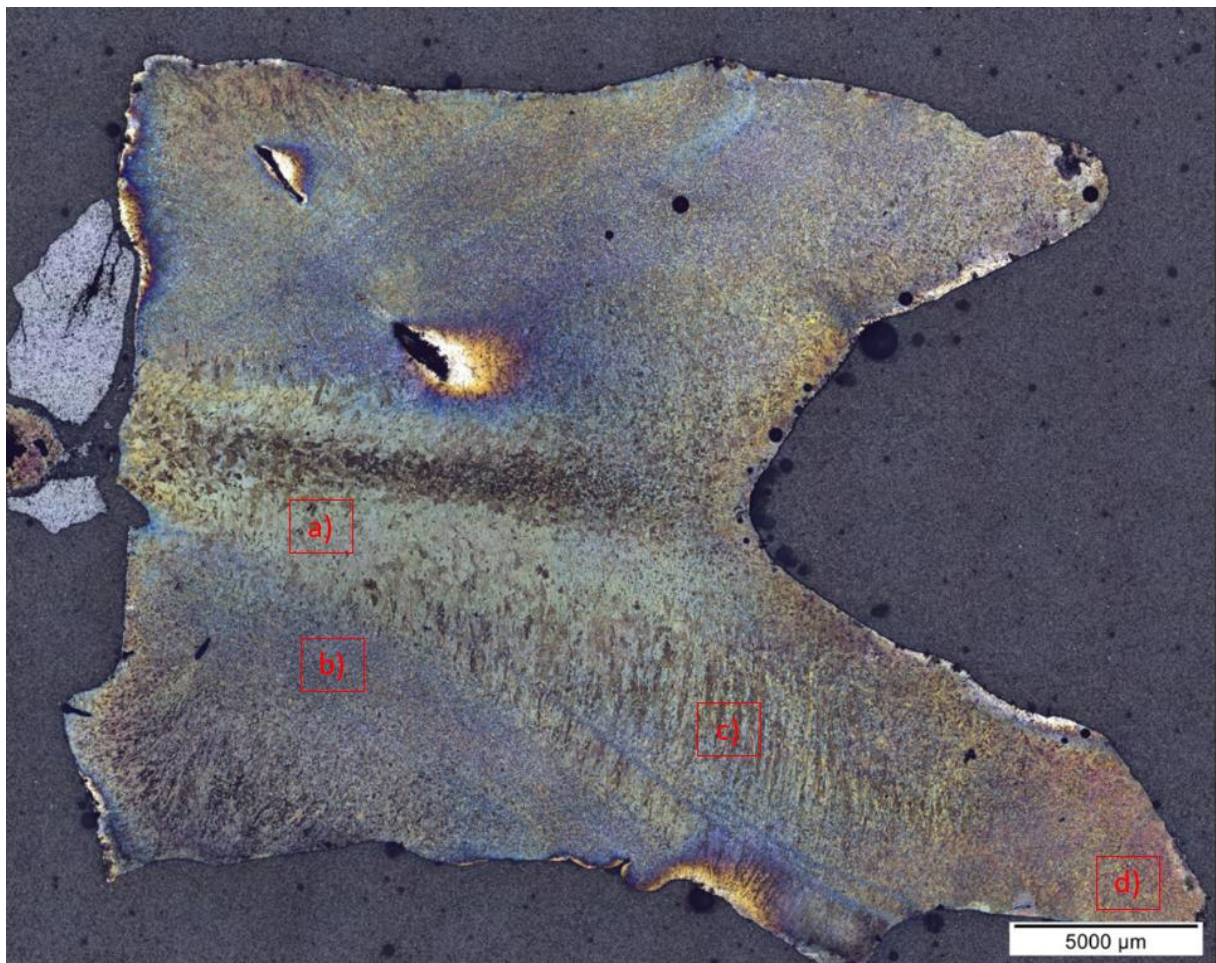


**Abbildung 34:** a) Böhler W360 b) Böhler W722.

Auf **Abbildung 34 a)** ist eine gebrauchte Düse nach der Herstellung von Pulver aus Böhler W360 zu sehen. Es ist gut zu erkennen, dass sich am Rand, wo der Gasstrahl auf die Schmelze trifft ein feines Metall-bärtchen formt. Im Rissbereich ist dieses Bärtchen weitaus größer. Das scheint die Vermutung, dass die Risse als Ausgangspunkt für das Bärenwachstum dienen, zu untermauern. Des Weiteren haben sich aber nur kleine Metallkugeln an der Düsenunterseite abgelagert und es kommt bei diesem Werkstoff nicht zur Bärenbildung. **Abbildung 34 b)** dagegen zeigt die Düse nach der Verarbeitung des Böhler W722. Hier hat sich bereits ein Bär gebildet und die gesamte Fläche der Düsenunterseite ist mit Metall bedeckt. Es scheint wahrscheinlich, dass das Bärenwachstum an den Rissen startet. Hat sich erst einmal ein Ansatz gebildet, so wird die Gasströmung davon beeinflusst. Hinter diesem Ansatz entsteht ein Windschatten und es wird sich immer mehr Material ansammeln, der Stahlbär beginnt nach innen und konzentrisch immer weiter zu wachsen.

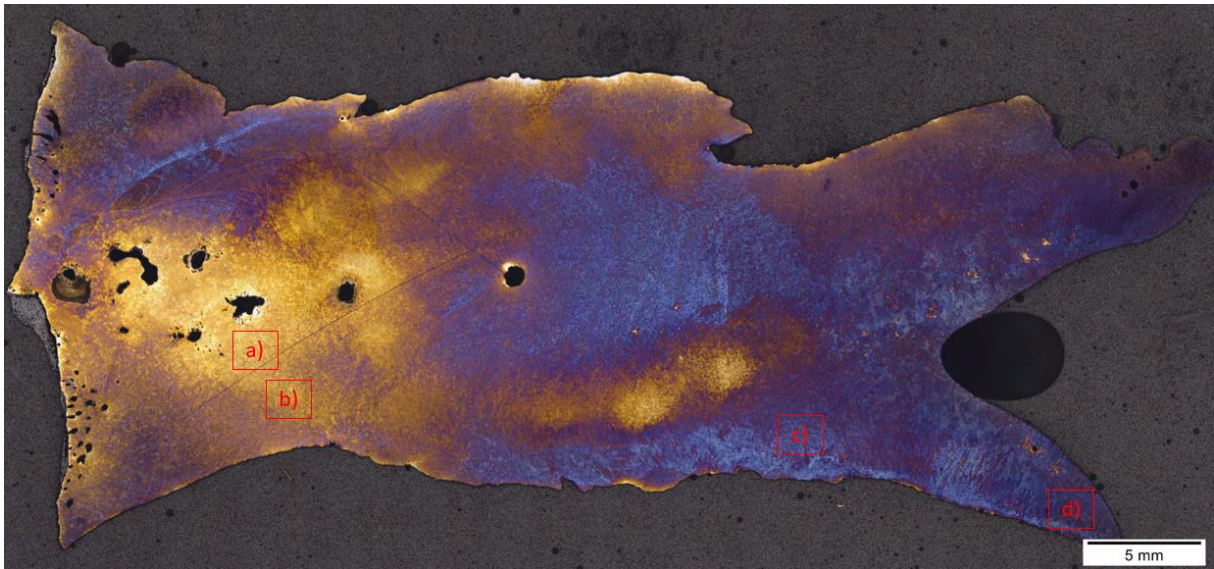
### 7.1.2 LIMi Untersuchung der Bären

Zur lichtmikroskopischen Untersuchung wurde je ein Stahlbär der Werkstoffe Böhler W722 und Böhler L334 der Länge nach aufgeschnitten, kalteingebettet, geschliffen, poliert und mittels Beraha-Farbätzung kontrastiert. **Abbildung 35** zeigt das Übersichtsbild des Schliffs aus dem Material W722 und **Abbildung 36** den Schliff aus L334.



**Abbildung 35:** Übersichtsbild eines Bären aus dem Werkstoff W722.

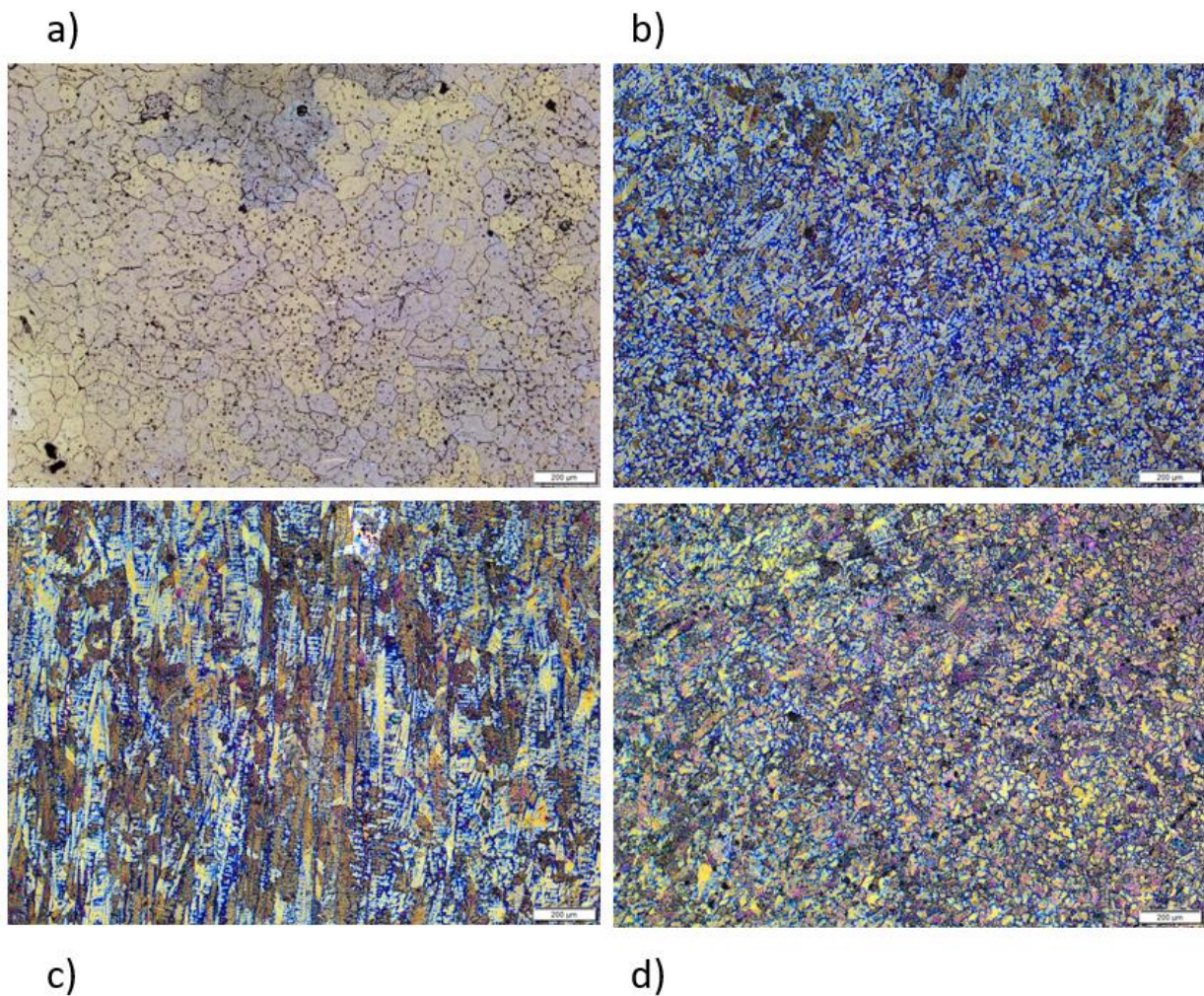
Auf dem Bild, das oben zu sehen ist, kann man deutlich erkennen, dass ein Stahlbär nicht homogen und auch nicht symmetrisch aufgebaut ist. Vielmehr besteht er aus vielen Schichten unterschiedlicher Dicke und Struktur. Diese Schichtbildung kommt vermutlich durch den Verdüsungsprozess selbst zustande. Wie bereits erwähnt wird das Prozessgas zur Stabilisierung der Verdüsung in Drehung versetzt. Das heißt während der Verdüsung wandert auch die Schmelze im äußeren Bereich im Kreis. Je nach Verweilzeit der Schmelze und den Abkühlbedingungen an den unterschiedlichen Positionen kommt es zu einer gerichteten oder globulitischen Erstarrung. Des Weiteren sind die Positionen, an denen Detailaufnahmen der unterschiedlichen Gefügezusammensetzungen gemacht wurden, mit roten Kästchen gekennzeichnet.



**Abbildung 36:** Übersichtsbild eines Bären aus dem Werkstoff L334.

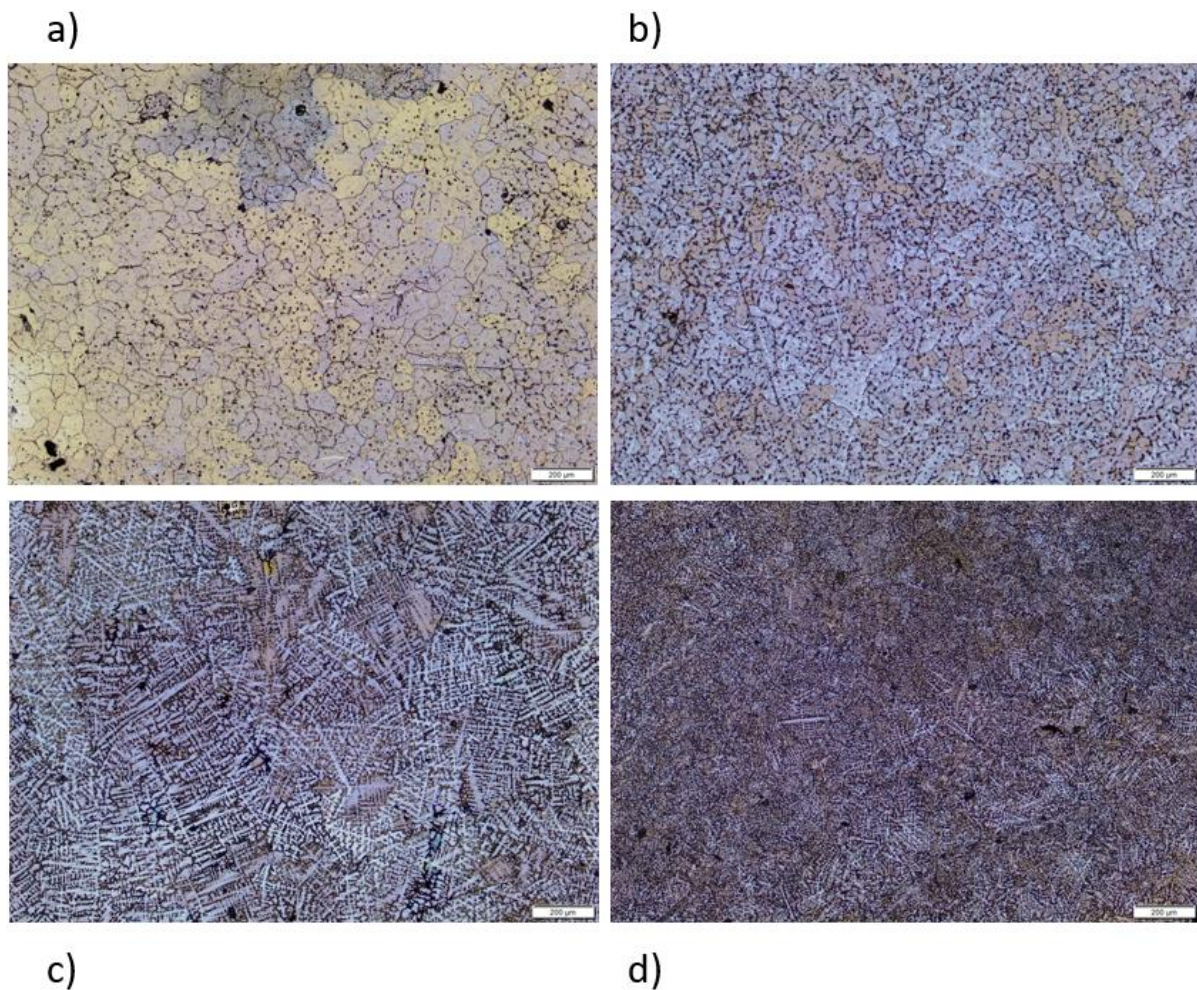
Bei dem Werkstoff L334 scheint die Erstarrung auf den ersten Blick weit weniger unregelmäßig zu sein. Die schichtige Erstarrung ist aber auch hier eindeutig zu erkennen. Die Positionen der Detailaufnahmen sind an dieser Probe ebenso mit roten Kästchen gekennzeichnet.

**Abbildung 37 a) bis d)** zeigen die unterschiedlichen Erstarrungszonen des Werkstoffs W722. Auf **Abbildung 37 a)** nahe dem schnell erstarrten Kern ist das Gefüge noch relativ grob und ferritisch-globulitisch. Hier dürfte die Abkühlgeschwindigkeit vergleichsweise klein gewesen sein. Auf **Abbildung b)** in größerer Nähe zum Rand ist das Gefüge wesentlich feiner und weist leicht dendritische Züge auf. Das spricht für eine rasche Abkühlung. Auf der weiter unten liegenden **Abbildung c)** hingegen zeigt sich ein längliches, dendritisches Gefüge. Die Vermutung liegt nahe, dass hier eine gerichtete Erstarrung von innen nach außen stattgefunden hat. **Abbildung d)** wurde ganz am unteren Ende des Stahlbären aufgenommen. Das Gefüge ist fein globulitisch, was für eine schnelle Abkühlung spricht. Im Allgemeinen scheint die Abkühlgeschwindigkeit von innen nach außen und von oben nach unten zuzunehmen, auch wenn diese Gesetzmäßigkeit von einzelnen groben Schichten durchbrochen wird.



**Abbildung 37:** Detailaufnahmen unterschiedlicher Gefügebereiche eines W722 Stahlbären.

**Abbildung 38 a) bis d)** zeigen die Erstarrungszonen des Bären aus dem Werkstoff L334. **Abbildung 38 a)** ist auch hier in der Nähe der Mitte aufgenommen worden. Es zeigt sich ein recht grobes austenitisches Gefüge. Bei den schwarzen Punkten, die hier und auf **Abbildung a)** zu sehen sind, handelt es sich vermutlich um ins Gefüge eingebaute Pulverkörner. **Abbildung b)**, wurde in der Nähe zum Rand aufgenommen. Es zeigt sich auch hier, dass das Gefüge feiner wird. Außerdem kommt es vermehrt zur Bildung von Dendriten. **Abbildung c)** nah am unteren Ende und am Rand erscheint rein dendritisch und ist durch relativ große Primärdendriten gekennzeichnet. **Abbildung d)** am unteren Ende des Bären ist ebenso rein dendritisch. Allerdings sind die Dendriten wesentlich feiner ausgebildet, was für eine große Abkühlgeschwindigkeit spricht. Zusammenfassend kann man auch hier feststellen, dass die Korngröße des Gefüges von innen nach außen sowie von oben nach unten abnimmt. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die Abkühlgeschwindigkeit des Gefüges von innen nach außen und von oben nach unten steigt.



**Abbildung 38:** Detailaufnahmen unterschiedlicher Gefügebereiche eines L334 Stahlbären.

### 7.1.3 Untersuchung der Stahl/Keramik Kombination – LIM1

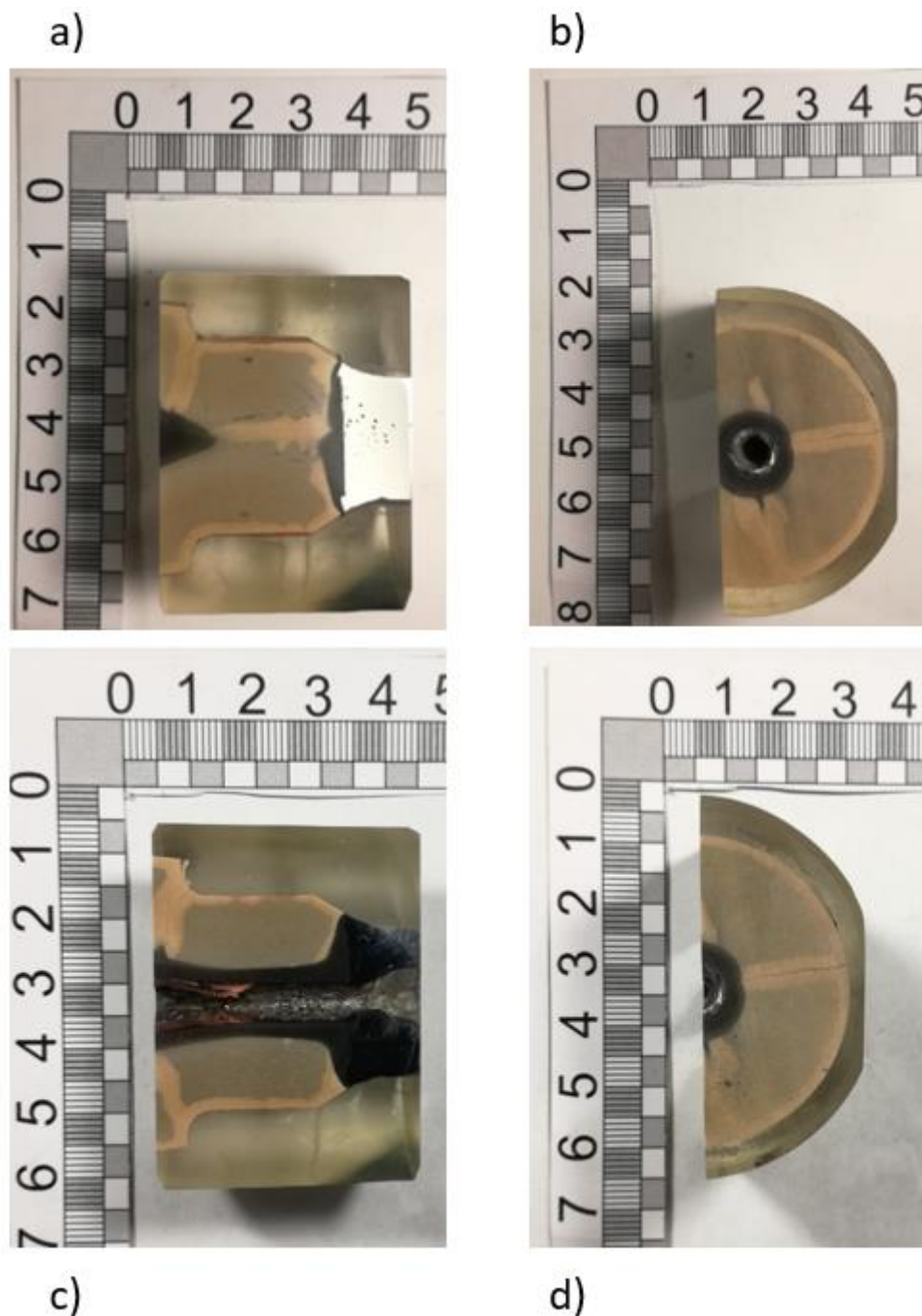
Um die Grenzfläche zwischen Metall und der Keramikdüse untersuchen zu können und um herauszufinden, ob Schmelze durch Kapillarkräfte in den Riss gezogen wird, war es notwendig sie in Kombination einzubetten. Da die temperaturbedingte Schrumpfung zwischen der Keramik und dem Stahlbären aus dem Werkstoff W722 sehr unterschiedlich ist, war das Gebilde nicht sehr stabil und es musste mit großer Sorgfalt vorgegangen werden.

**Abbildung 39 a)** zeigt den W722/Z95-Verbund vor der Einbettung. An der Vorderseite ist der durch einen Thermoschock ausgelöste Riss zu sehen. Auf **Abbildung 39 b)** zeigt den bereits in durchsichtigen Kunststoffharz eingebetteten Verbund. Da es sich um eine sehr große Probe handelt, musste sie nun geschnitten werden. Das rote Rechteck markiert den Bereich, der für die weiteren Untersuchungen herangezogen wurde.



**Abbildung 39:** Metall-Düsen-Verbund a) nicht eingebetteter b) eingebetteter Zustand.

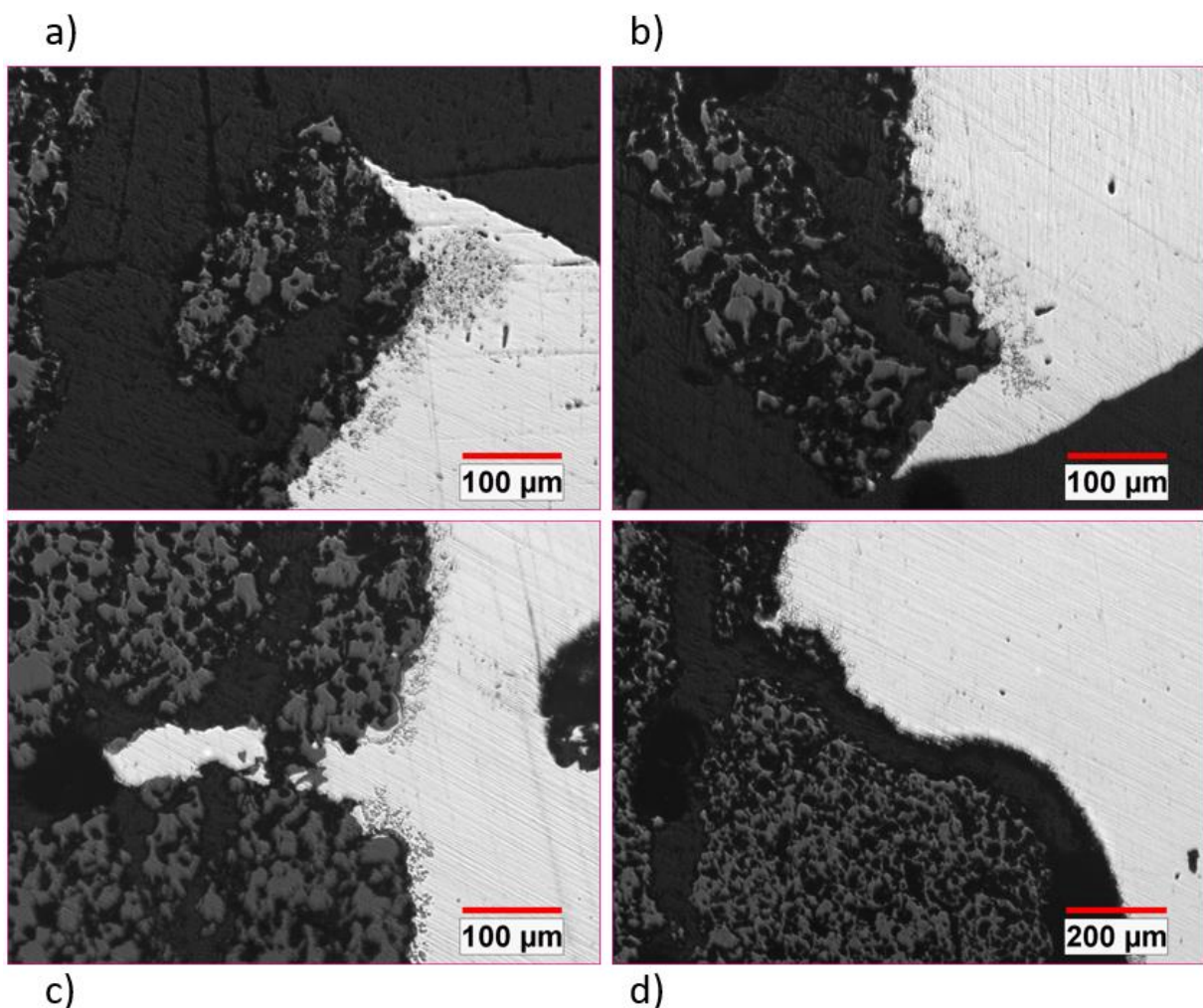
Unter Mithilfe des Lehrstuhls für Funktionskeramik konnte der Verbund im Anschluss Parallel zum zu untersuchenden Riss abgeschliffen werden. Die Ergebnisse dieser Zusammenarbeit sind auf **Abbildung 40** zu sehen. **Abbildung 40 a)** und **c)** zeigen die polierten Querschliffe und **b)** und **d)** die geschnittene Fläche mit Blick in Richtung Metallfluss. Wie auf **Abbildung b)** zu sehen ist wurde der Verbund im ersten Schritt etwa zu zwei Dritteln in Richtung Mitte abgeschliffen. Makroskopisch ist zu erkennen, dass es im Feuerfestmaterial drei Bereiche unterschiedlicher Verfärbung gibt. Randbereiche und Flächen, die sich in der Nähe der Risse befinden, weisen einen helleren Farbton auf. Zonen, die in direktem Kontakt mit flüssiger Metallschmelze standen, wie die Grenzfläche zwischen Metall und Keramik an der Düsenunterseite und der Schmelzkanal zeigen sich schwarz. In einem zweiten Schritt wurde der Verbund bis in die Mitte des Schmelzkanals abgeschliffen, was auf **Abbildung d)** zu sehen ist. Auch hier zeigt sich im Querschliff dasselbe Bild im Feuerfestmaterial, helle Bereiche an der Oberfläche und im Riss und dunkle Bereiche bei Kontakt mit Schmelze. Um diesem Phänomen nachzugehen und auch um die Grenzfläche zwischen Stahlbären und Keramik zu untersuchen wurden von beiden Schliffzuständen im Querschliff sowohl licht- als auch raster-elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.



**Abbildung 40:** Schliff des Metall-Düsen-Verbundes a), c) 1. und 2. Querschliff b), d) Blick in Richtung Metallstrom bei 1. und 2. Schliff.

**Abbildung 41 a) bis d)** zeigt die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchung der Grenzfläche nach dem ersten Abschleif. Es ist auf allen Bildern zu erkennen, dass aufgrund der thermischen Schrumpfung des Metalls eine Materialtrennung stattgefunden hat. Auf **Abbildung 41 a)** und **b)** sind der oberen bzw. unteren Randbereiche der Grenzfläche zu sehen. Auffällig ist, dass auf beiden Bildern des Randbereiches im Metallbereich Ansammlungen von Partikeln zu sehen sind. Wobei es sich hierbei genau handelt kann aber

mittels Lichtmikroskopie nicht festgestellt werden. Auf **Abbildung c)** ist die Grenzfläche im Rissbereich sichtbar. Ein thermischer Riss hat auch hier für eine Materialtrennung gesorgt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der Riss in dieser Position auf einer Länge von etwa 300  $\mu\text{m}$  mit Schmelze infiltriert ist. Auch scheint zwischen Metall und Keramik eine Reaktion stattgefunden zu haben. Die gesamte Grenzfläche ist von einer Lage feiner Ausscheidungen überzogen. **Abbildung d)** zeigt einen Bereich, in dem die Grenzfläche sehr uneben ist. Dieser Umstand weist darauf hin, dass der angewachsene Stahlbär keinesfalls der erste in diesem Prozess entstandene ist. Ein in einer früheren Prozessphase entstandener Bär scheint während des Abwurfes einen Teil der Düse mitgerissen zu haben. Das hat zu einer unebenen und rauen Grenzfläche geführt und dürfte das Anwachsen neuer Bären erleichtern. Auch in diesem Bild ist deutlich zu erkennen, dass auch hier Ausscheidungen an der Grenzfläche vorliegen. Zur Feststellung worum es sich hier genau handelt, wurde im Anschluss eine Untersuchung mittels REM durchgeführt.



