



Dorothea Bohusch, BSc.

Optimierung der Funkenspektrometrie in Bezug auf die Analyse von nichtmetallischen Einschlüssen in Stählen

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Advanced Materials Science

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.Ing. Dr.techn. Christof Sommitsch

Institut für Werkstoffkunde, Fügetechnik und Umformtechnik

Mitbetreuerin

Dr.Master Coline Béal

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Datum

Unterschrift

Abstract

State of the art of the characterization of non-metallic inclusions is both the application of spark optical emission spectrometry (OES-PDA) and investigation using secondary electron microscope (SEM). The OES-PDA technique is advantageous in comparison with SEM-analysis in matters of analysis time and economical aspects. In reality commercially non-metallic inclusion calibration standards are not available so far. This fact is based on the big variety of steel grades and the difficulties concerning the production of standard samples.

The present work deals with the production of NMI (calcium aluminate type) calibration standard samples on laboratory scale. These standard samples are analysed using OES-PDA- and SEM-technique. The production of the standard samples contains several steps. The first step of the calcium aluminate production by solid-state synthesis contains wet milling of powdery educts (Al_2O_3 , CaCO_3). Afterwards the suspension is exposed to defined parameters (temperature, time) in the muffle furnace at ambient conditions. The characterisation of the calcined products is carried out by using sieving-, X-Ray diffraction, SEM- and thermo gravimetry/differential thermo analysis-investigations as well as laser diffraction.

For inserting the NMI into the metallic matrix several processes (Electron Beam Welding, Electron Beam Melting, Friction Stir Processing, forging) were used. The process temperature is the most crucial aspect. This fact is based on the uncontrollable reaction of the molten steel and the NMI. The experiments of forging process show excellent results. This is justified by a process temperature less than the melting point of the materials ($T_{\text{process}} < T_{\text{M}}(\text{material})$). Standard samples are analysed using SEM- and SEM/EDX- technique. OES-PDA analysis is additionally performed at forging samples.

The results of the OES-PDA and SEM-analysis show a dependence of the intensities related to the chemistry and the size of the analysed NMI.

Kurzfassung

Stand der Technik zur Charakterisierung von nichtmetallischen Einschlüssen (NME) ist die Verwendung der Funkenspektrometrie (OES-PDA) sowie die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Der Unterschied zwischen diesen beiden Verfahren ist unter anderem wirtschaftlicher Natur, wobei die OES-PDA einige Vorteile mit sich bringt. Zurzeit gibt es für die Funkenspektrometrie noch keine kommerziell erhältlichen NME-Kalibrationsstandards. Dies ist durch die große Vielfalt der existierenden Stahlsorten in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung begründet.

Im Rahmen dieser Arbeit werden NME-Kalibrationsstandards im Labormaßstab hergestellt, analysiert und verifiziert. Die Standardherstellung erfolgt in mehreren Verfahrensschritten. Von Interesse sind NME der Familie der Calciumaluminat.

Für die Calciumaluminatherstellung mittels Festphasensynthese werden die pulverförmigen Edukte (Al_2O_3 , CaCO_3) nassvermahlen und bei Umgebungsbedingungen und definierten Parametern (Temperatur, Zeit) im Muffelofen calciniert. Charakterisiert werden die Produkte durch Sieb-, Thermogravimetrie/Differentielle Thermoanalyse, Röntgendiffraktometrie- und REM-Analysen sowie Laserdiffraktometrie.

Zur Einbringung werden verschiedene Verfahren (Elektronenstrahlschweißen, Elektronenstrahlschmelzen, Rührreißschweißen, Schmieden) angewendet, wobei die Schmiedeproben die besten Ergebnisse vorweisen. Ausgewählte Standardproben werden mittels REM- bzw. REM/EDX analysiert. Die Schmiedeproben werden zusätzlich funkenspektrometrisch untersucht.

Die Ergebnisse der OES-PDA und REM/EDX-Analysen zeigen, dass die Intensität der Einzelfunken von der Einschlusschemie und -größe abhängig ist.

Danksagung

Während den Arbeiten an meiner Diplomarbeit haben mich viele Personen begleitet und tatkräftig unterstützt. In Vertretung für alle gebührt einigen ein ganz besonderer Dank.

Zuerst bedanke ich mich bei meinen wissenschaftlichen Betreuer Univ.-Prof. Dipl.Ing. Dr.techn. Christof Sommitsch und Dr. Master Coline Béal vom Institut für Werkstoffkunde, Fügetechnik und Umformtechnik an der TU Graz.

Ein riesengroßes Dankeschön gebührt Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Klösch, MBA der voestalpine Stahl Donawitz GmbH für die Ermöglichung des Projektes. Seit Beginn stand er mir fachlich und persönlich mit seinem weitreichenden Wissen und seinem unerschütterlichen Glauben an den Projekterfolg zu Seite.

An dieser Stelle bedanke ich mich auch ganz, ganz herzlich bei allen Mitarbeitern der Abteilung Produkt-, Prozess- und Werkstoffentwicklung für ihre Mithilfe, Inputs und einfach Alles, insbesondere bei Ing. Klaus Srienz, Ing. Christopher Schüller, MSc. und Dipl.Ing. Bernhard Maunz, BSc.

Danke auch an Dipl.Ing. Dr.mont. Ralph Werl (voestalpine Metal Engineering GmbH & Co KG), Patrik Siemeister (Labor Quantovac) und Anton Holzer (Chemisches Labor) sowie Marta Rodriguez-Hortala und Siegfried Schider (beide von voestalpine Forschungsservicegesellschaft Donawitz GmbH) für die Durchführung der Analysen und die hilfreichen Inputs.

Vielen lieben Dank sage ich Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Pissenberger der voestalpine Stahl GmbH für die konzernübergreifende Unterstützung und das allseits offene Ohr für Fragen und die Antworten darauf.

Besten Dank an Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Klaus Reichmann für all die fachliche und persönliche Unterstützung.

Zum Schluss bedanke ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern, Ingrid und Wolfgang Bohusch, für ihre omniprésente Unterstützung. Unbedingt erwähnen will ich an dieser Stelle meine Studienkolleginnen und zugleich besten Freundinnen, Caroline Hiebl, Christina Kainz und Angelina Eder, ohne die ich mit Sicherheit nicht so weit gekommen wäre – Danke für Alles. Das Beste kommt immer zum Schluss und dies ist ein riesengroßes Dankeschön an meinen zukünftigen Ehemann Andreas Ploder. Er weiß wofür.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	I
Kurzfassung.....	II
Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Akronyme	VI
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theoretischer Hintergrund.....	2
2.1 Nichtmetallische Einschlüsse	2
2.2 Wechselwirkung NME – Stahlmatrix.....	2
2.3 Einschlussanalyse.....	3
2.4 Optische Emissionsspektrometrie	4
2.4.1 Aufbau und Funktion.....	4
2.4.2 Kalibration.....	6
2.4.3 Auswertung.....	7
2.5 Herstellung der Calciumaluminate.....	8
2.6 Herstellung der Standardproben.....	11
2.6.1 Elektronenstrahlschweißen	11
2.6.2 Elektronenstrahlschmelzen	13
2.6.3 Rührreibschweißen.....	16
2.6.4 Schmieden.....	17
3. Experimenteller Teil.....	19
3.1 Herstellung der Calciumaluminate.....	19
3.1.1 Mahlen.....	19
3.1.2 Calcinieren.....	20
3.2 Herstellung der Standardproben.....	21

3.2.1	Elektronenstrahlschweißen	21
3.2.2	Elektronenstrahlschmelzen (EBM).....	24
3.2.3	Rührreibschweißen (FSW).....	25
3.2.4	Schmieden	28
3.3	Charakterisierung der Standardproben	30
4.	Resultate und Diskussion	31
4.1	Pulverherstellung.....	31
4.2	Standardprobenherstellung	37
4.2.1	Elektronenstrahlschweißen	37
4.2.2	Elektronenstrahlschmelzen	43
4.2.3	Rührreibschweißen	46
4.2.4	Schmieden	51
4.3	Charakterisierung mittels Funkenspektrometrie	54
5.	Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick	59
6.	Literaturverzeichnis	61

Akronyme

µm	Mikrometer
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
C12A7	Mayenite, Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
CA	Mono-calciumaluminat, CaAl ₂ O ₄
Ca	Calcium
CA2	Di-calciumaluminat, CaAl ₄ O ₉
CA6	Hexa-calciumaluminat, CaAl ₁₂ O ₁₉
CaCO ₃	Calciumcarbonat
CaO	Calciumoxid, Kalk
CaS	Calciumsulfid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
C _x A _y	Calciumaluminat
EBM	Elektronenstrahlschmelzen
EBW	Elektronenstrahlschweißen
Fe	Eisen
FSW	Rührreibschweißen
LiMi	Lichtmikroskop
N	Nacht (Dauer > 15 h)
NME	Nichtmetallische/r Einschlüsse/Einschluss
NMI	non-metallic inclusion
OES	Optische Emissions Spetrometrie
PDA	Einzelfunkenanalyse (puls discriminated analysis)
PGVM	Partikelgrößenverteilungsmessung
REM, REM/EDX	Rasterelektronenmikroskop - Energiedispersive Röntgenspektroskopie
SEM	Secondary Electron Microscope
TG/DTA	ThermoGravimetrie/Differentielle ThermoAnalyse
WEZ	Wärmeeinflusszone
XRD	Röntgendiffraktometrie
Zr	Zirkon
ZrO ₂	Zirkondioxid

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Anforderungen an moderne Materialien steigen stetig. Die Konkurrenz auf dem Stahlmarkt wird immer mehr und der Wettbewerb immer härter. Daher ist es unabkömmlich für einen Produktionsbetrieb die Prozesse und Produkte hinsichtlich ihrer Qualität stetig weiter zu verbessern, um wettbewerbsfähig zu sein.

Ein bis dato noch ungelöstes Problem ist das "Clogging" während dem Stranggussprozess. Bei diesem Phänomen kommt es zum Anpacken von nichtmetallischen Partikeln aus der Stahlschmelze/Schlacke an das Feuerfestausgussrohr des Verteilers (Eintauchausguss, ETA). Der "Worst-Case" ist dabei ein Gießabbruch und ein dadurch resultierender Produktionsstillstand.

Ursprung ist die Ca-Behandlung von Al-beruhigten Stählen, die zum Abbinden vom Sauerstoff in der Schmelze dient. Die dadurch entstandenen primären Desoxidationsprodukte (unter anderem Al_2O_3) können sich am Eintauchausguss (Verbindungsrohr im Verteiler in der Stranggusskokille) ob der hohen chemischen Attraktivität anlegen und diesen verstopfen. Durch die Zugabe von Ca kommt es zusätzlich zu einer Modifikation der Al_2O_3 -Einschlüsse in Bezug auf deren Verteilung, Zusammensetzung und Morphologie. Das Hauptziel ist daher die Einschlusskontrolle in der Sekundärmetallurgie, um Clogging während dem Stranggussverfahren sowie die Bildung unerwünschter Einschlüsse zu vermeiden.

Der daraus resultierende Hauptaspekt dieser Diplomarbeit ist die Quali- und Quantifizierung der nichtmetallischen Einschlüsse in der Stahlmatrix mittels geeigneter Analysemethoden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen NME-Kalibrationsstandards im Labormaßstab hergestellt, analysiert und verifiziert werden. Zur Validierung der Ergebnisse der Funkenspektrometrie sind zudem die aufwändigeren REM-Analysen angedacht.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Nichtmetallische Einschlüsse

NME (Oxide, Sulfide, Titan(carbo)nitride, etc.) entstehen während des gesamten Stahlherstellprozesses, dem Frischen, dem Gießen, durch Fällungsreaktion zwischen Behältern oder durch Ausscheidungsvergrößerung innerhalb von festem Stahl (Unterscheidung des Löslichkeitsproduktes).

Oxidische Einschlüsse, zu denen Calciumaluminat zählen, werden in endogene und exogene Einschlüsse unterteilt. Reaktionen in flüssigem Stahl oder während dessen Erstarrung haben endogene (intrinsische) Einschlüsse zur Folge. Exogene (extrinsische) Einschlüsse entstehen bei der Reaktion von Feuerfestmaterialien oder Schlackepartikeln mit flüssigem Stahl. Mit der Hochtemperatur-Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie können die stattfindenden Prozesse zwischen NME, Stahlschmelze und Feuerfestmaterial in-situ verfolgt werden. (1)

Unterschieden werden die beiden Einschlusstypen unter anderem anhand ihrer Form und ihrem Vorkommen. Exogene NME sind in der Regel größer als endogene, bilden Multiphasen aus und sind weder sphärisch geformt noch gleichmäßig verteilt. (2) (3) (4) (5) (6)

Es werden anhand ihrer Größe makroskopische und mikroskopische Einschlüsse unterschieden. Die Untersuchung von makroskopischen NME erfolgt durch Stufendreh- und Blaubruchversuche sowie die Ultraschallprüfung. Die Analyse von mikroskopischen NME wird unter anderem mit Mikroskopen (LiMi, REM) durchgeführt. (7)

2.2 Wechselwirkung NME – Stahlmatrix

Einschlüsse besitzen einen hohen Einfluss in Bezug auf die Qualität bei der Herstellung von Stählen. Die Begründung dafür ist, dass NME im Allgemeinen zu einer deutlichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, wie zum Beispiel Zähigkeit, Polierbarkeit und chemische Beständigkeit, führen. Daher ist die Herstellung von hochreinen Stählen mit einem geringen Gehalt an Einschlüssen notwendig.

NME entstehen durch ein definiertes Verhältnis zwischen flüssiger und fester Phase. Die Anziehung zwischen zwei festen NME ist deutlich höher als bei zwei flüssigen. Hintergrund dieses Ereignisses ist die Kapillaranziehung, welche durch die Morphologie, Größe und Dichte der Einschlüsse beeinflusst wird. Flüssige Einschlüsse können zwar kein Clogging verursachen, allerdings beim Warmwalzen aufgrund ihrer hohen Verformbarkeit zu einem Problem werden. Durch dieses Phänomen werden die Gießbarkeit und Warmwalzbarkeit von Stählen stark beeinflusst. Al_2O_3 und CaS sind potentielle Quellen von Fehlstellen während dem Walz- und Schmiedeprozess (1). Das Hauptziel ist die Einschlusskontrolle in der Sekundärmetallurgie, um Clogging sowohl während dem Stranggussverfahren als auch die Bildung unerwünschter Einschlüsse zu vermeiden.

Unter Clogging versteht man das unerwünschte Anpacken von keramischen Partikeln, die in der Stahlschmelze/Schlacke enthalten sind, an das Feuerfestmaterial im Eintauchguss. Dieses Phänomen führt im schlechtesten Fall zu einem Gießabbruch. Durch die Ca-Behandlung der Schmelze von Al-beruhigten Stählen kann die Umwandlung der Einschlüsse, hinsichtlich Morphologie, Verteilung und Zusammensetzung, vorgenommen werden. Es wird angestrebt, die Calciumaluminat so zu verändern, dass überwiegend Typ C12A7 enthalten ist. Dies ist die einzige Calciumaluminatmodifikation, die bei gegebener Temperatur der Stahlschmelze flüssig vorliegt und zugleich hohe Verformbarkeit aufweist. Die Formen CA, CA2 und CA6 weisen deutlich höhere Schmelztemperaturen (bis 1800 °C) auf.

Der größte Vorteil dieser Behandlung ist die Minimierung von Clogging im Stranggussverfahren und in Folge dessen die Verbesserung der Gießbarkeit. Ein weiterer positiver Aspekt ist die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Stahles wie z.B.: Festigkeit und Duktilität. Eine konstante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der maschinellen Bearbeitbarkeit wird beispielsweise in der Automobilindustrie benötigt.

2.3 Einschlussanalyse

Der klassische Weg um nichtmetallische Einschlüsse zu analysieren ist metallographisch mit anschließender REM/EDX-Analyse. Der Nachteil dieser beiden Methoden liegt in Analysenzeit und -preis im Vergleich zur OES-PDA. Zusätzlich ist

die Eindringtiefe bei der REM-Analyse sehr gering (ca. 1 μm) im Vergleich zur OES-PDA (je nach Abfunkbedingung zw. 15 und 220 μm). (8) Die elektrolytische Zersetzung ist eine ehemalige, zeitaufwändige Methode, um die Größe der Einschlüsse zu identifizieren. Für diese Methode werden große Probenmengen (mehrere kg) benötigt, um signifikante Ergebnisse zu erhalten. (9)

2.4 Optische Emissionsspektrometrie

Die ersten Hintergründe der OES sind von Newton, Huyens, Hertz, Heisenberg, Einstein und Fraunhofer entdeckt worden. Diese betreffen den Welle-Teilchen-Dualismus des Lichts, die Zugehörigkeit von Licht zum elektromagnetischen Spektrum sowie das Vorhandensein von Absorptionsspektren von sichtbarem Licht. Rasche, kontinuierliche Weiterentwicklungen in der optischen Emissionsspektrometrie führen dazu, dass Funkenspektrometer seit den 1970er Jahren die nasschemische Analyse in der metallherstellenden und -verarbeitenden Industrie fast vollständig ersetzt haben. (10)

Spektroskopie ist der Überbegriff für qualitative Analysemethoden, die auf der Emission oder Absorption elektromagnetischer Strahlung von Atomen, Ionen oder Linien basieren. (11) Wenn zusätzlich durch Anwendung mathematischer Algorithmen auf die Intensitätssignale quantitative Analyseergebnisse gewonnen werden, nennt sich die Methode Spektrometrie.