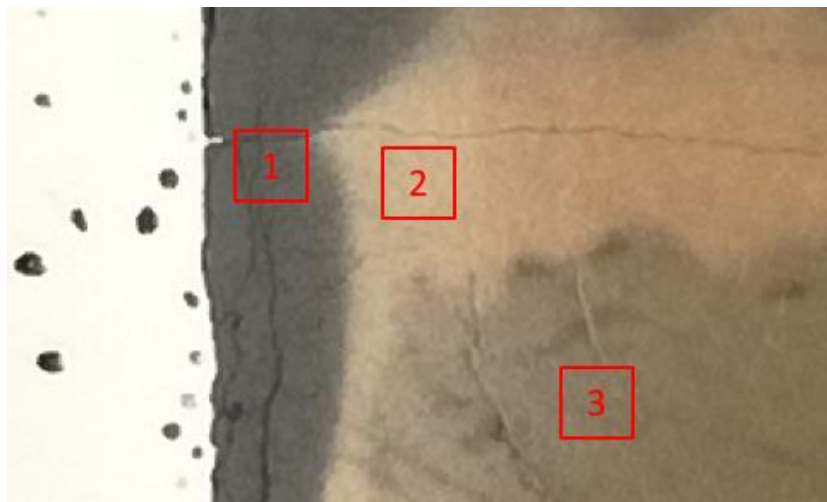
**Abbildung 41:** Lichtmikroskopie des ersten Anschliffs a), b) obere und untere Grenzfläche, c) Rissbereich d) Grenzfläche.



### 7.1.4 Untersuchung der Stahl/Keramik Kombination – REM Keramik

Die Querflächen der Metall-Keramik Kombinationsschliffe beider Schleifebenen wurden mittels REM untersucht. Zu diesem Zweck war es notwendig die zum Teil keramischen Proben durch die Sputter-Technik zuvor leitfähig zu machen. Das Sputtern erfolgte am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie. Die REM Untersuchung wurde am JEOL 7200F REM des Lehrstuhls für Eisen- und Stahlmetallurgie mit Feldemitter und einer Spannung von 20 kV durchgeführt. Die Bilderzeugung erfolgte durch die Detektion von Rückstreuelektronen. Die chemische Analyse mittels EDX-Detektor XMAX-80 von Oxford Instruments.

**Anschliff 1:** Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt zeigten sich nach dem Polieren der Proben drei unterschiedlich gefärbte Bereiche in der Keramik. **Abbildung 42** zeigt diese Areale und gibt wieder, an welchen Positionen die REM-Messungen durchgeführt wurden.



**Abbildung 42:** Positionen der REM Untersuchung der Keramik.

**Abbildung 43** zeigt die REM-Untersuchung des optisch schwarzen Bereichs 1, **Abbildung 45** die des hellen Bereiches 2 und **Abbildung 47** die des dunkleren Bereiches 3. Auf allen Bildern ist zu sehen, dass das Gefüge des Feuerfestmaterials aus versinterten Körnern von etwa 50 µm Größe aufgebaut ist und eine hohe Porosität aufweist. Die einzelnen Elementspektren aus **Abbildung 44**, **Abbildung 46** und **Abbildung 48** sowie das Summenspektrum aus **Tabelle 5** legen nahe, dass der Großteil wie zu erwarten aus Zirkonoxid besteht. Zusätzlich gibt es Inseln aus Magnesiumoxid mit geringem Kalziumanteil. Des Weiteren findet sich auch Eisen und Hafnium. Das Eisen liegt als Metall vor und ist kugelig. Es dürfte im Zuge des Bearbeitungsprozesses der Schliffe eingebracht worden sein. Hafnium hingegen ist oft im Erz mit Zirkonium vergesellschaftet. Es ist aber nicht gesichert,

dass Hf tatsächlich vorhanden ist. Die EDX-Peaks von HF und Zr überlagern sich. So ist es nicht verwunderlich, dass noch Anteile davon in der Düse zu finden sind.

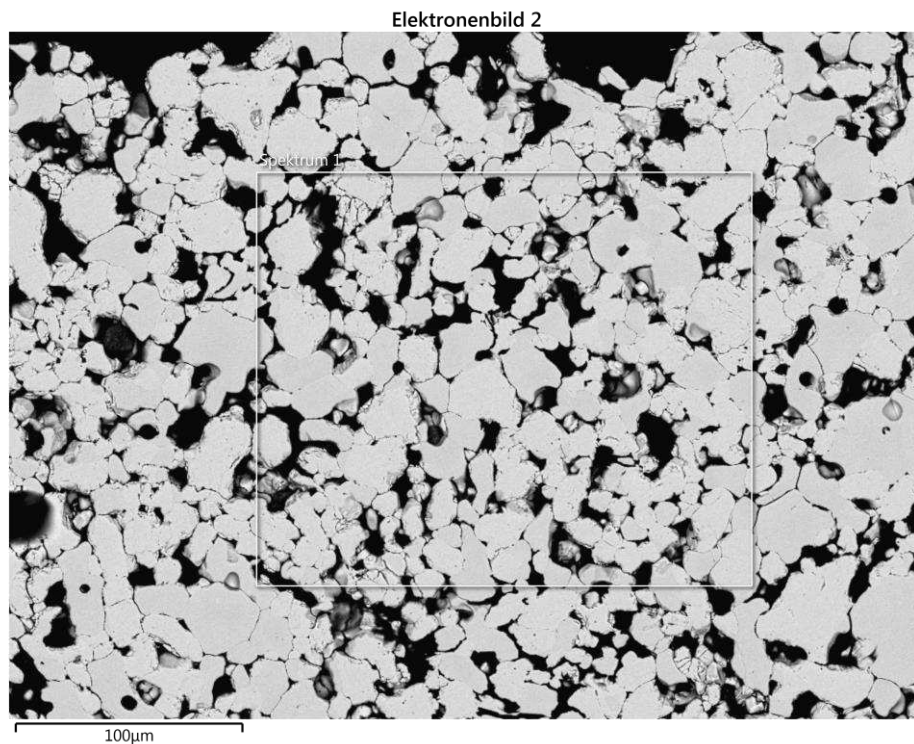


Abbildung 43: REM der Position 1, schwarzer Bereich.

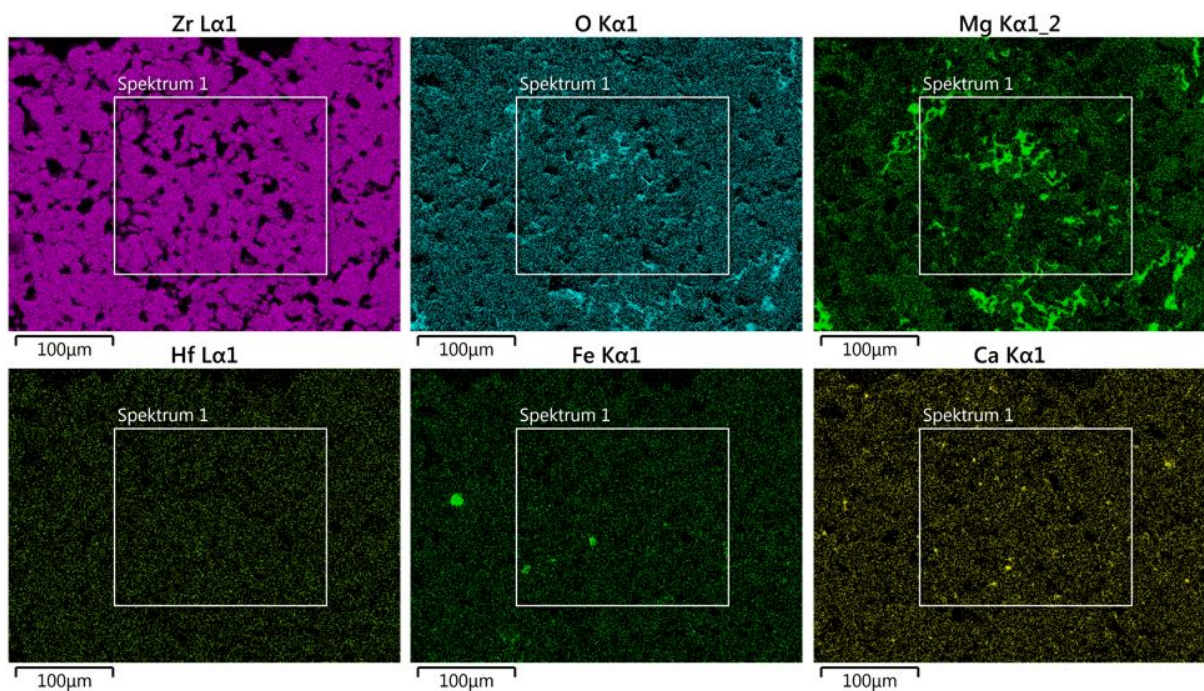
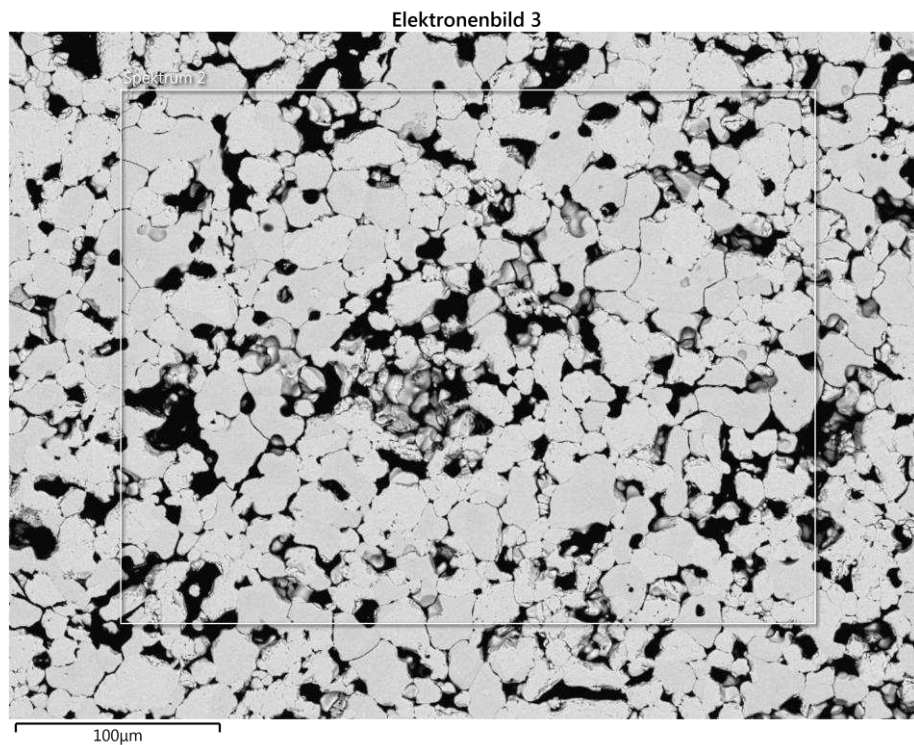
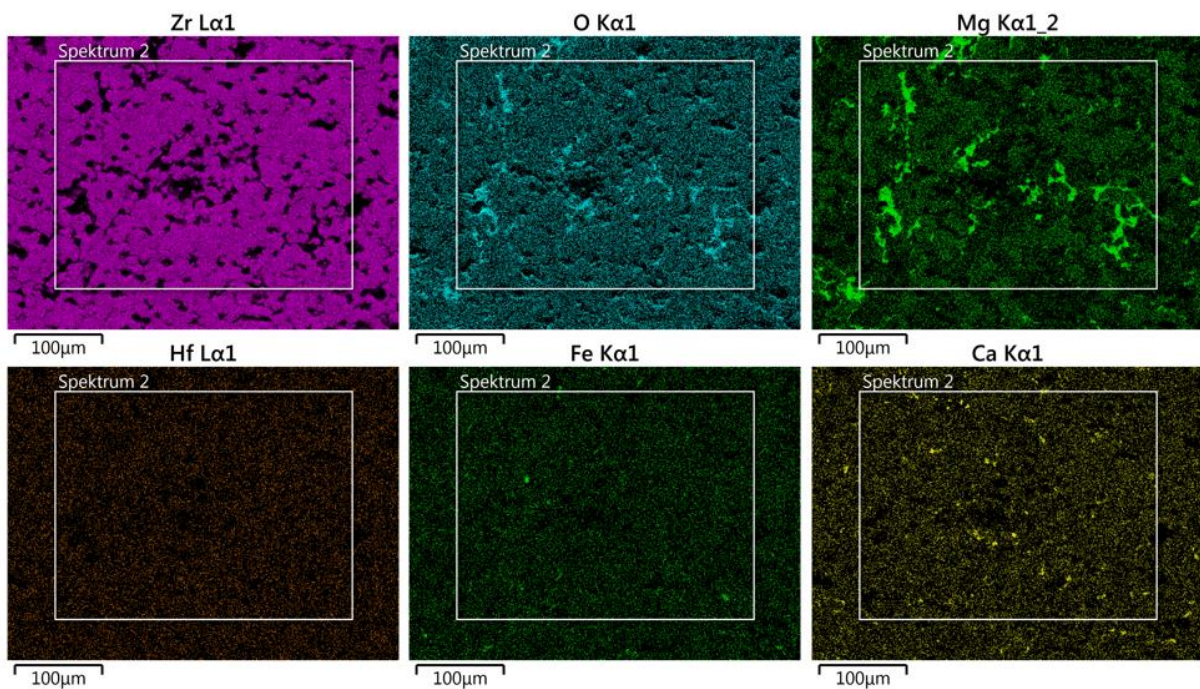


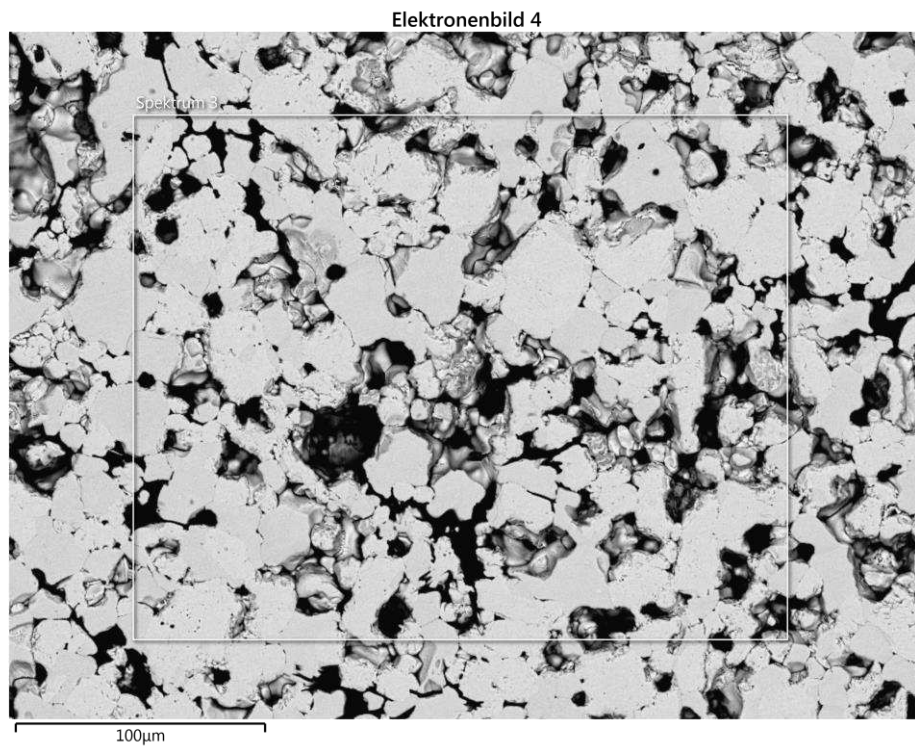
Abbildung 44: Flächenscans nach Elementen, Position 1.



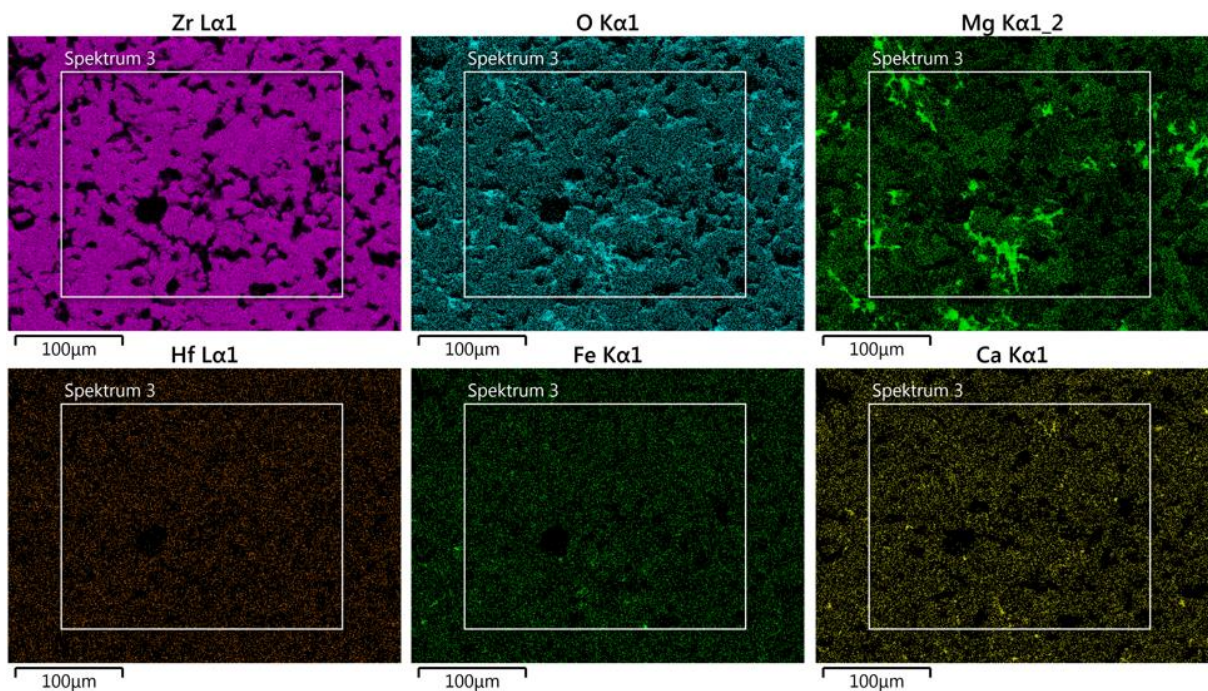
**Abbildung 45:** REM der Position 2, heller Bereich.



**Abbildung 46:** Flächenscans nach Elementen, Position 2.



**Abbildung 47:** REM der Position 3, dunkler Bereich.



**Abbildung 48:** Flächenscans nach Elementen, Position 3.

**Abbildung 43 bis 48** zeigen, dass sich die drei unterschiedlichen Bereiche kaum voneinander unterscheiden. Bereich 1 und 2 scheinen aber eine etwas größere Porosität als Bereich 3 aufzuweisen. Das könnte zum einen daran liegen, dass hier keine Einwirkung von großer Hitze oder schnell strömendem Gas stattgefunden hat. Zum anderen kann es auch sein, dass während des Schleif- und Polierprozesses hier weniger Körner aus dem Verbund gerissen wurden. **Tabelle 5** zeigt auch auf, dass alle 3 Bereiche chemisch gesehen sehr ähnlich sind und hauptsächlich aus Zirkonoxid mit Spuren von Magnesiumoxid bestehen. Der optische Unterschied kann also keine Folge aus chemischen Reaktionen mit Gas oder Schmelze sein. Eher wahrscheinlich ist, dass die Verfärbungen durch kristallographische Veränderungen im Zuge des Prozesses oder durch die Ätzung zustande kommen.

**Tabelle 5:** Chemische Zusammensetzung von Bereich 1-3.

|           | Zr [Wt %] | O [Wt %] | Mg [Wt %] | Hf [Wt %] | Fe [Wt %] | Ca [Wt %] |
|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Bereich 1 | 69,9      | 25,7     | 2,1       | 1,4       | 0,4       | 0,4       |
| Bereich 2 | 68,4      | 27,0     | 2,3       | 1,4       | 0,4       | 0,4       |
| Bereich 3 | 68,6      | 27,1     | 2,0       | 1,5       | 0,4       | 0,3       |

### 7.1.5 Untersuchung der Stahl/Keramik Kombination des Stahls W722 – REM Grenzfläche

Die Grenzfläche zwischen Stahl und Keramik wurde genau wie bei der Lichtmikroskopie auf zwei Ebenen untersucht.

**Anschliff 1: Abbildung 49 a) und b)** zeigen die REM-Aufnahme des ersten Anschliffs im Rissbereich. Das rote Rechteck in Bild **a)** markiert den Bereich der in Bild **b)** zu sehen ist. Das Rechteck in Bild **b)** markiert den Bereich der Detailaufnahme in **Abbildung 50**. Auf beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass sich nah der Metall/Keramik-Grenzfläche Ausscheidungen gebildet haben. Die kantige Form lässt vermuten, dass es sich dabei um Titanitride handelt. Des Weiteren zeigt **Abbildung b)** sehr gut die Ausbildung einer Schale an der Grenzschicht. Zur genaueren chemischen Untersuchung sowohl der ausgeschiedenen Teilchen als auch der Grenzschicht wurden an den in **Abbildung 50** markierten Stellen Einzelmessungen mit dem EDX des REM durchgeführt. **Tabelle 6** gibt die Ergebnisse dieser Messungen wieder.

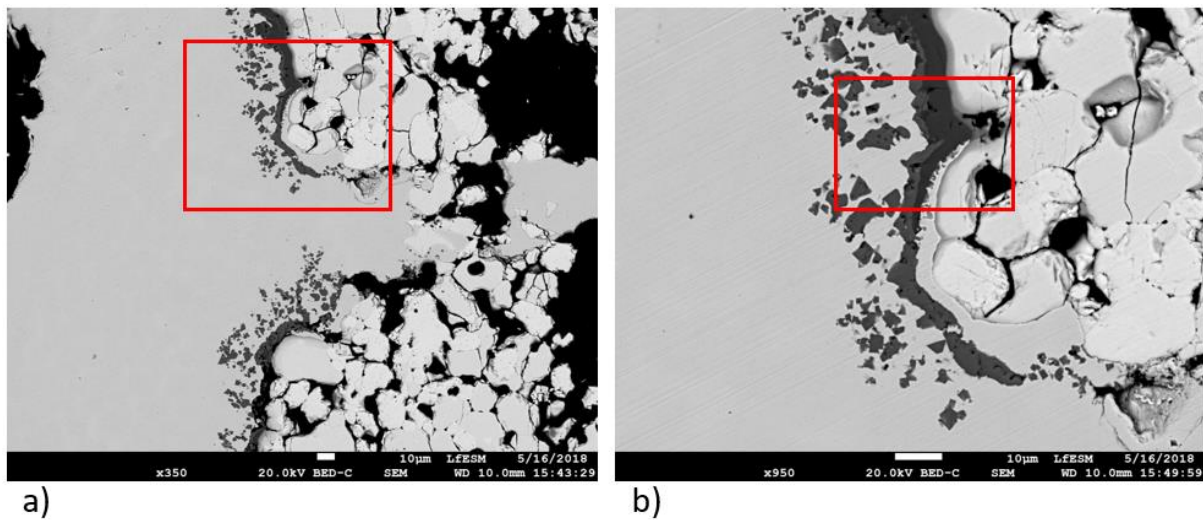


Abbildung 49 a) und b): REM Untersuchung des Rissbereiches.

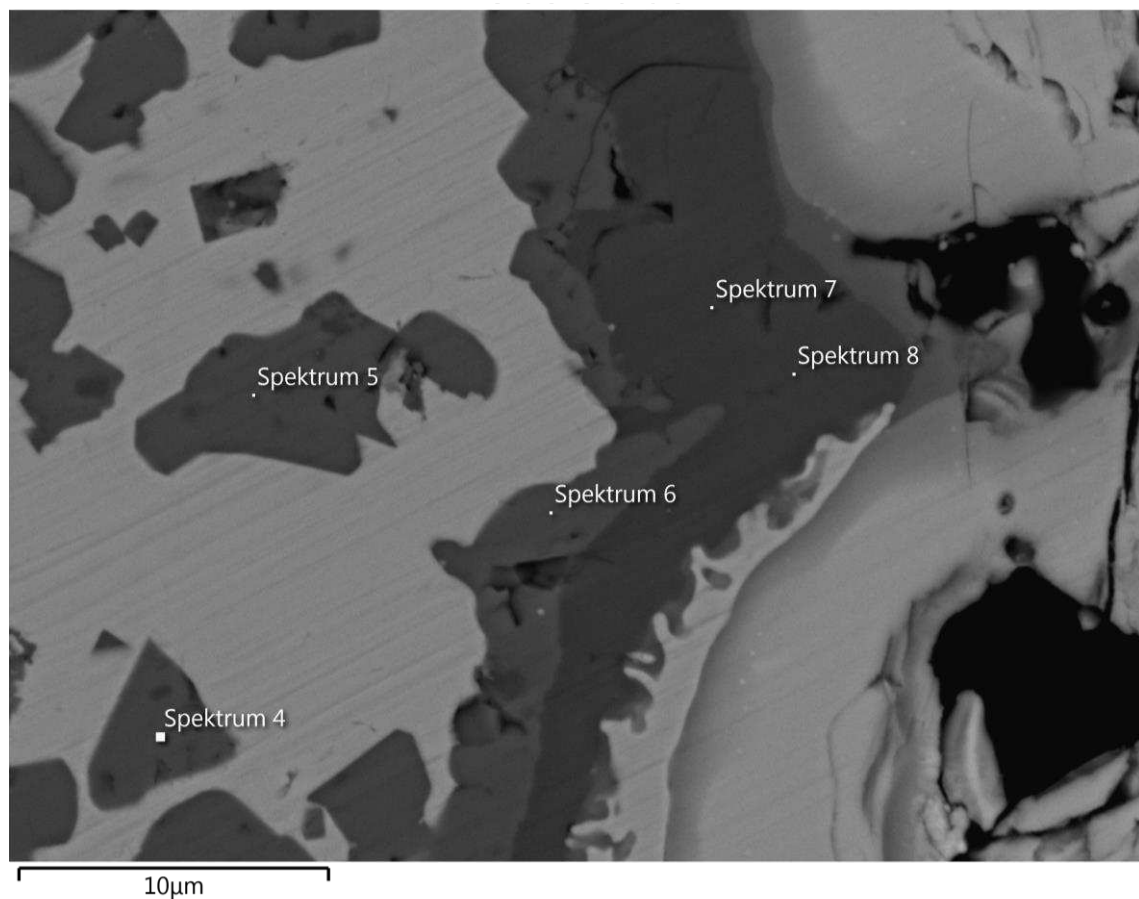


Abbildung 50: Detailaufnahme und Position der Spektren der Grenzschicht.

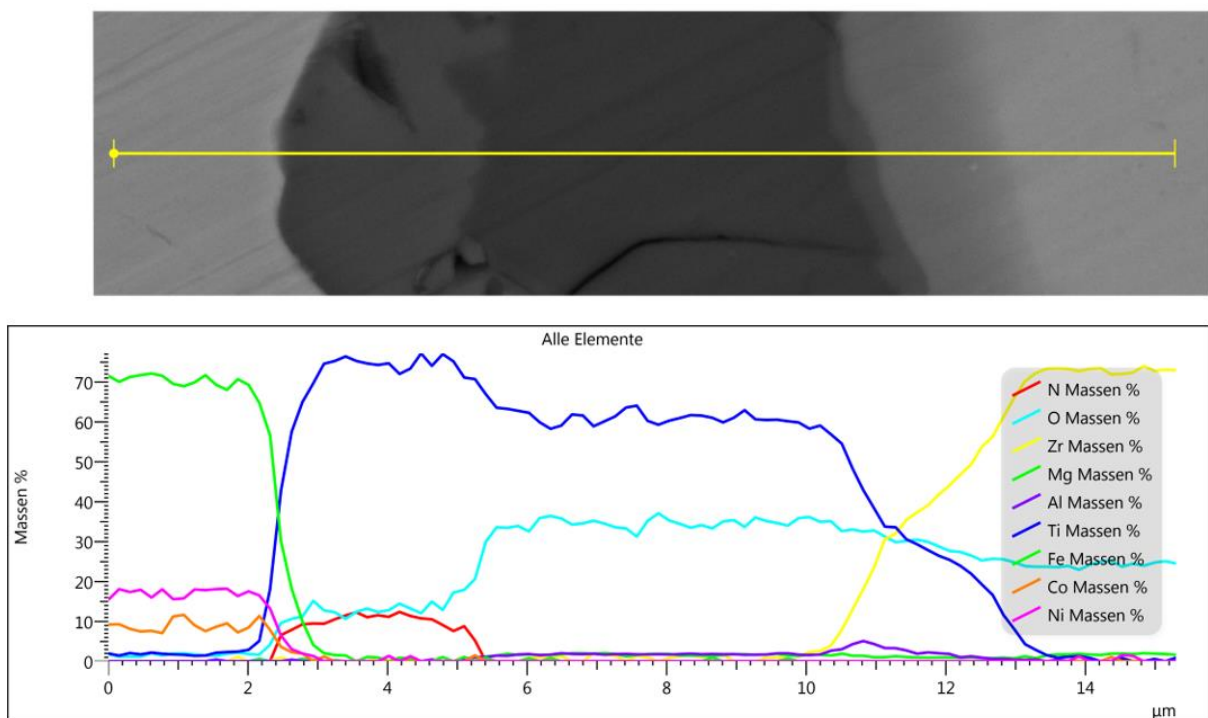
Bei dem kantigen Teilchen (Spektrum 4) etwas entfernter von der Grenzschicht handelt es sich wie in **Tabelle 6** dargelegt eindeutig um reines Titanitrid. Das grenzflächennahe Teilchen

in Spektrum 5 ist eine Titan-Oxid-Nitrid-Verbindung und hat dieselbe chemische Zusammensetzung wie die hellere Grenzflächenschicht. Das lässt vermuten, dass es sich um einen Teil dieser Schicht handelt, der herausgebrochen ist. Die dunklere Schicht in Spektrum 7 direkt an der Keramik besteht aus Titanoxid mit Spuren von Aluminium und Magnesium.

**Tabelle 6:** Chemische Zusammensetzung der REM/EDX Einzelmessungen.

|            | Ti [Wt %] | N [Wt %] | O [Wt %] | Al [Wt %] | Mg [Wt %] |
|------------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|
| Spektrum 4 | 83,3      | 15,2     | -        | -         | -         |
| Spektrum 5 | 77,0      | 11,3     | 10,6     | -         | -         |
| Spektrum 6 | 76,9      | 10,6     | 11,3     | -         | -         |
| Spektrum 7 | 61,8      | -        | 33,2     | 1,8       | 1,9       |

Auf **Abbildung 51** ist der Linienscan der Metall/Keramik Grenzfläche zu sehen. Hier befindet sich der Stahlbär auf der linken und das Feuerfestmaterial auf der rechten Seite. Es ist zu erkennen, dass sich die Grenzschicht aus mehreren unterschiedlichen Schichten zusammensetzt.

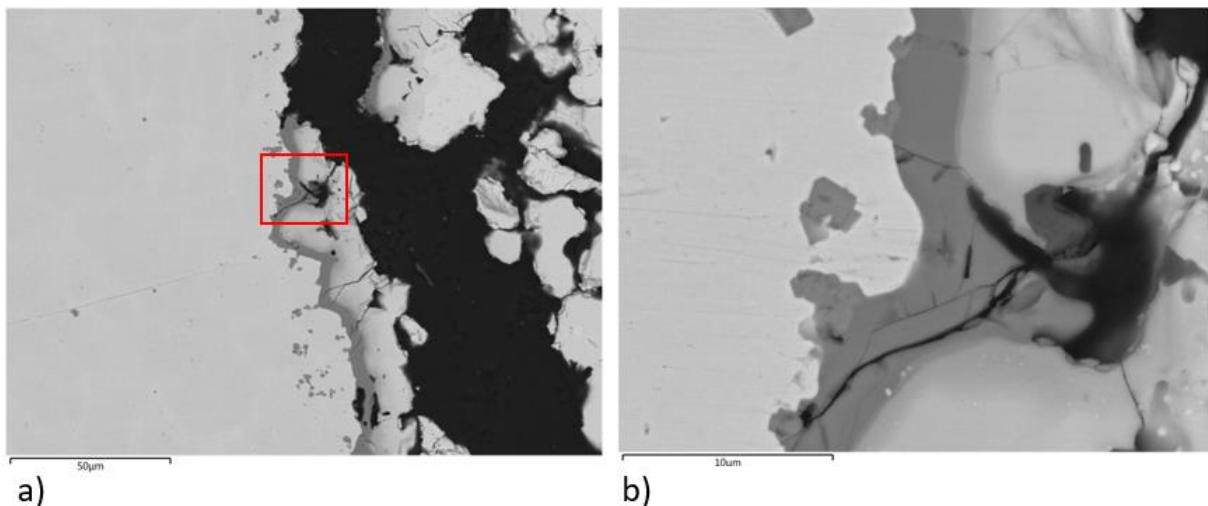


**Abbildung 51:** Linienscan der Grenzfläche links: Matrix, rechts: Feuerfest.

Der hellere Bereich auf der linken Seite ist ein Titan-Oxynitrid mit etwa den selben Anteilen an Sauerstoff und Stickstoff. Bei der darauffolgenden dunkleren Schicht handelt es sich um Titanoxid mit Spuren von Aluminium und Magnesium. Der etwas hellere Bereich danach scheint ebenso Titanoxid zu sein. Auffällig ist hier, dass ein erhöhter Gehalt an Aluminium und auch etwas Magnesium festgestellt werden kann. Da bekannt ist, dass sich an  $MgO/Al_2O_3$ -Spinellen (MA-Spinellen) Titanitrid ankeimen kann, ist diese Erkenntnis nicht unbedeutend. [75]

Der letzte Bereich zeichnet sich durch den relativ konstanten Übergang der chemischen Zusammensetzung zum reinen Feuerfestmaterial aus Zirkonoxid aus. Die Stetigkeit dieses Übergangs könnte ein Hinweis darauf sein, dass zwischen dem Zirkonoxid und dem Titanoxid eine chemische Reaktion stattfindet und das Feuerfestmaterial sukzessive abgebaut wird.

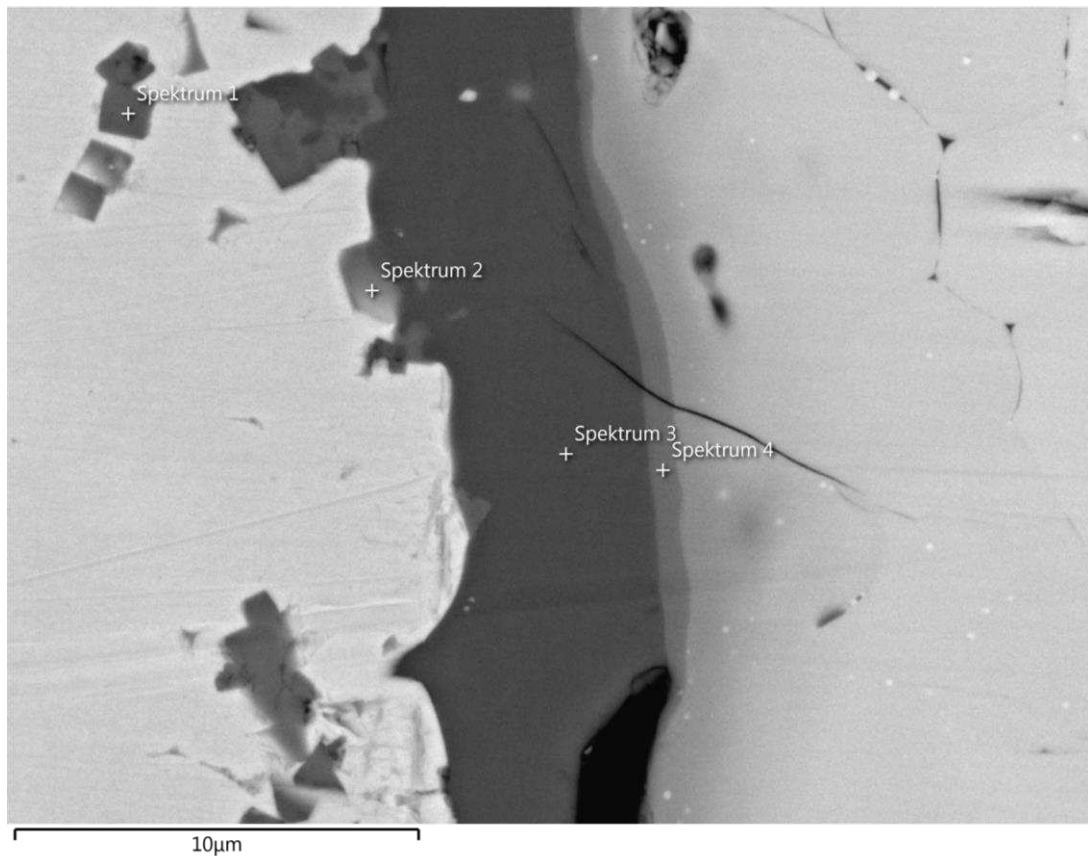
**Anschliff 2:** Nach der ersten REM Untersuchung wurde wie bereits erwähnt ein zweiter Anschliff derselben Probe bis in die Mitte des Schmelzkanals angefertigt. **Abbildung 52 a)** zeigt den Grenzflächenbereich an der Düsenunterseite. Es ist zu sehen, dass durch thermische Schrumpfungen auch hier eine Materialtrennung stattgefunden hat. Des Weiteren sind hier ebenso grenzflächennahe Teilchen sowie eine dunkle Grenzschicht zwischen Metall und Keramik zu sehen. Die Detailaufnahme in **Abbildung b)** zeigt das es sich hier wieder um sehr kantige Partikel handelt, was wiederum auf Titanitrid hindeutet.



**Abbildung 52:** a) und b) Untersuchung der Grenzfläche in Anschliff 2.

**Abbildung 53** zeigt die Positionen der Einzelspektren 1-4 welche von den unterschiedlichen Schichten und Partikeln aufgenommen wurden. Die chemische Zusammensetzung der REM/EDX Einzelmessungen ist in **Tabelle 7** dargestellt. Auf der linken Seite befindet sich der Stahl und auf der rechten Seite das Feuerfestmaterial.





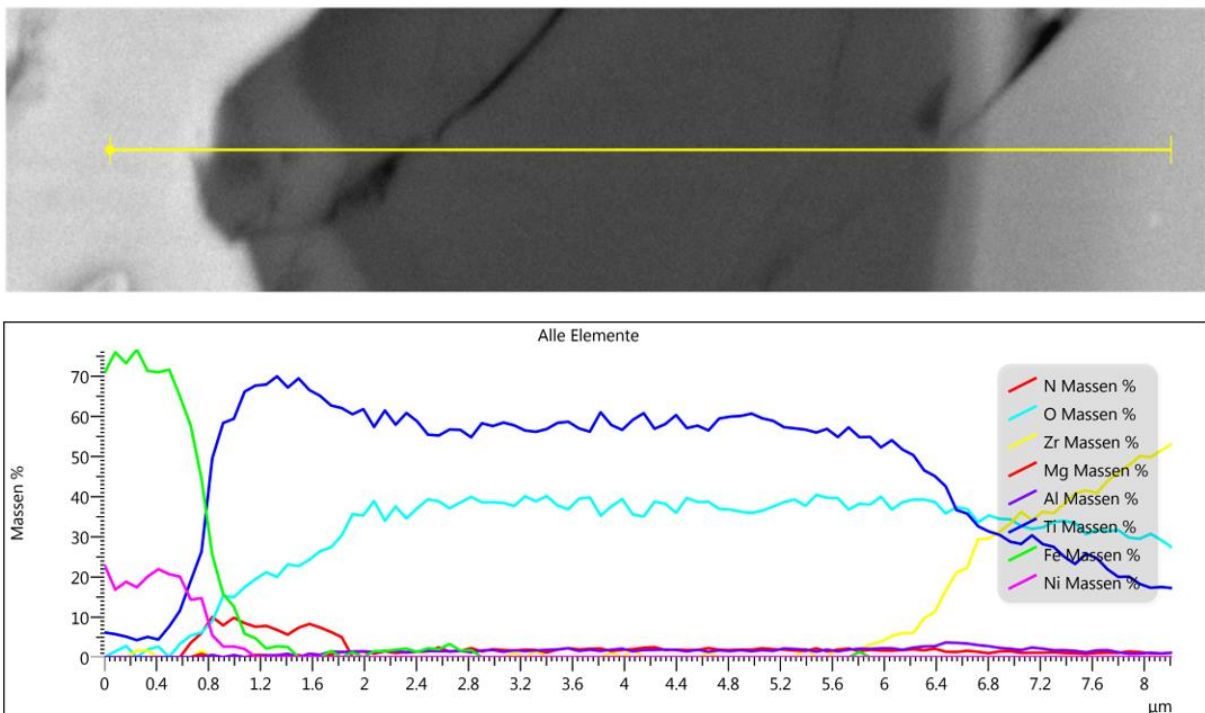
**Abbildung 53:** Detailaufnahme und Position der Spektren der Grenzschicht.

Bei dem rechteckigen Partikel auf der linken Seite in Spektrum 1 handelt es sich um ein Titan-Oxynitrid. Dasselbe gilt für das an der dunklen Grenzflächenschicht anhaftende Partikel aus Spektrum 2. Diese Grenzflächenschicht selbst scheint aus Titanoxid mit einem kleinen Anteil an Magnesium und Aluminium zu bestehen. Die hellere Schicht direkt am Übergang zum Feuerfestmaterial dürfte ein Gemisch aus Titan- und Zirkonoxid sein und beinhaltet ebenso Magnesium und Aluminium.

**Tabelle 7:** Chemische Zusammensetzung der REM/EDX Einzelmessungen.

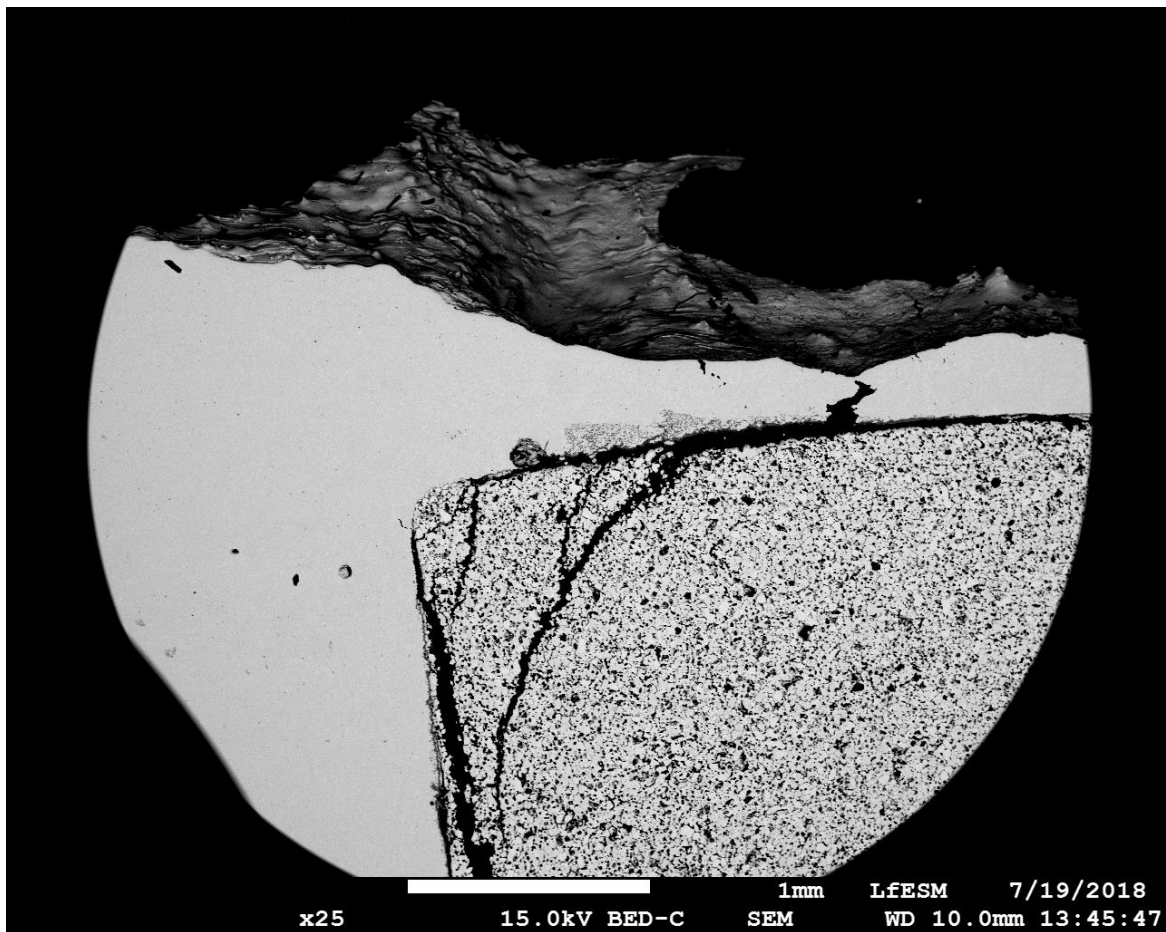
|            | Ti [Wt %] | N [Wt %] | O [Wt %] | Al [Wt %] | Mg [Wt %] | Zr [Wt %] |
|------------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Spektrum 1 | 68,6      | 20,6     | 10,8     | -         | -         | -         |
| Spektrum 2 | 57,3      | 25,6     | 17,1     | -         | -         | -         |
| Spektrum 3 | 58,2      | -        | 34,7     | 1,8       | 3,0       | -         |
| Spektrum 4 | 36,7      | -        | 35,4     | 4,9       | 2,6       | 20,3      |

Eine interessante Tatsache ist, dass der Titangehalt der Ausscheidungen von der Schmelzenseite zur Feuerfestseite sukzessive fällt und der Sauerstoffgehalt leicht zunimmt. Das selbe kann auch auf **Abbildung 54**, dem Linienscan über die Grenzfläche, beobachtet werden. Auffällig ist hier, dass es im Metall an der Grenzfläche im Unterschied zu Anschliff 1 einen erhöhten Titangehalt von etwa 5 % gibt (blaue Linie). Der legierte Titangehalt hingegen ist bei diesem Werkstoff nur 1 %. Die Grenzflächenausscheidung besteht hier aber auch aus mehreren Schichten. Die erste Schicht nach der Matrix ist ein Titan-Oxynitrid. Bei steigendem Sauerstoffgehalt geht dieses dann über in Titanoxid, was den Großteil der Dicke ausmacht. Es zeigt sich im Anschluss auch hier ein fließender Übergang zur chemischen Zusammensetzung des Feuerfestmaterials. Direkt an der Grenzfläche zwischen hellem und dunklem Material ist auch hier ein leicht erhöhter Gehalt an Aluminium festzustellen. Dies stützt die These der Bildung einer dünnen Lage eines MA-Spinelles, an der das Titanoxid ankeimt.



**Abbildung 54:** Linienscan der Grenzfläche links: Matrix, rechts: Feuerfest.

Die Einschlussstruktur an der Düsenunterseite sieht also in beiden Anschliffen sehr ähnlich aus. Um herauszufinden, wo sich diese Einschlüsse bilden und ob die Grenzflächenausscheidungen auch im Schmelzkanal zu finden sind, wurde die dort zurückgebliebene Metallschicht ebenfalls mittels REM untersucht. **Abbildung 55** zeigt die Kante des Feuerfestmaterials zwischen Düsenunterseite und Schmelzkanal. Hier sind bereits Cluster an Ausscheidungen in der Bildmitte zu sehen.



**Abbildung 55:** REM Untersuchung des Schmelzkanals, Düsenunterseite.

Weiter den Kanal entlang erkennt man ein ähnliches Bild: **Abbildung 56 a)** und **b)** zeigen die Grenzschicht zwischen Metall und Keramik an beiden Seiten des Schmelzkanals. Im Bild **a)** ist das Feuerfestmaterial an der Ober- und in Bild **b)** an der Unterseite. Auf beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass sich hier ein sehr diffuses Bild an Einschlüssen und Schichten ausbildet. Eine große Zahl an Clustern nichtmetallsicher Einschlüsse beherrschen das Gefüge. Zusätzlich hat sich auch hier eine Grenzschicht zwischen Feuerfest und Metall gebildet. Diese Schicht ist meist durch die thermische Schrumpfung vom Feuerfest abgehoben. In der Metallmatrix sind ebenso sehr große flächige Strukturen zu sehen. Dabei handelt es sich um früher gebildete Grenzschicht, die sich durch turbulente Strömungen und Druckänderungen im Zuge des Prozesses von der Düseninnenseite abgelöst haben dürfte. **Abbildung 56 b)** zeigt, dass diese eine Dicke von bis zu 200  $\mu\text{m}$  erreichen können und so einen großen Einfluss auf den Fluss der Schmelze damit auf den ganzen Verdüsungprozess ausüben.

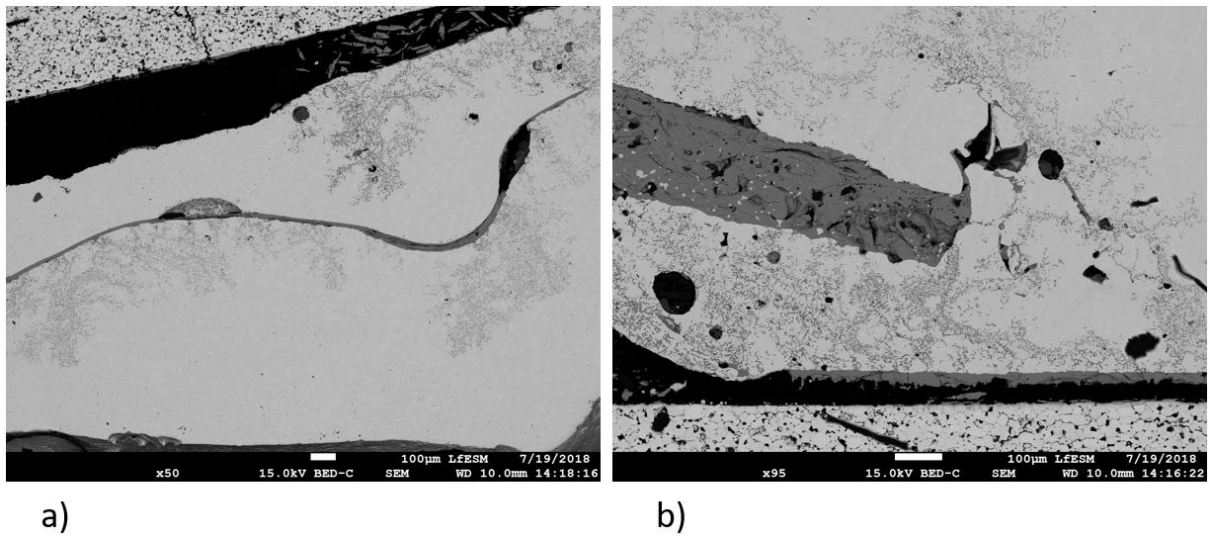


Abbildung 56: a) obere Kanalseite, b) untere Kanalseite.

Bei den beobachteten Clustern handelt es sich um große korallenartige Strukturen wie auf **Abbildung 57** zu sehen. An den mit 1-4 gekennzeichneten Stellen wurden Einzelspektren der Ausscheidungen aufgenommen, um die chemische Analyse davon zu erhalten.

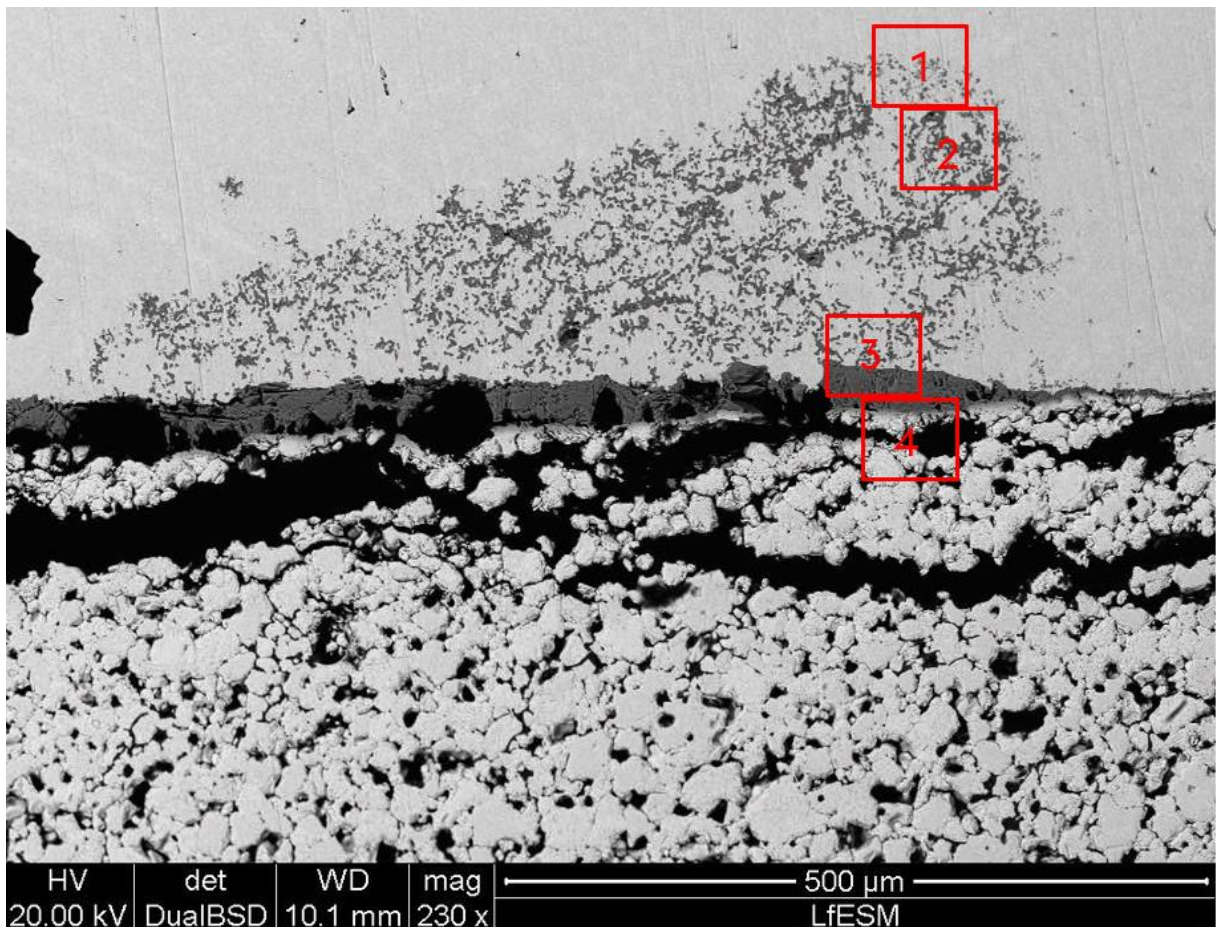
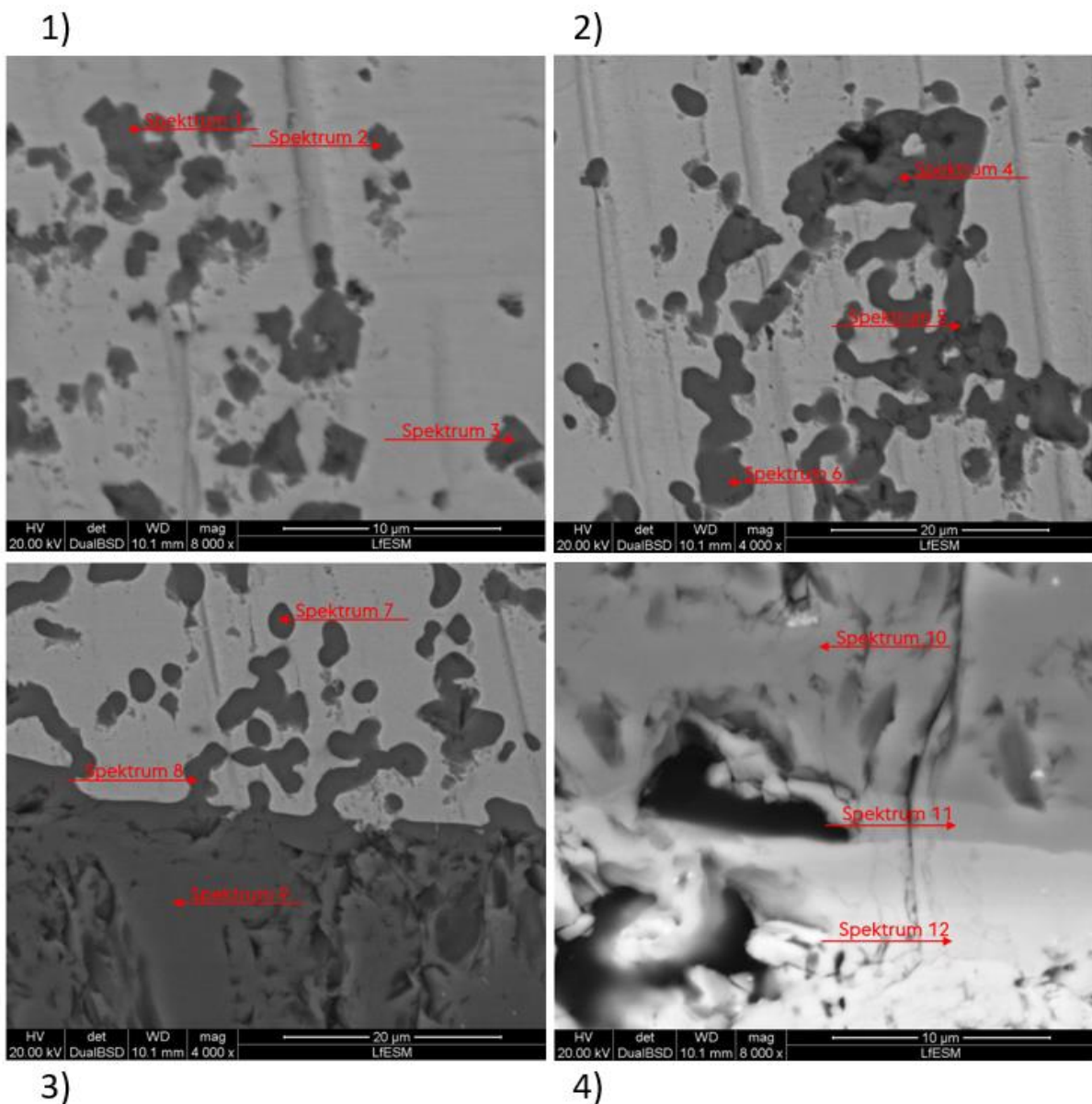


Abbildung 57: Korallenartige Struktur im Schmelzkanal.

**Abbildung 58 1)** bis **4)** zeigen dazu passend die exakten Positionen der Einzelspektren und **Tabelle 8** die aus den Spektren erhaltenen chemischen Analysen.



**Abbildung 58:** Einzelaufnahmen der Korallenstruktur.

Bei den Teilchen auf **Abbildung 58 1)** handelt es sich laut Spektrum 1 bis 3 jeweils um Titanitrid. Die gemessenen Anteile an Eisen, Nickel und Molybdän dürften auf den Matrixeffekt zurückzuführen sein. Ein kleines Stück weiter in Richtung Rand sieht die Sache schon ganz anders aus. Die Ausscheidungen auf **Abbildung 58 2)** (Spektrum 4-6) bestehen aus Titanoxid und scheinen auch geringe Anteile an Aluminiumoxid und Magnesiumoxid zu enthalten. Ähnliches gilt für die Ausscheidungen und die Grenzflächenschicht auf **Abbildung 58 3)**. Es handelt sich wiederum um Titanoxid mit Anteilen an Aluminium- und Magnesiumoxid.

**Abbildung 58 4)** zeigt die Grenzfläche zwischen Feuerfestmaterial und der flächigen Titanoxid Ausscheidung. Bei Spektrum 10 handelt es sich wiederum um das Titanoxid mit kleinen Anteilen an Aluminium- und Magnesiumoxid. Spektrum 11 zeigt die chemische Analyse einer anderen, helleren Grenzschicht. Diese ist ein Gemisch aus Titanoxid, Zirkonoxid, Aluminiumoxid und einem kleinen Teil Magnesiumoxid. Spektrum 12 hat nur noch wenig Anteil an Titanoxid, dafür einen großen Gehalt an Zirkonoxid. Dieser Umstand zeigt, dass die chemische Zusammensetzung des Feuerfestmaterials nach unten langsam wiederhergestellt wird.

**Tabelle 8:** Zusammenfassung der Spektren aus **Abbildung 58** in [Wt %].

|        | Spektr. | Ti   | N    | O    | Al   | Mg  | Zr   | Fe   | Ni  | Co  | Mo  |
|--------|---------|------|------|------|------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| Bild 1 | 1       | 51,2 | 21,6 | -    | -    | -   | -    | 18,4 | 4,3 | -   | 1,8 |
|        | 2       | 69,0 | 18,9 | -    | -    | -   | -    | 10,7 | 1,5 | -   | -   |
|        | 3       | 57,3 | 16,0 | -    | -    | -   | -    | 17,7 | 4,3 | -   | -   |
| Bild 2 | 4       | 51,0 | -    | 43,3 | 1,9  | 0,7 | -    | 3,0  | -   | -   | -   |
|        | 5       | 54,7 | -    | 41,5 | 1,2  | -   | -    | 2,7  | -   | -   | -   |
|        | 6       | 50,4 | -    | 36,6 | 1,55 | -   | -    | 8,0  | 2,4 | 1,2 | -   |
| Bild 3 | 7       | 52,0 | -    | 43,4 | 1,3  | -   | -    | 3,3  | -   | -   | -   |
|        | 8       | 46,8 | -    | 38,6 | 1,2  | 1,1 | -    | 9,6  | 2,8 | -   | -   |
|        | 9       | 55,1 | -    | 41,6 | 1,7  | 1,7 | -    | -    | -   | -   | -   |
| Bild 4 | 10      | 50,1 | -    | 44,1 | 1,8  | 2,5 | 1,5  | -    | -   | -   | -   |
|        | 11      | 30,2 | -    | 40,3 | 7,3  | 2,0 | 19,6 | 0,7  | -   | -   | -   |
|        | 12      | 6,9  | -    | 31,5 | -    | 0,9 | 60,8 | -    | -   | -   | -   |

**Abbildung 59** zeigt die Elementverteilung einer Korallenstruktur für Titan, Sauerstoff und Stickstoff. Die Richtung, in der die Schmelze während des Prozesses fließt, ist von rechts nach links. An der Sauerstoffverteilung ist erkennbar, dass im oberen Bereich in den rot eingekreisten Stellen kaum Sauerstoff vorhanden ist. Da aber sowohl Titan als auch Stickstoff dort vorkommen ist eindeutig, dass es sich bei den Teilchen an dieser Stelle um Titanitride handelt. Diese liegen in Richtung der Strömung im Übermaß vor, was zur Annahme führt, dass sie nicht an dieser Stelle entstanden sind. Es ist wahrscheinlicher, dass diese Teilchen

während der Abkühlung der Schmelze im System Tiegel/Tundish entstehen und sie durch die korallenartigen Gebilde aus Titanoxid wie durch einen Schwamm aus der Schmelze gefiltert werden.