2.4.1 Aufbau und Funktion

Ein Funkenspektrometer (Abbildung 1) ist aus verschiedenen Teilen aufgebaut: (12) (13) (10)

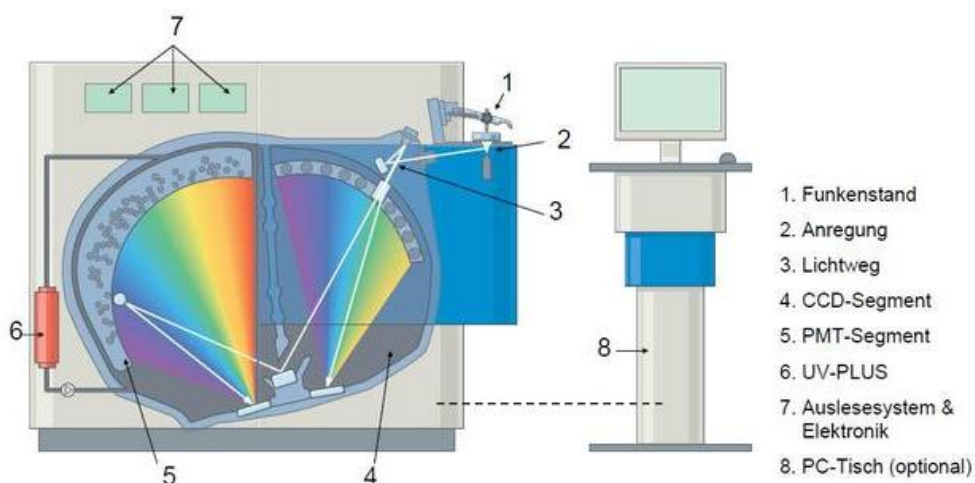


Abbildung 1 Schema stationäres Funkenspektrometer (14)

- Computer und passende Software:
Diese beiden sind bei der Auswertung der Analysenergebnisse hilfreich.
- Funkenstand:
Die vorbereitete Probe wird für die Analyse geeignet platziert.
- Hochspannungsgenerator und Funkenbildungseinheit:
Diese Komponente ist eine elektrische Schaltung (Schwingkreis). Die Bauteilwerte für Widerstand, Induktion und Kondensator sind dabei in der Software definiert. Es wird eine nichtverzehrende Wolframelektrode eingesetzt. Die Probe dient hierbei als Gegenelektrode. Die Funkenentladung funktioniert über Stromimpulse mit einer Dauer von wenigen Millisekunden und sehr hoher Stromstärke. Zwischen den Elektroden entsteht durch die Funken ein Plasma.
Die elektrische Anregung der Atome und Ionen erfolgt mit einem Funken in inerter Atmosphäre (Argongas). Zusätzlich werden die angeregten Atome in dem Plasma ionisiert. Durch die Funkenentladung an der Probenoberfläche wird eine kleine Probenmenge geschmolzen und zugleich verdampft. Dadurch entsteht ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Schmelze und Dampf. Beim Abfunken der Probenoberfläche sind die NME an den Korngrenzen bevorzugte Anregungsziele. (8)
- Optisches System:
Die Optik ist bei modernen Spektrometern ausschlaggebend für deren Effektivität. Durch die Anregung der Valenzelektronen und Rückkehr in deren Grundzustand wird Licht mit elementspezifischer Wellenlänge emittiert. Die Beugungsgitter werden hierbei für die spektrale Zerlegung des Lichts verwendet. Das eintreffende Licht wird an den Kanten der nebeneinander liegenden Spalte gebeugt und anschließend reflektiert. Es wird hauptsächlich die lichtstarke und robuste Paschen-Runge-Aufstellung eingebaut. (Abbildung 2)
- Detektorsystem:
Im Anschluss an die Paschen-Runge-Aufstellung ist das Detektorsystem in Form von Photomultiplerröhren (PMT, Photomultipliertube) oder CCD-Detektoren (Charged Coupled Device) positioniert. Diese Komponenten messen die Intensität der Wellenlängen.
- Auswertung und Steuerung:

Hierbei wird das Signal durch integrierte Mikroelektronik verstärkt und gemessen. Durch die Digitalisierung der analogen Signale in einem Analog-Digitalwandler wird die Auswertung ermöglicht.

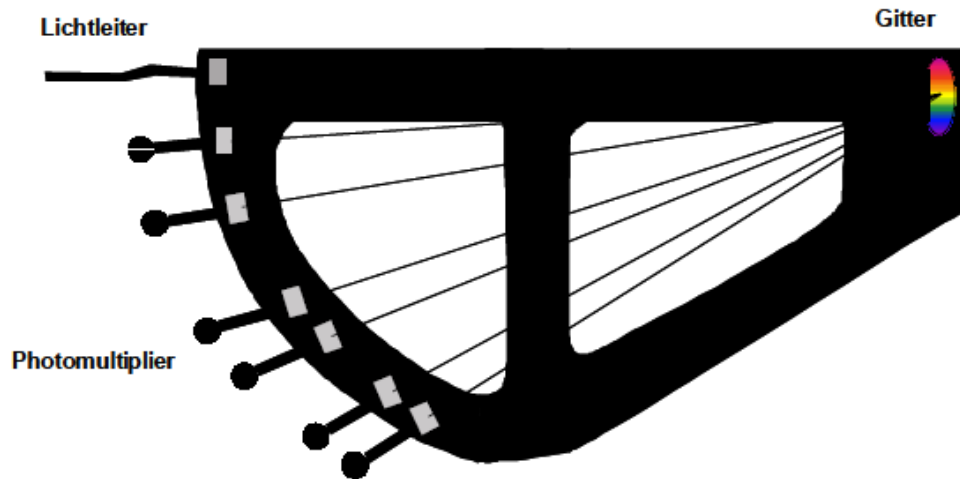


Abbildung 2 Paschen-Runge-Anordnung mit Detektorsystem (10)

2.4.2 Kalibration

Die Kalibration erfolgt für die Einschluss- und Elementanalyse in zwei Schritten (Grund- und Rekalibrierung). (8) Bei der Grundkalibrierung eines Spektrometers (Gültigkeit: mehrere Jahre) werden zertifizierte Referenzproben, die die Zusammensetzung der zu untersuchenden Proben aufweisen, benötigt. Die regelmäßig zu wiederholende Rekalibrierung, mit sogenannten Einstellproben, dient zum Kompensieren des Gerätedrifts aufgrund von Alterung der Optik, Elektronik etc. (15)

Eine homogene Zusammensetzung und Verteilung der Legierungselemente, die sich auch nach mehrmaligem Abfunken und wiederholter Probenvorbereitung (fräsen) nicht ändert, ist unbedingt erforderlich für die Kalibrations- bzw. Rekalibrationsstandards. Einfluss auf die Kalibrierfunktion, die nicht zwingend linear ist, haben spektrale und nicht-spektrale Faktoren. Es tritt spektrale Interferenz durch Linienüberlappung und Hintergrundinterferenz auf. Diese spektrale Linienüberlappung ist vor allem bei Hochtemperaturanregungsquellen ein Problem. (15)

Ein unerwünschtes Phänomen ist die Selbstabsorption. Diese ist anhand der Krümmung der Kalibrationskurve eines Elementes bei hohen Konzentrationen sichtbar. Die Selbstabsorption eines Elementes basiert auf nicht gleichmäßiger

Temperaturverteilung im Plasma bei hohen Elementgehalten und hoher Anzahl an freien Elektronen in der Entladung. Es absorbieren nicht angeregte Atome eines Elementes in der kühleren Plasmazone dieselbe Wellenlänge wie die angeregten Atome. (16)

Für Festproben in großer Menge wird die Emissionslinie des Hauptbestandteiles der Matrix verwendet. (16) Interelementeinflüsse und Linienüberlagerungen werden durch die Einbeziehung der Analysenergebnisse von Binärproben berücksichtigt. Die Umrechnung von Intensitäten in Elementgehalte erfolgt durch Berechnungen unter Miteinbeziehung der Kalibrationsfunktion, Hintergrundintensitäten, additiver und multiplikativer Matrixkorrekturen sowie der Rekalibrationswerte. Um die systematischen Abweichungen der Messungen so gering als möglich zu halten, werden von Lührs, et al. (15) unter anderem folgende Maßnahmen empfohlen:

- identes Gefüge von Analysen-, Kalibrier- und Kontrollproben,
- idente Probenvorbereitung für alle Proben und
- idente Matrix aller Proben.

2.4.3 Auswertung

Für eine aussagekräftige Einschlussanalyse ist es nötig die Abfunkparameter festzulegen. Die Einschlüsse werden in der Vorfunkzeit am Beginn der Analyse analysiert. (8) Die Vorfunkzeit kann durch die Analyse eines Standards ermittelt werden.

Die Vorfunkzeit ist in der Software definiert und wird benötigt, da die ersten paar Sekunden vom Abfunkvorgang sehr schwer zu kontrollieren und fehlerhaft sind. Es wird das Vorhandensein eines stabilen Signales abgewartet, um reproduzierbare Analysenergebnisse zu generieren. (16)

Kaushik, et al. (17) halten fest, dass weder für die OES-PDA noch für die automatisierte REM-Analyse, Standardproben zur Durchführung von Ringversuchen verfügbar sind. Die Kombination von totalem Sauerstoffgehalt und den REM-Ergebnissen der Einschlussanalyse dient als Hilfsmittel, um komplexe Aspekte zu erklären. Die Daten aus der PDA-Analyse werden mittels mathematischem Algorithmus zu dem "Glob Index" verarbeitet. Dieser Wert bezieht sich auf das

Intensitätsverhältnis von $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in oxidischen Einschlüssen, ermittelt im Niedrig-Energie-Abfunkmodus, unter Berücksichtigung von Grenzwerten.

Kenndaten der durchgeführten OES-PDA Analysen sind bei Tillemann, et al. (8) unter anderem der totale Sauerstoffgehalt, oxidische und sulfidische Einschlüsse sowie die Partikelgrößenverteilung oxidischer Einschlüsse (z.B.: Ca-Aluminate, Al_2O_3 , Mg-Spinell). Die Auswertung der Intensitätsklassen mit Bezug auf die Einzelfunkenanzahl führt zu Histogrammen mit verschobener Gauß-Verteilung im Vergleich zu reinem Stahl (Abbildung 3). Der Drift zu höheren Werten ist durch das Vorhandensein von NME begründet. Die oxidischen Komponenten werden auf Basis der Kalibrationswerte und ihrer Stöchiometrie berechnet. Für die Berechnung der Einschlussgröße wird angenommen, dass der Einschluss sphärisch ist.

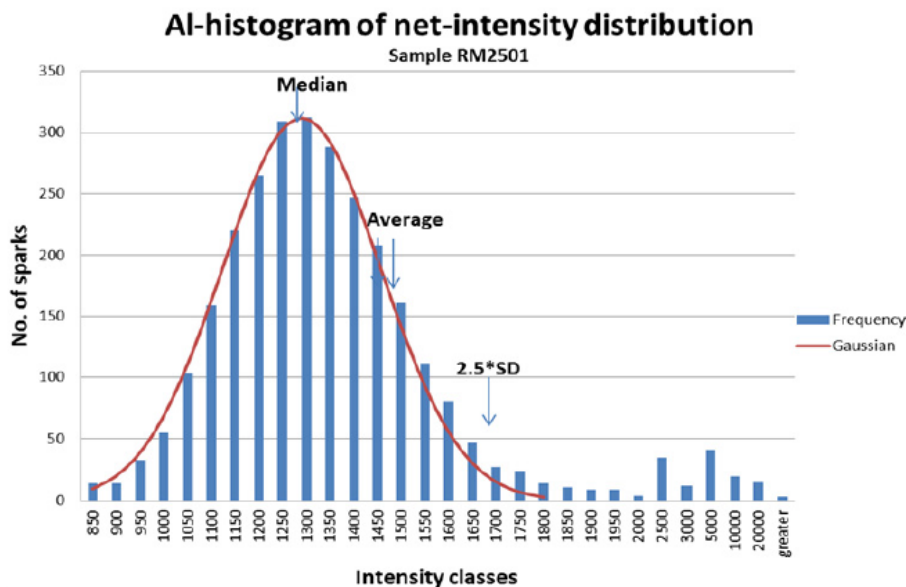


Abbildung 3 verschobene Gaußverteilung im Vergleich zu reinem Stahl (rote Linie) aufgrund von NME

2.5 Herstellung der Calciumaluminate

Calciumaluminate/Calciumaluminatzemente (Abbildung 4) werden konventionell durch Festphasensynthese (Calcinierung, Sinterung) hergestellt. Unter Calcinieren versteht man eine Wärmebehandlung von CaCO_3 bei $T > 400\text{ °C}$. Das Wort lässt sich zurückführen auf das Kalkbrennen ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Dabei wird mit zunehmender Temperatur Feuchtigkeit, Kristallwasser und CO_2 abgespalten. Zusätzlich finden Phasentransformationen sowie Kornwachstums- und Sinterprozesse statt. (18)

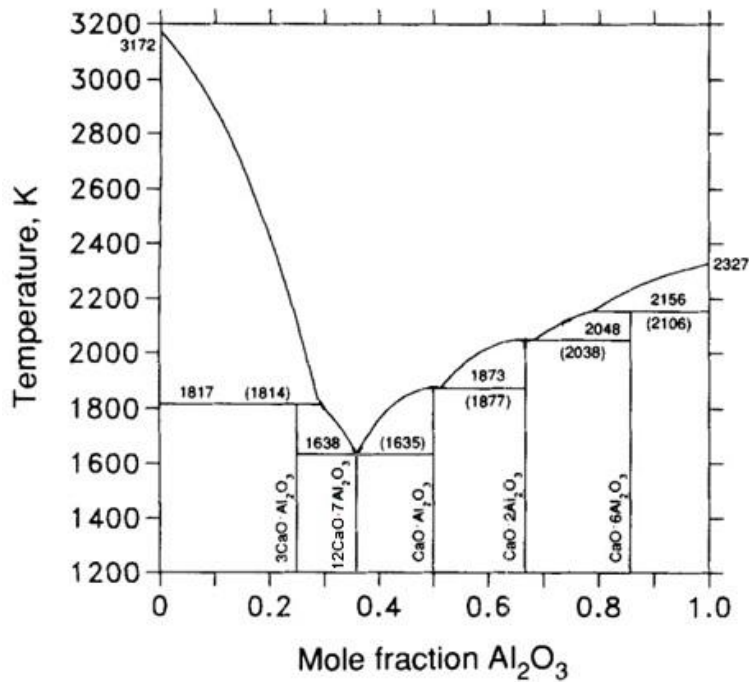


Abbildung 4 Binäres Phasendiagramm – System Al_2O_3 -CaO, verändert nach Hallstedt (19)

Bei $T = 550\text{ °C}$ beginnt die Zersetzung von CaCO_3 zu CaO und CO_2 . Schnell schreitet dieser Prozess bei einer $T > 900\text{ °C}$ voran. Begründet ist dies durch folgende Reaktionsgleichung: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, $\Delta H = +178,2\text{ kJ/mol}$. Die Umwandlung von $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tritt ab $T > 900\text{-}950\text{ °C}$ auf. Bei hoher Temperatur kommt es zu einer Versinterung der Reaktanden zu groben Aggregaten. Um die ursprünglich feinen Partikel wieder zu erhalten, muss das Sinterprodukt aufgebrochen bzw. aufgemahlen werden. Unterschieden werden diese Produkte aufgrund ihrer Härte in Weich- bzw. Hartcalcinate. (18) (20)

Üblicherweise wird Calciumaluminatzement in Drehrohröfen durch Sinterung bei $T > 1400\text{ °C}$ hergestellt (Tabelle 1). Hochreine Edukte werden vor dem Sinterprozess miteinander vermischt und fein vermahlen. Der Reaktionsfortschritt wird beeinflusst von Partikelgröße, spezifischer Oberfläche sowie Vermahlung der Edukte. Die Reihenfolge der Phasenbildung führt von Ca-reichen Phasen bis hin zum Gleichgewichtsprodukt (C3A, C12A7, CA, CA2, CA6). Die Ausgangsstoffe sintern leicht zu dem gewünschten Zementklinker. Als Beispiel wird Calciniierung der vorbereiteten Edukte für das Produkt CA2 erwähnt. In dem Festphasenprozess entsteht zunächst die Phase CA, die durch Anwendung von Zeit und Temperatur zu CA2 reagiert. Dieses Verhalten wird von Singh, et al. (18) mit der höheren Reaktivität von CaO im Vergleich zu Al_2O_3 begründet. (21) (22) (23)

Tabelle 1 Reaktionsgleichung zur Herstellung der stöchiometrischen C_xA_y – Modifikationen

Modifikation	T_M °C	Summenformel	Reaktionsgleichung
C12A7	1413	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	$12 CaCO_3 + 7 Al_2O_3 \leftrightarrow Ca_{12}Al_{14}O_{33} + 12 CO_2 \uparrow$
CA	1602	$CaAl_2O_4$	$CaCO_3 + Al_2O_3 \leftrightarrow CaAl_2O_4 + CO_2 \uparrow$
CA2	1762	$CaAl_4O_7$	$CaCO_3 + 2 Al_2O_3 \leftrightarrow CaAl_4O_7 + CO_2 \uparrow$
CA6	1830	$CaAl_{12}O_{19}$	$CaCO_3 + 6 Al_2O_3 \leftrightarrow CaAl_{12}O_{19} + CO_2 \uparrow$

Erklärung: T_M ... Schmelztemperatur

Die Umwandlungsprozesse der Calciumaluminat finden während dem gesamten Sinterprozess statt. Al und Ca besitzen ähnliche Ionenradien. Daher ist die stattfindende substitutionelle Diffusion sehr langsam. Al_2O_3 ist zudem reaktionsträge und wird bei der Calcinierung von $CaCO_3$ umhüllt. Daraus resultiert ein Gradient hinsichtlich des Calciumgehaltes bei jedem einzelnen Calciumaluminatpartikel. Die Ca-reicheren Phasen befinden sich somit im Außenbereich der Produktteilchen. Die Verteilungscharakteristik der Calciumaluminat zeigt, dass der Kern aus Al_2O_3 besteht und die äußeren Schichten aus CA2 und CA. Die äußersten Schichten bestehen aus C3A und C12A7. Daraus resultiert, das Vorkommen von gradueller Diffusion von CaO in Al_2O_3 mit fortschreitender Reaktion. Calciumaluminatpartikel agglomerieren langsam mit steigender Haltezeit bei der Calcinierung. (24) (25) (26)

Im Gegensatz dazu stellen Williamson, et al. (27) in ihren Untersuchungen fest, dass im System C/A = 1/1 im Bereich von 1045-1405 °C keine bevorzugte C_xA_y -Modifikation entsteht. Zusätzlich finden sie heraus, dass es innerhalb der Probe Inhomogenitäten geben kann, die weitreichender sind als Ionen in der Lage zu diffundieren.

Calciumaluminatkomponenten werden mittels Sinterprozess bei Temperaturen im Bereich von 1100-1400 °C synthetisiert. Die molaren Verhältnisse der Gleichgewichtsphasen sind ähnlich zu denen der Sinterprodukte. In der Klinkerzone bei 1200 °C wird C12A7 mit CaO angereichert. (20) In der ersten Reaktionsstufe der Festphasenreaktion werden daher C3A und C5A3 gebildet. Tian, et al. (25) entdecken, dass Spuren von C12A7 zudem bei einer Temperatur unterhalb von 1400 °C entstehen. Das FT-IR Spektrum zeigt die besten Ergebnisse für C12A7 bei einem Eduktverhältnis C/A = 3.

Laut Tian, et al. (25) werden Calciumaluminat, hauptsächlich CA und C12A7, in der Al_2O_3 -Produktion sowie in der Klinkerherstellung und dem Kalksinterprozess verwendet.

2.6 Herstellung der Standardproben

2.6.1 Elektronenstrahlschweißen

Die ersten Entwicklungen hinsichtlich des Elektronenstrahls (früher: Kathodenstrahl) sind von den Physikern Hittorff, Crookes und Pirani bereits vor bzw. um 1900 gemacht worden. Stetige Weiterentwicklungen haben zur Folge, dass Steigerwald und Rossi in den 1950er Jahren erste Versuche mit der von ihnen entwickelten EBW-Maschine durchführen konnten. (28) (29) (30)

Bei der Methode Elektronenstrahlschweißen (Electron Beam Welding, EBW) wird die Probe unter Vakuum durch den Elektronenstrahl bearbeitet. Dieser Strahl besteht, wie der Name schon impliziert, aus Elektronen. Emittiert werden diese negativ geladenen Teilchen aus der Kathode und von dort durch die angelegte Hochspannung in Richtung der Anode auf bis zu $2/3$ der Lichtgeschwindigkeit hin beschleunigt. Durch eine nachgelagerte Serienschaltung aus Blenden und magnetischen Linsen wird der Strahl gebündelt und fokussiert um optimal auf die Probe auftreffen zu können (Abbildung 5).

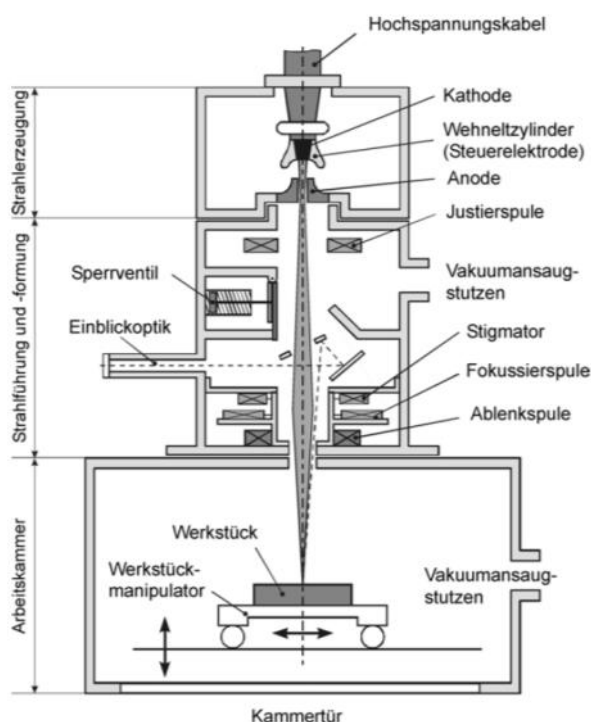


Abbildung 5 EBW-Anlage Skizze (31)

Bei Kontakt des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche treten durch die aufbrachte hohe Energie verschiedene Effekte auf. Einerseits tritt ein Teil der Elektronen in die Probe ein und schmilzt diese auf. Der Anteil dieser sogenannten Nutzleistung liegt im Bereich von 80 % (Flüssigphasenprozess) bis 90 % (Festphasenprozess). Die Eindringtiefe der Teilchen hängt von den Prozessparametern und der Probenbeschaffenheit, insbesondere der Materialdichte, ab. Des Weiteren sind die thermischen Eigenschaften des Probenmaterials wie Wärmeleitfähigkeit, Schmelz- und Verdampfungsenthalpie sowie Wärmekapazität von Bedeutung. Die eingebrachte Energie sinkt mit steigender Eindringtiefe und es wird aus diesem Grund zwischen der Schweiß- bzw. Schmelz- bzw. Wärmeeinflusszone unterschieden werden. Andererseits wird die restliche Strahlung in Form von Wärmestrahlung, Strahlungsführung, Röntgenstrahlung und Rückstreuелеktronen verbraucht. (32)

Viele Parameter beeinflussen den Prozess, wie zum Beispiel Beschleunigungsspannung, Strahlstrom und Schweißgeschwindigkeit. Die Beschleunigungsspannung ist zwar physikalisch, nicht aber schweißtechnisch gesehen der wichtigste Parameter. Durch Variation der Beschleunigungsspannung kann die Tiefe der Fusionszone variiert werden. Bei den meisten Anwendungen wird die maximale Beschleunigungsspannung U_{Bmax} konstant auf 60 oder 150 kV eingestellt. Der Parameter, der den EBW Prozess, schweißtechnisch betrachtet, hauptsächlich beeinflusst, ist der eindringende Strahlstrom. Bei einem optimalen Strahlstrom wird das gesamte Werkstück komplett durchgeschweißt und resultiert in der Entstehung einer glatten, konvex geformten Schweißkronenwurzel. Die Beschleunigungsspannung und der Strahlstrom bestimmen gemeinsam die Strahlleistung und beeinflussen dadurch die Schweißnaht beträchtlich. Bei Variation der Schweißgeschwindigkeit werden dynamische Prozesse wie Verfestigung und Abkühlung des Werkstückes (der Schweißnaht) beeinflusst. Je geringer die Geschwindigkeit, desto länger die Dauer der Verfestigung durch die längere Einwirkung des Elektronenstrahls. (33)

EBW wird konventionell zum Fügen von Werkstücken angewendet, die eine hohe Reinheit der Schweißnaht sowie ein Minimum an Schweißnahtfehlern erfordern. Typische Einsatzgebiete sind Energietechnik, Luft- sowie Raumfahrt. (34)

2.6.2 Elektronenstrahlschmelzen

Eine Anlage zum Elektronenstrahlschmelzen (Electron Beam Melting, EBM, 3D-Drucken) wird seit den 1990er Jahren von der Firma Arcam entwickelt. Die erste EBM-Maschine ist 2003 auf den Markt gekommen. Dieses noch sehr junge Verfahren ist innovativ und hat daher Zukunft. (35) (36)

Auch beim EBM wird die Probe mit dem hochenergetischen Elektronenstrahl bearbeitet (Abbildung 6). Der Unterschied zum EBW ist, dass pulverförmiges Ausgangsmaterial verwendet wird. Die Edukte werden Schicht für Schicht aufgetragen, um auf einfachem Weg eine Schmelze generieren zu können. Durch Elektronenstrahlschmelzen ($T_{\text{Prozess}} > T_{\text{M}}(\text{Material})$) wird lokal eine Schmelze generiert, die sich durch hohe Abkühlgeschwindigkeit auszeichnet.

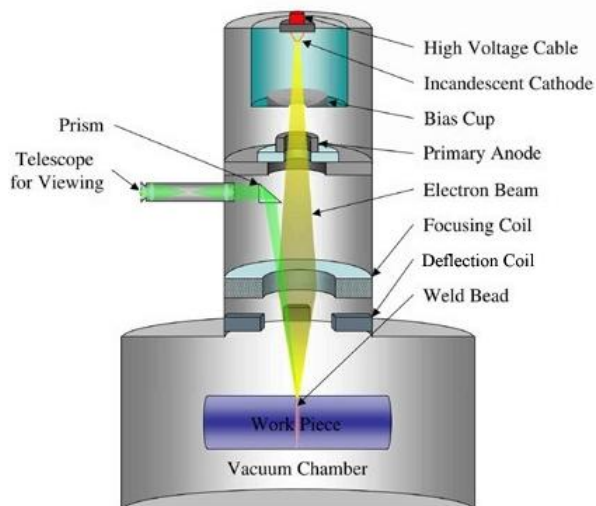


Abbildung 6 EBM-Anlage – Skizze (37)

Dieses generative Fertigungsverfahren wird üblicherweise zur Produktion von Bauteilen komplizierter Geometrie und zugleich höchster Bauteildichte verwendet. Mittels EBM werden Pulverschicht für Pulverschicht Produkte für die Luft- und Raumfahrt sowie die Biomedizin hergestellt. (38)

Die Untersuchungen von Spenger, et al. (39) und Müller (40) an der TU Graz, Institut für Werkstoffkunde, Füge-technik und Umformtechnik, zeigen erfolgreiche Ergebnisse bei der Erschmelzung von rein metallischen Modelllegierungen (Al, Cu, Ni, Fe) mit dem Elektronenstrahl im Labormaßstab.

Ahmad, et al. (41) versuchen durch die Anwendung von EBM SiC-Partikeln in eine Inconel 625 Matrix einzubringen. Es wird dabei auf einem polierten Inconel 625 Blech (20x40x3mm) in ein durch Funkenerosion abgetragenes Raster (2x3x1mm) ein Slurry (SiC in Hexan) unter Vakuum eingepresst. Der Elektronenstrahl wird zum Schmelzen der Oberfläche verwendet (Tabelle 2). Der hochenergetische Elektronenstrahl ermöglicht neben der hohen Abkühlrate der Schmelze zudem eine starke Grenzflächenbindung zwischen Inconel 625 und SiC.

Tabelle 2 Elektronenstrahlparameter

U kV	I mA	v mm/min
40	20	400

Erklärung: U ... Beschleunigungsspannung, I ... Strahlstrom, v ... Schweißgeschwindigkeit

Analysen mittels REM zeigen, dass Keramikpartikel teilweise oder vollständig unter der Einwirkung des Elektronenstrahls dissoziieren und mit der metallischen Schmelze reagieren. Die Anwendung des Elektronenstrahls verändert die Oberfläche des Materials somit erfolgreich (Abbildung 7). Das Wachstum neuartiger Strukturen ist bei ihren Versuchen auf die rasche Abkühlung und die Wechselwirkung von Si und C mit den Elementen der Matrix zurückzuführen. Zudem ist die Mikrohärtigkeit dieses neuen Materials etwa doppelt so hoch wie die des Ausgangswerkstoffes. (41)

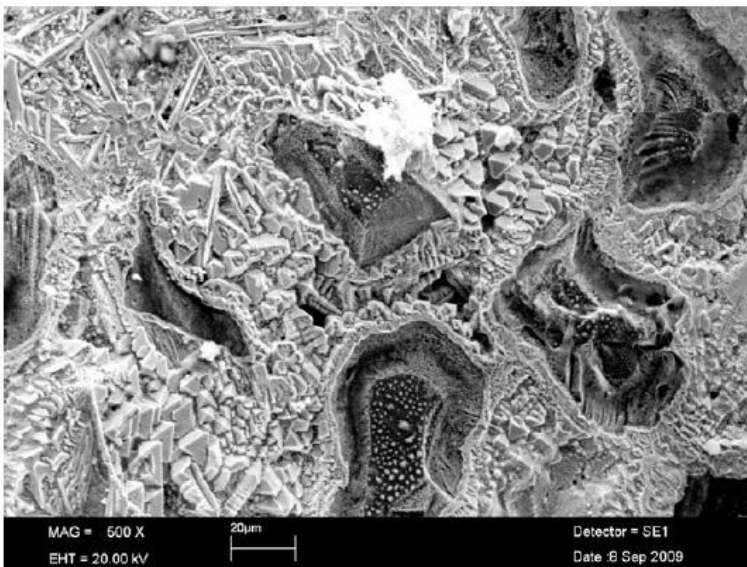


Abbildung 7 Ausbildung pyramidenartiger Strukturen nach Ahmad, et. al (41)

Gao, et al. (42) versuchen die Herstellung eines ferritischen Oxid-Dispersionsgehärteten (ODS) Stahles mittels EBSM (Electron Beam Selective Melting). Die pulverförmigen Edukte (Ti, W, Y_2O_3 , Fe-18Cr-2W-0,5Ti-0,3 Y_2O_3) weisen eine Größe

von 60-110 μm auf. Zu Beginn der Untersuchungen wird das Substrat (Komponente der EBSM-Anlage) durch den Elektronenstrahl ($I = 15\text{-}18\text{ mA}$, 15 min) vorgewärmt. Dies vermeidet das Wegblasen des Pulvers bei Kontakt mit dem Elektronenstrahl. Das Pulver wird auf das vorgewärmte Substrat aufgebracht, vorgewärmt und dann komplett geschmolzen ($v = 0,5\text{ m/s}$) (jeweils in drei Zyklen) (Tabelle 3). Auf die schon erschmolzene Pulverschicht wird erneut Pulver aufgetragen und wieder mit dem Elektronenstrahl bearbeitet.

Tabelle 3 Elektronenstrahlparameter

U kV	I mA	v
60	15-18	150-300 mm/s, 0,5 m/s

Erklärung: U ... Beschleunigungsspannung, I ... Strahlstrom, v ... Schweißgeschwindigkeit

Die fertigen Proben (Block (22x10x12mm), Wand (20*2*20mm)) bestehen aus vielen Pulverschichten (Abbildung 8). Die TEM-Analyse der Proben zeigt eine homogene Verteilung der oxidischen Ausscheidungen (Abbildung 9). Der Y_2O_3 angereicherte Stahl kann mittels Elektronenstrahlschmelzen somit erfolgreich hergestellt werden.