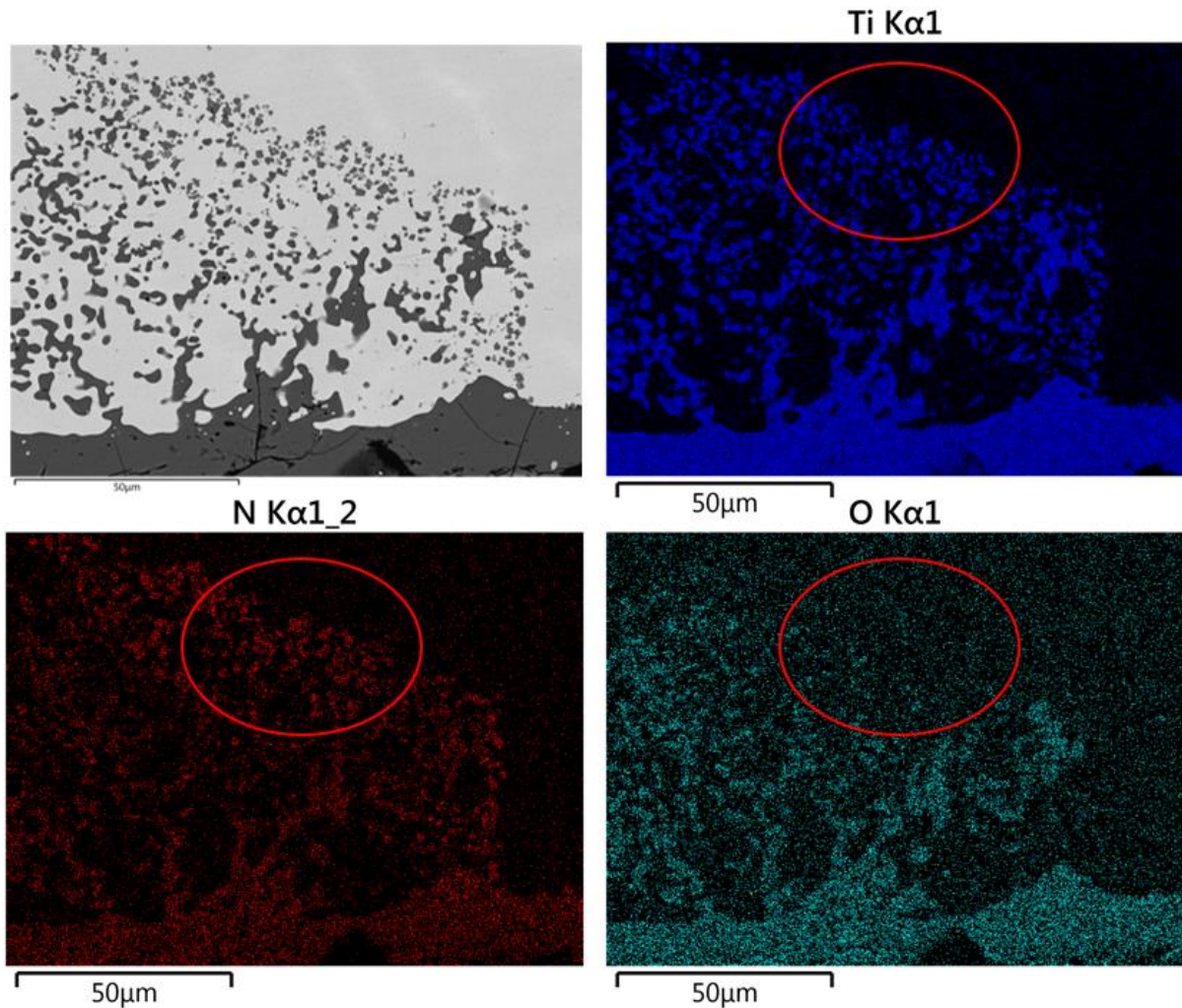
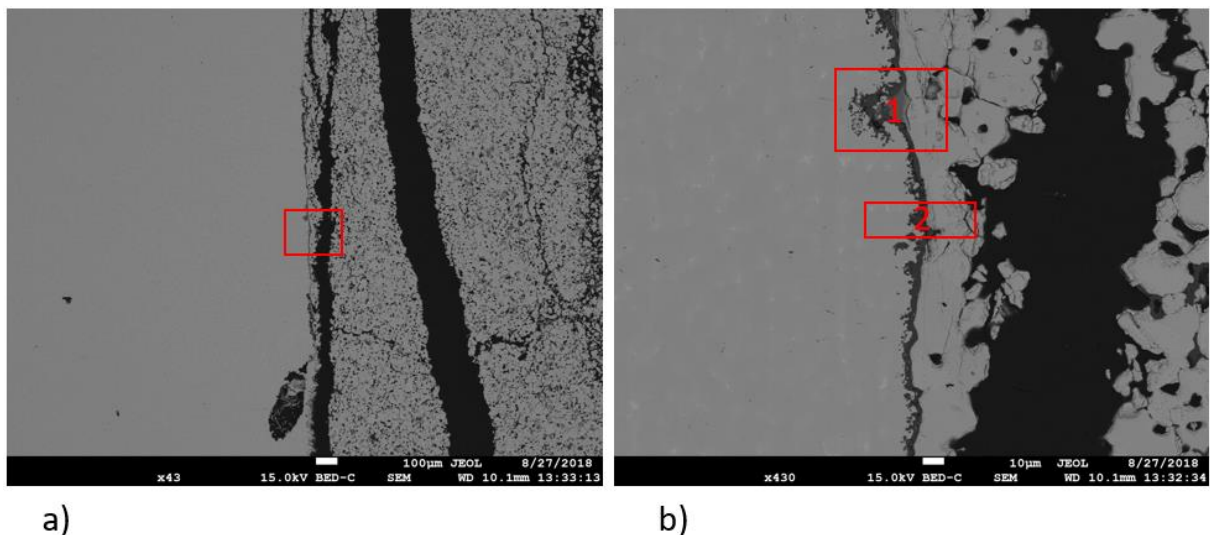


Abbildung 59: Elementverteilung in einer Korallenstruktur.

### 7.1.6 Untersuchung der Stahl/Keramik Kombination der Nickelbasislegierung L334 – REM Grenzfläche

Aufgrund der spannenden Ergebnisse aus der Untersuchung der Stahl/Keramik Kombination des W722 war es sinnvoll das Prozedere für den zweiten schlecht verdüsbaren Werkstoff L334 zu wiederholen. Die Düse mit dem angewachsenen Bären wurde ebenso behandelt wie jene aus Kapitel 7.1.3. Auf einen zweistufigen Anschliff konnte verzichtet werden, da zu erwarten ist, dass die Grenzfläche weiter draußen ebenso aussieht wie im Zentrum.

**Abbildung 60 a)** zeigt eine Übersichtsaufnahme der Grenzfläche an der Düsenunterseite. Das Feuerfestmaterial, zu sehen auf der rechten Seite, ist durchzogen von vielen Rissen. An der Grenzfläche zwischen Metall und Feuerfest hat sich, ähnlich wie beim Stahl W722, eine Grenzschicht gebildet. Das rote Rechteck markiert die Stelle der Detailaufnahme auf **Abbildung 60 b)**. Darauf erkennt man, dass die Grenzfläche zwar flächendeckend, aber nicht besonders dick ausgebildet ist (etwa 5  $\mu\text{m}$ ). Des Weiteren sind in der Nickellegierung auf der linken Seite hellere Phasen zu sehen. Dabei handelt es sich vermutlich um Niobcarbide mit kleinen Anteilen von Molybdän. Auffällig ist auch eine größere Ausscheidungsstruktur an der Grenzfläche. Das Rote Rechteck mit Nummer 1 markiert dessen Position und auf **Abbildung 62** ist die Verteilung der Elemente in dieser Struktur zu sehen. Das Rechteck mit Nummer 2 markiert die Position des Linienscans auf **Abbildung 61**.

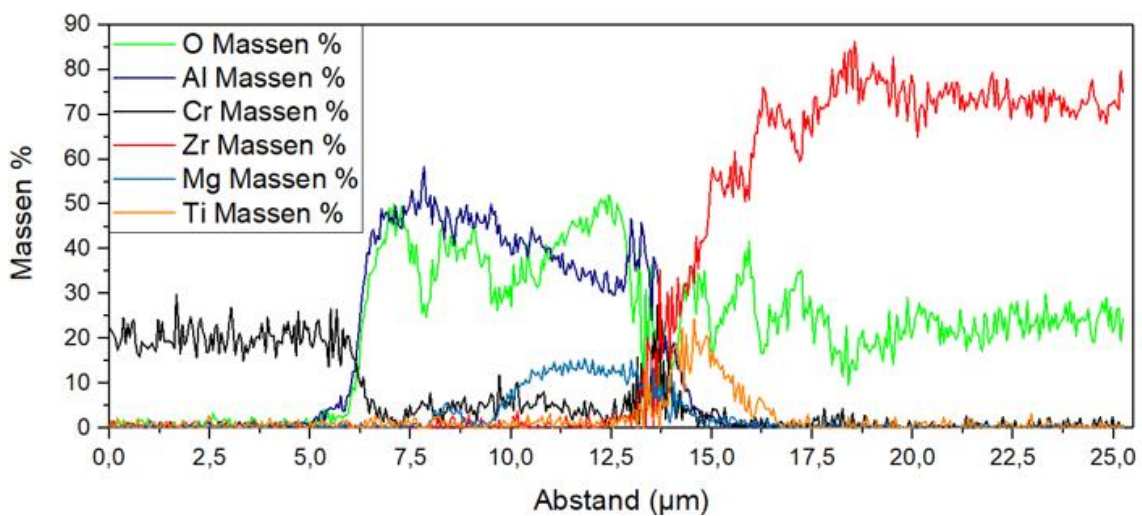
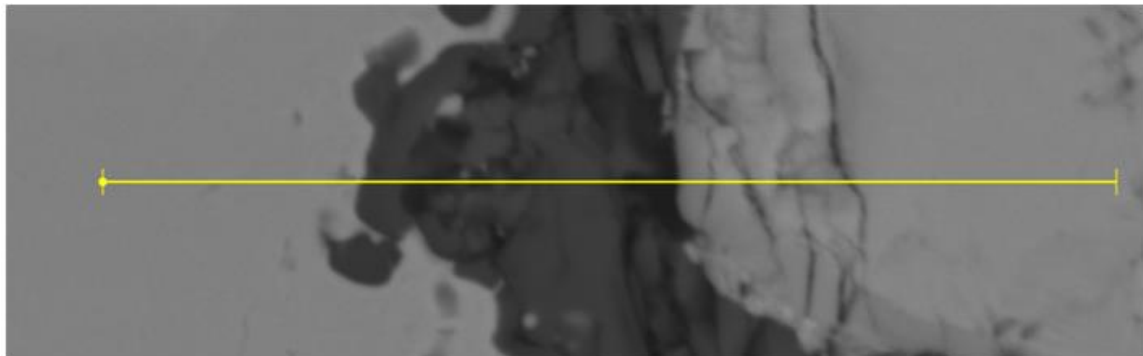


**Abbildung 60:** Untersuchung der Grenzfläche des L334, innen a) Übersicht; b) Detailaufnahme.

Auf dem Linienscan der **Abbildung 61** ist die chemische Zusammensetzung der Grenzschicht in Abhängigkeit der Position dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die oxidbildenden Elemente auf dem Graphen aufgetragen. Auf der linken Seite befindet sich der Stahlbär und auf der rechten Seite das Feuerfestmaterial aus Zirkonoxid. Sowohl auf dem Bild als auch auf dem Graphen ist zu erkennen, dass die Grenzschicht eine sehr inhomogene Zusammensetzung aufweist. Von links nach rechts die erste Schicht besteht aus Aluminiumoxid. Der Aluminiumgehalt nimmt aber sukzessive mit dem Abstand ab und der Magnesiumgehalt zu, ein Mischoxid scheint sich zu bilden. Ab 12,5  $\mu\text{m}$  zeigt sich auch ein steigender Titangehalt und der Aluminiumgehalt nimmt schlagartig ab. Auch nimmt der Zirkongehalt zu und der Magnesiumgehalt ab und auch höhere Chromgehalte sind zu beobachten. Diese Umstände deuten darauf hin, dass sich eine Titanoxid/Zirkonoxid Mischphase bildet, wie sie auch beim W722 zu sehen ist. Danach nimmt der Titangehalt ab



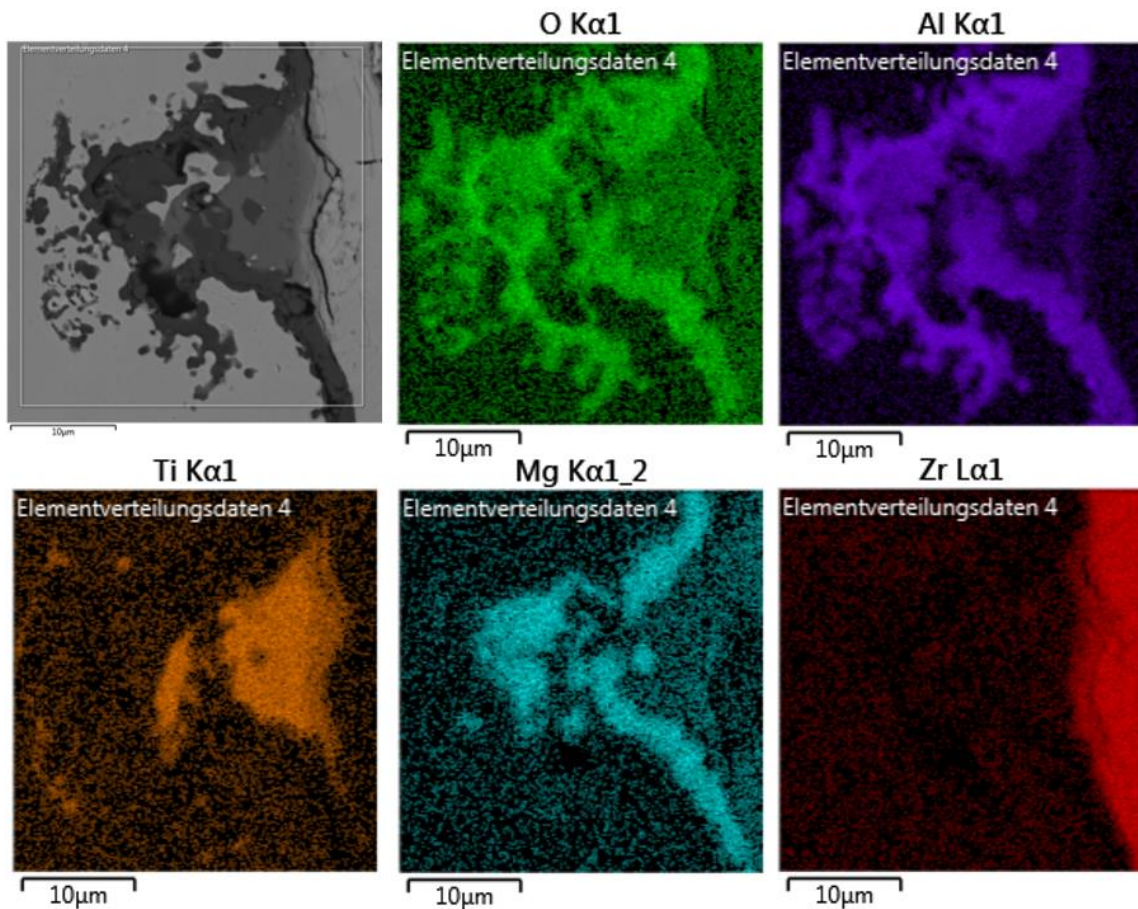
und der Zirkongehalt zu, bis sich die normale Zusammensetzung des Feuerfestmaterials wiederinstellt.



**Abbildung 61:** Linienscan der Grenzflächenschicht des L334.

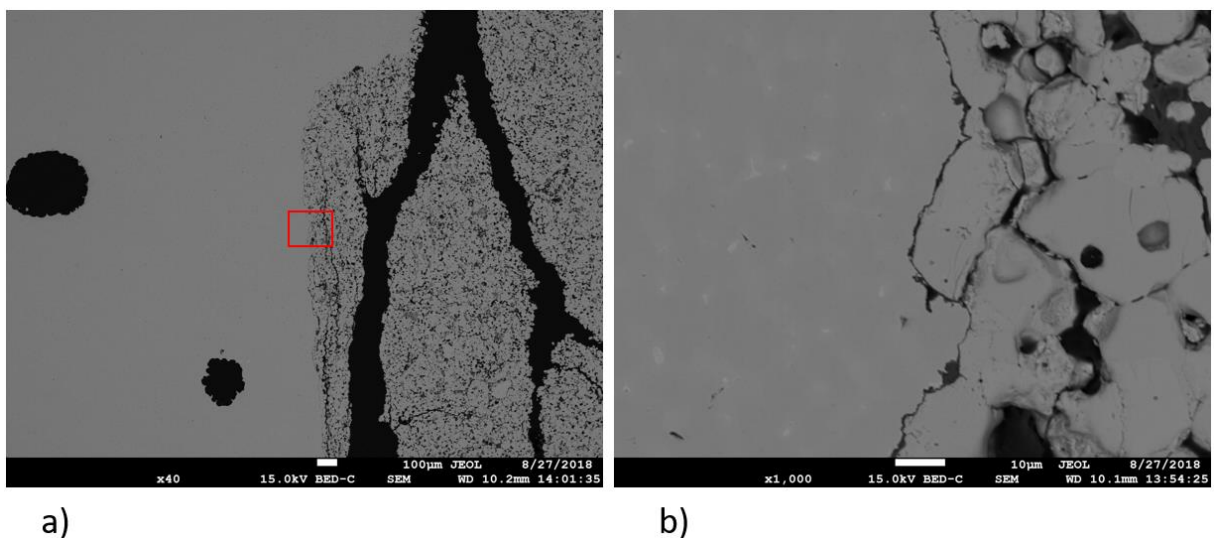
Auf **Abbildung 62** erkennt man die Verteilung der Elemente in einer größeren Ausscheidungsstruktur der Grenzfläche. Strukturen dieser Art finden sich vereinzelt auf der Grenzfläche, den größeren Teil der Ausscheidungen bildet aber eine Deckschicht wie auf **Abbildung 61**. Optisch sind hier eine dunkle und eine helle Phase eindeutig zu unterscheiden. Die Sauerstoffverteilung in grün zeigt, dass es sich wohl um eine Struktur aus Oxiden handelt. Aluminium ist auch nahezu überall darin zu finden. Nur an Stellen nahe der Keramik ist der Al-Gehalt kleiner. Dafür sind hier aber erhöhte Anteile an Titan zu erkennen. Diese Bereiche decken sich auch mit der hellen Fläche, was belegt, dass es sich bei der hellen Phase um Titanoxid handelt. Auch gibt es erhöhte Gehalte an Magnesium an der Grenzfläche zwischen Feuerfest und Aluminiumoxid bzw. auch zwischen Titanoxid und Aluminiumoxid. Die Nickellegierung enthält keinerlei Magnesium, es muss also aus dem Feuerfestmaterial stammen. Da erhöhte Gehalte an Magnesium hinter einer Schicht aus Titanoxid zu finden sind, scheint die Annahme zu belegen, dass gelöstes Titan einen Teil des Zirkonoxids reduziert und so das Oxid bildet. Auch die Tatsache, dass in der hellen Titanoxidphase ganz nah an der

Grenze zwischen Feuerfest und Titanoxid der Zirkongehalt erhöht ist, scheint dafür zu sprechen.



**Abbildung 62:** Elementverteilung einer Ausscheidungsstruktur an der Grenzfläche des L334.

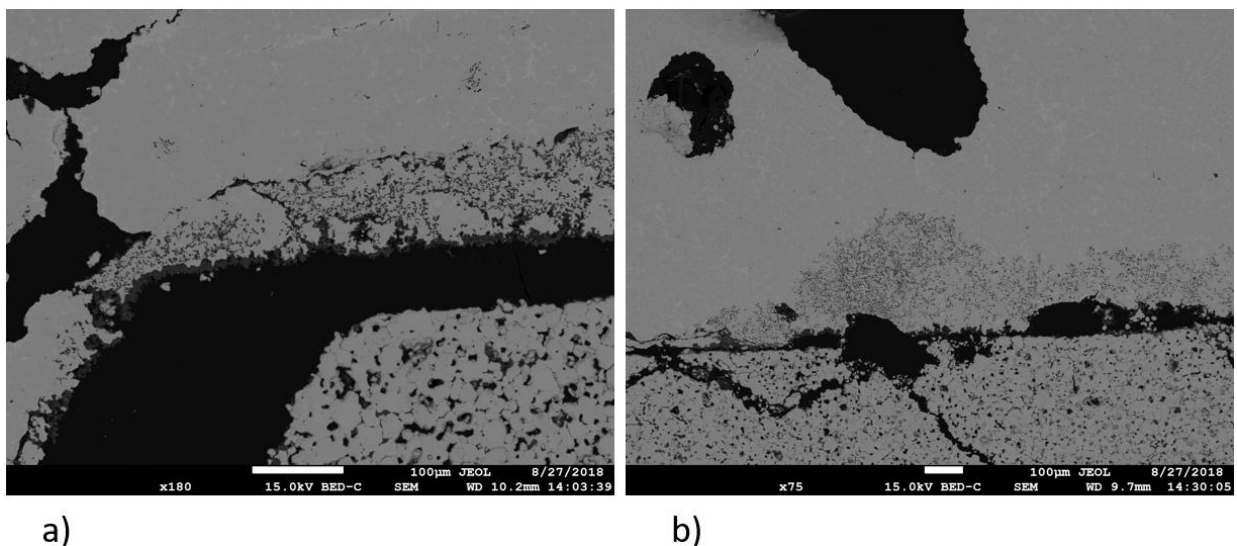
**Abbildung 63** zeigt die REM Aufnahme am Außenbereich des L334.



**Abbildung 63:** Untersuchung der Grenzfläche des L334, außen a) Übersicht; b) Detailaufnahme.

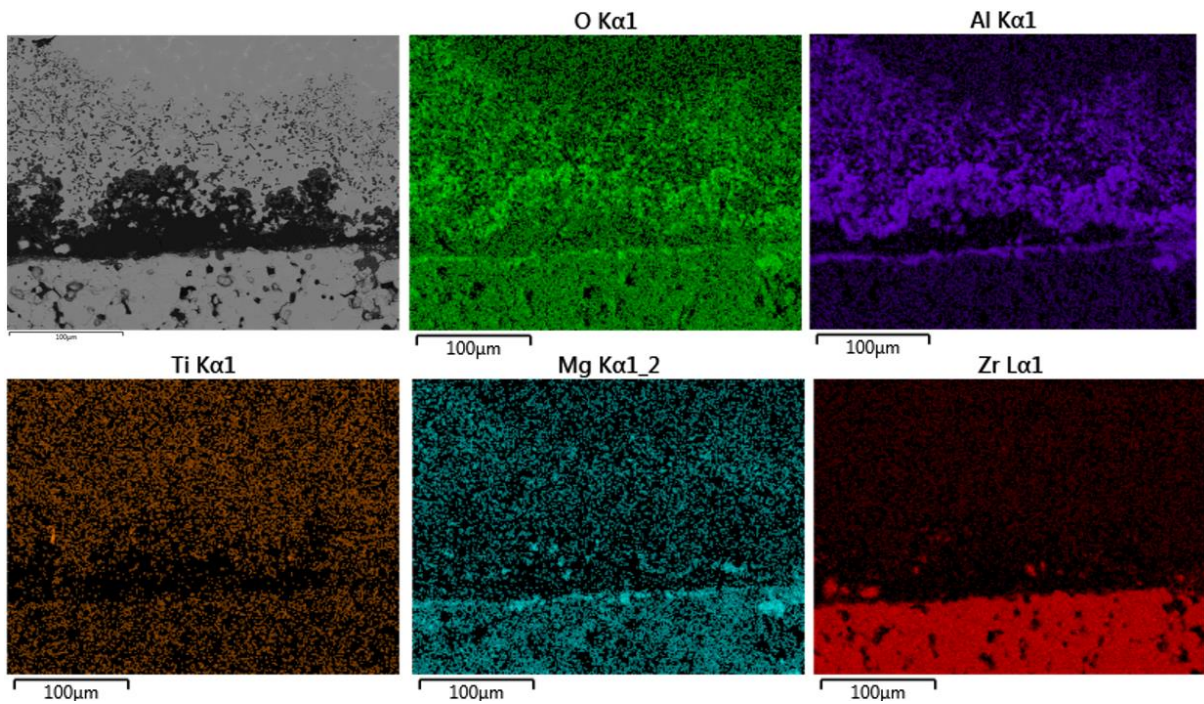
Je weiter nach außen man die Fläche der Düse an der Unterseite untersucht, desto geringer wird die Dicke der Oxidschicht. **Abbildung 63 a)** zeigt die Grenze zwischen Stahl und Keramik etwa auf halbem Weg zwischen Auslass der Schmelze und Düsenrand. Bei 40-facher Vergrößerung ist nicht mal mehr eine Grenzschicht zu erkennen. Auf **Abbildung 63 b)** zeigt sich, dass die Grenzschicht hier nicht einmal mehr einen Mikrometer Dicke hat.

Der Schmelzkanal der Düse wurde ebenfalls untersucht. **Abbildung 64 a)** zeigt den Übergang zwischen Düsenunterseite und dem Kanal. Es ist zu erkennen, dass aufgrund der Thermospannungen Stahl und Keramik getrennt wurden. Trotzdem ist klar zu sehen, dass sich auch hier eine oxidische Grenzschicht gebildet hat. Wie schon beim zuvor untersuchten Werkstoff W722 finden sich auch hier korallenartige Strukturen, sowohl auf **Abbildung 64 a)** als auch auf dem weiter Stromaufwärts aufgenommenen Bild **Abbildung 64 b)**. Beide Güten (W722 und L334) gelten als schwer verdüsbare. Diese Strukturen können also durchaus dazu beitragen die Verdüsbarekeit zu verschlechtern.



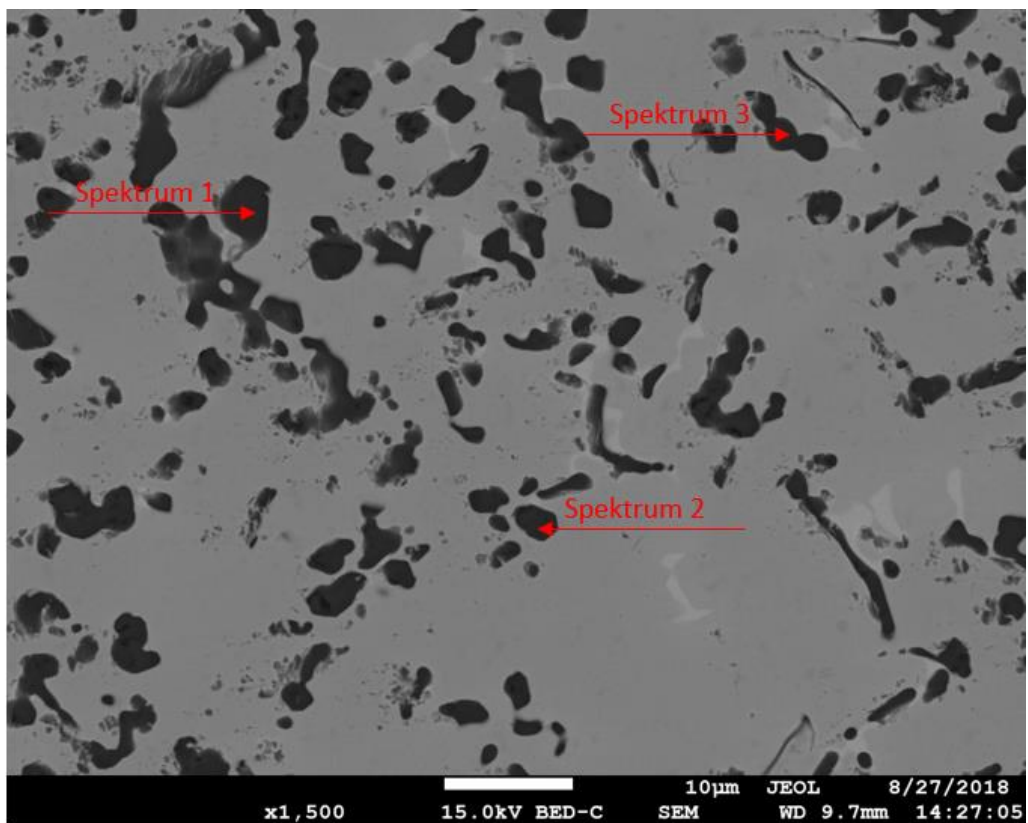
**Abbildung 64:** REM zur Untersuchung des Schmelzkanals a) Übergang; b) Korallenstruktur.

**Abbildung 65** zeigt die Elementverteilung der Korallenstruktur im Schmelzkanal. Bei dem schwarzen Bereich in der Mitte handelt es sich um Einbettmasse. In den dunklen Ausscheidungen ist ein erhöhter Gehalt an Aluminium und Sauerstoff festzustellen, es handelt sich also wie zu erwarten um Aluminiumoxid. An der Grenze zum Feuerfestmaterial ist auch eine erhöhte Magnesiumkonzentration festzustellen, wie es schon an der Düsenvorderseite zu beobachten war. Dagegen scheint die Verteilung von Titan keinerlei Auffälligkeiten aufzuweisen.



**Abbildung 65:** Elementverteilung der Korallenstruktur im Schmelzkanal des L334.

Zur Ermittlung der genauen chemischen Zusammensetzung der Korallenstruktur wurden Einzelspektren aufgenommen. **Abbildung 66** zeigt deren Positionen.



**Abbildung 66:** Position der Einzelspektren der Korallenstruktur.

In **Tabelle 9** ist die chemische Zusammensetzung der Punktmessungen von **Abbildung 66** zu sehen. Bei Spektrum 1 handelt es sich um reines Aluminiumoxid. Die Ausscheidungen aus Spektrum 2 und 3 sind ebenfalls aus Aluminiumoxid, doch ist hier ein erhöhter Anteil an Magnesium festzustellen. Dieser Umstand weist darauf hin, dass diese Teilchen nicht hier entstanden sind, sondern näher am Feuerfestmaterial. Durch die turbulenten Strömungsverhältnisse an der Röhre könnten sie näher in die Mitte des Kanals befördert worden sein.