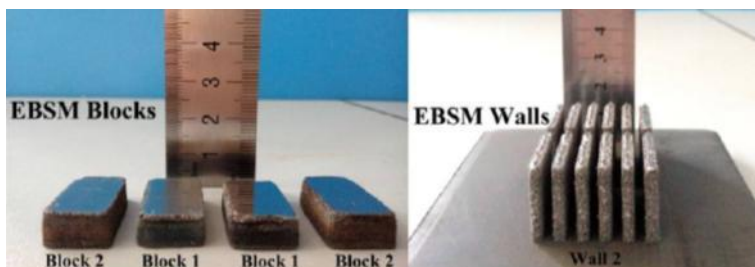


Abbildung 8 Blöcke und Wände mittels EBSM hergestellt

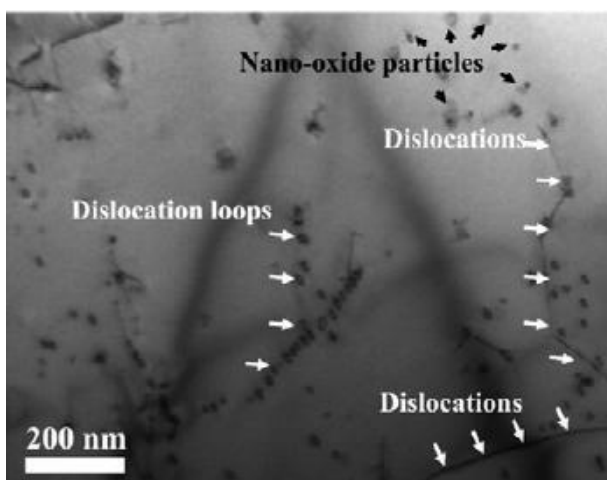


Abbildung 9 TEM-Aufnahme der Oxidpartikelverteilung

2.6.3 Rührreibschweißen

Dieser Schweißprozess ist 1991 am "The Welding Institute" (TWI) erfunden worden. Als Festphasenfügeverfahren ist es anfänglich bei Aluminiumlegierungen verwendet worden. (43) (44)

Beim Rührreibschweißen wird ein nichtschmelzendes, rotierendes Werkzeug, bestehend aus Schulter und Stift, am Beginn der Fügezone in den Werkstoff getaucht. (Abbildung 10) Durch die Rotation und eine definierte Schweißgeschwindigkeit bewegt sich das Werkzeug durch den Werkstoff. Dadurch wird der Werkstoff erwärmt (vergleichbar mit "teigiger" Konsistenz) aber nicht geschmolzen ($T_{\text{Prozess}} < T_{\text{M}}(\text{Material})$). Der Werkzeugstift dringt in der Schweißzone durch eine vorgegebene Kraft (F_z | kN) ein und verrührt das Material. Vorteilhaft ist zudem, dass kein Zusatzwerkstoff für das Fügen benötigt wird. Die Werkzeugbewegung in der Rührzone führt zu gleichmäßiger Kornfeinung und dadurch zu einer Erhöhung der Werkstofffestigkeit in diesem Bereich. Gänzlich rekristallisiertes, feinkörniges Gefüge ist das Ergebnis im Verbindungsbereich des Werkstückes. Dies führt zu exzellenten mechanischen Eigenschaften, höherer Ermüdungsfestigkeit und verbesserter Umformbarkeit. (44) (45)

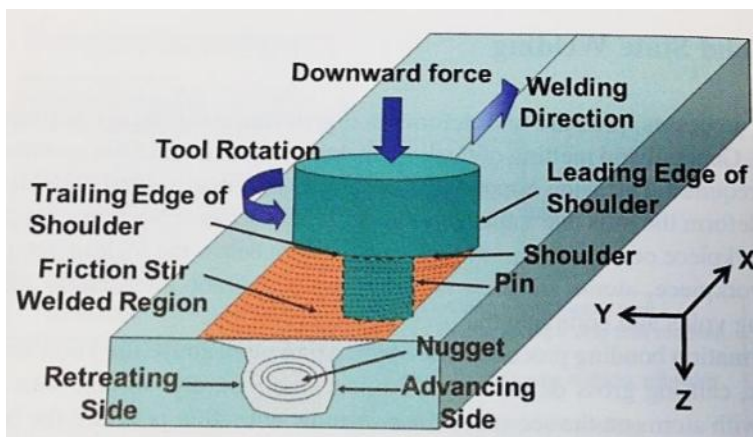


Abbildung 10 Schema Rührreibschweiß-Prozess (44)

Pouriamanesh, et al. (46) wenden in ihren Untersuchungen FSW zum Einbringen von TiO_2 -Partikeln verschiedener Volumsfraktionen in den HSLA-Stahl X70 an. Dadurch entstehen neue Kompositstrukturen in der "Nuggetzone" Oberflächenfehler, wie Risse und Löcher, konnten in den hergestellten Proben nicht detektiert werden. Die Aufhärtung und Kornfeinung des ferritischen Gefüges durch den Schweißprozess verbessert die Zähigkeit der Schweißnaht. (46)

Hervorragend können Schweißungen an niedrigschmelzenden Metallen und deren Legierungen (Al, Mg) realisiert werden. Bei höherschmelzenden Metallen und Legierungen (Fe, Ni, Ti) ist die Herausforderung geeignetes Werkzeugmaterial auszuwählen. Dies impliziert, dass die Schmelztemperatur des Werkzeugwerkstoffes hoch und die unerwünschte Werkzeugabration beim Fügen minimal sind.

Rührreibschweißen wird hauptsächlich zum energieeffizienten, umweltfreundlichen Fügen von Metallen verwendet. Vor allem für die Verbindung von Bauteilen aus Al- und Mg- Legierungen sowie artfremden Materialien wird FSW eingesetzt. Hauptanwendungsgebiete sind unter anderem die Luftfahrt-, die Automobil- und Elektronikindustrie. (44)

2.6.4 Schmieden

Schmieden ist einer der ältesten bekannten metallbearbeitenden Prozesse. Bereits aus der Zeit um 6000 v.Chr. (Kupfersteinzeit) gibt es Nachweise, dass Schmieden als Warmumformung eingesetzt wird. Es werden Waffen, Schmuckstücke und Haushaltsgegenstände aus Kupfer geschmiedet. Die Eisenver- und bearbeitung findet erst viel später (seit 1200 v.Chr) statt. (47) (48)

Dieses Verfahren ist eine Umformung bei Warmformgebungstemperatur. Es gehört zu den spanlosen Druckumformverfahren und wird unterteilt in Freiform- und Gesenkschmieden. Für die Herstellung der Standardproben wird Freiformschmieden verwendet. Dabei wird das Halbzeug bei definierter Temperatur und Zeit im Schmiedeofen erwärmt und anschließend mit dem Freiformschmiedehammer bearbeitet (Abbildung 11). Von großer Bedeutung ist, dass die Erwärmungstemperatur niedriger als die Schmelztemperatur des zu bearbeitenden Werkstoffes ist. Der Hauptaspekt von $T_{\text{Prozess}} < T_{\text{M}}(\text{Material})$ ist, dass die nichtmetallische Einschlüsse nicht durch Reaktionen mit und in der Schmelze modifiziert werden. Bei der Warmumformung oxidiert die Stahloberfläche durch den Kontakt mit Luftsauerstoff (Verzunderung). Die Entzunderung der gefertigten Probe erfolgt durch spanende Oberflächenbearbeitung (Drehen, Fräsen, Schleifen).



Abbildung 11 links: Flussdiagramm Freiformschmieden (49); rechts: Schmiedeprozess (50)

Charakteristisch für das Freiformschmieden ist, dass das Werkzeug die Formelemente teilweise oder gar nicht enthält. Die Formgebung erfolgt durch freies Fließen des gesamten Werkstoffvolumens mit dem Freiformschmiedehammer. Dieses Werkzeug wird zur Umformung kleinerer und mittlerer Werkstücke verwendet. Dabei kommt es zu einer Vergrößerung der Abmessungen senkrecht zur Schmiederichtung. Schmiedestücke besitzen Vorteile im Vergleich zu gegossenen Werkstücken hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften. Sie weisen unter anderem eine bessere Dauerfestigkeit, Zähigkeit und hohen Verschleißwiderstand auf. (49)

Freiformschmieden wird für die Fertigung von Geländern, Gittern, Toren, Hufeisen oder großen Stücken für den Kraftwerks- und Schiffsmotorenbau verwendet. (51)

3. Experimenteller Teil

3.1 Herstellung der Calciumaluminat

Als Edukte werden Al_2O_3 (Pulver, 98,5 % Reinheit) und CaCO_3 (Pulver, pA) verwendet (52). Die Berechnung der eingesetzten Eduktmengen ist rein stöchiometrischer Natur (Tabelle 4). Die Charakterisierung der hergestellten Pulver erfolgt durch Sieb- (Partikelgröße, qualitativ), XRD- (chemische Zusammensetzung, qualitativ) und REM-Analysen (Partikelgröße, qualitativ) sowie durch Laserdiffraktometrie (Partikelgrößenverteilung, quantitativ).

Tabelle 4 Eduktberechnung – Calciumaluminatsynthese

Modifikation	C12A7			CA		
Summenformel	CaCO_3	Al_2O_3	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	CaCO_3	Al_2O_3	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
M g/mol	100,09	101,96	1386,66	100,09	101,96	158,04
m g	25,98	15,44	30,00	19,00	19,35	30,00
n mol	0,26	0,15	0,02	0,19	0,19	0,19
Modifikation	CA2			CA6		
Summenformel	CaCO_3	Al_2O_3	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	CaCO_3	Al_2O_3	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
M g/mol	100,09	101,96	260,00	100,09	101,96	667,85
m g	11,55	23,53	30,00	4,50	27,48	30,00
n mol	0,12	0,23	0,12	0,04	0,27	0,04

Erklärung: M ... molare Masse, m ... Masse, n ... Stoffmenge

3.1.1 Mahlen

Die pulverförmigen Edukte werden nass mit einem ausgewählten Lösungsmittel (Ethanol) vermahlen. Vorversuche zeigen, dass eine leistungsstarke Mühle nötig ist. Alle weiteren Mahlvorgänge werden mit einer Kugelmühle und 2 mm Kugeln aus ZrO_2 durchgeführt (Abbildung 12). Dies vereinfacht zusätzlich die Detektion von Abrieb, im Vergleich zu einem Mahlequipment aus Al_2O_3 . Für die zu verwendende Kugelmenge gilt als Faustregel: $10 \cdot m(\text{Edukt}) \equiv m(\text{Kugeln})$. Zusätzlich werden für 30 g Edukt ca. 90 ml Ethanol als Hilfsmittel benötigt (Tabelle 5) (24).



Abbildung 12 Mahlbecher und Kugeln aus ZrO_2

Tabelle 5 Mahlrezept Kugelmühle (ZrO₂)

x g Edukte + Ethanol + 10*x g 2 mm ZrO₂-Kugeln
 20 min bei 450 rpm mahlen
 Kugeln absieben und nachwaschen
 Mahlbecher nachwaschen
 Suspension trocknen bei 80 °C

3.1.2 Calcinieren

Die benötigten Calciumaluminatate werden durch Festphasensynthese einphasig hergestellt. Dabei werden die miteinander vermischten und vermahlenden Edukte im Muffelofen bei Umgebungsbedingungen für definierte Zeit lang (> 12 h) einer definierten Temperatur ausgesetzt (Tabelle 6, Abbildung 13).

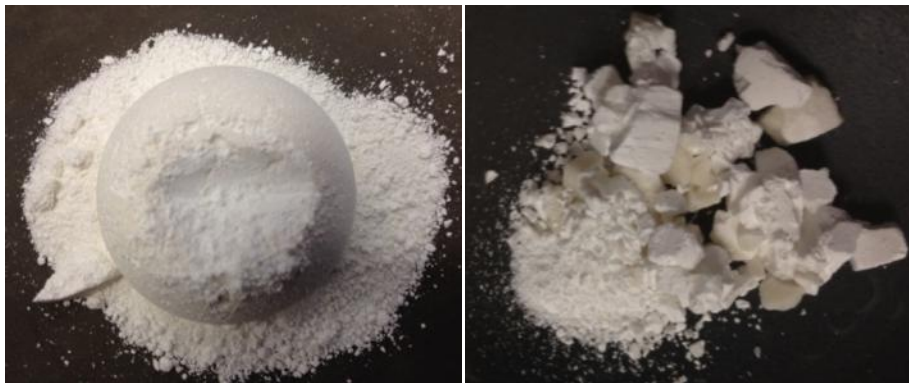


Abbildung 13 Proben aus dem Porzellantiegel (caliniert, teilweise gesintert)

Tabelle 6 Versuche zur Ermittlung der Calcinierungstemperatur

Modifikation	T _c °C				
	900	1000	1100	1300	1500
C12A7	x	x	~	~	
CA	~	~	+		
CA2		x	x	+	
CA6	x	x	x	~	+

Erklärung : T_c ... Calcinierungstemperatur, x ... Misserfolg, ~ ... mäßiger Erfolg, + ... Erfolg

3.2 Herstellung der Standardproben

Bei sämtlichen Versuchen wird der gleiche Matrixstahl verwendet (Tabelle 7). Dieser Werkstoff ist ein niedriglegierter, kohlenstoffarmer Stahl (Kaltstauchgüte).

Tabelle 7 Ist-Analyse Matrixstahl

Element	C	Si	Mn	P	S	Al
c m%	0,02	0,006	0,33	0,01	0,01	0,03

3.2.1 Elektronenstrahlschweißen

Das verwendete Calciumaluminat ist vom Typ CA (Probe: CA_P10, calc 1100 °C N).

Vorversuche zeigen, dass das NME-Pulver bei direktem Kontakt mit dem Elektronenstrahl weggeblasen wird. Zur Vermeidung von diesem Phänomen wird die Probengeometrie auf das System „Topf mit Deckel“ geändert (Abbildung 14). Hierbei ist in den Boden (Topf) eine kreisförmige Vertiefung ($h = 0,2 \text{ mm}$, $d = 30 \text{ mm}$) gefräst, welche mit dem Pulver befüllt wird. Der Vorteil davon ist, dass sich das Pulver auf einer Fläche definierter Größe befindet. Nach der Befüllung des Topfes wird dieser mit dem Deckel verschlossen. Je nach Positionierung (horizontal oder vertikal) der Probe in der Elektronenstrahlschweißanlage wird der Deckel zusätzlich per Elektronenstrahl angeschweißt oder angeheftet.

Ablauf der Probenvorbereitung:

1. Entmagnetisieren der Matrixkomponenten
2. Reinigen der Matrixkomponenten mit Isopropanol/Ethanol
3. Auftragen des NME-Pulvers
4. Befestigung des Deckels
 - horizontaler Aufbau: Elektronenstrahlschweißen (V1 bis V8)
 - vertikaler Aufbau: Heften (V9 bis V14)

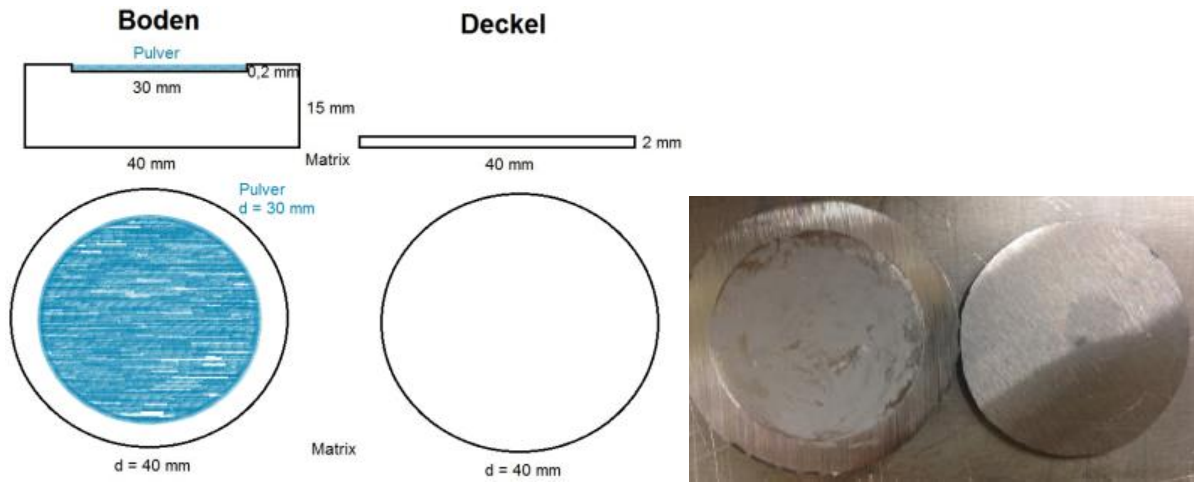


Abbildung 14 Probengeometrie EBW – System Boden-Deckel (links: schematisch, rechts: Probe mit Pulver befüllt)

3.2.1.1 Horizontale Probenanordnung

Die Proben V1 bis V8 werden in liegender Form (horizontale Ausrichtung) dem Elektronenstrahl ausgesetzt (Abbildung 15). Im ersten Schritt wird der Deckel mit dem Elektronenstrahl am Boden angeschweißt, um das Pulver in dem Hohlraum lokal zu fixieren.

horizontale Probenanordnung

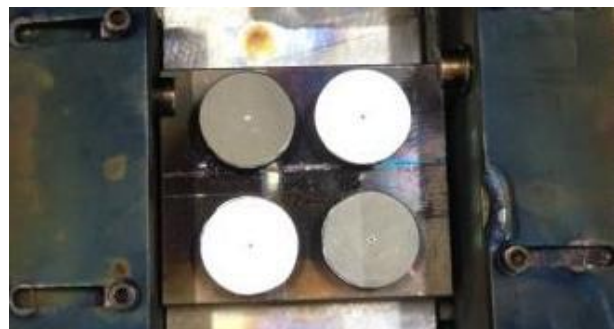
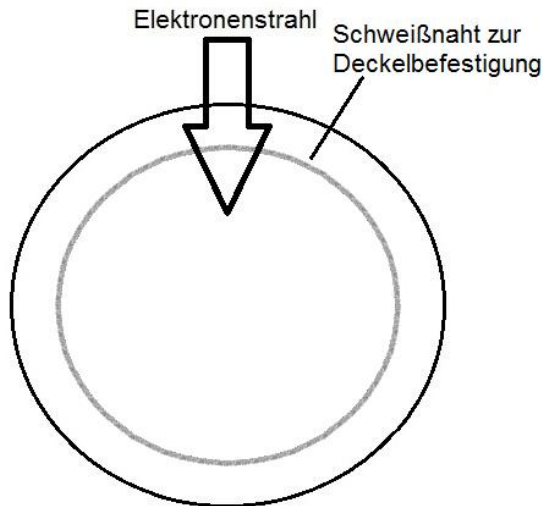


Abbildung 15 Versuch EBW – horizontale Probenanordnung (links: schematisch, rechts: vor dem Schweißen)

Bei den Versuchen mit kreisförmiger Strahlfigur gilt zusätzlich Figurdurchmesser 0,5 mm (Tabelle 8).

Tabelle 8 Übersicht der Versuchsbedingungen EBW – horizontale Probenanordnung

Nr.	f Hz	I mA	U kV	v mm/s	Ablenkfigur	d _{Schweißnaht} mm
V1	5	30	90	15	Spirale	35
V2	50	30	90	15	Spirale	35
V3	20	30	90	15	Spirale	35
V4	5	40	90	15	Spirale	35
Nr.	f Hz	I mA	U kV	v mm/s	Ablenkfigur	Form der Schweißnaht
V5	700	20	90	15	Punkt	Kreuz
V6	700	30	90	15	Kreis (d = 0,5 mm)	Kreuz
V7	700	20	90	15	Punkt	2 Kreise
V8	700	30	90	15	Kreis (d = 0,5 mm)	2 Kreise

Erklärung: f ... Pendelfrequenz, I ... Strahlstrom, U ... Beschleunigungsspannung, v ... Schweißgeschwindigkeit

3.2.1.2 Vertikale Probenanordnung

Die Proben V9 bis V14 werden in stehender Form (vertikale Ausrichtung) in der Drehvorrichtung montiert und dem Elektronenstrahl ausgesetzt (Abbildung 16). Vor dem Positionieren in der Elektronenstrahlanlage wird der Deckel durch Anheften am Topf fixiert.

vertikale Anordnung

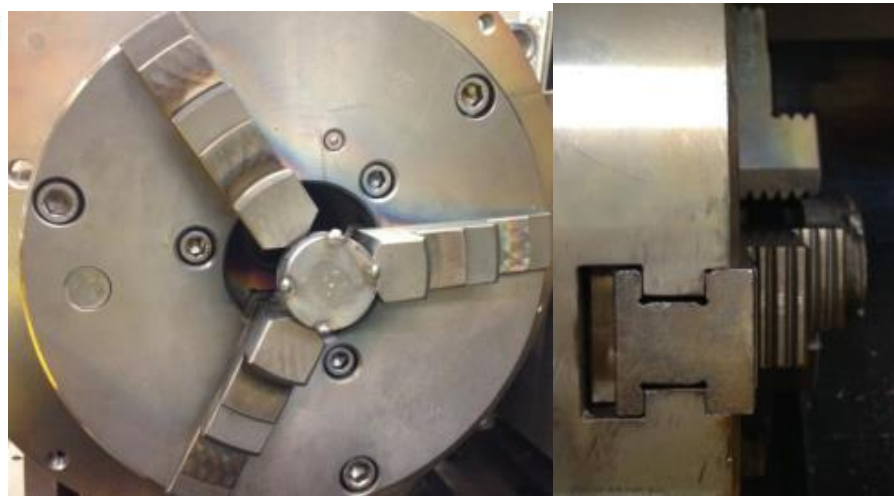
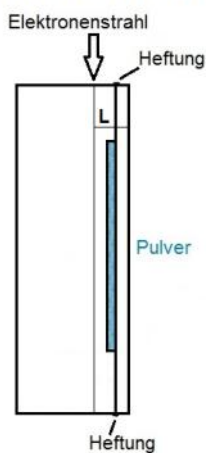


Abbildung 16 Versuch EBW – Skizze vertikale Probenanordnung, Probe in der Drehvorrichtung

Bei allen Versuchsbedingungen gilt eine Strahlfigur ein Kreis mit $d = 0,5 \text{ mm}$ (Tabelle 9). Die Schweißnaht wird in bestimmtem Abstand L zur Pulverzone durchgeführt, um direkten Kontakt der Keramik mit dem Elektronenstrahl zu vermeiden. Die Schweißung erfolgt aufgrund des Herabtropfens der Schmelze bei einer 360° Schweißnaht zusätzlich in zwei Schritten ($180^\circ + 180^\circ$, $330^\circ + 30^\circ$).

Tabelle 9 Übersicht der Versuchsbedingungen EBW – vertikale Probenanordnung

Nr.	f Hz	I mA	U kV	v mm/s	Ablenkfigur	L mm	Abfolge
V9	600	65	120	8	Kreis	1	360 °
V10	600	65	120	8	Kreis	4	360 °
V11	600	65	120	8	Kreis	2,5	330 ° (I) 30 ° (II)
V12	600	65	120	8	Kreis	2	180 ° (I) 180 ° (II)
V13	600	65	120	8	Kreis	2	180 °
V14	600	65	120	10	Kreis	1	180 °

Erklärung: f ... Pendelfrequenz, I ... Strahlstrom, U ... Beschleunigungsspannung, v ... Schweißgeschwindigkeit, L ... Abstand des Elektronenstrahls zum Pulver

3.2.2 Elektronenstrahlschmelzen (EBM)

Bei sämtlichen Versuchen werden Stahlspäne verwendet. Das zur Hilfe genommene Calciumaluminat ist vom Typ CA6 (Probe: CA6_P3, calc 1500 °C 6h). Für diese Versuche werden Tiegel aus Baustahl verwendet (40).

Bei den EBM-Versuchen wird das Pulver am Tiegelboden vorgelegt und die Stahlspäne darüber positioniert (V15 bis V17), oder die Späne im Tiegel mit dem Pulver vermischt (V18 bis V20) (Abbildung 17, Tabelle 10). Diese Probenaufbauten sind durch die theoretisch hohe Bewegungsgeschwindigkeit der nichtmetallischen Einschlüsse begründet. In der Annahme, dass der Elektronenstrahl die Stahlspäne schmilzt, weisen die NME durch ihre Ausgangslage somit die perfekte Voraussetzung für Bewegung in die Metallschmelze auf. Durch die Positionierung der NME unter der Matrix wird erwartet, dass diese sich aufgrund des Dichteunterschiedes bei Anwenden des hochenergetischen Elektronenstrahls homogen in dem flüssigen Metall verteilen.

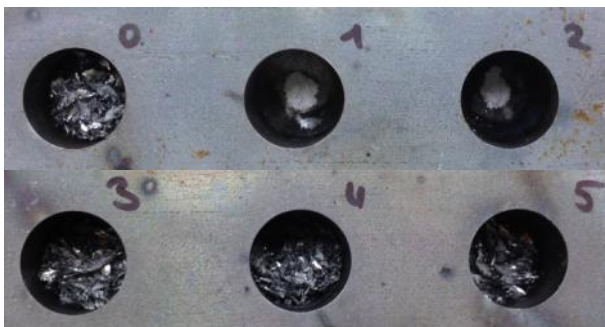


Abbildung 17 EBM, Probenaufbau V15 (0) V16 (1) V17 (2) V18 (3) V19 (4) V20 (5)

Tabelle 10 EBM, Versuchsdetails

Matrix	grobe Späne (Matrixstahl); Masse siehe Einwaage
NME	CA6_P3, calc 6h 1500 °C; eine Spatelspitze voll
Strahlfigur	Spirale, 10000 Punkte, 19x19 mm
Tiegelmaterial	Baustahl
Tiegelgeometrie	d = 20 mm, t = 24 mm
U kV	120
Aufbau V15 bis V17	NME-Pulver unten, Späne oben
Aufbau V18 bis V20	Späne unten, NME-Pulver oben, durchmischen mit dem Spatel

Es werden die Versuchsparameter Zeit, Strahlstrom und Strahlfrequenz sowie Probenaufbau variiert (Tabelle 11). Um das gesamte Edukt aufzuschmelzen, wird der Elektronenstrahl je zweimal pro Seite des "Nuggets" angewendet (genaue Durchführung siehe Spalte "Ablauf").

Tabelle 11 EBM, Versuchsparameter

Nr	Späne g	f Hz	I mA	Ablauf	Probenaufbau
V15	4,58	500	2,6	16s+24s-U-40s-U-40s+40s	Schichten (unten Pulver, oben grobe Späne)
V16	4,55	1000	2,6	40s+40s-U-40s+40s	Schichten (unten Pulver, oben grobe Späne)
V17	4,51	1000	3,0	50s+50s-U-50s+50s	Schichten (unten Pulver, oben grobe Späne)
V18	4,50	1000	3,4	50s+50s-U-50s+50s	Mischen (auf die grobe Späne das Pulver geben, mit dem Spatel umrühren)
V19	4,55	1000	4,2	50s+50s-U-50s+50s	Mischen (auf die grobe Späne das Pulver geben, mit dem Spatel umrühren)
V20	3,54	1000	4,6	50s+50s-U-50s+50s	Mischen (auf die grobe Späne das Pulver geben, mit dem Spatel umrühren)

Erklärung: U ... Umdrehen, s ... Sekunden

3.2.3 Rührreibschweißen (FSW)

Die eingebrachten Calciumaluminat sind vom Typ CA2 und CA6. Für die Versuche FSW0 bis FSW3 ist die Probengeometrie als Rundprobe mit zwei parallelen Abflachungen zur besseren Handhabung realisiert (Abbildung 18). Die rechteckige Probenform bei FSW4 bis FSW7 erlaubt die Herstellung von Mehrfachschweißnähten (Abbildung 19). Das Pulver wird in die gefräste Nut auf der Oberseite der Bodenkomponente mit dem Spatel einbracht (Abbildung 20, Abbildung 21).

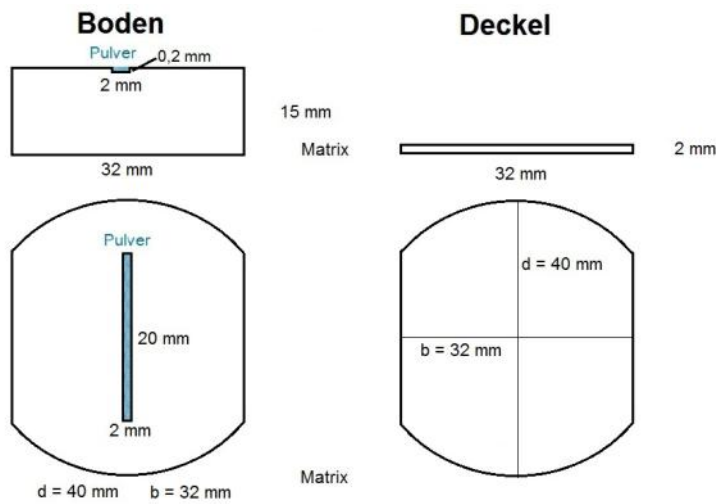


Abbildung 18 Skizze Probengeometrie FSW0 bis FSW3

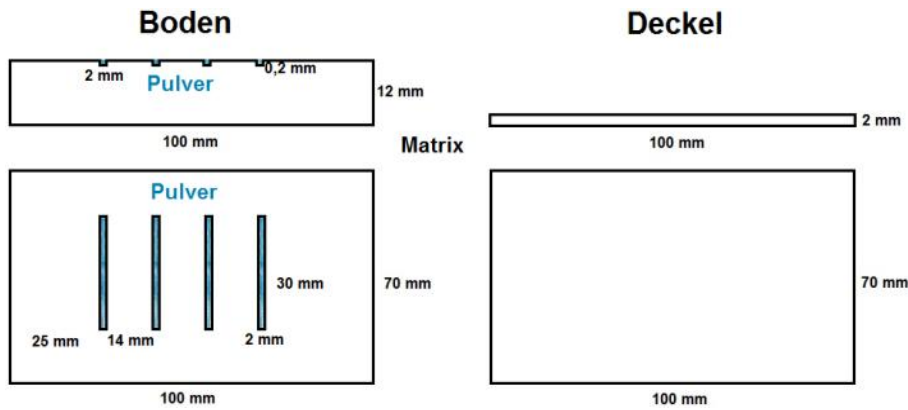


Abbildung 19 Skizze Probengeometrie FSW4 bis FSW7

Zur Vereinfachung der Werkzeugpositionierung wird die Nut an der Deckeloberseite mit einem wasserfesten Stift markiert (Abbildung 20). Danach wird der Deckel auf den fertig präparierten Boden gelegt, ohne extra fixiert zu werden.



Abbildung 20 Probenaufbau (ohne und mit Pulver in der Nut), Proben FSW0 bis FSW3



Abbildung 21 Probenaufbau (ohne und mit Pulver in der Nut (Detailfoto)), Proben FSW4 bis FSW7

Ablauf der Probenvorbereitung:

1. Reinigen der Matrixkomponenten mit Isopropanol/Ethanol
2. Einbringen des NME-Pulvers mit dem Spatel in die Nut
3. „Zusammenbauen“ der Probe
4. Einspannen der Probe in der Rührreißschweißmaschine

Die fertig zusammengestellte Probe (Boden + Deckel) wird mit Spannbacken lokal fixiert, um die optimale Werkzeugführung realisieren zu können. Im Anschluss an die Probenvorbereitung werden Deckel und Bodenteil im Bereich der Pulverzone(n) durch das Rührreißschweißen miteinander verbunden (Tabelle 12, Tabelle 13).

- FSW0 bis FSW3: lineare Einfachschweißnaht
- FSW4 bis FSW7: lineare und rasterförmige Mehrfachschweißnähte (Abbildung 22)

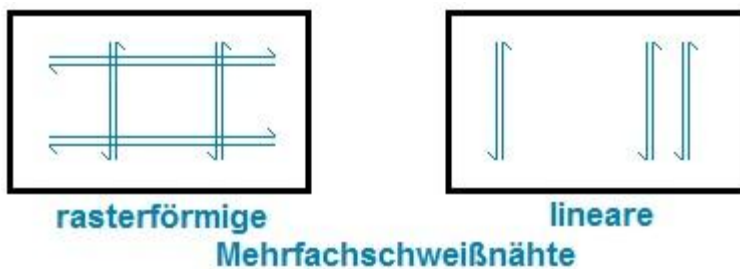


Abbildung 22 Skizze der Mehrfachschweißnähte

Tabelle 12 Versuchsdetails, Proben FSW0 bis FSW3

Probengeometrie	Rundprobe (d = 40 mm) an zwei Seiten abgeflacht (b ~ 32 mm), zentrierte Nut (20x2x0,2 mm), 1 mm Deckel
Werkzeugmaterial	WC-Co
Eintauchen U rpm	1200
Schweißen U rpm	600
Fz kN	10 - 15
v mm/min	30, 60
NME	Pulver, CA6_P3 (calc, 1500 °C, 6 h)

Tabelle 13 Versuchsdetails, Proben FSW4 bis FSW7

Probengeometrie	Rechteckprobe (100x70x12mm), 4 Nuten (30x2x0,2 mm), 2 mm Deckel
Werkzeugmaterial	WC-Co
Eintauchen U rpm	1200
Schweißen U rpm	600
Fz kN	15 - 20
v mm/min	60
NME	Pulver: CA6_P3 (calc, 1500 °C, 2 h), CA2_P1 (calc, 1300 °C, N)

3.2.4 Schmieden

Für alle Versuche werden Metallscheiben, Keramikpulver (Modifikation: CA2, CA6) sowie eine Metallhülse verwendet (Abbildung 23). Der finale Versuchsablauf für die Herstellung einer geschmiedeten Probe kann folgendermaßen beschrieben werden:

1. Reinigen der Metallscheiben und der Hülse mit Ethanol
2. „Zusammenbauen“ der Probe: Keramikpulver mit dem Pinsel/Spatel auf alle Metallscheiben (Anzahl abhängig von der Höhe der Hülse) auftragen
3. Scheiben zu einem Turm stapeln
4. Metallhülse (an der Unterseite mittels WIG-Schweißen verschlossen) über den Turm stülpen und umdrehen
5. Hülse an der Oberseite mittels Wolfram-Inertgas-Schweißen verschließen
6. Probe bei 1250 °C im Ofen für 30 min erwärmen
7. Mit dem 1000 kg Schmiedehammer bearbeiten bis $h = 15 \text{ mm}$ (fünf Hiebe) (Abbildung 24)

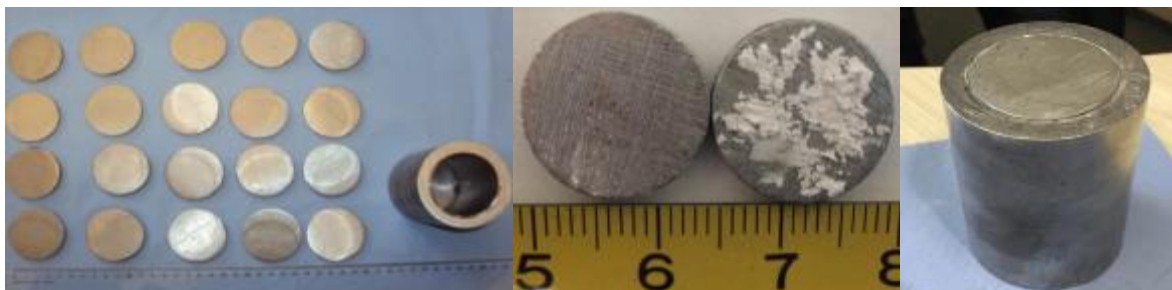


Abbildung 23 gereinigte Scheiben mit und ohne Pulver, Hülse leer und befüllt



Abbildung 24 Schmieden der Probe

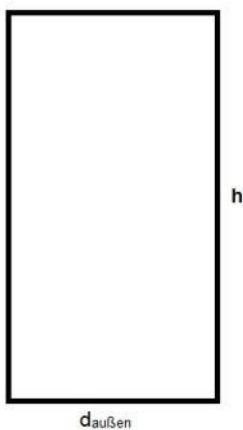
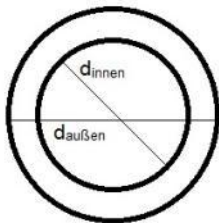
Die Geometrie der Hülse (Abbildung 25) ist bei den Versuchen:

- **S2 bis S5:** $d_{\text{innen}} = 50 \text{ mm}$, $d_{\text{außen}} = 70 \text{ mm}$, $h = 100 \text{ mm}$ und
- **S6, S7:** $d_{\text{innen}} = 16 \text{ mm}$, $d_{\text{außen}} = 20 \text{ mm}$, $h = 80 \text{ mm}$.

Die Geometrie der Scheiben ist bei den Versuchen:

- **S2:** $d = 49,5 \text{ mm}$, $h = 5 \text{ mm}$,
- **S3 bis S5:** $d = 49,5 \text{ mm}$, $h = 2,5 \text{ mm}$ und
- **S6, S7:** $d = 15 \text{ mm}$, $h = 3 \text{ mm}$.