**Tabelle 9:** Chemische Zusammensetzung der REM/EDX Einzelmessungen.

|            | Al [Wt %] | O [Wt %] | Mg [Wt %] | Ti [Wt %] | Ni [Wt %] | Cr [Wt %] |
|------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Spektrum 1 | 52,4      | 46,4     | -         | 0,4       | 0,8       | -         |
| Spektrum 2 | 46,0      | 41,0     | 8,8       | -         | 2,1       | 0,9       |
| Spektrum 3 | 38,3      | 36,3     | 10,9      | 0,5       | 6,5       | 3,5       |

## 7.2 Zusammenfassung der Düsenbären-Untersuchung

Im Folgenden findet sich eine kurze Zusammenfassung der optischen- der LIMI- und der REM-Untersuchung der Düsenbären:

### 7.2.1 Zusammenfassung optische Bemusterung und LIMI

Die durch den Thermoschock entstandenen Risse führen zur Schaffung eines Punktes, an dem der Stahlbär ankeimen kann. Am Rand, wo Stahl und kaltes Gas aneinander treffen kommt es so zum Anfrieren erster Schmelze. Weiters erfolgt durch die Abschirmungswirkung des so gebildeten ersten Ansatzes eine Erleichterung des weiteren Wachstums.

Die LIMI-Bilder der Bären zeigen, dass die Erstarrungsstruktur sehr chaotisch ist, es sich aber ein schichtiges Wachstum durch zirkulierendes Wandern des Schmelzestrahls um den Auslass ergibt. Dies führt zwar dazu, dass die Bären sehr groß werden können, aber mit der grundlegenden Ursache für deren Entstehen dürfte es nichts zu tun haben.

Durch die LIMI-Untersuchung der Metall/Keramik Grenzfläche wurden zwei Dinge klar: Zum einen konnte belegt werden, dass sich im Thermoschockris durch Druckunterschiede und Kapillarkräfte Schmelze sammelt, was wohl zur Bildung des ersten Metallansatzes im Außenbereich der Düsenunterseite führen dürfte. Zum anderen konnten an der Grenzfläche

zwischen Metall und Keramik eine große Anzahl an Ausscheidungen festgestellt werden, die im Anschluss mittels REM weiter untersucht wurden.

## 7.2.2 Zusammenfassung REM W722 und L334

Bei der REM-Untersuchung des **W722** konnten sowohl an der Metall/Keramik-Grenzfläche an der Düsenunterseite als auch im Schmelzkanal oxidische und nitridische Ausscheidungen mit dem Grundbaustein Titan festgestellt werden. Diese legen sich als Schicht an die ganze Kontaktfläche zwischen Metall und Keramik. Nahe der Metallgrenzfläche wurden eher Nitride festgestellt. Weiter in Richtung Keramik scheint der Sauerstoffgehalt zuzunehmen und es ergab sich die Bildung von Titanoxid. Auch konnten hier leicht erhöhte Gehalte an Aluminium und Magnesium festgestellt werden, vor allem direkt an der Grenzfläche zwischen Ausscheidung und Feuerfestmaterial. Grund dafür könnte eine mögliche Bildung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ -Spinells sein. An dieser Stelle beginnt auch der Zirkongehalt stark zu steigen und der Titangehalt abzunehmen. Es scheint sich eine Mischphase aus Titanoxid und Zirkonoxid zu bilden. Das Feuerfestmaterial aus Zirkonoxid wird also von Titanoxid infiltriert, das sich darin löst. Die gebildete Deckschicht dürfte auch ein gänzlich anderes Benetzungsverhalten gegenüber der Schmelze haben, als es das Feuerfestmaterial im Normalfall hätte. So kommt es zu einer starken Beeinflussung des Prozesses.

Im Schmelzkanal ist ähnliches zu beobachten: Eine dicke Schicht aus Titanoxid bildet sich an der Grenzfläche. Diese zeigt auch korallenartige Auswüchse, die wie Schwämme in der Schmelze gebildete Titanitride herausfiltern. Es bildet sich wohl eine Art Röhre aus Titanoxid, die den Querschnitt des Düsenkanals verringert und so die Verdüsung stark beeinflusst.

Die Untersuchung der Nickelbasislegierung **L334** zeigt, dass diese sich ähnlich verhält. Es bildet sich auch hier an der Metall/Keramik-Grenzfläche eine Ausscheidungsschicht. Doch gibt es Unterschiede. Die Schicht besteht nicht aus Titanoxid, sondern vornehmlich aus Aluminiumoxid. Das lässt sich durch die Legierungslage erklären, enthält der Werkstoff doch ein Gewichtsprozent Aluminium. Auch ist diese Schicht nicht auf der ganzen Düsenunterseite zu finden. Nach außen hin wird sie dünner und verschwindet schließlich ganz. Der Aufbau dieser Schicht ist nicht homogen. Nah am Metall scheint sie aus relativ reinem Aluminiumoxid zu bestehen. Weiter nach innen nimmt der Gehalt an Magnesium zu, es dürfte zur Bildung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ -Spinells kommen. An der Grenze zum Zirkonoxid steigt wiederum der Titangehalt und es scheint als letzte Schicht wieder eine Zirkonoxid/Titanoxid-Mischphase vorhanden zu sein.

Im Schmelzkanal ist hier ebenso die Bildung eines oxydischen Röhrchens sowie der weit ausgreifenden korallenartigen Strukturen beobachten. Da beide schlecht verdüsbare Materialien dieses Verhalten zeigen legt die Vermutung nahe, dass dies zumindest eine Mitursache für die schlechte Verdüsbarekeit darstellt.

## 7.3 Thermodynamische Berechnungen mittels FactSage

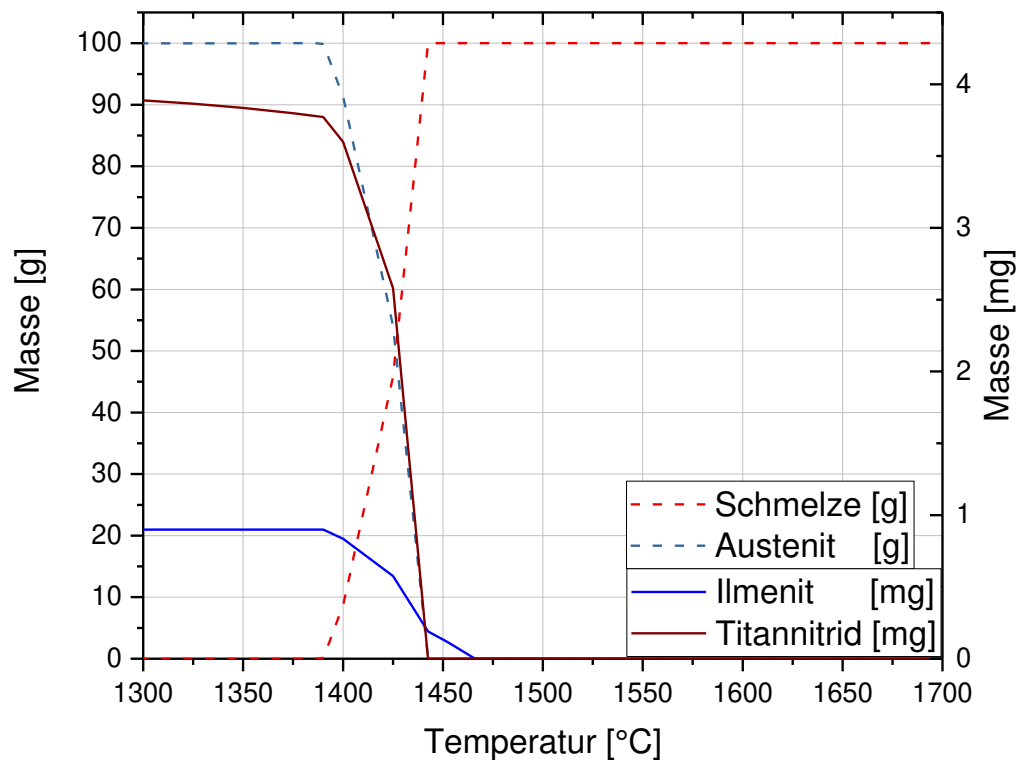
Wie das vorhergegangene Kapitel zeigte, entstehen während des Prozesses an der Grenzfläche zwischen Metall und Feuerfestmaterial flächendeckend Ausscheidungen. Das nächste Kapitel stellt den Versuch dar, am Beispiel des W722 deren Entstehung thermodynamisch zu modellieren sowie die Frage zu klären, wie sich das Titanoxid in Anwesenheit von Zirkonoxid verhält.

### 7.3.1 Berechnung der Grundzusammensetzung des W722

Um zu bestimmen, ob und wie viele nichtmetallische Ausscheidungen im Stahl gebildet werden, wurden mit der für diesen Werkstoff typischen chemischen Zusammensetzung und dem Programm FactSage die Gleichgewichtszusammensetzung für 100 g des Materials bei sinkender Temperatur ermittelt. Die genaue chemische Zusammensetzung sowie die Berechnungsschritte im Programm sind im Anhang A zu finden.

**Abbildung 67** zeigt die Ergebnisse der Berechnung. Auf der Abszisse ist die Temperatur aufgetragen und auf der Ordinate jeweils die Masse der Komponenten. Die linke Ordinate bezieht sich auf die strichlierten Linien und zeigt das Erstarrungsverhalten des Werkstoffes. Es beginnt sich bei einer Temperatur von 1441,5 °C Austenit auszuschcheiden (Liquidus) und ab 1383 °C (Solidus) ist die gesamte Schmelze erstarrt. Das berechnete Schmelzintervall beträgt also 58,5 °C.

Die rechte Ordinate bezieht sich auf die durchgezogenen Linien, die den Verlauf des Gehalts an Ilmenit und Titanitrid darstellen. Ab einer Temperatur von 1453,1 °C scheidet sich im Gleichgewicht Ilmenit ( $Ti_2O_3$ ) aus. Dieser Vorgang setzt sich bis zur totalen Erstarrung des Austenits fort. Des Weiteren wird mit dem Austenit im selben Temperaturintervall auch Titanitrid ausgeschieden. Hier ist das Gleichgewicht an Phasen nach der vollständigen Erstarrung aber noch nicht erreicht. Es scheiden sich bei sinkender Temperatur noch immer kleine Gehalte an Titanitrid aus. Durch den begrenzten Sauerstoff- und Stickstoffinhalt des Stahls ist die die Gesamtmasse von Ilmenit mit etwa 0,8 mg und Titanitrid mit 4 mg gering.



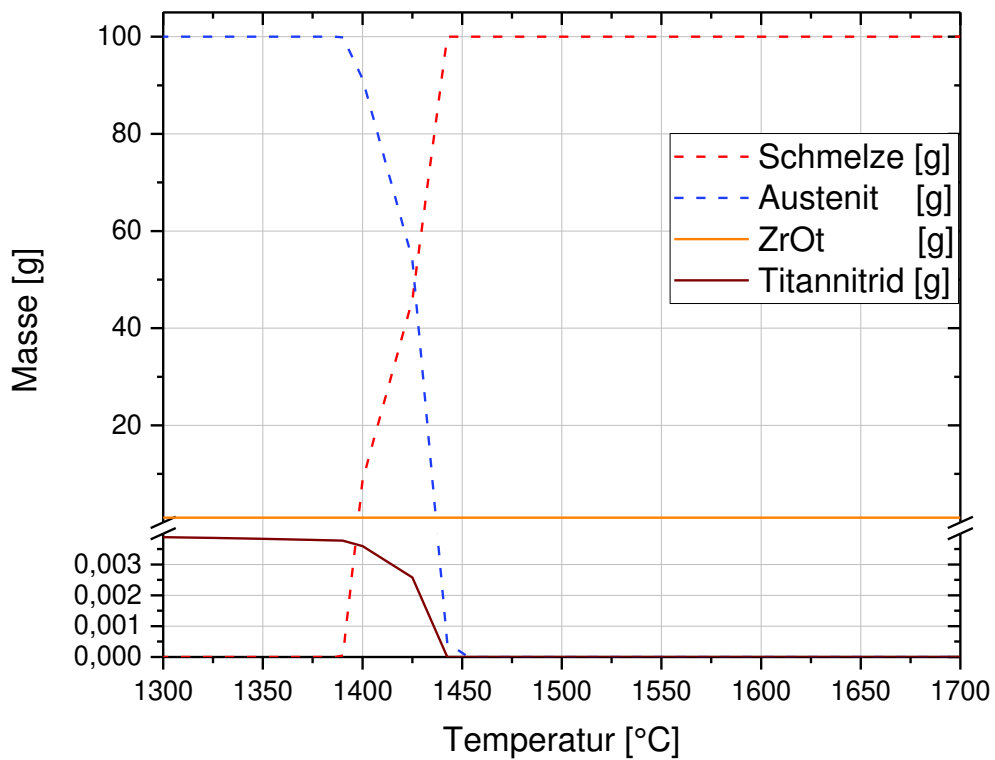
**Abbildung 67:** Masse der Ausscheidungen im W722 im Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet mit FactSage und den Datenbanken FToxide und FSStel.

### 7.3.2 Berechnung der Zusammensetzung des W722 in Anwesenheit von $ZrO_2$

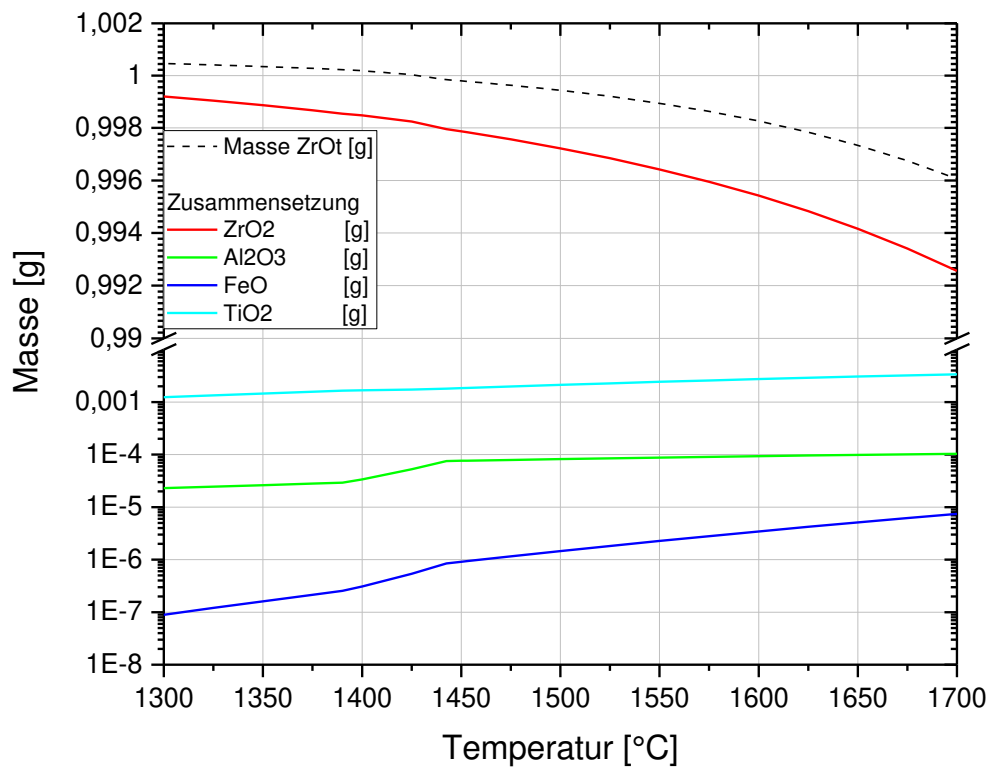
Dieselbe Berechnung erfolgte ein zweites Mal, mit dem Unterschied, dass zusätzlich zur ursprünglichen Stahlzusammensetzung noch 1 g  $ZrO_2$  hinzugefügt wurde. **Abbildung 68** zeigt das Ergebnis: Solidus, Liquidus sowie das Schmelzintervall bleiben bei denselben Werten. Auch der Gehalt und das Verhalten von Titannitrid zeigt keine Veränderung. Die Ilmenit-Phase hingegen verschwindet komplett, an deren Stelle tritt die Mischphase  $ZrOt$ , deren Zusammensetzung **Abbildung 69** zeigt.

Wie es zu erwarten war, besteht diese neue Phase hauptsächlich aus  $ZrO_2$ . Auch  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $FeO$  sind zu finden. Einen wirklich relevanten Anteil stellt aber nur  $TiO_2$  mit 0,004 Gewichtsprozent. Die Masse von  $ZrOt$  nimmt mit sinkender Temperatur kontinuierlich zu, was hauptsächlich an der Aufnahme von  $ZrO_2$  liegt. Umgekehrt heißt das, bei höheren Temperaturen muss sich ein kleiner Anteil des Zirkons in der Schmelze befinden. Der Inhalt an  $TiO_2$  und der anderen Oxide in  $ZrOt$  nehmen mit sinkender Temperatur relativ schnell ab (man beachte die logarithmische Skala). Bei höheren Temperaturen ist mehr also  $TiO_2$  in dieser Phase löslich und könnte bei Abkühlung abgeschieden werden.





**Abbildung 68:** Masse der Ausscheidungen im Gleichgewicht im W722 in Abhängigkeit von der Temperatur und in Anwesenheit von  $ZrO_2$ , berechnet mit FactSage und den Datenbanken FTOxide und FSStel.



**Abbildung 69:** Gehalt und Zusammensetzung der Phase ZrOt.

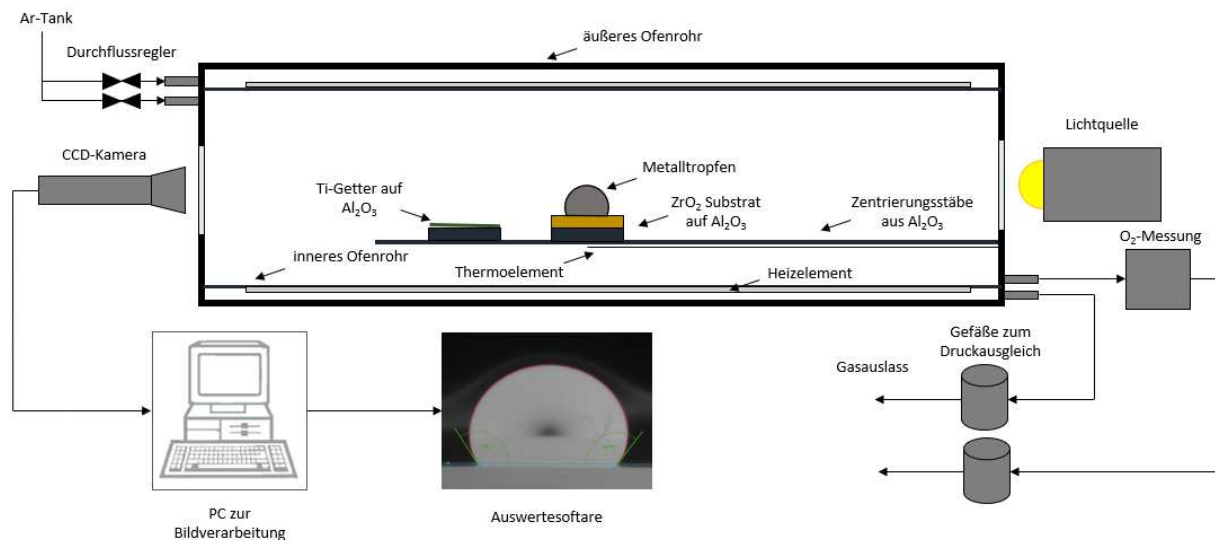
## 7.4 Durchführung der Tropfenkonturanalyse

Mithilfe der Technik der Tropfenkonturanalyse (TKA) wurden die Benetzungswinkel der Werkstoffe W722 und W360 im System Werkstoff/Zirkonoxid (Werkstoffname Z95) gemessen. Die Durchführung der TKA für die Werkstoffe L334 und L326 erwies sich aufgrund zu starker Werkstoffoxidation als nicht möglich.

### 7.4.1 Experiment

**Abbildung 70** zeigt den schematischen Aufbau der TKA. Die Hauptbestandteile sind ein Hochtemperatur-Rohröfen, ein Inertgassystem sowie eine CCD-Kamera inklusive PC mit Auswertesoftware.

Der Rohröfen hat die Produktbezeichnung „LORA 1750-40-60“ und wurde von der Firma HTM Reetz in Deutschland hergestellt. Der innere Ofenteil besteht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und das Heizelement aus Molybdän. Die übliche Heizrate des Systems beträgt  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  und sollte nicht überschritten werden, da ansonsten Schäden die Folge sein können.



**Abbildung 70:** Schematische Darstellung des Aufbaus der TKA.

Im Inneren des Ofens sind auf zwei Zentrierungsstäben aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Vertiefungen zwei Plättchen (ebenfalls aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aufgelegt. Auf das Plättchen näher zum Gaseinlass kommen Titanbleche die als Getter für den Restsauerstoff fungieren. Auf das zweite Plättchen wird das Substrat aufgelegt, auf das die zylindrische Probe kommt. Die Zwischenschicht aus Aluminiumoxid soll eine Reaktion des Zirkonoxidsubstrats mit den Zentrierstäben verhindern. Das Thermoelement für die Temperaturmessung ist ein Pt30Rh-Pt6Rh vom Typ B und wird

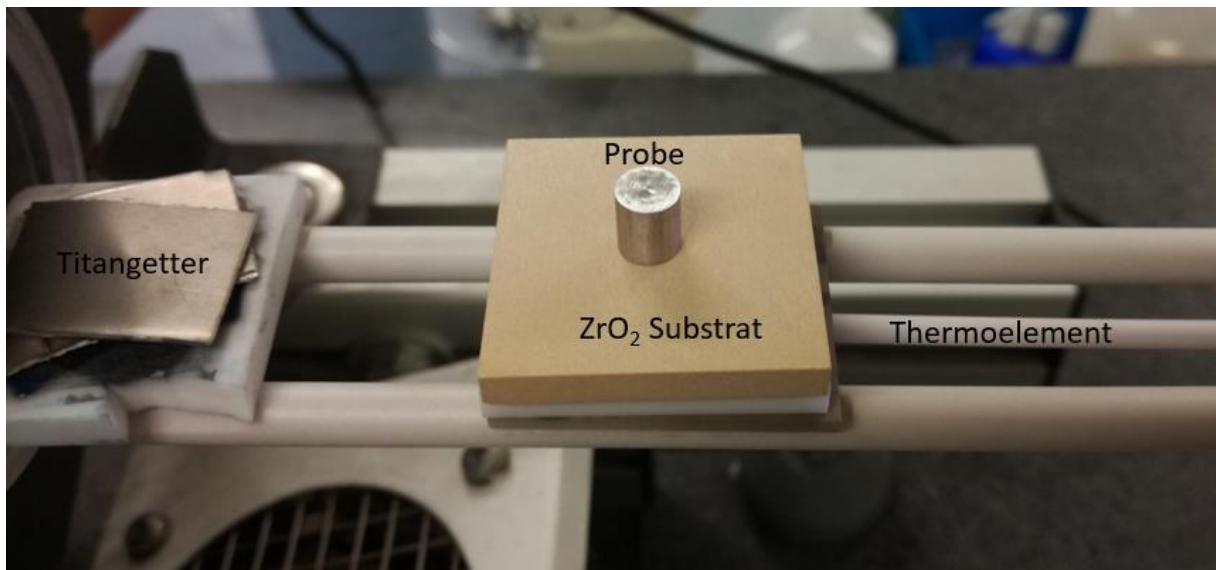
durch eine keramische Hülle geschützt. Es ist direkt unter der Probe positioniert. Die Temperatursteuerung erfolgt mittels EUROTHERM 2416 PID Regelung und kann über eine zuvor eingestellte Temperaturrampe vorgegeben werden.

Das Inertgassystem arbeitet mit Argon 6.0 (99,9999% Reinheit) und das Gas wird über Durchflussregler auf zwei unterschiedliche Wege in den Ofen geleitet. Ein Teil davon wird zum Schutz der Heizelemente und zu Isolationszwecken in den Raum zwischen innerem und äußeren Ofenmantel geleitet und der Rest betritt die Heizkammer des Ofens und schützt die Probe vor Oxidation. Das Abgas aus der Probenkammer wird mittels RAPIDOX 2100 Gasmessgerät der Firma Cambridge Sensotec auf Restsauerstoff überprüft und fließt in ein wassergefülltes Gefäß für den Druckausgleich, nach dem es das System verlässt. Der andere Gasstrom läuft ungeprüft in ein zweites Gefäß und verlässt dieses danach ebenso.

Die CCD-Kamera ist eine IDS® CP HQ Rev. 2 deren Fokussierung auf die Probe mittels NAVITAR® Linse und 6,5-fachem Zoom erfolgt. Als Gegenlichtquelle dient eine LED basierte abblendbare Lampe der Firma Krüss.

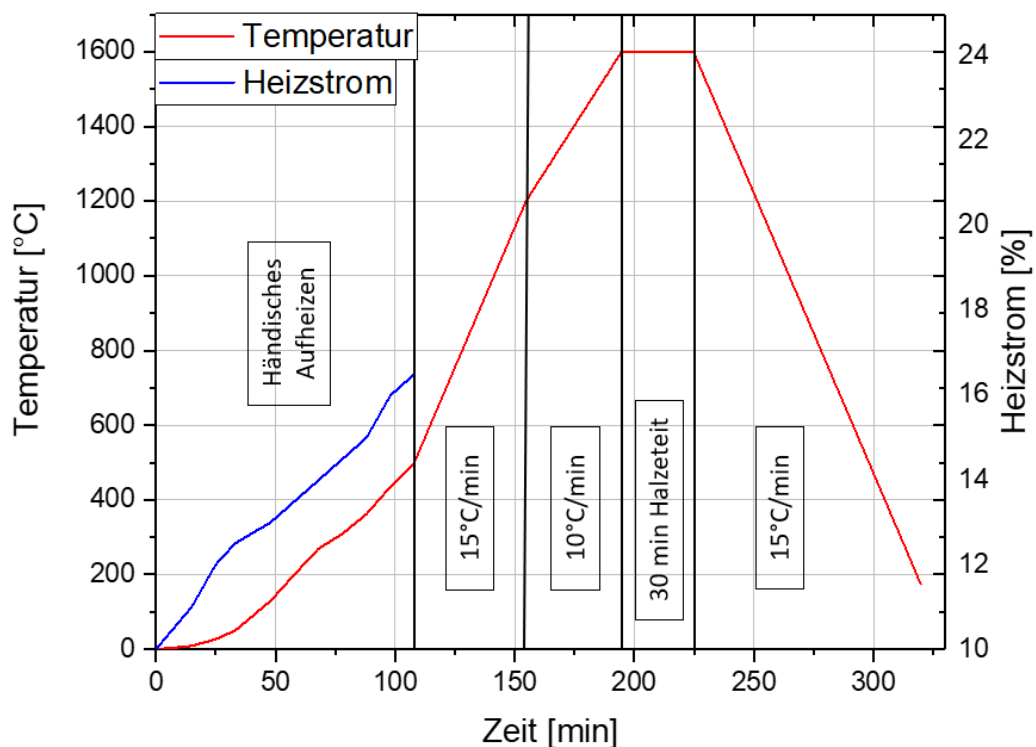
#### 7.4.2 Versuchsdurchführung

Vor dem Einsatz in den Ofen wurden die zylindrischen Proben ( $d = 6 \text{ mm}$ ,  $l = 7 \text{ mm}$ ) mittels Schleifpapier der Körnung 1000 von der oberflächlichen Oxidschicht befreit und durch Spülen mit Ethanol gereinigt. Die Platzierung in der Mitte des Substratblattes erfolgte im Anschluss mit einer Pinzette um eine weitere Verschmutzung durch Fette oder sonstige Substanzen zu verhindern. **Abbildung 71** zeigt die Versuchsanordnung im Rohrofen vor dem Versuch. Der Ofen wurde verschlossen und die Kamera mithilfe der Stellvorrichtung und einem Livebild am PC mittels Stellschrauben in die richtige Position gebracht. Es ist wichtig, dass die Probe möglichst eben aufliegt, da ansonsten der dann flüssige Tropfen vom Substrat rollen kann und so den Ofen verunreinigt. Nach dem Einlegen der Probe war es notwendig den in der Anlage vorhandenen Sauerstoff zu entfernen. Zu diesem Zweck wurde der Ofen über Nacht (mindestens aber 12 Stunden) mit Argon mit einer Durchflussrate von  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  gespült.



**Abbildung 71:** Anordnung der Probe im Rohrofen vor dem Versuch.

Am nächsten Tag war die Anlage bereit dafür, den Aufheizprozess zu beginnen. Wichtig ist es, zuerst das Kühlwasser für den Ofenmantel aufzudrehen um eine Beschädigung zu vermeiden. **Abbildung 72** zeigt den Temperatur- und Leistungsverlauf des Aufheizprozesses.



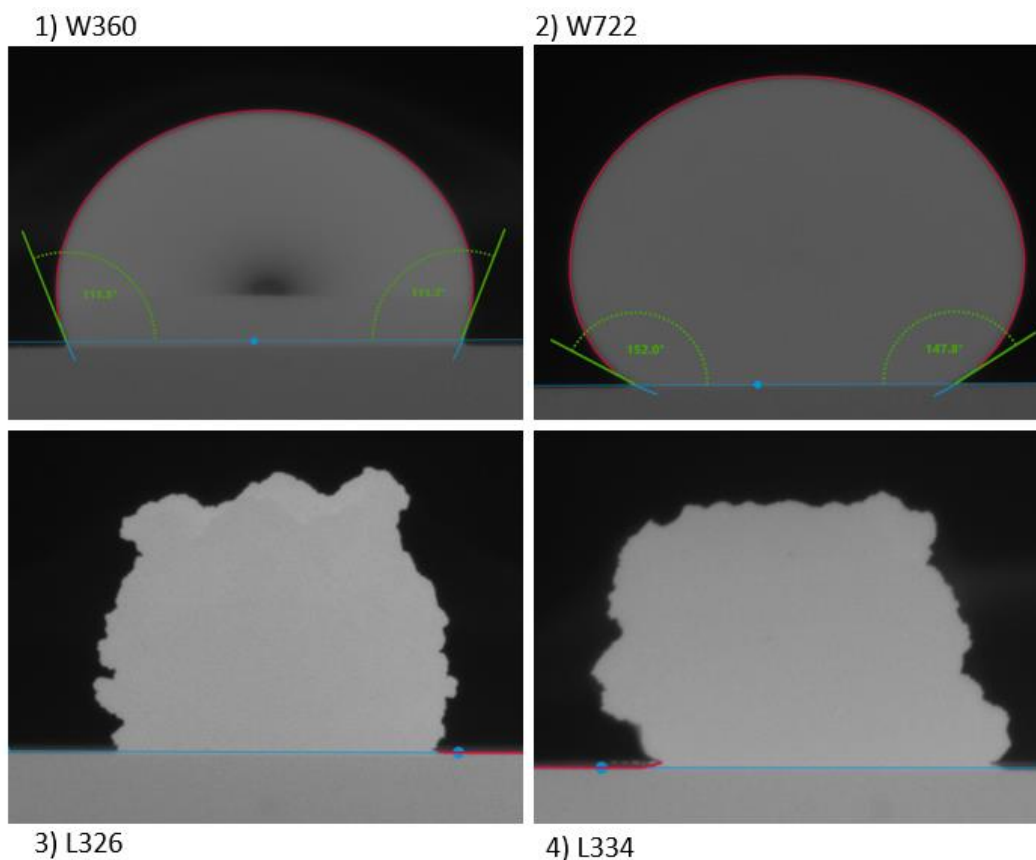
**Abbildung 72:** Temperatur- und Leistungsverlauf vom Aufheizzyklus des TKA-Versuchs.