Stahlhülse



Scheibe

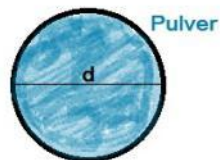


Abbildung 25 Skizze der Schmiedeprobengeometrie, Probe S2 bis S7

3.3 Charakterisierung der Standardproben

Die Analyse erfolgt bei allen untersuchten Proben wie folgt:

1. Herausschneiden eines repräsentativen Stückes
2. Herstellung eines Querschliffes (einbetten, polieren bis 1 μm , ätzen mit Nital 3 %ig)
3. Betrachtung mittels LiMi: Untersuchung der gesamten Oberfläche zur qualitativen Ermittlung der Einschlussverteilung (homogen, lokal)
4. REM bzw. REM/EDX Analyse ausgewählter Positionen, die Einschlüsse enthalten

Die Aufhärtung bei den FSW-Proben mit Mehrfachschweißungen wird mittels Härteprüfung (HV1) untersucht.

Lunkerfreie Schmiedeproben mit homogener Einschlussverteilung im gesamten Probenvolumen werden abgefräst (Abtrag 0,2 mm) und anschließend funktenspektrometrisch mit dem Gerät ARL OES 4460 analysiert.

4. Resultate und Diskussion

4.1 Pulverherstellung

Zur qualitativen Ermittlung der stattfindenden Reaktionen bei der Calcinierung wird eine TG/DTA – Messung der Probe CA2_P1 durchgeführt (Abbildung 26). Im Bereich ab 800 °C gibt es einen deutlichen Massenverlust, welcher durch die Decarboxylierung (Zersetzung zu CaO und $\text{CO}_2\uparrow$) von CaCO_3 begründet ist. Zwei weitere Reaktionen finden bei über 1100 °C statt. Diese sind allerdings nicht mit einem Massenverlust verbunden, wodurch auf Phasentransformationen geschlossen wird. Auch Singh, et al. (22) kommen zu dem Schluss, dass die Festphasensynthese von CA2 sukzessive, diffusionsbedingt, über verschiedene Calciumaluminatformen führt.

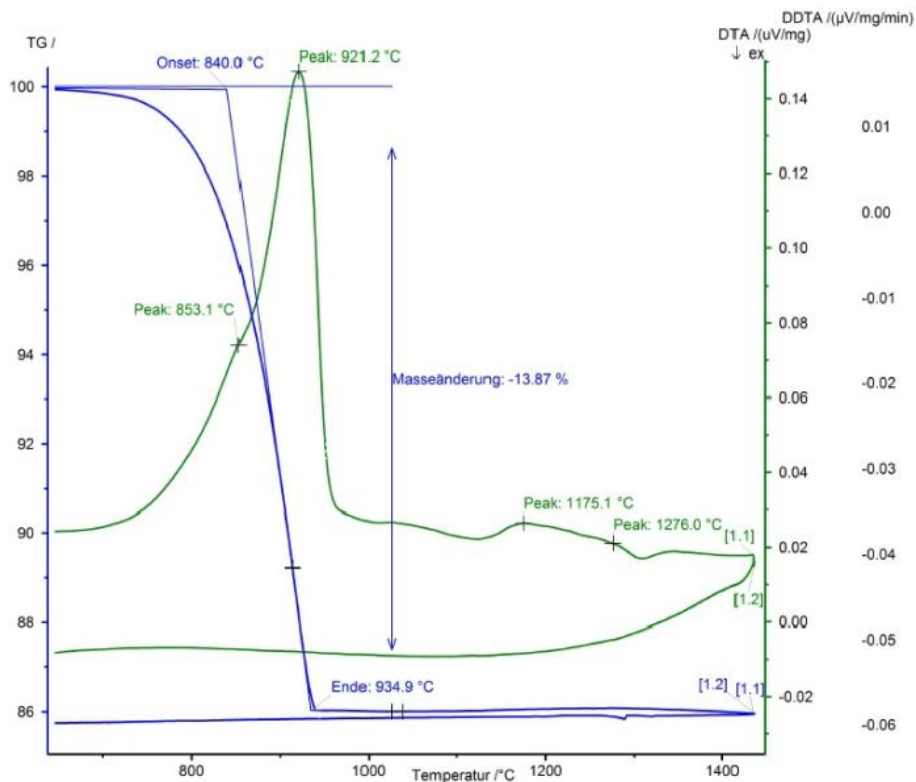


Abbildung 26 TG/DTA – Analysenergebnis, Probe CA2_P1, blaue Kurve: TG, grüne Kurve: DTA

Chemische Zusammensetzung – qualitative Analyse mittels XRD

Versuche zeigen, dass die Temperatur bei der Calcinierung hoch genug sein muss, um die Entstehung des gewünschten Produktes zu initiieren (Tabelle 14). Das Beugungsspektrum ausgewählter Proben, die bei den finalen

Calcinierungsbedingungen synthetisiert werden, zeigt deutlich deren Reinheit (Abbildung 27).

Bei einem Einzelversuch der Synthese von CA von Iftekhar, et al. (53) über 24 h bei 1350 °C kann eine Reinheit von 97 w% erreicht werden. Im Bereich von 1300-1500 °C und steigender Haltezeit im Ofen erhöht sich die Menge an CA im Produkt. Dies beruht auf der Reaktion der Ca-reichen Phase C12A7 von Al_2O_3 und/oder CA2. Thermodynamisch begünstigt ist die Reaktion zu CA von C12A7 mit Al_2O_3 (-14,3 kJ/mol) im Vergleich zu C12A7 mit CA2 (-7,1 kJ/mol). (54)

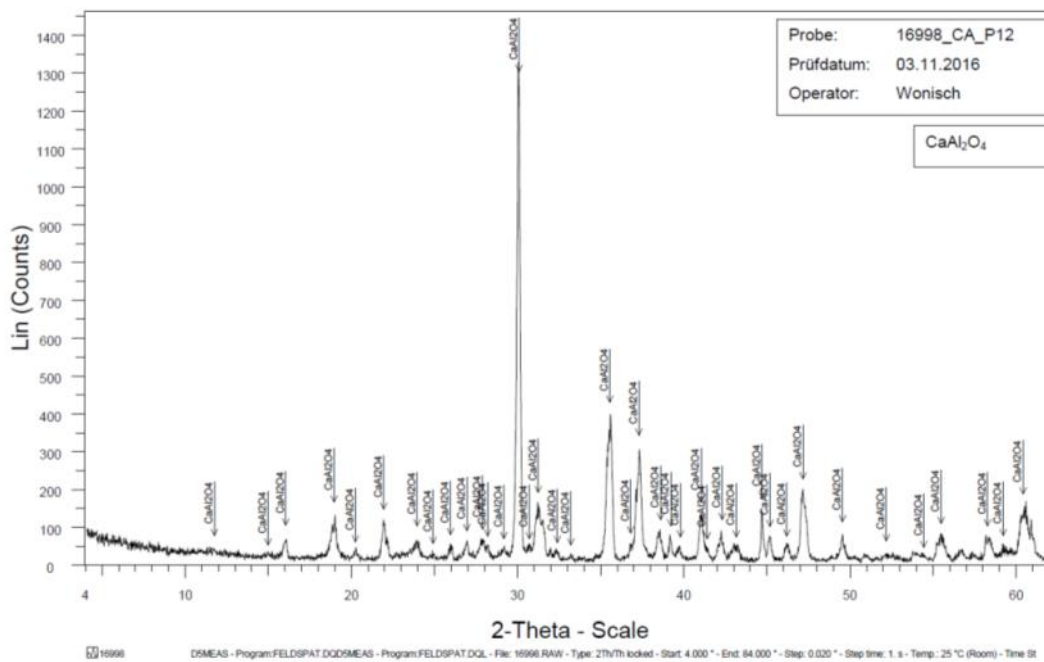


Abbildung 27 Beugungsspektrum, Probe CA_P12 (calc, 1100 °C, N), analysenfein aufgemahlen

Tabelle 14 finale Calcinierungsbedingungen

Modifikation	T_M °C	T_C °C	t_c	Tiegelmaterial
CA	1602	1100	über Nacht	Porzellan
CA2	1762	1300	über Nacht	Al_2O_3
CA6	1830	1500	2 h bzw. 6 h	Al_2O_3

Erklärung: T_M ... Schmelztemperatur, T_C ... Calcinierungstemperatur, t_c ... Calcinierungszeit

Gülgün, et al. (55) finden heraus, dass der Reaktionsfortschritt bei der Calcinierung von Partikelgröße, spezifischer Oberfläche sowie Vermischung/Vermahlung der Edukte beeinflusst wird. In der vorliegenden Arbeit zeigen die XRD-Ergebnisse von Proben verschiedener Mahlversuche (Variation von t), dass eine Mahldauer von 20 min nötig ist, um die Partikel für die nachfolgende

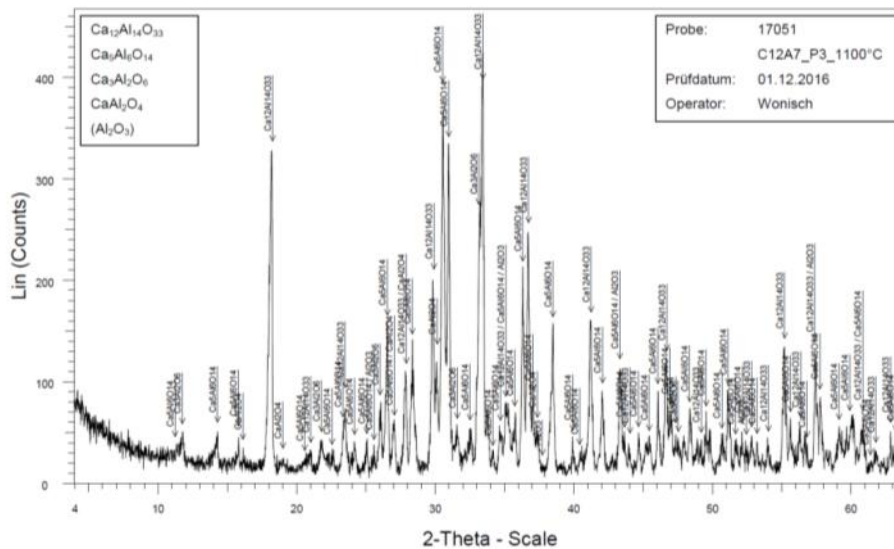


Abbildung 29 Beugungsspektrum der Probe C12A7_P3 calc, 1100 °C, N

Partikelgröße – qualitative Analyse mittels REM

Zur Überprüfung des Ausschlusskriteriums einer Partikelgröße > 20 µm, bedingt durch die Detektionsmöglichkeiten des Funkenspektrometers, werden REM-Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse der Mikroskopie sind rein qualitativ und zeigen deutlich, dass bei allen untersuchten Proben kein Teilchen > 10 µm auftritt (Abbildung 30, Tabelle 15).

Tabelle 15 qualitative Partikelgrößenmessung der Calciumaluminat mittels REM-Analyse

Probe	Ergebnis
CA_P10 calc 1100°C N + W	Partikelgröße im Bereich von 1-10 µm
CA_P11 2 min gemahlen	Partikelgröße im Bereich von 1-10 µm
CA_P11 2 min calc N 1100°C	Partikelgröße im Bereich von 1-10 µm
CA_P12 calc 1100 °C N	Partikelgröße im Bereich von 1-5 µm
CA2_P1 calc 1300 °C N	Partikelgröße im Bereich von 1-5 µm
CA_P12 calc 1100 °C 2N	Partikelgröße im Bereich von 1-5 µm
CA_P12 calc 1100 °C 3N	Partikelgröße im Bereich von 1-5 µm
CA6_P3 calc 1500 °C 2h	Partikelgröße im Bereich von 1-5 µm
CA6_P3 calc 1500 °C 6h	Partikelgröße im Bereich von 1-5 µm

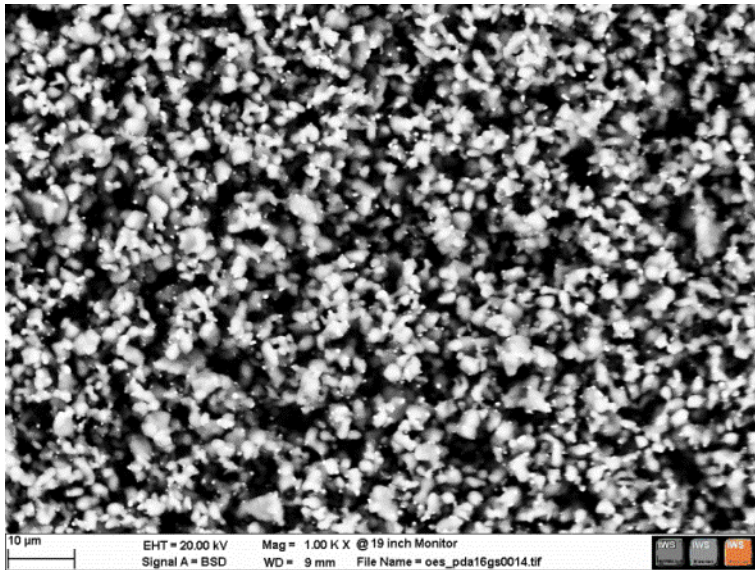


Abbildung 30 REM-Aufnahme, Probe CA2_P1 calc, 1300 °C, N

Partikelgrößenverteilung – quantitative Analyse mittels Laserbeugung

Es wird von drei Proben die Partikelgrößenverteilung (PGV) quantitativ mittels Laserbeugung gemessen (Abbildung 31, Tabelle 16). Alle untersuchten Proben besitzen einen d_{50} im einstelligen μm -Bereich. Dies stimmt mit den qualitativen REM-Ergebnissen überein.

Tabelle 16 Messergebnisse der Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung

Probe	x_{99} μm	x_{90} μm	x_{84} μm	x_{50} μm	x_{16} μm	x_{10} μm
CA_P12 calc, 1100 °C, N	25	15	13	7	2	1
CA2_P1 calc, 1300 °C, N	32	10	8	5	1	1
CA6_P3 calc, 1500 °C, 2 h	8	5	4	2	1	1

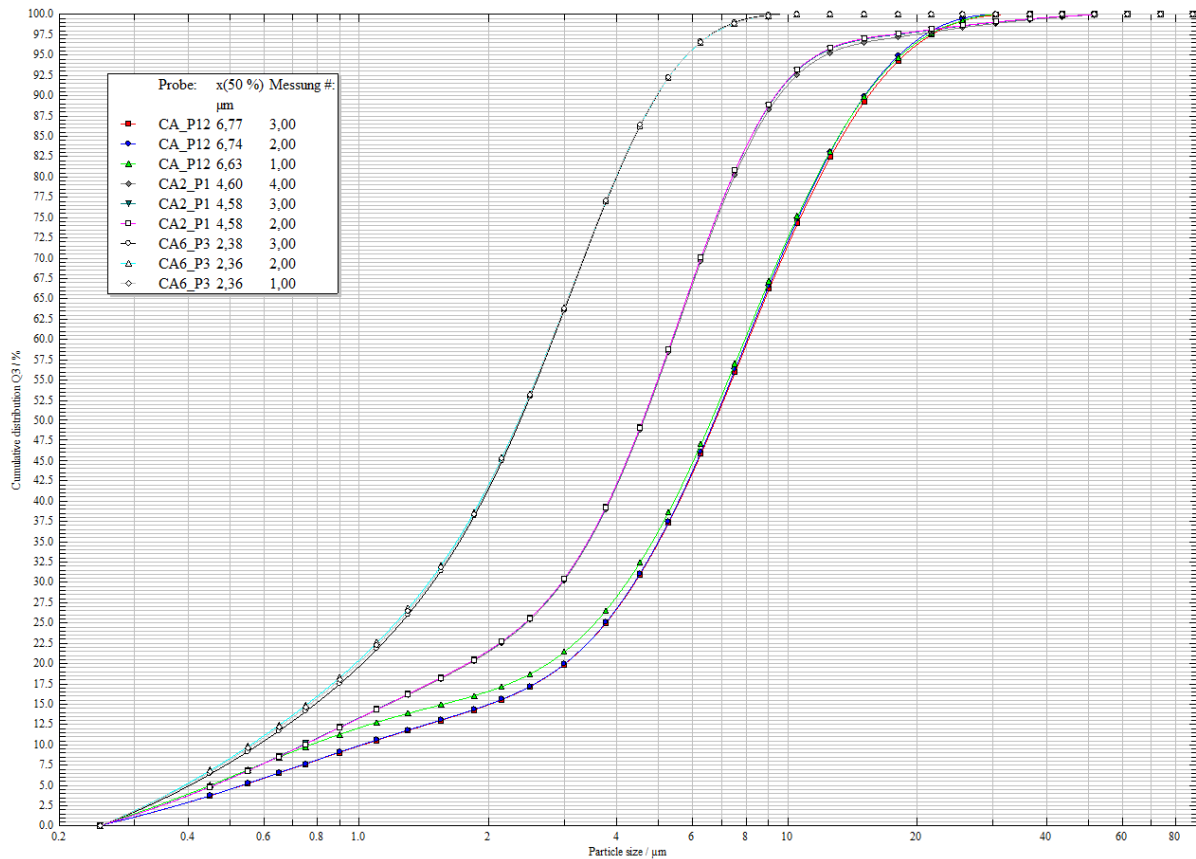


Abbildung 31 grafische Darstellung der PGV-Ergebnisse mittels Laserbeugung

Mittels Festphasensynthese bei entsprechender Temperatur für das gewünschte C_xA_y (laut Phasendiagramm) lassen sich die Modifikationen CA, CA2 und CA6 einphasig synthetisieren. C12A7 lässt sich nicht mit den vorhandenen Möglichkeiten und dem für die anderen Modifikationen erfolgreichen Prozess einphasig herstellen (Abbildung 32). 20 min Mahldauer bewirken einen d_{50} im einstelligen μm -Bereich der calcinierten und anschließend analysenfein aufgemahlene Produkte. Die Vergrößerung der Primärpartikel durch deutliche Erhöhung der Haltezeit bei der Calcinierung ($N \rightarrow 2N \rightarrow 3N$) ist mittels REM-Analyse qualitativ nicht feststellbar. Der Hintergrund dieser Anforderung ist das Detektionslimit von Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ des Funkenspektrometers.

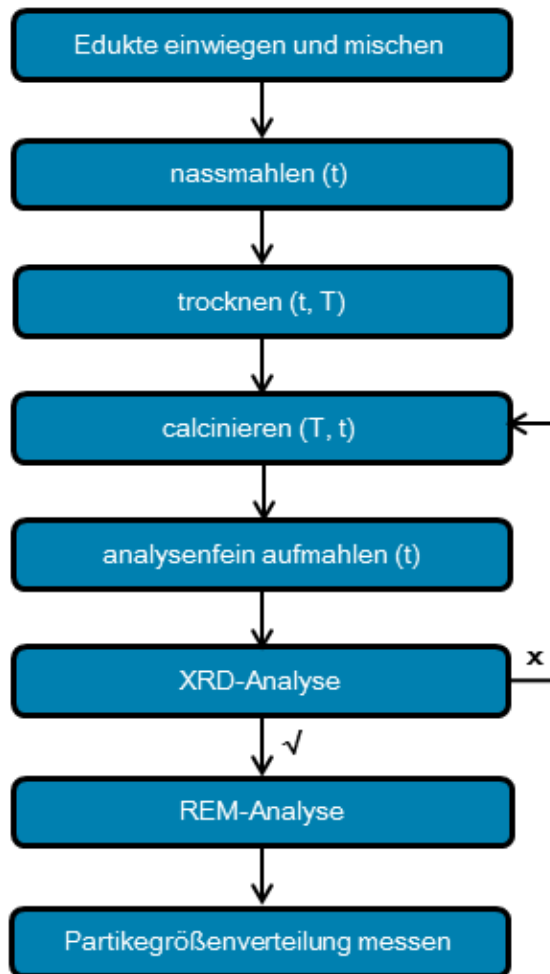


Abbildung 32 Ablauf der Pulverherstellung

4.2 Standardprobenherstellung

4.2.1 Elektronenstrahlschweißen

4.2.1.1 Horizontale Anordnung

Aus den unterschiedlich angewendeten Versuchsparametern resultieren verschiedene Schweißnahtgüten (Abbildung 33). Die kleinen Löcher in der Schweißnaht sind durch das Wegblasen von Pulverkügelchen bei direktem Kontakt des Elektronenstrahls mit dem Pulver begründet. Die Ursache dieses Phänomens liegt laut Gao, et al. (42) in der schwachen elektrischen Leitfähigkeit der Keramikpartikel.



Abbildung 33 links: Übersicht der elektronenstrahlgeschweißten Proben (horizontale Anordnung) V5 bis V8; rechts: makroskopische Aufnahme der Draufsicht und Markierung der Schneidelinie, Probe V5

Durch die Ätzung mit Nital 3 %ig werden bei den Querschliffen die aufgeschmolzenen Zonen sichtbar (Abbildung 34). In diesen sind makroskopisch wenig bis keine eingebrachten Einschlüsse zu erkennen. Je nach Probenaufbau sind vereinzelt Einschlüsse vom Typ Al_2O_3 in der Matrix zu finden. Aufgrund der sphärischen Form und der Größe ($d \gg d_{50}$ lt. PGVM) ist bei manchen NME davon auszugehen, dass diese matrixzugehörig sind.

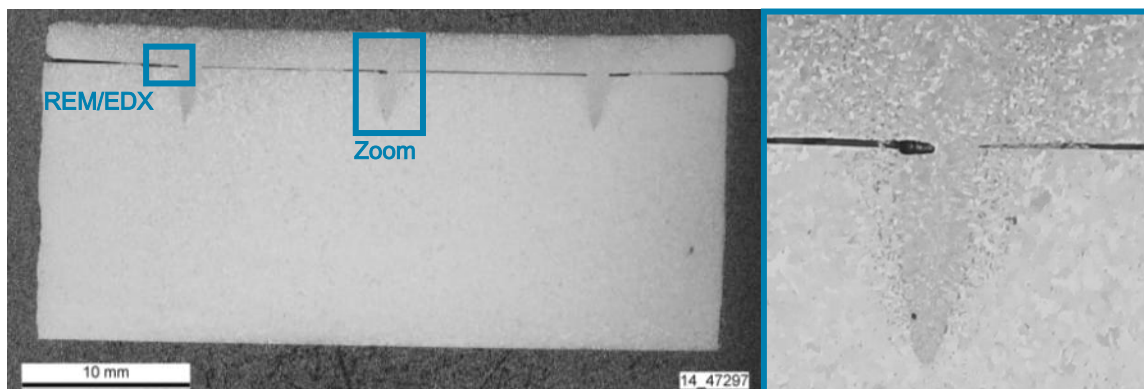


Abbildung 34 makroskopische Aufnahme des Querschliffes, Probe V5, geätzt mit Nital 3 %ig

Der Einfluss der Wärmeeinwirkung des Elektronenstrahls ist deutlich im Pulverhohlraum zu sehen. Das aufgetragene Pulver kompaktiert bei sämtlichen Proben durch die angewandten Elektronenstrahlparameter direkt neben der Schweißnaht zu einem Sinterkuchen ($T_{\text{Prozess}} > T_{\text{M}}(\text{Material})$). Mit definierter Distanz zur WEZ verbleibt das NME-Pulver lose in der eingebrachten Form in dem Hohlraum (Abbildung 35).

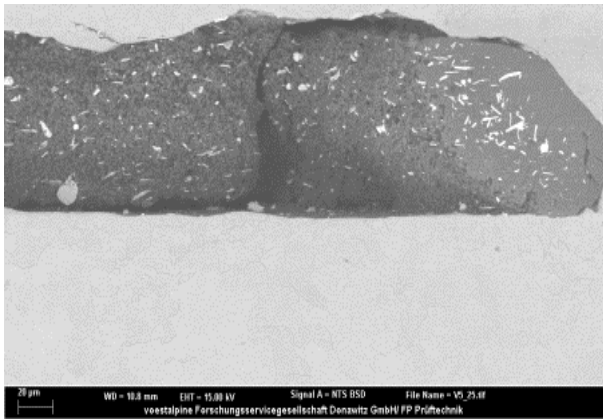


Abbildung 35 REM-Aufnahme des pulverbefüllten Hohlraumes, Probe V5 (links)

Die REM/EDX-Analyse in der Pulverzone dient zur Ermittlung der lokalen chemischen Zusammensetzung (Abbildung 36, Tabelle 17). Die Massenanteile der einzelnen Elemente zeigen, dass das gesinterte Pulver lokal an Ca angereichert ist und Wolfram (Edukt-Additiv) enthält.

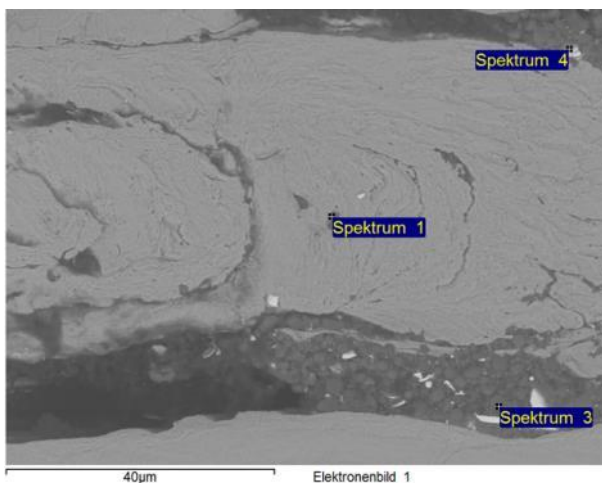


Abbildung 36 Positionen der REM/EDX-Analyse der Pulverzone, Probe V5

Tabelle 17 Ergebnis der REM/EDX-Analyse, Probe V5

Element m%	O	Al	Ca	W	Summe
Spektrum 1	56,33	43,67			100,00
Spektrum 3	48,10	31,29	20,60		100,00
Spektrum 4	14,88	2,97	1,97	80,17	100,00

4.2.1.2 Vertikale Anordnung

Bei diesem Aufbau wird die Schweißung in definiertem Abstand neben der Pulverzone durchgeführt (Abbildung 37). Die Rotation der Probe um 360° führt zum Schmelzen und Herabtropfen der Metallschmelze. Aus diesem Grund wird die Rotation der Probe variiert: $330^\circ + 30^\circ$ bzw. $180^\circ + 180^\circ$.

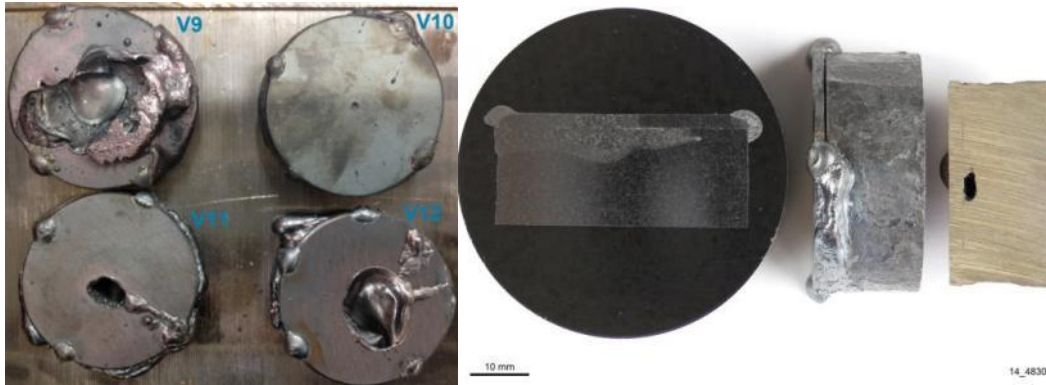


Abbildung 37 links: Übersicht der elektronenstrahlgeschweißten Proben V9 bis V12, vertikale Anordnung; rechts: makroskopische Aufnahme des Querschliffes und der Probenstücke, Probe V14

Die künstlich eingebrachten Einschlüsse sind vertikal zur Schweißnaht zu finden (bedingt durch die Probendrehung) (Abbildung 38). Bei allen Proben mit vertikalem Probenaufbau und 180° Schweißung kann in der Wärmeeinflusszone (WEZ) eine Linie nichtmetallischer Einschlüsse makroskopisch detektiert werden.

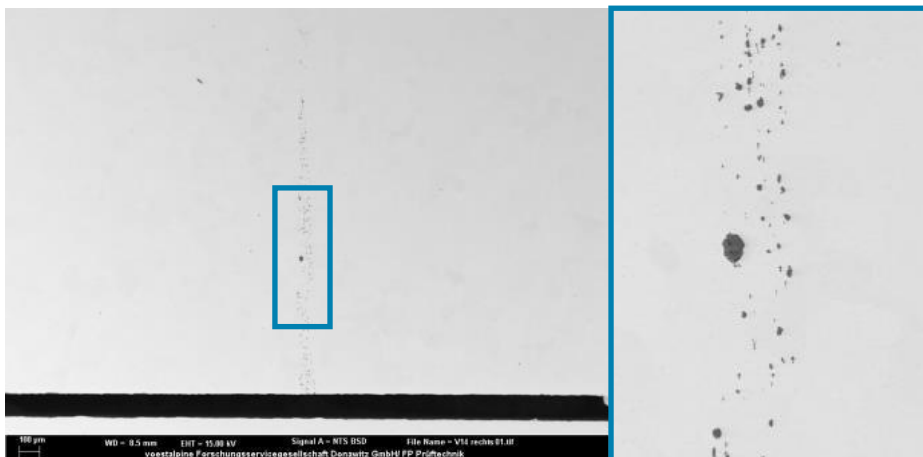


Abbildung 38 REM-Aufnahme der Al_2O_3 – Einschlussbahn, Probe V14

Die REM/EDX-Analyse der NME an verschiedenen Positionen in der Einschlussstraße ergibt eine chemische Zusammensetzung aus den Elementen Al und O (Abbildung 39, Tabelle 18). Nachteilig ist, dass diese NME im Gegensatz zum ursprünglichen Pulver kein Ca enthalten. Ursache könnte sein, dass CaO in der Metallschmelze eine zu geringe Benetzbarkeit aufweist, um sich darin fortbewegen

zu können. (24) Die Wechselwirkung zwischen schmelzflüssiger Matrix und den nichtmetallischen Einschlüssen ist für diesen Fall nicht kontrollierbar und aufgrund der Ca-Abreicherung der Calciumaluminatpartikel unerwünscht.

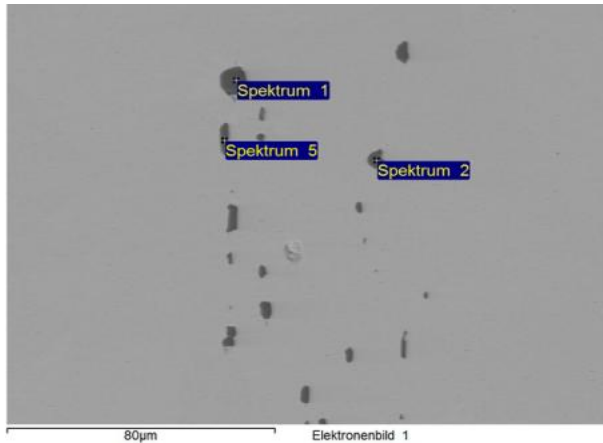


Abbildung 39 Positionen der REM/EDX-Analyse in der Al_2O_3 – Einschlussstraße, Probe V14

Tabelle 18 Ergebnis der REM/EDX-Analyse der Al_2O_3 – Einschlussstraße, Probe V14

Element m%	Al	O	Summe
Spektrum 1	47,44	52,56	100,00
Spektrum 2	43,32	56,68	100,00
Spektrum 5	47,42	52,58	100,00

Auch bei dem vertikalen Probenaufbau ist das NME-Pulver durch die Wärmeeinwirkung des Elektronenstrahls links und rechts neben der Wärmeeinflusszone zu einem Sinterkuchen verdichtet (Abbildung 40).

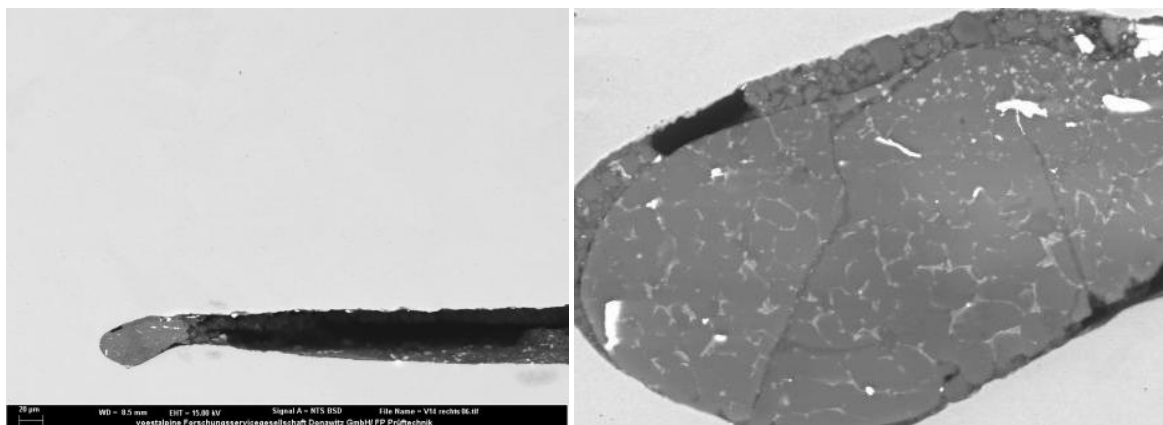


Abbildung 40 REM-Aufnahme des Sinterkuchens im Hohlraum, Probe V14

Die REM/EDX-Analyse des Sinterkuchens zeigt eine Zusammensetzung aus den Elementen Al, Ca, O, W und Zr. Die weißen Bereiche sind W Partikel. Das diffuse, hellgraue Netz innerhalb des gesinterten NME kann anhand des Analysenergebnisses der Position Spektrum 4 einem Ca-Al-Zirkonat zugeordnet werden (Abbildung 41, Tabelle 19). Stinessen, et al. (23) stellen fest, dass verunreinigte Rohstoffe zur Inkonsistenz des Produktes führen können, da Nebenelemente vor allem mit Calcium und Aluminiumoxid reagieren. Die Zr-Verunreinigung ist in diesem Fall dem Mahlabrieb der Kugelmühle aus ZrO_2 zuzuordnen.