Um eine Beschädigung des keramischen Ofens zu vermeiden war es notwendig, zu Beginn sehr behutsam aufzuheizen. Dazu wurde der Aufheizstrom händisch reguliert. Die blaue Linie

auf **Abbildung 72** zeigt den Heizstrom in Prozent des möglichen Gesamtstromes. Es wurde mit 10 % gestartet und alle 10 – 15 Minuten im 0,5 – 1 % erhöht bis 500 °C erreicht waren. Von diesem Punkt aus erfolgte die Aufheizung reglerunterstützt automatisiert, von 500 – 1200 °C mit einer Aufheizrate von 15 °C/min und von 1200 – 1600 °C mit 10 °C/min um den Aufschmelzvorgang besser beobachten zu können. War dann die Versuchstemperatur von 1600 °C erreicht, wurde der Benetzungswinkel des Metall/Keramiksysteams alle 5 Minuten mittels Tangentenmethode in der Auswertesoftware ADVANCE der Firma Krüss gemessen, um die zeitliche Veränderung des Winkels festzustellen. Hierbei ist es wichtig, die Grundlinie im Programm richtig einzustellen um den Fehler zu minimieren. Der Winkel wurde auf der linken und rechten Seite des Tropfens gemessen und ein Mittelwert gebildet. Nach der Messung war es notwendig, den Ofen wieder geregelt mit 15 °C/min auf Raumtemperatur abzukühlen.

### 7.4.3 Ergebnisse der TKA

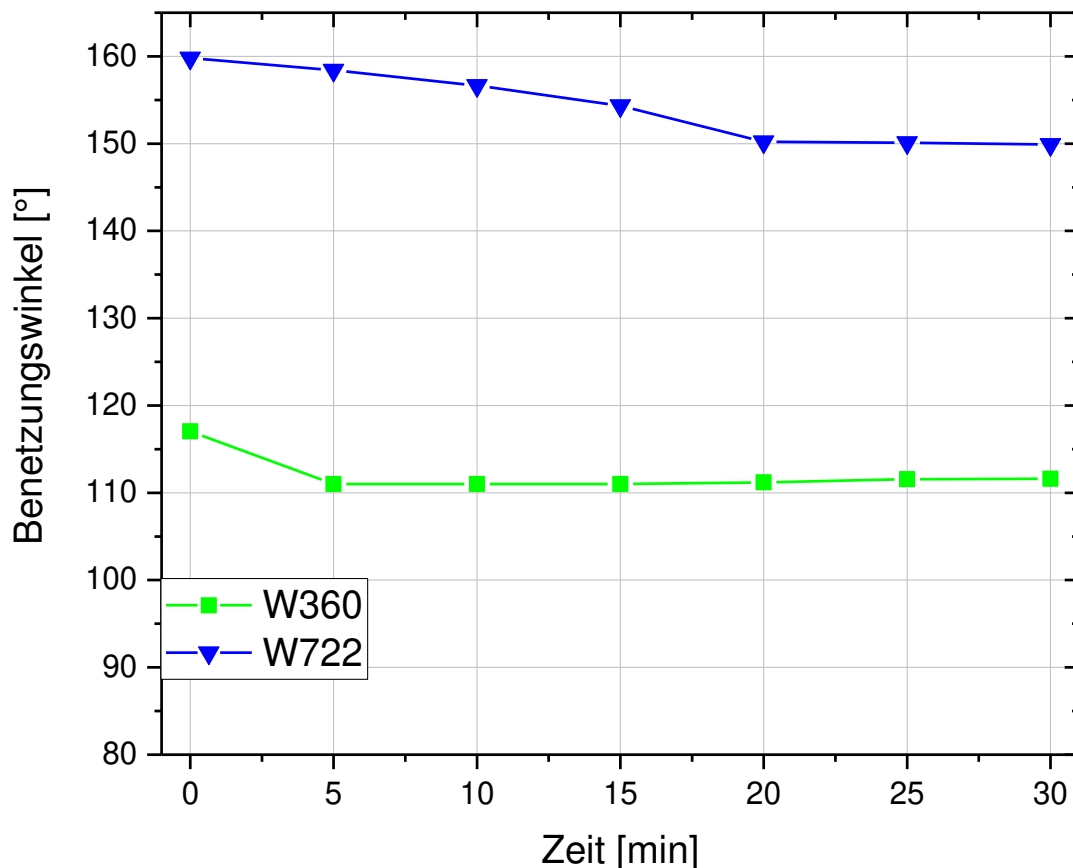
Die Ergebnisse der TKA bei 1600 °C nach 30 Minuten Haltezeit sind auf **Abbildung 73** zu sehen.



**Abbildung 73:** Bilder aller vier Werkstoffe bei 1600°C und 30 Minuten Haltezeit.

Die Werkstoffe W360 und W722 wurden erfolgreich aufgeschmolzen und der zeitliche Verlauf des Kontaktwinkels konnte bestimmt werden. Für die Nickelbasislegierungen L334 und L326 war das leider nicht möglich, es ergab sich eine Oxidation bevor der Schmelzpunkt der Legierungen erreicht werden konnte. Grund dafür dürften zum einen der hohe Gehalt an Chrom sein, zum anderen sind aber auch höhere Gehalte an Aluminium und Titan festzustellen.

**Abbildung 74** zeigt den Verlauf des Benetzungswinkels in Abhängigkeit von der Haltezeit für die Werkstoffe W360 und W722.



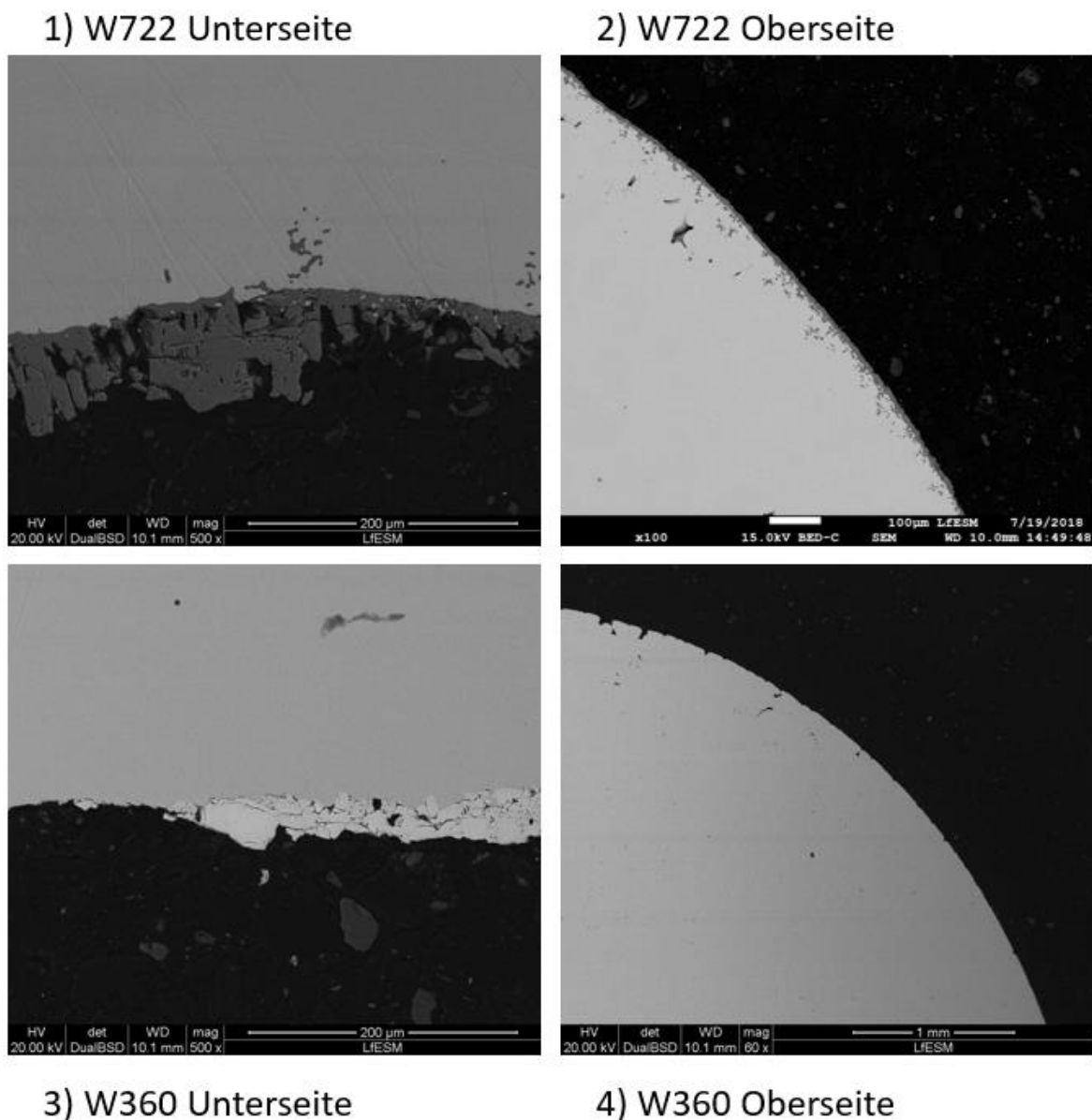
**Abbildung 74:** Zeitabhängiger Benetzungswinkel der Werkstoffe W360 und W722 bei 1600°C.

Der Benetzungswinkel des Systems W360/Z95 beträgt etwa 111° und scheint unabhängig von der Zeit zu sein. Der Abfall des Winkels zwischen 0 und 5 Minuten lässt sich darauf zurückführen, dass die Probe die Endtemperatur von 1600 °C noch nicht erreicht haben dürfte. Das Thermoelement sitzt unter der Probe und ist durch zwei Oxidplättchen von dieser entfernt, was zu einer verzögerten Temperatureinstellung führen kann. Auf jeden Fall ist der Winkel aber größer als 90 °, so gilt das System als nicht benetzend.

Im System W722/Z95 sieht das zeitliche Verhalten anders aus. Von 0 bis 20 Minuten ist ein Abfall des Benetzungswinkels von 160 auf etwa 150° zu beobachten. Das ist nicht allein durch den verzögerten Temperaturengleich zu erklären. Es weist darauf hin, dass zwischen Schmelze und Oxid chemische Reaktionen ablaufen. Des Weiteren ist der Winkel ungewöhnlich groß, das System ist sehr schlecht benetzend.

#### 7.4.4 REM der TKA Tropfen

Die Tropfen aus dem Versuch wurden im Anschluss leitend eingebettet, geschliffen, poliert und mittels REM auf ihre Ausscheidungsstruktur untersucht. **Abbildung 75 1) bis 4)** zeigen die Ergebnisse.

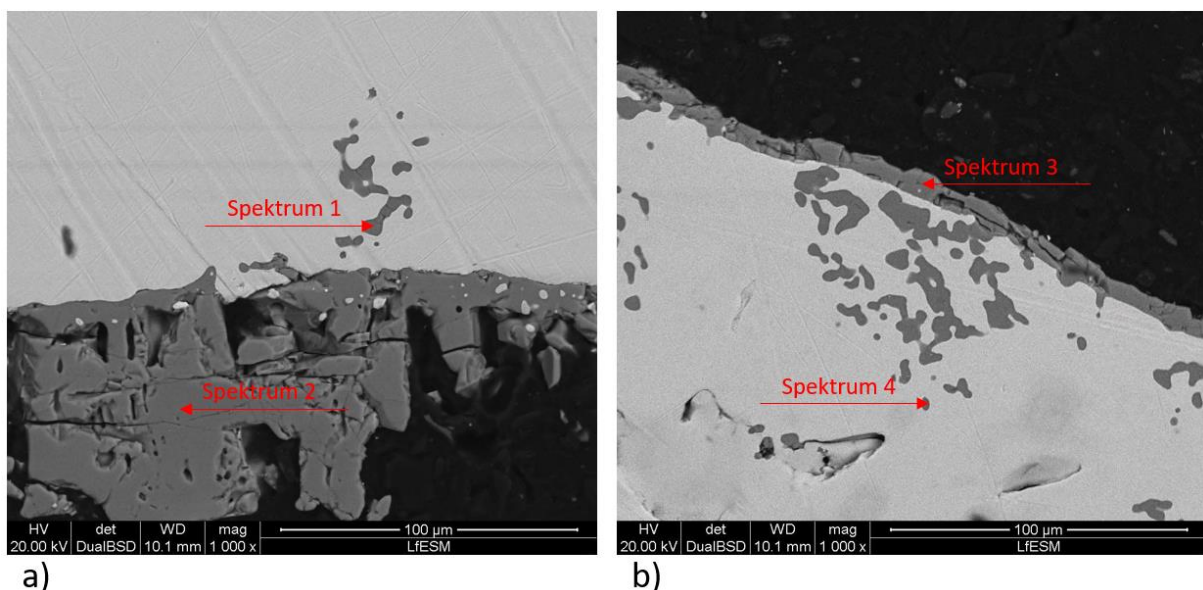


**Abbildung 75:** REM Aufnahme der Tropfen aus W722 und W360.

Auf **Abbildung 75 1)** ist die Unterseite des Tropfens aus W722 zu erkennen, der während des ganzen Aufschmelz- und Messvorgangs in Kontakt mit dem keramischen Substrat steht. In diesem Bereich hat sich während des Versuchs eine dicke ( $>100\ \mu\text{m}$ ) Schicht aus Titanoxid gebildet. Im Randbereich auf Bild **2)**, in der das Metall nur Kontakt mit der inerten Ofenatmosphäre haben sollte, ist diese Schicht ebenso zu sehen, wenngleich sie nicht so dick ausgebildet ist. Auffällig ist auch, dass hier Ansätze korallenartiger Strukturen zu sehen sind, die bereits im Schmelzkanal der Düse desselben Werkstoffs zu sehen waren. Es scheinen ähnliche chemische Reaktionen abzulaufen.

Hingegen sind an der Kontaktfläche des Werkstoffs W360 auf **Abbildung 75 3)** keinerlei Ausscheidungen festzustellen. Bei den weißen Phasen handelt es sich um festgebackenes Feuerfestmaterial, das aus dem Substrat ausgebrochen ist. Auch im Randbereich auf Bild **4)** sind keine fremden Phasen festzustellen.

**Abbildung 76 a)** und **b)** zeigen die Detailaufnahme der Grenzschicht an der Tropfenunter- sowie Tropfenoberseite sowie die Position der Spektren aus **Tabelle 10**.



**Abbildung 76:** Detailbild der Grenzschicht an a) Unter- und b) Oberseite des Tropfens W722.

Sowohl die Oxidschicht an der Unter- als auch Oberseite des Tropfens bestehen aus Titanoxid. In Spektrum 1 und 2 sind aber auch erhöhte Aluminiumgehalte festzustellen, hier dürfte also auch etwas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten sein. Auffällig ist die Abwesenheit von Stickstoff bzw. von Titanitriden. Das gesamte Titan scheint oxidisch gebunden zu sein. Die Korallenstruktur auf **Abbildung 76 b)** (Spektrum 3 und 4) hat eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie die Strukturen im Inneren des Schmelzkanals. Diese Strukturen entstehen zu Laborbedingungen unter Abschluss der Atmosphäre und auch im Produktionsprozess. Das



bedeutet der Sauerstoff für die Oxidbildung kann nicht allein aus der Umgebung kommen. Es ist eher wahrscheinlich, dass das Feuerfestmaterial als Sauerstofflieferant dient.

**Tabelle 10:** Chemische Zusammensetzung der REM/EDX Einzelmessungen aus **Abbildung 76**.

|            | Ti [Wt %] | O [Wt %] | Fe [Wt %] | Al [Wt %] |
|------------|-----------|----------|-----------|-----------|
| Spektrum 1 | 60,28     | 38,14    | 1,01      | 0,57      |
| Spektrum 2 | 55,93     | 42,61    | -         | 1,46      |
| Spektrum 3 | 61,07     | 37,97    | 0,96      | -         |
| Spektrum 4 | 58,75     | 38,19    | 3,06      | -         |

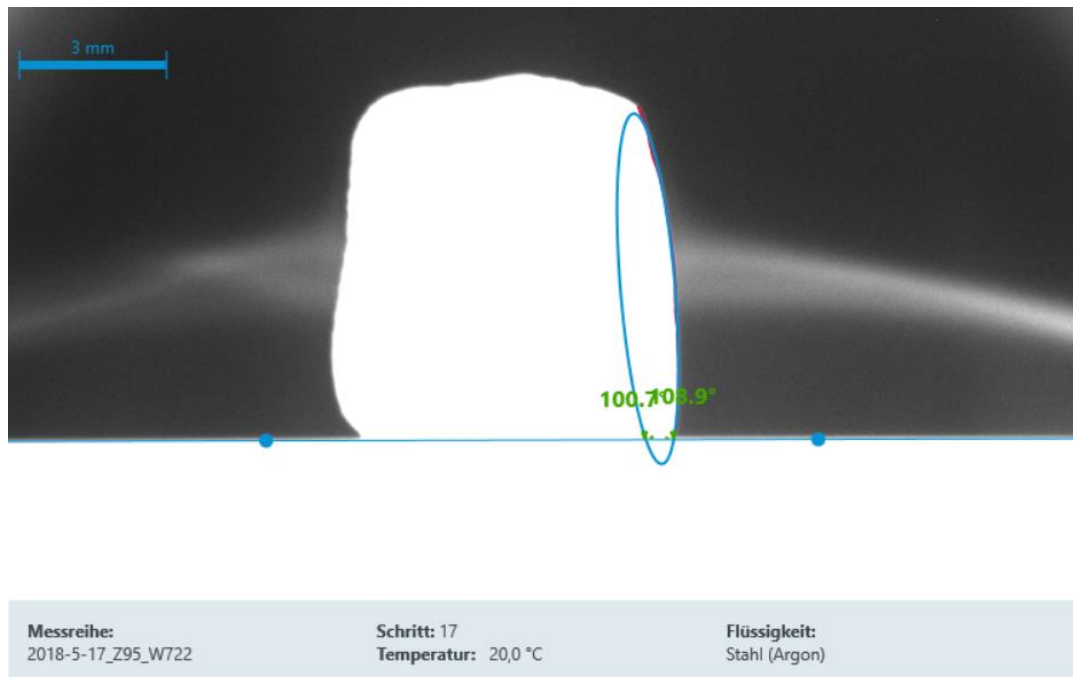
Um festzustellen, ob der Sauerstoff aus dem Z95 Feuerfestmaterial kommt, wurde im Anschluss versucht, die Nickelbasislegierung L334 mit dem Laserkonfokalmikroskop aufzuschmelzen. Der Vorteil dieser Apparatur ist es, dass dem Schutzgas noch etwa 4 % H<sub>2</sub> zugegeben werden, um das Oxidationspotential des Gases weiter zu minimieren. Eine Probe der Legierung und des Z95 wurden in kleine Würfel geschnitten. Als Referenzmaterial für das Feuerfest diente eine Scheibe eines dichtgesinterten ZrO<sub>2</sub> Stabes. **Abbildung 77** zeigt das Ergebnis dieses Versuchs. Die 1 Cent Münze dient zum Größenvergleich. Auf der linken Seite befindet sich der L334 auf Z95. Wie es sich zeigte oxidierte die Probe wie schon im Rohrofen ohne aufschmelzen zu können. Anders beim dicht gesinterten Stab aus ZrO<sub>2</sub> auf der rechten Seite. Es bildete sich ein schöner Tropfen ohne ausgeprägter Oxidhaut.



**Abbildung 77:** L334, aufgeschmolzen mit dem Laser-Konfokalmikroskop; links: L334 auf Z95; rechts: L334 auf einer Scheibe aus dicht gesintertem ZrO<sub>2</sub>.

Das Feuerfestmaterial Z95 scheint also die Quelle des Sauerstoffs zu sein. Im Rohrofen traten bei niedrigen Kontrasteinstellungen auch zutage, dass sich eine Art Gasschild über dem

Feuerfestmaterial bildet. Bei Temperaturen über 1200°C scheint etwas aus dem Z95 gasförmig auszutreten, was auf **Abbildung 78** zu sehen ist. Hierbei dürfte es sich um Restluft aus den Poren des Feuerfestmaterials handeln, die sich bei hohen Temperaturen ausdehnt, austritt und so zur Oxidation der Proben führt.



**Abbildung 78:** Bildung eines Gasschildes auf dem Feuerfestmaterial bei hoher Temperatur.

#### 7.4.5 Zusammenfassung der TKA

Die TKA konnte für die beiden Stähle W360 und W722 durchgeführt werden. Der besser verdüsbare Stahl W360 hat einen geringeren Benetzungswinkel (111°) und zeigt somit ein besseres Benetzungsverhalten bezüglich Z95 als der schlecht verdüsbare W722 (150°). Des Weiteren stellt sich der Endwinkel beim W360 sofort nach Erreichen der maximalen Versuchstemperatur ein. Beim W722 dauert das 20 Minuten, was auf chemische Reaktionen zwischen Feuerfest und Stahl hindeutet. Mittels REM/EDX-Analyse der Tropfen nach dem Versuch konnte dies auch bestätigt werden. Es bildete sich im Kontaktbereich zwischen W722/Z95 eine dicke Schicht aus Titanoxid. Diese ist auch an den Randbereichen des Tropfens zu finden, wo sie auch korallenartig auffächert. Der dazu nötige Sauerstoff dürfte beim Aufheizvorgang aus den Poren des Z95 Feuerfestmaterials austreten.

## 7.5 DSC Messungen

Mithilfe der DSC (Differential Scanning Calometry, Deutsch: Dynamische Differenzkalometrie) wurden die Schmelzintervalle sowie das Aufschmelzverhalten der vier untersuchten Werkstoffe ermittelt. Die Durchführung der Messungen erfolgte am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie durch Dipl.-Ing. Dr. mont. Peter Presoly.

### 7.5.1 Versuchsmethodik und Messgerät

Bei der DSC Technik wird an einer definierten Wärmeleitstrecke (einer Wärmebrücke aus Platin am Probenträger) durch Messung Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz die Differenz im Wärmestrom quantitativ erfasst. Probe und Referenz werden beide gleich aufgeheizt. Tritt ein Wärmeeffekt auf wie z. B. bei der Phasenumwandlung von Fest auf flüssig (Enthalpieänderung), so wird dies durch eine Änderung der Wärmestromdifferenz detektiert. [76]

Die wichtigsten Parameter des Versuches sind folgende:

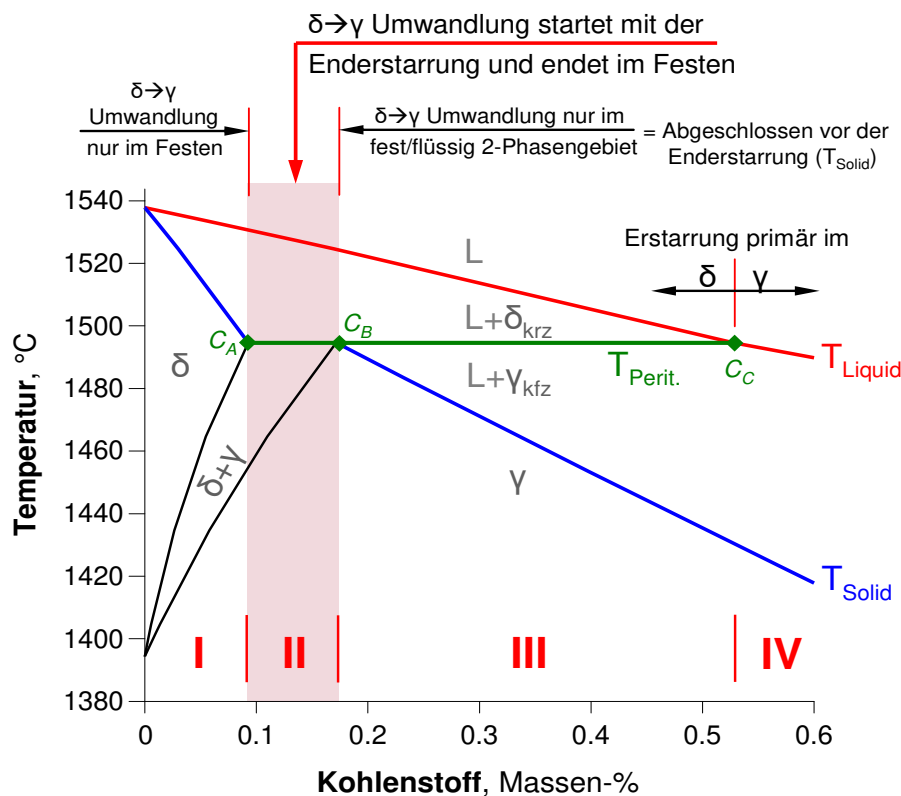
- Anlage - Netzsch DSC404F1 + Rhodium-Ofen
- 50mg Proben und 10K/min Heizrate im Messsegment
- 70ml/min Argon 6.0, Zr-Getter, 3x Evakuieren/Fluten + extra Spülen
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel, Platin-DSC Sensor, Thermoelemente S
- Mehrpunkt-Temperatur, -Enthalpie und -Tau-R (= Zeitkonstanten) Kalibrierung

Die Proben wurden quaderförmig zu 2,1x2,1x1,5 mm geschnitten da die Masse jeweils etwa 50 mg betragen sollte. Die Aufbewahrung der Proben vor dem Versuch erfolgte unter Ethanol um eine Oxidation zu vermeiden. Vor den Einzelversuchen war es notwendig die Quader abzuschleifen und mit Ethanol und Aceton zu reinigen um Kanten und Grate zu entfernen welche die Messung negativ beeinflussen könnten. Im Anschluss wurden diese mittels Pinzette in die vorbereiteten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel gelegt. Nach dreifachem Evakuieren und Schutzgasfluten des Probenraums der DSC konnte der Versuch gestartet und mit dem Aufheizen begonnen werden. Die Aufheizrate im Messbereich betrug 10 °C/min mit der Zieltemperatur 1550°C. Aufgrund starker Keimbildungshemmung und Unterkühlung ist nur das Messignal des Aufheizvorganges verwendbar. Bei den für die Auswertung der Umwandlungstemperaturen verwendeten Messsignale handelt es sich um Zeit- und

Probenmassen korrigierte Messergebnisse. Auf den genauen Ablauf dieser Korrekturen wird aus Platzgründen an dieser Stelle nicht weiter eingegangen.

### 7.5.2 Ergebnisse der DSC Messung

Das Erstarrungsverhalten von Stählen kann in vier Typen unterteilt werden und ist im Allgemeinen von der Legierungslage abhängig, im Wesentlichen aber vom Kohlenstoffgehalt. **Abbildung 79** zeigt die Verhaltensarten in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt. In Bereich I erstarrt die Schmelze zum  $\delta$ -Ferrit, welcher dann zu  $\gamma$ -Austenit umwandelt. In Bereich II sind die hypo-peritektischen Stähle zu finden. Hier fällt die peritektische Umwandlung zusammen mit der Enderstarrung. Bereich III sind die hyper-peritektischen Stähle. Sie zeichnen sich durch einen vollständigen Ablauf der peritektischen Reaktion aus. Die Restschmelze erstarrt im Anschluss austenitisch. Im letzten Abschnitt (Bereich IV) erstarrt die Schmelze komplett austenitisch, es kommt in keinem Fall zur Bildung von  $\delta$ -Ferrit. **Abbildung 80** zeigt eine Auflistung der auftretenden Reaktionen in den einzelnen Bereichen.



**Abbildung 79:** Erstarrungsverhalten von Stählen in Abhängigkeit von der Legierungslage. [77]

| Bereich | Position   | Erstarrungs-sequenz  | Verhalten   |
|---------|--|--|---|
| I       | links von $c_A$                                  | $L \rightarrow L+\delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta+\gamma \rightarrow \gamma$ | primäre $\delta$ -Fe Erstarrung<br>$\delta \rightarrow \gamma$ Umwandlung nur im Festen |
| II      | zwischen $c_A$ und $c_B$<br>= hypo-peritektisch  | $L \rightarrow L+\delta \rightarrow \delta+\gamma \rightarrow \gamma$                    | peritektische Umwandlung fällt zusammen mit der Enderstarrung                           |
| III     | zwischen $c_B$ und $c_C$<br>= hyper-peritektisch | $L \rightarrow L+\delta \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$                         | peritektische Umwandlung findet vollständig statt im fest/flüssig 2-Phasengebiet        |
| IV      | rechts von $c_C$                                 | $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$  | primäre $\gamma$ -Fe Erstarrung ohne $\delta \rightarrow \gamma$ Umwandlung             |

**Abbildung 80:** Umwandlungsreaktionen von Stählen. [77]

In **Tabelle 11** sind die Ergebnisse der DSC Messungen, die typische Verdüsungstemperatur sowie das Verdüungsverhalten für jeden Werkstoff eingetragen.  $\Delta T$  gibt die Temperaturdifferenz zwischen Liquidus- ( $T_{liq.}$ ) und Solidustemperatur und ( $T_{sol.}$ ) wieder. Das Verhältnis  $T_{verd.}-T_{liq.}$  hingegen gibt an, wie groß das Temperaturfenster bis zur ersten Erstarrung von Schmelze ist.  $T_{verd.}-T_{sol.}$  bezeichnet das Temperaturfenster zur vollständigen Erstarrung des Werkstoffs. Auf **Abbildung 81** sind diese Temperaturdifferenzen für die einzelnen Werkstoffe grafisch dargestellt und nach gut- und schlecht verdüsbarem Werkstoff unterteilt.

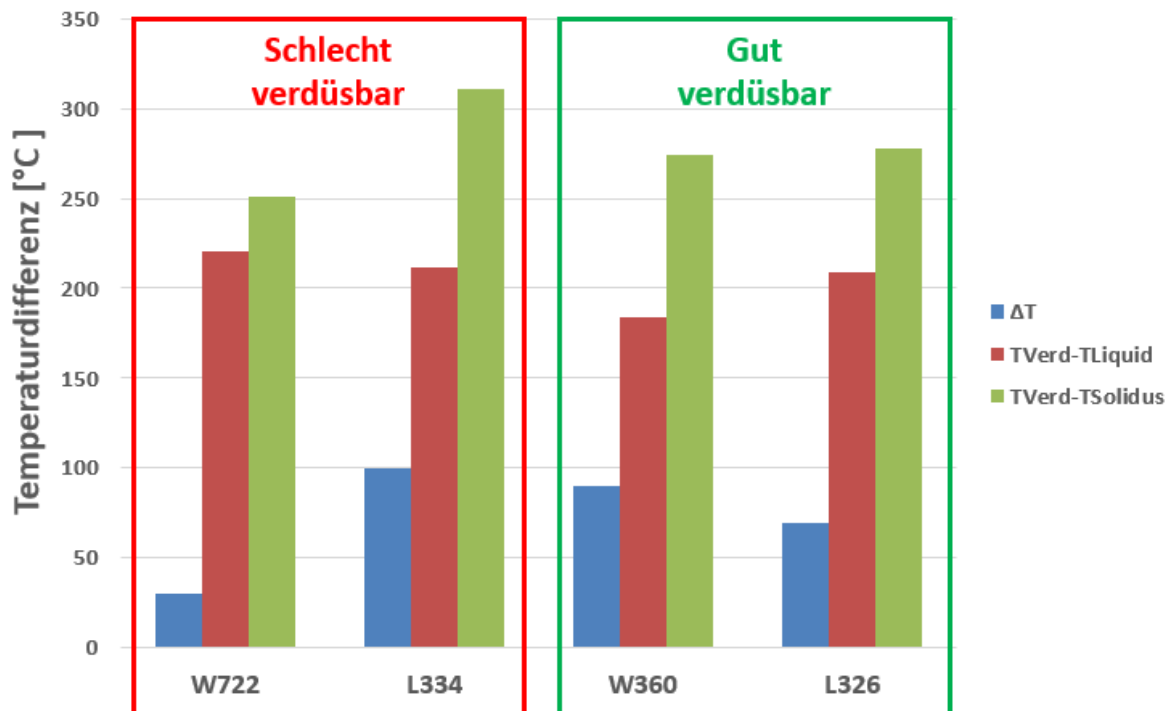
Wie es zu erwarten war, zeigen die beiden Nickelbasislegierungen L326 und L334 eine rein austenitische Umwandlung nach Bereich IV. Überraschend ist, dass der schlechter verdüsbare Werkstoff L334 ein deutlich größeres Erstarrungsintervall und auch eine tiefere Solidus- sowie Liquidustemperatur hat. Auch die Temperaturreserve zur vollständigen Durcherstarrung ist bei dem L334 größer. Hier scheint das Erstarrungsintervall also wenig Einfluss auf das Anerstarrungsverhalten zu haben. Die Temperaturreserve zur ersten Erstarrung ist bei beiden Werkstoffen ähnlich groß.

Das Material W360 erstarrt im hyper-peritektischen Bereich, ein Teil der Schmelze wandelt also zuerst in  $\delta$ -Ferrit um, der nach Erreichen der peritektischen Temperatur mit Schmelze zu Austenit reagiert. Der Werkstoff gilt als gut verdüsbare und weist ein breites Schmelzintervall von 90 °C auf. W722 hingegen erstarrt ebenfalls rein austenitisch nach Bereich IV, ist schlecht zu verdüsen und weist auch nur ein schmales Zweiphasengebiet von 30 °C auf. Die Temperaturreserve zur vollständigen Erstarrung ist beim W722 ebenso geringer. In diesem Fall könnte dieses kleine Fenster einen Einfluss auf das Werkstoffverhalten im Verdüungsprozess haben.

**Tabelle 11:** Ergebnisse der DSC Messungen und übliche Verdüsungstemperaturen.

| Probe | Bereich | T <sub>sol.</sub> | T <sub>liq.</sub> | ΔT    | T <sub>verd.</sub> | T <sub>verd.</sub> -T <sub>liq.</sub> | T <sub>verd.</sub> -T <sub>sol.</sub> | Verhalten |
|-------|---------|-------------------|-------------------|-------|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| -     | -       | [°C]              | [°C]              | [°C]  | [°C]               | [°C]                                  | [°C]                                  | -         |
| L326  | IV      | 1282,3            | 1351,5            | 69,2  | 1560               | 208,5                                 | 277,7                                 | gut       |
| L334  | IV      | 1238,8            | 1338,8            | 100,0 | 1550               | 211,3                                 | 311,2                                 | schlecht  |
| W360  | III     | 1385,8            | 1475,9            | 90,1  | 1660               | 184,1                                 | 274,2                                 | gut       |
| W722  | IV      | 1419,2            | 1449,5            | 30,3  | 1670               | 220,6                                 | 250,8                                 | schlecht  |

Beide Werkstoffgruppen verhalten sich während der Verdüsung also gegensätzlich in Bezug auf ihr Schmelzverhalten. Für die W-Marken mag das Schmelzintervall durchaus ein Maß für die Verdüsbarkeit sein. Für die L-Güten hingegen nicht. Es kann also keine eindeutige Aussage getroffen werden.



**Abbildung 81:** Darstellung der Temperaturdifferenzen zwischen Solidus-, Liquidus- und der Verdüsungstemperatur der Werkstoffe.

## 7.6 Viskositätsmessung

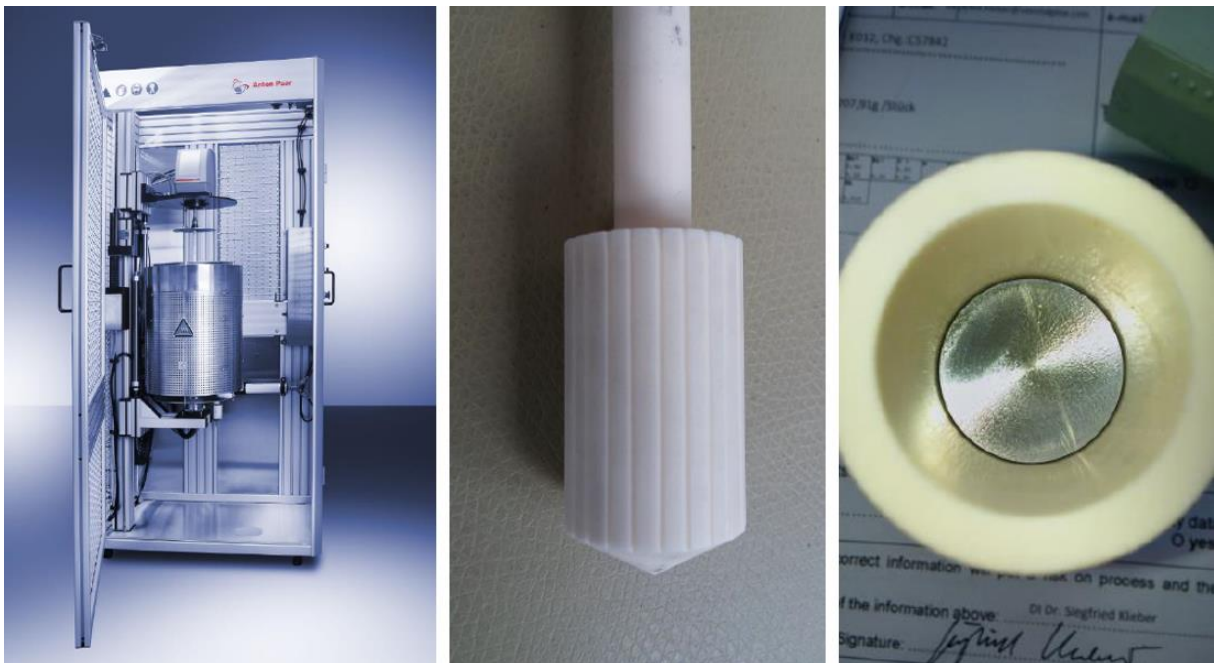
Um abzuschätzen, welchen Einfluss die Viskosität auf das Verdünnungsverhalten von Stählen hat, erfolgte deren Ermittlung für die Materialien aus dem Versuchsprogramm. Da die Messungen dazu extern an die Firma Anton Paar vergeben war und das Angebot dazu nur drei Versuche beinhaltete, wurden dafür die Stähle W722, W360 und die Nickelbasislegierung L334 ausgewählt.

### 7.6.1 Versuchsmethodik und Messsystem

Die Messungen wurden in folgender Konfiguration durchgeführt:

- Rheometer-System FRS 1800, DSR 502, Inertgas: 2,4% H<sub>2</sub> / 97,6% Ar
- Temperatursteuerung C-ETD 1800 mit Carbolite Controller (Eurotherm 3216)
- Fluid Circulator VT2 (cooling system for DSR Head)
- Messsystem: Messzylinder CC 19 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tiegel CC 30/100 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Abbildung 82** zeigt das Messsystem. Links ist das FRS 1800 zu sehen, in der Mitte der keramische Messzylinder und auf der rechten Seite der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel inklusive Probe.



**Abbildung 82:** Links: FRS 1800, Mitte: Messzylinder, Rechts: Tiegel

Die Probe wird bei Raumtemperatur in den Messbecher gegeben und dann im FRS auf den unteren Schaft gesteckt. Der Ofen wird in Messposition gebracht und der Messzylinder sowie

der Messbecher mit der Probe werden in die Aufheizzone des Ofens (ca. in der Mitte des Ofens) gefahren. Anschließend beginnt der Aufheizvorgang auf 1650°C. Ab ca. 400°C wird das Arbeitsrohr mit dem Formiergas (2,4% H<sub>2</sub>, 97,6% Ar) gespült um den restlichen Sauerstoff in der Messzone zu reduzieren.

Bei 1650°C wird der Messzylinder in die geschmolzene Probe und auf Messposition gefahren. Bei dieser Temperatur erfolgt bei drei konstanten Scherraten (10 1/s, 25 1/s und 50 1/s) die Messung der Viskosität. Die Daten dieser Messung wurden aber nicht alle mitgeliefert. Danach wird eine Scherratenrampe zwischen 1 und 75 1/s gefahren bzw. wieder retour von 75 1/s auf 1 1/s.

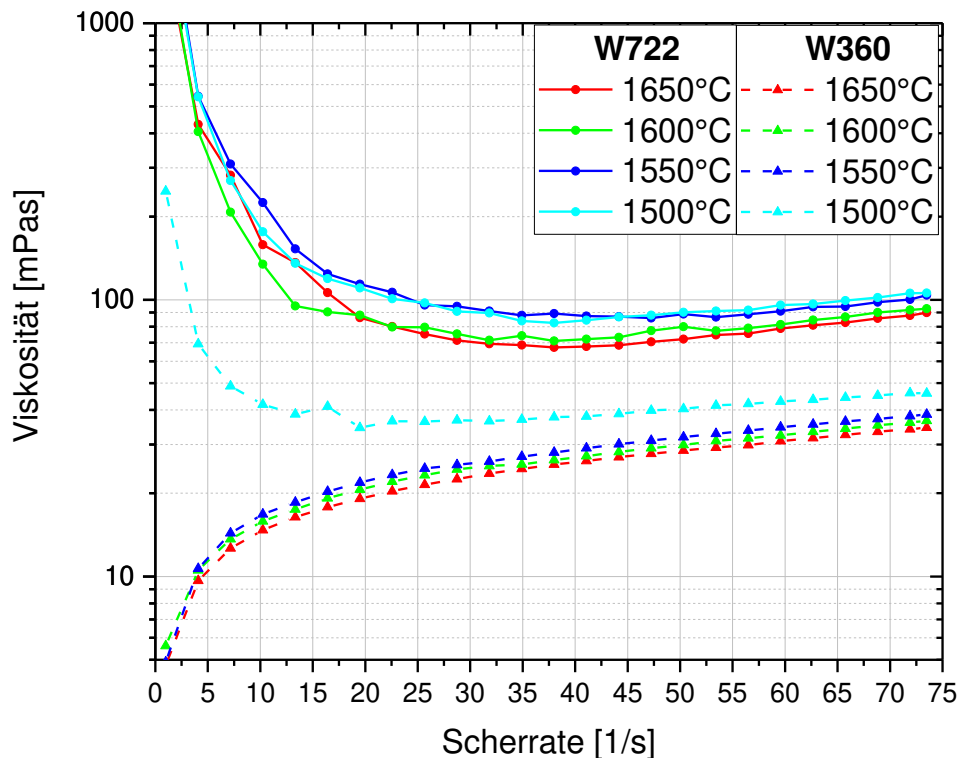
Im Anschluss wird die Temperatur im Ofen mit einer Kühlrate von 2,5 K/min auf 1600°C reduziert. Nach Erreichen des Temperatur-Equilibriums wird bei konstanter Scherrate von 25 1/s wieder die Viskosität ermittelt. Danach werden gleich wie beim vorigen Temperaturschritt zwei Scherratenrampen (1 auf 75 1/s und 75 auf 1 1/s) gefahren.

Dieselbe Prozedur wird bei 1550°C und 1500°C durchgeführt. Danach wird von 1500°C auf 1600°C aufgeheizt. Danach wird die Messung beendet und die Probe abgekühlt, wobei bis zu einer Probenoberflächentemperatur von 400°C mit dem Formiergas gespült wird um die Bildung einer Oxidschicht an der Probenoberfläche zu vermeiden.

## 7.6.2 Ergebnisse der rheometrischen Untersuchung

**Abbildung 83** zeigt in direktem Vergleich den Verlauf der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit von Scherrate und Temperatur für die Werkstoffe W722 und W360. Die einzelnen Messpunkte des W722 sind hier mit einem Punkt gekennzeichnet und über eine durchgehende Linie aufgetragen, für den W360 wurden Dreieckssymbole und eine strichlierte Linie verwendet. Des Weiteren ist zu beachten, dass die Ordinate logarithmisch skaliert ist.





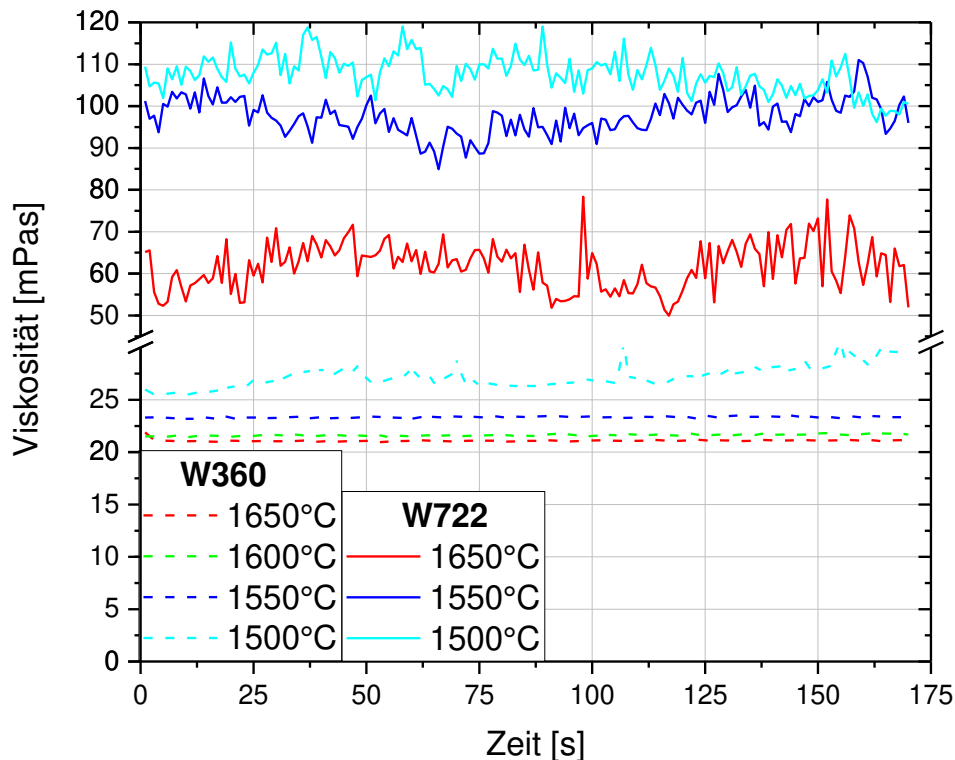
**Abbildung 83:** Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate für W722 und W360.

Bereits auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass sich die beiden Werkstoffe sehr unterschiedlich verhalten. Der schwer verdüsbare W722 weist bei niedrigen Scherraten eine sehr hohe Viskosität und ein scherverdünnendes Verhalten bei allen beobachteten Temperaturen auf. Etwa ab einer Scherrate von 40 ändert sich das Verhalten und die Viskosität erhöht sich mit steigender Scherrate. Auch ist eindeutig eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Im unteren Scherratenbereich scheint die Viskosität bei niedrigerer Temperatur teils kleiner zu sein als bei höherer, was der allgemeinen Annahme einer sinkenden Viskosität bei Temperaturerhöhung widersprechen würde. Es könnte sich hierbei aber um Hinweise zu möglicher Bildung von Ausscheidungen im Messzylinder handeln, da bei höherer Scherrate die Viskosität mit steigender Temperatur wie erwartet sinkt. Ebenso ist es möglich, dass es den Messungen niedrigeren Scherraten und hohen Viskositäten an Genauigkeit fehlt. Bei höheren Scherraten ist die Viskosität zwischen 60 und 110 mPas.

Der gut verdüsbare W360 hingegen zeichnet ein ganz anderes Bild. Die Viskosität ist im Allgemeinen weit niedriger (außer bei niedrigen Scherraten zwischen 10 und 50 mPas) und es zeigt sich das erwartete Verhalten von steigender Viskosität bei sinkender Temperatur. Ausnahme hierbei stellt die Messung bei 1500 °C dar. In dieser Messreihe verhält sich der

Werkstoff ähnlich zum W722, bei niedriger Scherrate ergeben sich hohe Viskositäten. Steigt diese sinkt die Viskosität bis zu einer Rate von etwa 30 1/s. Darüber steigt auch hier die Viskosität mit der Scherrate.

**Abbildung 84** zeigt den zeitlichen Verlauf der Viskosität von W722 und W360 in Abhängigkeit von der Temperatur und bei einer konstanten Scherrate von 10 1/s. Die Ergebnisse des W722 sind hier wieder durchgezogen während jene vom W360 strichliert sind.

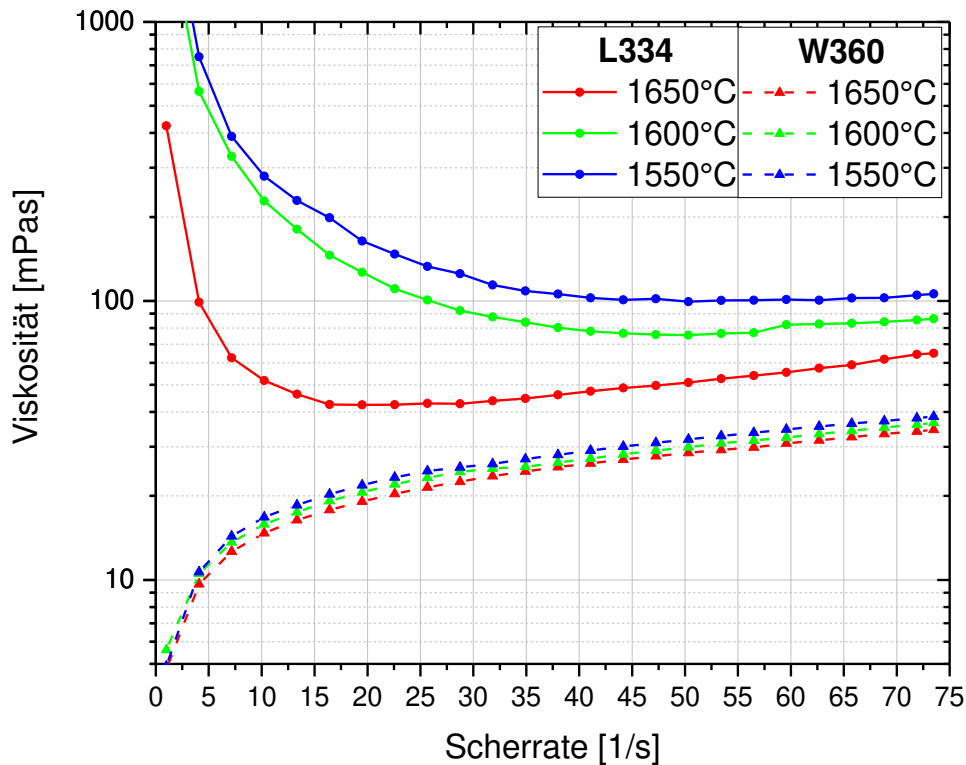


**Abbildung 84:** Zeitlicher Verlauf der Viskosität von W722 und W360 bei einer Scherrate 10 1/s in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der zeitliche Verlauf der Viskosität für den W722 ist sehr unstat, die Messwerte schwanken stark. Deshalb sind die Werte für diesen Werkstoff mit Vorsicht zu sehen. Die Größenordnung stimmt aber und es kann die Aussage getroffen werden, dass die Viskosität für diesen Werkstoff um einiges höher ist als für den gut verdüsbaren W360. Dieser scheint auch kaum eine zeitliche Änderung der Scherrate zu wiederfahren. Nur bei der tiefsten Temperatur (1500 °C) steigt die Viskosität leicht mit der Zeit, was auf beginnende Kristallisation hindeuten kann.

In **Abbildung 85** ist die Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate für L334 im Vergleich mit dem gut verdüsbaren W360 zu sehen. An sich wäre der Vergleich des L334 mit der zweiten Nickelbasislegierung L326 vorzuziehen, die Messung dieses Werkstoffs war aber nicht im Versuchspaket von Anton Paar enthalten. Aufgrund einer

noch sehr hohen Viskosität bei 1500°C wurde auf die Messung bei dieser Temperatur verzichtet.



**Abbildung 85:** Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate für L334 und W360.

Das Verhalten des L334 ist ähnlich zu jenem des W722. Bei niedrigen Scherraten tritt eine Scherverdünnung und ab einer gewissen Rate (hier stark abhängig von der Temperatur) eine Scherverdickung auf. Im Vergleich zu den anderen Werkstoffen ergibt sich bei dieser Nickelbasislegierung eine große Temperaturabhängigkeit. Bei höheren Scherraten ist die Viskosität bei 1650 °C zwischen 50 und 60 mPas, sinkt die Temperatur auf 1550 °C so sind Werte von über 100 mPas zu beobachten. Der W360 hat in diesem Temperaturbereich nie eine höhere Viskosität als 40 mPas, was seine gute Verdüsbarekeit erklären könnte.

## 8 Diskussion

Das folgende Kapitel widmet sich der Interpretation der Ergebnisse sowie der Herstellung eines Zusammenhangs zwischen den Resultaten der einzelnen Messungen.

### 8.1 Optische Untersuchung, LIMI und REM

Die optische Untersuchung der Düsen hat ergeben, dass sich an den durch Thermoschock entstandenen Rissen zuerst fester Stahl abscheidet. Durch die Änderung der Strömungsverhältnisse in diesem Bereich und die kühlende Wirkung des Gases kommt es im Anschluss zum Bärenwachstum. Die höhere Viskosität bei niedrigerer Temperatur der schlecht verdüsbaren Legierungen Böhler W722 und Böhler L334 dürften das Wachstum noch beschleunigen. Das schmale Erstarrungsfenster des W722 könnte durchaus auch zu seiner schlechten Verdüsbarekeit beitragen. Da der ebenfalls schlecht verdüsbare L334 aber ein sehr breites Erstarrungsintervall aufweist, kann das nicht belegt werden.

Die LIMI-Bilder der Stahlbären zeigen, dass das Gefüge dieser aufgrund undefinierter Abkühlbedingungen sehr chaotisch ist. Es zeigt sich, dass die Bären wie vermutet aus Schichten aufgebaut sind. Das dürfte aber kaum einen Einfluss auf den Verdüsungsprozess haben.

Die REM-Untersuchung der Metall/Keramik-Grenzfläche des W722 und des L334 ergaben beide, dass sich an der Grenzfläche Ausscheidungsschichten bildeten. Die Mechanismen

entsprechen weitgehend dem klassischen Clogging-Phänomen beim Vergießen von Ti-legierten Stählen. Im Fall des W722 setzt sich diese hauptsächlich aus Titanoxid mit geringen Anteilen an Magnesium und Aluminium zusammen und ging stetig mit fallendem Titangehalt in das Feuerfestmaterial aus Zirkonoxid über. Es bildet sich also eine Mischphase aus Zirkon- und Titanoxid. Die Literatur bestätigt das. Im System  $TiO_2/ZrO_2$  gibt es eine hohe Randlöslichkeit für das jeweils andere Oxid und es existieren auch Mischphasen. Auch die mit FactSage durchgeführten Berechnungen belegen, dass Zirkonoxid eine Löslichkeit für Titanoxid hat. Die Untersuchung der Grenzflächenschicht des L334 zeigt, dass diese sich hauptsächlich aus Aluminiumoxid mit Anteilen an Magnesium zusammensetzt. Die Literatur legt nahe, dass es ab einem Grenzverhältnis zwischen Ti/Al zur bevorzugten Ausscheidung von  $Al_2O_3$  kommt. Das scheint hier der Fall zu sein, obwohl der Al-Gehalt nur etwa 0,5 und der Ti-Gehalt 1 % beträgt. An Bereichen nah an der Zirkonoxid Düse kommt es aber auch zu Ausscheidungen von Titanoxid und wie beim W722 zur Bildung eines Mischoxids. Des Weiteren scheint die Grenzschicht im L334 dünner zu sein als im W722. Es ist aber durchaus möglich, dass die L334-Düse eine kürzere Zeit im Einsatz war als die W722-Düse und der Verdünnungsprozess abgebrochen werden musste. Dafür spricht, dass der Düsensteinkanal beim L334 mit erstarrter Schmelze verlegt und beim W722 noch offen ist. Leider kann das nicht mehr nachvollzogen werden. Bei beiden Werkstoffen konnte die Bildung eines keramischen Röhrchens mit korallenartigen Auswüchsen im Inneren des Düsensteinkanals nachgewiesen werden, was den Querschnitt des Kanals vermindert und so den Prozess stark beeinflusst. Woher der Sauerstoff für die Bildung dieses Röhrchens kommt ist nicht ganz klar. Es kann aber sein, dass das verwendete Argon aufgrund sehr langer Leitungen mit Sauerstoff und Stickstoff beladen ist. Da diese korallenartigen Strukturen aber auch bei der REM-Untersuchung der Metalltropfen aus der TKA festgestellt wurden und sich auch beim Aufschmelzen der des L334 unter Formiergas Oxidationen ergaben, scheint belegt zu sein, dass ein Teil des Sauerstoffs auch aus dem Feuerfestmaterial selbst kommt. Das Feuerfestmaterial hat eine Porosität von 17 Volumsprozent. Vermutlich dehnt sich die in diesen Poren enthaltene Restluft bei hohen Temperaturen aus und führt so zu Oxidation.

## 8.2 Thermodynamische Berechnungen

Die thermodynamischen Berechnungen zeigen, dass sich schon aufgrund der Sauerstoffgehalte in der nominellen Zusammensetzung des W722 Titanoxid in Form von Ilmenit ( $Ti_2O_3$ ) bilden kann. Steigt der Sauerstoffgehalt aufgrund von Undichtheiten, oder kommt es zu erhöhten Sauerstoffgehalten an der Metall/Keramik-Grenzfläche aufgrund der

Restluft in den Poren des Feuerfestmaterials, kann es zur Ausscheidungen größerer Mengen an Titanoxid kommen. Das wird auch durch die REM-Untersuchung des W722 belegt. Des Weiteren zeigt sich in der Anwesenheit von  $ZrO_2$ , dass der Ilmenit sich in das Zirkonoxid einbaut, dessen Löslichkeit aber mit abnehmender Temperatur sinkt. Die Bildung der Grenzschicht aus Titanoxid könnte auch so erklärt werden, dass das Zirkonoxid bei erhöhter Temperatur während der Verdüsung Titan oder Titanoxid im Grenzbereich aufnimmt. Bei der Abkühlung des Systems kann es so zur Ausscheidung flächendeckender Titanoxidschichten kommen. Diese Theorie lässt sich aber durch die Untersuchungen nicht belegen. Es ist genauso wahrscheinlich, dass sich die Titanoxidgrenzschicht In-Situ während des Prozesses bildet.

### 8.3 Tropfenkonturanalyse

Der gut verdüsbare W360 zeigte einen deutlich geringeren Benetzungswinkel ( $111^\circ$ ), also eine bessere Benetzbarkeit bezüglich dem Feuerfestmaterial Z95 als der schlecht verdüsbare W722 ( $150^\circ$ ). Auch die zeitliche Änderung des Winkels ist unterschiedlich. Während sich der Endwinkel beim W360 sehr schnell einstellt braucht der Vorgang beim W722 etwa 20 Minuten. Das hat vermutlich zwei Gründe: Zum einen ist die Viskosität des W360 bei  $1600^\circ C$  wesentlich geringer als die des W722, er benötigt also mehr Zeit um zu zerfließen. Zum anderen bildet sich beim W722 eine Schicht aus Titanoxid an der Grenzfläche zum Feuerfestmaterial und auch an der freien Oberfläche. Die Bildung dieser Schicht benötigt Zeit und führt dann vermutlich zu einer Änderung des Benetzungsverhaltens.

Der TKA-Versuch konnte nur für die W-Marken durchgeführt werden. Die Nickelbasislegierungen zeigten eine zu große Oxidationsneigung, obwohl die Messungen unter Schutzgas durchgeführt wurden. Der Versuch am Konfokalmikroskop und das Bild des Gasschildes im Rohrofen belegen, dass Sauerstoff aus dem Z95 selbst kommt und so zur Oxidation der Proben führt.

### 8.4 DSC-Messungen

Fast alle untersuchten Werkstoffe erstarren rein austenitisch. Nur der gut verdüsbare W360 zeigt eine hypereutektische Erstarrung. Das Schmelzintervall des schlecht verdüsbaren W722 ist mit  $30^\circ C$  am geringsten. Der schlecht verdüsbare Werkstoff L334 hat aber mit  $100^\circ C$  den größten Halbflißbereich. Das Schmelzintervall muss also nicht zwingend etwas mit dem

Verdüsungsverhalten zu tun haben. Gleiches gilt für die die Temperaturreserve zwischen Verdüstungstemperatur und Erstarrungspunkt. Die gut verdüsbaren Werkstoffe weisen beide etwa 280 °C Temperaturdifferenz bis zur ersten Erstarrung auf. Für den L334 sind es sogar über 300 °C, für den W722 nur 250 °C. Es ist also kein eindeutiger Trend zu erkennen. Das Verdüsungsverhalten dürfte stärker von anderen Parametern wie Viskosität und die chemischen Reaktionen zwischen Feuerfestmaterial und Werkstoff abhängig sein. Hier ist aber auch zu beachten, dass eine höhere Verdüstungstemperatur zu einer erhöhten Reaktionskinetik führt.

## 8.5 Viskositätsmessung

Vorweg, alle Werkstoffe verhalten sich bei höheren Scherraten, die bei einem Verdüstungsprozess mit hohen Relativgeschwindigkeiten zwischen Metall, Luft und Keramik auftreten, scherverdickend. Die Temperatur der Schmelze am Düsenstein lässt sich leider nicht messen, da der Tundisch der VIGA Anlage aber nur auf 1200 °C vorgeheizt werden kann ist davon auszugehen, dass die Temperatur der Schmelze an der Düse deutlich unter der angegebenen Verdüstungstemperatur liegt.

Der Vergleich der Viskositäten der schlecht verdüsbaren Werkstoffe mit dem gut verdüsbaren W360 zeigt große Unterschiede. Beide Werkstoffe haben mit etwa 1650 °C eine ähnliche Verdüstungstemperatur. Der W360 hat allen gemessenen Temperaturen eine maximale Viskosität von 50 mPas, wobei er sein Verhalten bei 1500°C ändert. Das könnte auf beginnende Kristallisation hinweisen, auch wenn die gemessene Liquidustemperatur 1476 °C beträgt. Der W722 hingegen hat bei hohen Scherraten und 1500 °C eine Viskosität jenseits der 100 mPas, also gut das Doppelte.

Der L334 hingegen hat eine Verdüstungstemperatur von 1550 °C. Hier ist die Viskosität bei hohen Scherraten bereits jenseits der 100 mPas. Auf dem Weg vom Tundisch hin zum Düsenstein wird es aber zu einer weiteren Abkühlung und so zum Anstieg der Viskosität kommen, was die Verdüstung weiter erschwert.

## 9 Zusammenfassung und Empfehlungen

Diese Arbeit befasst sich mit der Analyse der werkstoffseitigen Einflüsse, die im Zuge eines Verdünnungsprozesses von Warmarbeitsstählen und Nickelbasislegierungen auftreten können und zur Bildung von sogenannten Stahlbären führen.

Der wichtigste Einflussfaktor scheint die Viskosität der Schmelze zu sein. Es konnte belegt werden, dass die schlecht verdüsbaren Werkstoffe W722 und L334 eine deutlich höhere Viskosität aufweisen als der gut verdüsbare W360. Vor allem bei niedrigen Temperaturen und hohen Scherraten scheint dieser Einfluss maßgeblich für das Verdünnungsverhalten. Die höhere Viskosität ist gleichbedeutend mit größeren Kohäsionskräften innerhalb des Schmelzeverbundes und führt so zur Bildung einer dickeren Metallschicht an der Düse, die erstarrt und einen Bären bildet. Des Weiteren ist eine höher viskose Schmelze im Allgemeinen schwerer zu verdünnen. Auch der größere Benetzungswinkel des W722 im Vergleich mit jenem des W360 ist zum Teil eine Folge der höheren Viskosität. Die Viskosität lässt sich aber aufgrund der fixen Legierungslage kaum beeinflussen. Die einzige Möglichkeit scheint eine Erhöhung der Temperatur zu sein, was aber eine erhöhte Reaktivität mit sich bringt.

Den zweitgrößten Einfluss auf den Prozess dürfte der Düsenstein aus Zirkonoxid haben. Zum einen kommt es durch den großen Temperaturunterschied zwischen Keramik und Schmelze zu Thermoschockrisse, was das Bärenwachstum begünstigt. Zum anderen kommt es durch chemische Reaktionen an der Metall/Keramik-Grenzfläche zur Bildung von Titanoxid (bei W722) oder Aluminiumoxid (bei L334). Eine mögliche Sauerstoffquelle ist das Zerstäubungsmedium. Es steht aber außer Frage, dass das Feuerfestmaterial durch seine hohe Porosität selbst auch Sauerstoff liefert und zur Oxidation beiträgt. Zusätzlich zeigt das



System  $ZrO_2/TiO_2$  eine signifikante Löslichkeit ineinander. Es ist also wahrscheinlich, dass sich hier Mischphasen bilden.

Der Benetzungswinkel zwischen Z95 und dem zu zerstäubenden Werkstoff dürfte eine gute Möglichkeit sein, seine Verdüsbarkeit zu charakterisieren. Aufgrund der zu großen Oxidationsneigung der höher legierten Werkstoffe scheint diese Methode aber kaum praxisrelevant zu sein.

Das Schmelzintervall der Werkstoffe und deren Temperaturdifferenz zwischen Verdüsung- und Erstarrungstemperatur konnte nicht eindeutig in Beziehung mit dem Verdüungsverhalten gesetzt werden. Indirekt hat die Überhitzung aber einen großen Einfluss auf die Viskosität der Schmelze und kann den Prozess doch sehr beeinflussen.

Aus den Versuchsergebnissen lassen sich die folgenden Empfehlungen für den VIGA Verdüsungsprozess ableiten:

- Vorheizung der Düse um Thermoschockrisen vorzubeugen.
- Vermeidung von Düsen aus  $ZrO_2$  für Ti- oder Al-legierte Marken um Oxidation an der Metall/Keramik-Grenzfläche reduzieren.
- Verminderung der Porosität des Düsenwerkstoffs.
- Senkung der Viskosität der Schmelze durch legierungstechnische Maßnahmen oder einer höheren Überhitzung (Vorsicht, erhöhte Reaktivität).
- Besse Wechsel auf ein reineres Verdüsumedium.

Alles in Allem konnte die grundlegende Bildung der Stahlbären nachvollzogen und Einflüsse auf den Verdüsungsprozess identifiziert werden.

## 10 References

- [1] Azevedo, J. M.C.; CabreraSerrenho, A.; Allwood, J. M.: Energy and material efficiency of steel powder metallurgy, *Powder Technology* 328 (2018), S. 329–336
- [2] M. Hillebrecht, V. Uhlenwinkel, A. von Hehl, H. Zapf, B. Schob: Basis für den industriellen 3D-Druck in Stahl, *Werkstattstechnik online* (2017)
- [3] Nasr, G. G.; Yule, A. J.; Bendig, L.: *Industrial sprays and atomization: Design, analysis and applications*, London: Springer, 2002
- [4] White D. G.: Powder metallurgy concept “Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, *MPIF* 2002, S. 1–12
- [5] Kosuge, K.; Nagai, H. (eds.): *Proceedings of 2000 powder metallurgy world congress: November 12 - 16, 2000, kyoto international conference hall, japan*
- [6] Lawley, A.: *Atomization: The production of metal powders*, vol. 1, Monographs in P/M series
- [7] Zhao, Y. Y.: Considerations in designing a centrifugal atomiser for metal powder production, *Materials & Design* 27 (2006), Nr. 9, S. 745–750
- [8] Anderson, I. E.; Figliola, R. S.; Morton, H.: Flow mechanisms in high pressure gas atomization, *Materials Science and Engineering: A* 148 (1991), Nr. 1, S. 101–114
- [9] Yule, A. J.; Dunkley, J. J.: *Atomization of melts: For powder production and spray deposition*, vol. 11, Oxford series on advanced manufacturing, Oxford: Clarendon Press, 1994

- 
- [10] Fritsching, U.; Uhlenwinkel, V.: Effect of atomization parameters on size and morphology of al-17si alloy powder produced by free fall atomizer, in: Kennedy, A. (ed.): Porous metals and metal foams made from powders, INTECH Open Access Publisher, 2012
- [11] Antipas, G.S.E.: Modelling of the break up mechanism in gas atomization of liquid metals. Part I: The surface wave formation model, Computational Materials Science 35 (2006), Nr. 4, S. 416–422
- [12] Bohr, N.: Determination of the Surface-Tension of Water by the Method of Jet Vibration, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 209 (1909), 441-458, S. 281–317
- [13] R. Kuehn: Atimozation of liquid fuels, Der Motorwagen 1925
- [14] Weber, C.: Zum Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles, ZAMM - Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik 11 (1931), Nr. 2, S. 136–154
- [15] Chigier, N.; Farago, Z.: Morphological classification of desintegration of round liquid jets in a coaxial air stream, Atomization and Sprays 2 (1992), Nr. 2, S. 137–153
- [16] Fraser, R. P.; Eisenklam, P.: Research into the performance of atomizers for liquids, Imp. Coll. Chem. Eng. Soc. J. 7 (1953)
- [17] Mansour, A.; Chigier, N.: Disintegration of liquid sheets, Physics of Fluids A: Fluid Dynamics 2 (1990), Nr. 5, S. 706–719
- [18] Carvalho, I. S.; Heitor, M. V.: Liquid film break-up in a model of a prefilming airblast nozzle, Experiments in Fluids 24 (1998), 5-6, S. 408–415
- [19] Hsiang, L.-P.; Faeth, G. M.: Near-limit drop deformation and secondary breakup, International Journal of Multiphase Flow 18 (1992), Nr. 5, S. 635–652
- [20] Agrawal, K. S.: Breakup of Liquid Jets, International Journal of Emerging Technologies in Computational and Applied Sciences 2015
- [21] Anderson, I. E.; Byrd, D.; Meyer, J.: Highly tuned gas atomization for controlled preparation of coarse powder. Hochleistungsgasverdüsung für die gezielte Präparation grober Pulver, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 41 (2010), Nr. 7, S. 504–512
- [22] Anderson, I. E.; Terpstra, R. L.: Progress toward gas atomization processing with increased uniformity and control, Materials Science and Engineering: A 326 (2002), Nr. 1, S. 101–109

- [23] Mates, S. P.; Settles, G. S.: A study of liquid metal atomization using close-coupled nozzles, Part 1: Gas dynamic behavior, *Atomization and Sprays* 15 (2005), Nr. 1, S. 19–40
- [24] Mates, S. P.; Settles, G. S.: A study of liquid metal atomization using close-coupled nozzles, Part 2: Atomization behavior, *Atomization and Sprays* 15 (2005), Nr. 1, S. 41–60
- [25] Oakes, J. J.: *Advances in powder metallurgy & particulate materials - 1998: Proceedings of the 1998 international conference on powder metallurgy & particulate materials ...*, May 31 - June 4, Las Vegas, Nevada, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1998
- [26] Ünal, A.: Effect of processing variables on particle size in gas atomization of rapidly solidified aluminium powders, *Materials Science and Technology* 3 (2013), Nr. 12, S. 1029–1039
- [27] Ünal, A.: Flow separation and liquid rundown in a gas-atomization process, *Metallurgical Transactions B* 20 (1989), Nr. 5, S. 613–622
- [28] Ting, J.; Peretti, M. W.; Eisen, W. B.: The effect of wake-closure phenomenon on gas atomization performance, *Materials Science and Engineering: A* 326 (2002), Nr. 1, S. 110–121
- [29] Ünal, A.: Influence of gas flow on performance of “Confined” atomization nozzles, *Metallurgical and Materials Transactions B* 20 (1989), Nr. 6, S. 833–843
- [30] Ting, J., Anderson, I. E. and Terpstra, R.: Optimizing melt tip geometry for high pressure atomization, in: *Advances in powder metallurgy and particulate materials*, S. 55–63
- [31] Shahed M.: High-speed imaging and computational modelling of close-coupled gas atomization, Dissertation, University of Leeds, Institute for Materials Research, 2013
- [32] Anderson, I. E.; Terpstra, R. L.; Figliola, R.: Melt feeding and nozzle design modifications for enhanced control of gas atomization, *Adv. Powder Metall. Part. Mater.* 2 (2004)
- [33] Lawley, A.; Swanson, A.: *Advances in powder metallurgy and particulate materials, 1993: Proceedings of the 1993 international conference & exhibition on powder metallurgy particulate materials*, May 16-19, 1993, Opryland Hotel, Nashville, Tennessee, USA, Princeton, N.J.: Metal Powder Industries Federation, 1993

- 
- [34] Ünal, R.: The influence of the pressure formation at the tip of the melt delivery tube on tin powder size and gas/melt ratio in gas atomization method, *Journal of Materials Processing Technology* 180 (2006), 1-3, S. 291–295
- [35] Ouyang, H.; Chen, X.; Huang, B.: Influence of melt superheat on breakup process of close-coupled gas atomization, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17 (2007), Nr. 5, S. 967–973
- [36] Strauss J. T.: Hotter gas increases atomization efficiency, *Metal Powder Report* 54 (1999), Nr. 11, S. 24–28
- [37] J.W. Gibbs: *The scientific papers of J. Willard Gibbs*, Dover Publications Inc. (1961)
- [38] L. E. Murr: *Interfacial Phenomena in Metal and Alloys*, *Physik in unserer Zeit* 8 (1977), Nr. 1, S. 30
- [39] Quéré, D.: Rough ideas on wetting, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 313 (2002), 1-2, S. 32–46
- [40] Israelachvili, J. N.: *Intermolecular and surface forces*, 3. ed., Burlington, MA: Academic Press, 2011
- [41] Butt, H.-J.; Graf, K.; Kappl, M.: *Physics and chemistry of interfaces*, 1. ed., Physics textbook, Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- [42] Stokes, R. J.; Evans, D. F.: *Fundamentals of interfacial engineering*, *Advances in interfacial engineering series*, New York: Wiley-VCH, 1997
- [43] Young, T.: *An Essay on the Cohesion of Fluids*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (1805), Nr. 0, S. 65–87
- [44] Hartland, S. (ed.): *Surface and interfacial tension: Measurement, theory, and applications*, New York (etc.): Marcel Dekker, 2004. (Surfactant science series, v. 119)
- [45] Eustathopoulos, N.; Drevet, B.; Nicholas, M. G.: *Wettability at high temperatures*, 1. ed., v. 3, *Pergamon materials series*, Amsterdam (etc.): Pergamon, 1999
- [46] Wenzel R. N.: Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial & Engineering Chemistry* 28 (1936), Nr. 8, S. 988–994
- [47] Karasangabo A.: *Wetting of Interfacial Reaction Investigations of Iron-Based Alloys/Alumina Systems by Means of Sessile Drop Shape Analysis Method*, Dissertation, Leoben, Montanuniversität Leoben, Department of Metallurgy, 2009

- 
- [48] Wenzel, R. N.: Surface Roughness and Contact Angle, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* 53 (1949), Nr. 9, S. 1466–1467
- [49] Naidich Y. V. (Hrsg.): *The wettability of solids by liquid metals*, Elsevier, 1981. (Progress in Surface and Membrane Science)
- [50] Eustathopoulos, N.; Sobczak, N.; Passerone, A.; Nogi, K.: Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature, *Journal of Materials Science* 40 (2005), 9-10, S. 2271–2280
- [51] Deyev, G. F.; Deyev, D. G.: *Surface phenomena in fusion welding processes*, Boca Raton, FL: CRC Taylor & Francis, 2006
- [52] Puttlitz, K. J. (ed.): *Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies*, New York, NY: Dekker, 2004. (Mechanical engineering, 170)
- [53] Nakashima, K.; Takihira, K.; Mori, K.; Shinozaki, N.: Wettability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrate by Liquid Iron—Effects of Oxygen in Liquid Iron and Purity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrate, *Journal of the Japan Institute of Metals* 55 (1991), Nr. 11, S. 1199–1206
- [54] Belton, G. R.: Langmuir adsorption, the Gibbs adsorption isotherm, and interfacial kinetics in liquid metal systems, *Metallurgical and Materials Transactions B* 7 (1976), Nr. 1, S. 35–42
- [55] Kang, S. C.; Kim, C.; Muncy, J.; Schmidt, M.; Lee, S.; Baldwin, D.: Wetting Dynamics of Eutectic and Lead-Free Solders with Various Reflow Conditions and Surface Finish Metallizations, in: Kang S.; Kim C. (Hrsg.): *Wetting Dynamics of Eutectic and Lead-Free Solders with Various Reflow Conditions and Surface Finish Metallizations*, 2005 55th Electronic Components and Technology Conference, Lake Buena Vista, FL, USA, 31 May-3 June 2005, IEEE, 2005, S. 832–842
- [56] Schlangen, L.: *Adsorption and wetting: Experiments, thermodynamics and molecular aspects*, @Wageningen, Landbouwniv., Proefschr. : 1995
- [57] Kijlstra, J.; Reihls, K.; Klamt, A.: Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 206 (2002), 1-3, S. 521–529
- [58] Cassie, A. B. D.; Baxter, S.: Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944), S. 546
- [59] LANDRY, K.; RADO, C.; VOITOVICH, R.; Eustathopoulos, N.: Mechanisms of reactive wetting: The question of triple line configuration, *Acta Materialia* 45 (1997), Nr. 7, S. 3079–3085

- 
- [60] Sharan, A.; Jimbo, I.; Cramb, A. W.: Fundamental aspects of the casting of titanium treated steels, I & SM 21 (1994)
- [61] Nunnington R. C.: The Steelmaking and Casting of Ti stabilized stainless Steels, Electric Furnace Conference (2001)
- [62] Granier, B.; Renard, R.; Coutures, J. P.: Ternary Phase Diagram of Ti-O-N: Study of the TiO-TiN Cubic Solid Solution, Bd. 17, 1980
- [63] Gao, Y.; Sorimachi, K.: Formation of Clogging Materials in an Immersed Nozzle during Continuous Casting of Titanium Stabilized Stainless Steel, ISIJ International 33 (1993), Nr. 2, S. 291–297
- [64] Saenko, I.; Ilatovskaia, M.; Savinykh, G.; Fabrichnaya, O.: Experimental investigation of phase relations and thermodynamic properties in the ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> system, Journal of the American Ceramic Society 101 (2018), Nr. 1, S. 386–399
- [65] Yao, T.-p.: Die Viskosität metallischer Schmelzen, Bd. 336, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Wiesbaden: VS Verlag für Sozialwissenschaften, 1956
- [66] Schuberth S.: Rheologische Untersuchungen an Polyisobutylenen und Polyacrylamidlösungen mit einem neuartigen optischen Dehnrheometer, Dissertation, Erlangen, Universität Erlangen-Nürnberg, Technischen Fakultät, 2008
- [67] Ebner, R.: Getting to know special steel: Special metallurgy, 1. Aufl., Technical series on special steel metallurgy, Milano: Ed. Sipiell, 2005
- [68] Böhler Edelstahl: Vacuum melted and/or remelted materials, 2001
- [69] Böhler Edelstahl: Nickelbasislegierung Böhler L718 VAR Broschüre, 2005
- [70] Böhler Edelstahl: Warmarbeitsstahl Böhler W360 ISOBLOC Broschüre, 2013
- [71] Plöckinger, E. (Hrsg.): Elektrostahl-Erzeugung, 3. Aufl., Düsseldorf: Verl. Stahleisen, 1979. (Stahleisen-Bücher, 8)
- [72] Böhler Edelstahl: Böhler Werkzeugstähle für die Druckgussindustrie, 2014
- [73] Böhler Edelstahl: Warmarbeitsstahl Böhler W722 VAR Broschüre, 2009
- [74] Cantor, B.; Doherty, R. D.: Heterogeneous nucleation in solidifying alloys, Acta Metallurgica 27 (1979), Nr. 1, S. 33–46
- [75] Maddalena, R.; Rastogi, R.; Bassem, S.; Cramb, A. W.: Nozzle deposits in titanium treated stainless steels, Iron and Steelmaker (I and SM) 27 (2000)

- [76] DIN 51007: Thermische Analyse (TA); Differenzthermoanalyse (DTA); Grundlagen, Beuth, 1994
- [77] Bernhard C.: Skriptum zu Herstellwege ausgewählter Produktgruppen, Leoben, 2014



# A Anleitung zur Durchführung der für FactSage-Berechnungen

## A.1 Windows Einstellungen

auf „.“ statt „.“ stellen

Wichtig: Alle Kommerzahlen als Punkt in FactSage eingeben!

Programm kann mit „.“ nicht berechnen!

## A.2 Chemische Zusammensetzung des W722 für Berechnung

**Tabelle 12:** Eingabemassen zur Berechnung des W722.

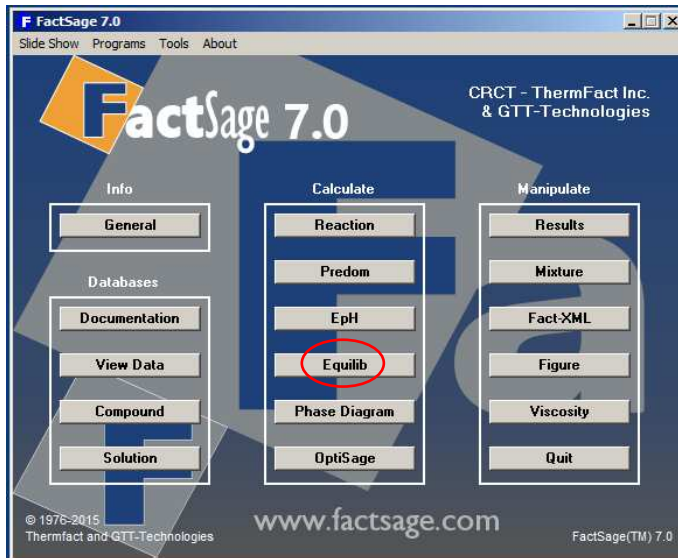
| Fe [g]  | C [g] | Cr [g] | Mo [g] | Ni [g] | Ti [g] | Co [g] | N [g]  | O [g]  | Al [g] |
|---------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 68,0858 | 0,002 | 0,10   | 4,66   | 17,40  | 1,00   | 8,71   | 0,0009 | 0,0003 | 0,041  |

**Tabelle 12** zeigt die typische Grundzusammensetzung des W722. Zur Berechnung des Verhaltens gegenüber Zirkonoxid wurden zusätzlich noch 1 g ZrO<sub>2</sub> hinzugefügt.

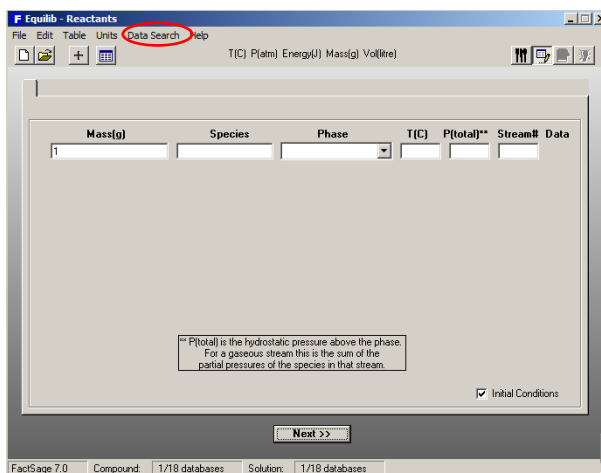
## Berechnung von Umwandlungstemperaturen und Phasengleichgewichte



„Equilib“



### A.3 Auswahl Datenbank



gewünschte Datenbank anhängen → „OK“

-Databases - 3/21 compound databases, 2/22 solution databases

|  |  |                                 |                                |                               |                               |
|--|--|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> FactPS | <input type="checkbox"/> FScoopp           | <input type="checkbox"/> BINS   | <input type="checkbox"/> FE-C  | <input type="checkbox"/> FECS | <input type="checkbox"/> FIN1 |
| <input checked="" type="checkbox"/> FToxid | <input type="checkbox"/> FSlead            | <input type="checkbox"/> SGPS   | <input type="checkbox"/> S14E  | <input type="checkbox"/> S14F | <input type="checkbox"/> SG17 |
| <input type="checkbox"/> FTsalt            | <input checked="" type="checkbox"/> FSstel | <input type="checkbox"/> SGTE   | <input type="checkbox"/> SGTEa |                               |                               |
| <input type="checkbox"/> FTmisc            | <input type="checkbox"/> FSupst            | <input type="checkbox"/> SGsold |                                |                               |                               |
| <input type="checkbox"/> FTball            |  | <input type="checkbox"/> SGnucl |                                |                               |                               |
| <input type="checkbox"/> FT0xCN            |  |                                 |                                |                               |                               |
| <input type="checkbox"/> FTfritz           |  |                                 |                                |                               |                               |
| <input type="checkbox"/> FThelg            | <input type="checkbox"/> ELEM              | <input type="checkbox"/> SGnobl |                                |                               |                               |
| <input type="checkbox"/> FTpulp            | <input type="checkbox"/> FTdemo            | <input type="checkbox"/> SpMCBN |                                |                               |                               |
| <input type="checkbox"/> FTlite            | <input type="checkbox"/> FTnucl            | <input type="checkbox"/> TDmeph |                                |                               |                               |
|  |  | <input type="checkbox"/> TDnucl |                                |                               |                               |

comounds only  
solutions only  
no database

Private Databases

Clear All  
Add/Remove Data  
RefreshDatabases

**Information -**  
Click on a box to include (or exclude) a database in the data search. Normally databases are 'coupled' - that is both the compound and solution database (when available) will be selected. To 'uncouple' a databases click-mouse-right-button (note, this is NOT recommended).  
If database is stored on your PC but not listed here then you must 'add the database to the list' - click on 'Add/Remove ...'

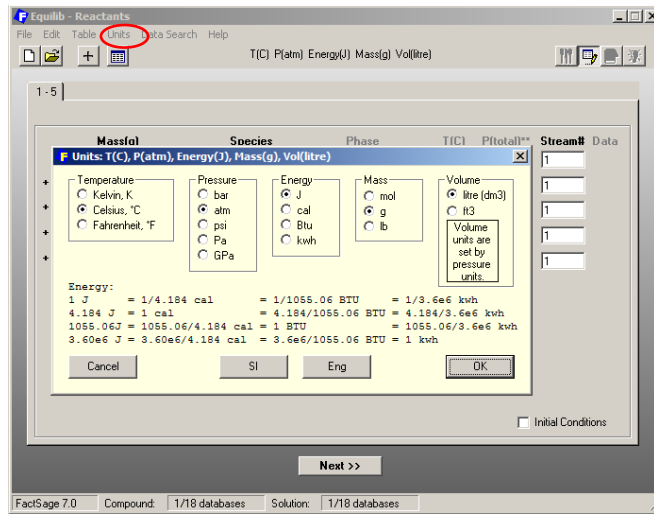
**Options - search for product species**

Default

Include compounds  
 gaseous ions (plasmas)  
 aqueous species

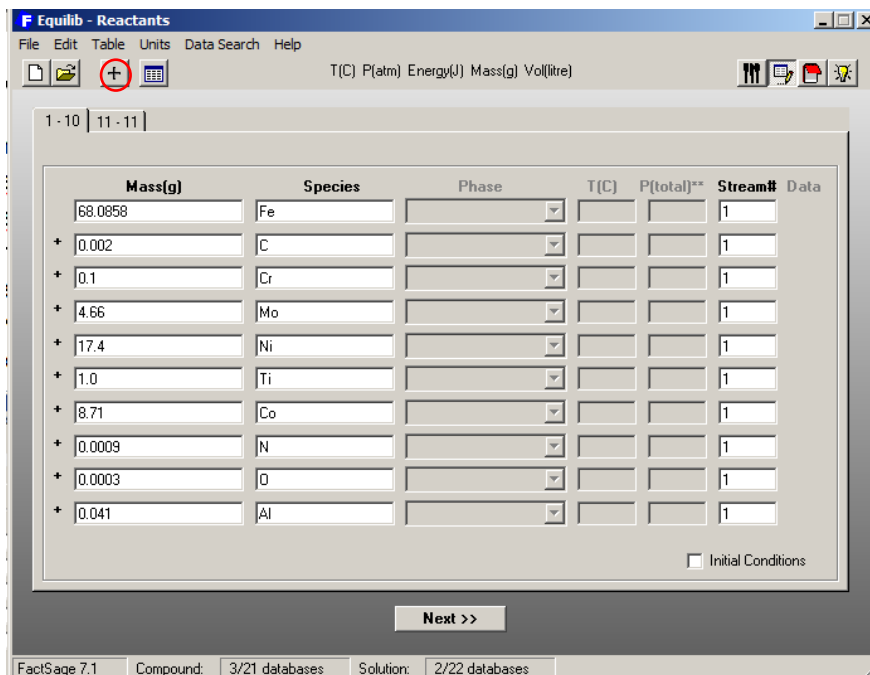
Limits  
Organic species CxHy... X(max) = 2  
Minimum solution components:  1  2 cpts

### A.4 Auswahl Einheiten

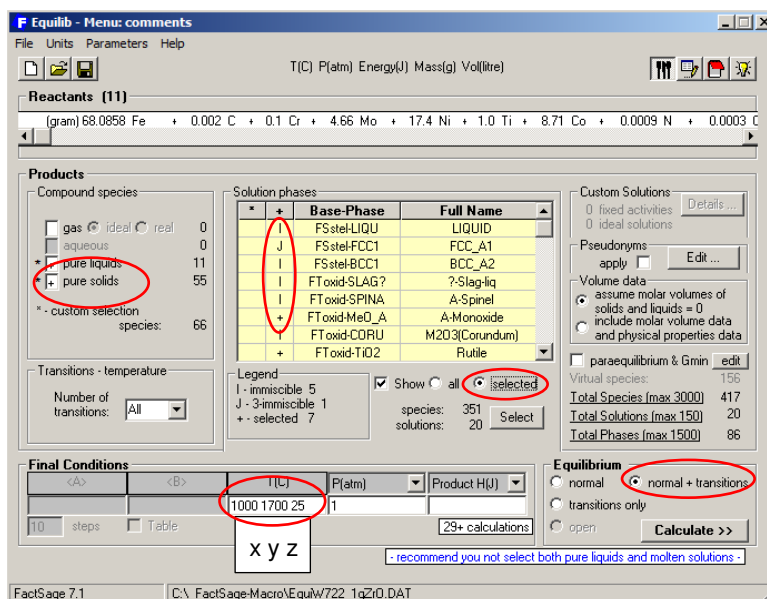


### A.5 Auswahl Elemente

- ➔ Element zufügen: „+“
- ➔ „Species“: Abkürzung der Elemente
- ➔ „Mass(g)“ = Massenprozent, wenn Gesamteingabe 100g bzw. 100%
- ➔ Fe in letzte Zeile eingeben: in Spalte „Mass(g)“: „?100“ → automatische Berechnung des Fe-Anteils auf insgesamt 100%
- ➔ als Komma immer „.“ verwenden, NICHT „!“ ! Es kommt sonst zu Berechnungsfehler!
- ➔ „Next“

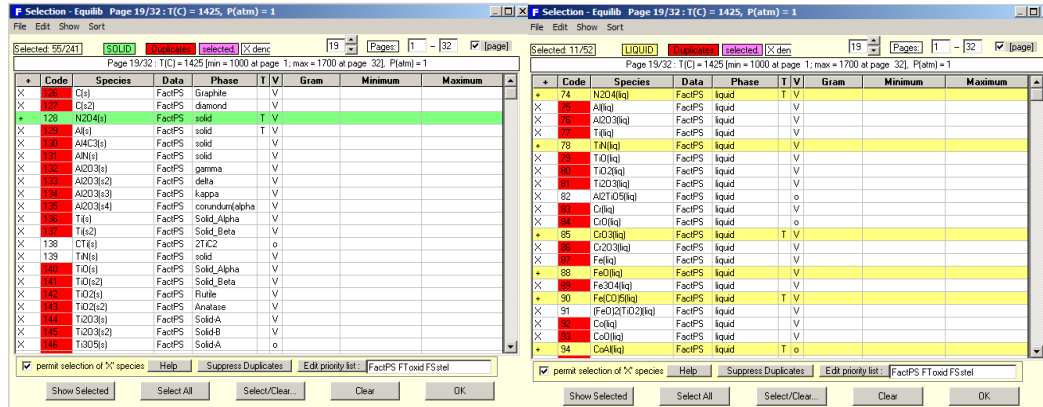


## A.6 Auswahl Parameter



➔ „Compound species“:

- „pure solids“: anhaken, Rechtsklick (RK) darauf
- permit selection of „X“ species anhaken, Suppress Duplicates klicken und bestätigen



➔ „Solution phases“: Linksklick (LK) in Spalte von „+“ ➔ Phase wird automatisch gelb markiert und Symbol „I“, „J“ oder „+“ erscheint.

Liste der ausgewählten Phasen, Ohne Zusatz von ZrO2:

- FSstel-LIQU
- FSstel-FCC1
- FSstel-BCC1
- FTOxide-SLAG?
- FTOxide-SPINA
- FTOxide-MeO\_A
- FTOxide-CORU
- FTOxide-TiO2
- FTOxide-ILMEA
- FTOxide-PSEU
- FTOxide-TiSp

Bei Zusatz von ZrO2 zusätzlich:

- FTOxide-ZrOc
- FTOxide-ZrOt

➔ „Final Conditions“: T[C]:

- x = Minimale Temperatur,
- y = Maximale Temperatur,
- z = Temperaturschritte (werden nur ausgegeben, wenn in Equilibrium „normal“ oder „normal + transitions“ markiert ist)

➔ „Equilibrium“:

- „normal + transitions“ → Angabe der Phasenanteile in z schritten + Anzeige der Phasenumwandlungen

→ „Calculate“