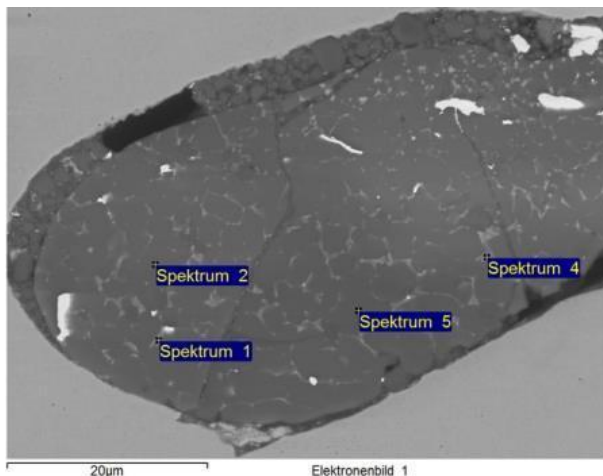


Abbildung 41 Positionen der REM/EDX-Analyse des Sinterkuchens, Probe V14

Tabelle 19 Ergebnis der REM/EDX-Analyse des Sinterkuchens, Probe V14

Element m%	O	Al	Ca	Zr	W	Summe
Spektrum 1	44,04	29,24	20,66	4,71	1,35	100,00
Spektrum 2	49,23	31,20	19,49			100,00
Spektrum 4	44,21	21,12	15,80	18,87		100,00
Spektrum 5	46,15	32,46	21,39			100,00

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass die Versuchsbedingungen für die elektronenstrahlgeschweißten Proben nicht die gewünschten Ergebnisse hinsichtlich der Einbringung der nichtmetallischen Einschlüsse in die metallische Matrix zeigen. Dieser Prozess ist somit ungeeignet für die geforderte Anwendung.

4.2.2 Elektronenstrahlschmelzen

Weder durch den geschichteten, noch den gemischten Probenaufbau von Metallspäne und Keramikpulver ist es möglich die Einschlüsse in die Matrix einzubringen. Die theoretische Annahme, dass die geringe Dichte der Calciumaluminat im Vergleich zur Stahlmatrix zu schneller Bewegung in der Schmelze führt, hat sich für diese Anwendung nicht bestätigt. Ahmad, et al. (41) erklären dies mit der geringen Benetzbarkeit der Keramik in der Stahlschmelze und der hohen Abkühlrate der Schmelze.

Die nichtmetallischen Einschlüsse befinden sich zum einen zusammengesintert ($T_{\text{Prozess}} > T_{\text{M}}(\text{Material})$) an der Oberfläche der hergestellten Nuggets („Pulverstacheln“) (Abbildung 42) und zum anderen verbleibt ein Teil des Calciumaluminatpulvers in der Tiegelspitze und muss verworfen werden. Auch Müller (40) macht diese Erfahrung in ihren Untersuchungen.

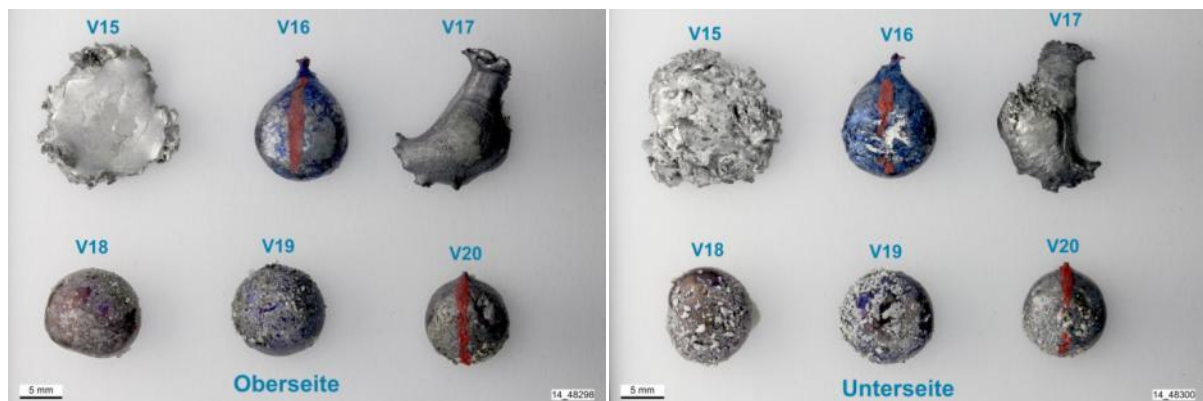


Abbildung 42 Schmelzen im Tiegel - Ergebnis der Ober- und Unterseite, Proben V15 bis V20

Durch mehrmaliges Anwenden des Elektronenstrahls auf die Edukte entstehen lunkerhältige Nuggets mit außenhaftenden NME (Abbildung 43). Dieser Vorgang führt laut Müller (40) zudem zu einer Homogenisierung der Nuggetoberfläche.



Abbildung 43 makroskopische Aufnahme der Schnittfläche, Probe V16 und V20

Der metallische Teil der Nuggets ist zur Gänze aufgeschmolzen. An der Probenoberfläche befinden sich an mehreren Stellen die maximal 1 mm großen NME-Assoziat. In dieser Darstellung ist ein rund 100 μm großer NME an der Oberfläche der Matrix zu erkennen (Abbildung 44).

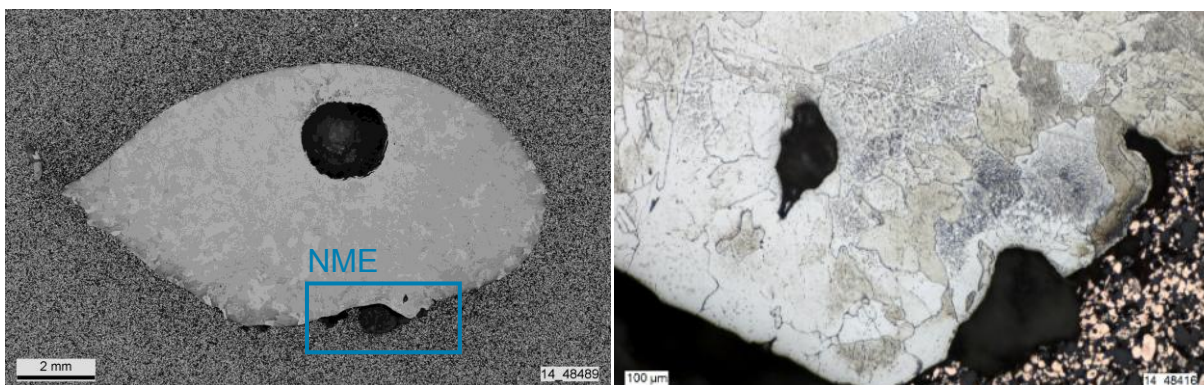


Abbildung 44 links: makroskopische Aufnahme des Querschliffes, Probe V16, geätzt mit Nital 3 %ig; rechts: LiMi-Aufnahme des NME, Probe V16, geätzt mit Nital 3 %ig

Die REM/EDX-Analyse eines außenhaftenden Einschlusses ergibt eine chemische Zusammensetzung aus verschiedenen Elementen (Al, Ca, Fe, O, Si, Zr) (Abbildung 45, Tabelle 20). Dies entspricht nicht der ursprünglichen Zusammensetzung (Ca, Al und O) des NME-Pulvers. Diese Ergebnisse lassen sich durch den Abrieb des Mahlequipements und der Vermischung der geschmolzenen Matrix mit dem NME-Pulver erklären.

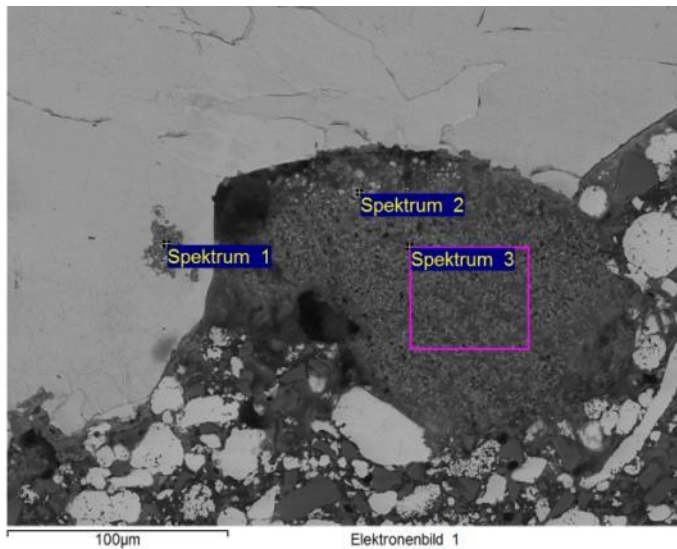


Abbildung 45 Positionen der REM/EDX-Analyse des NME, Probe V16

Tabelle 20 Ergebnis der REM/EDX-Analyse des NME, Probe V16

Element m%	O	Al	Si	Ca	Fe	Zr	Summe
Spektrum 1	44,24	20,03	2,40	2,38	26,62	4,32	100,00
Spektrum 2	31,38	22,85	5,10	3,61	35,36	1,72	100,00
Spektrum 3	55,12	18,63	15,95	2,14	5,77	2,39	100,00

Bei den Elektronenstrahlschmelzversuchen im Tiegel ist es durch die in dieser Arbeit verwendeten Parameter nicht möglich das Calciumaluminatpulver in gewünschter Form und chemischer Zusammensetzung in die Stahlmatrix einzubringen.

4.2.3 Rührreibschweißen

4.2.3.1 Einfachschweißung

Durch das Legen von Einfachschweißraupen (Abbildung 46) ist der Abrieb des Werkzeugstiftes so gering, dass er durch Messen mit der Schiebelehre nicht feststellbar ist.

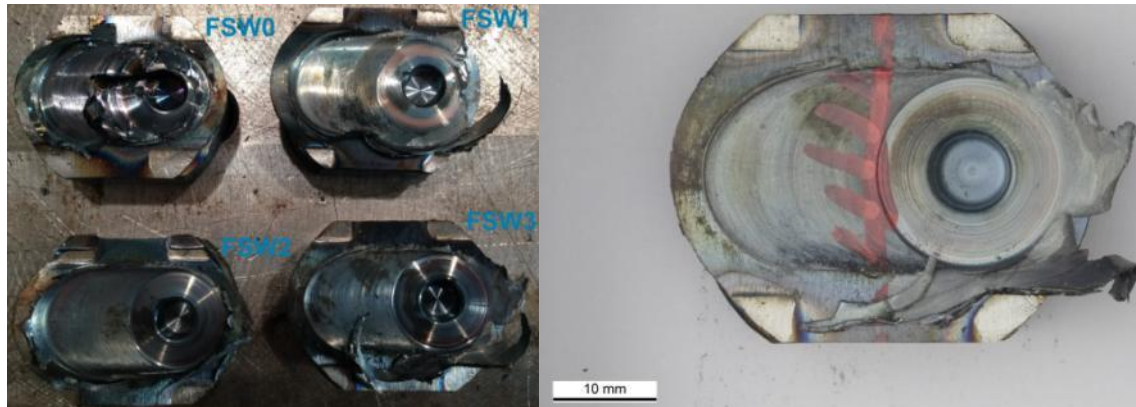


Abbildung 46 links: Übersicht der rührreibgeschweißten Proben FSW0 bis FSW3; rechts: makroskopische Aufnahme der Draufsicht und Markierung der Schneidelinie, Probe FSW3

Die nichtmetallischen Einschlüsse sind durch die angewandten Schweißparameter rechts von der ursprünglichen Nut in der Wärmeeinflusszone verteilt. Die Einschlüsse sind in Linien angeordnet und mit freiem Auge auf der geätzten Oberfläche sichtbar (Abbildung 47). Die Position der Einschlüsse ist durch das rechtsdrehende Werkzeug vorgegeben.



Abbildung 47 links: makroskopische Aufnahme des Querschliffes; rechts: REM-Aufnahme der Verteilung der NME in Form der Linien, Probe FSW3

Die REM-Analyse der Einschlusszone verdeutlicht, dass die Keramikkörner in einer feinen Linie in der metallischen Matrix vorliegen. Die Partikel können durch die niedrige Prozesstemperatur ($T_{\text{Prozess}} < T_{\text{M}}(\text{Material})$) in nichtgesinterter Form eingebracht werden.

Pouriamanesh, et al. (46) entdecken in ihren Untersuchungen, dass während dem Schweißprozess eine Zermahlung der Pulverpartikel stattfindet. Zusätzlich findet bei den Versuchen eine Agglomeration der TiO_2 -Partikel statt. Die Menge des eingebrachten Pulvers ist ausschlaggebend dafür, ob eine Agglomeration stattfindet (nur bei $> 0,6 \text{ m\%}$ Pulveranteil).

Die REM/EDX-Analyse der NME (Abbildung 48) ergibt eine lokale chemische Zusammensetzung aus den Elementen Al, Ca, Fe, K, O und Zr (Tabelle 21). Durch die Stahlmatrix, den Mahlabrieb des Mahlequipements aus ZrO_2 und dem Vergleich mit den pulverzugehörigen XRD-Ergebnissen ist diese Analyseresultat, bis auf das enthaltene Kalium, plausibel. Deutlich zu erkennen ist zudem, dass die Partikel auch bei einer größeren Ansammlung immer lose und nie in gesinterter Form vorliegen.

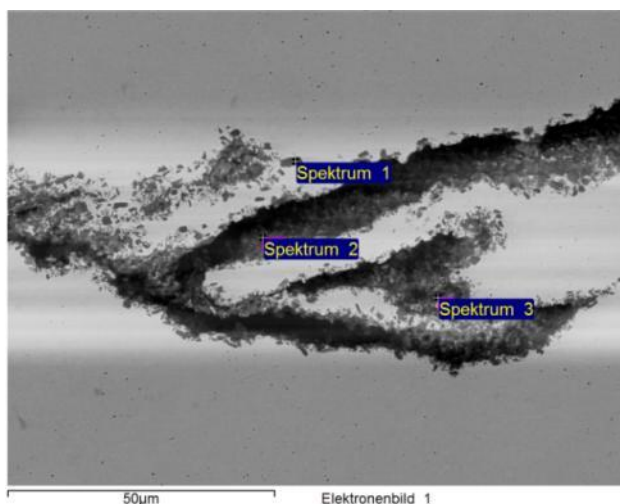


Abbildung 48 Positionen der REM/EDX-Analyse in der Einschlusslinie, Probe FSW3

Tabelle 21 Ergebnisse der REM/EDX-Analyse in der Einschlusslinie, Probe FSW3

Element m%	O	Al	K	Ca	Fe	Zr	Summe
Spektrum 1	42,31	35,64		4,49	16,54	1,03	100,00
Spektrum 2	33,72	19,30		2,68	41,22	3,07	100,00
Spektrum 3	30,36	23,09	0,44	2,77	40,64	2,71	100,00

4.2.3.2 Mehrfachschweißungen

Um eine homogenere Verteilung der NME in der Probe zu realisieren, werden in weiteren Versuchen Mehrfachschweißnähte (linear, rasterförmig) hergestellt (Abbildung 49, Abbildung 50). Tatsache ist, dass bei nebeneinander liegenden, linearen Nähten und zu geringem Abstand zwischen den Nuten ($d < \text{Schulterbreite}$) die Schulter auf der zuvor gezogenen Naht nicht plan aufliegen kann. Dies führt zu einer Verringerung der Werkzeugeindringtiefe und dadurch zu geringerer Verrührung des Pulvers mit der Matrix.



Abbildung 49 Übersicht der rührreibgeschweißten Proben FSW4 und FSW7

Durch den Bruch des Werkzeuges in der mittleren Schweißnaht (Naht Nr. 2) ist der Werkzeugabdruck am Ende dieser von sehr geringer Tiefe (Abbildung 50). Aufgrund des Werkzeugbruches wird vermutet, dass der Werkstoff während dem Prozess einen Härtemechanismus erfährt.



Abbildung 50 makroskopische Aufnahme der Draufsicht und Markierung der Schneidelinien, Probe FSW5

Im Probenteil FSW5.1 wird eine lineare Zweifachschweißnaht untersucht. Im geätzten Querschliff ist eine breite Wärmeinflusszone zu sehen, die im Vergleich

zur Matrix deutliche Gefügeänderungen aufweist (Abbildung 51). Zusätzlich enthält die Probe im Bereich der Schweißnaht einige Hohlräume (Abbildung 52). Im Teil FSW5.1 werden keine NME in der Matrix gefunden, daher wird auf eine REM-Analyse verzichtet.

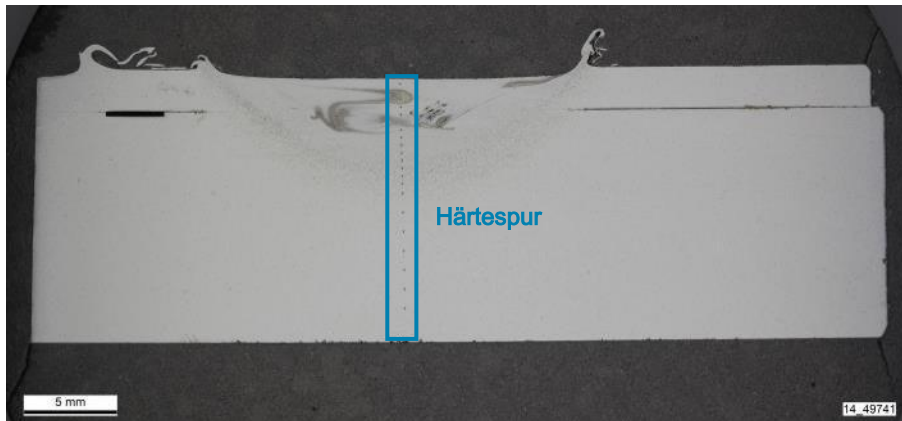


Abbildung 51 links: makroskopische Aufnahme des Querschliffes inkl. Härtespur, Probe FSW5.1, geätzt mit Nital 3 %ig

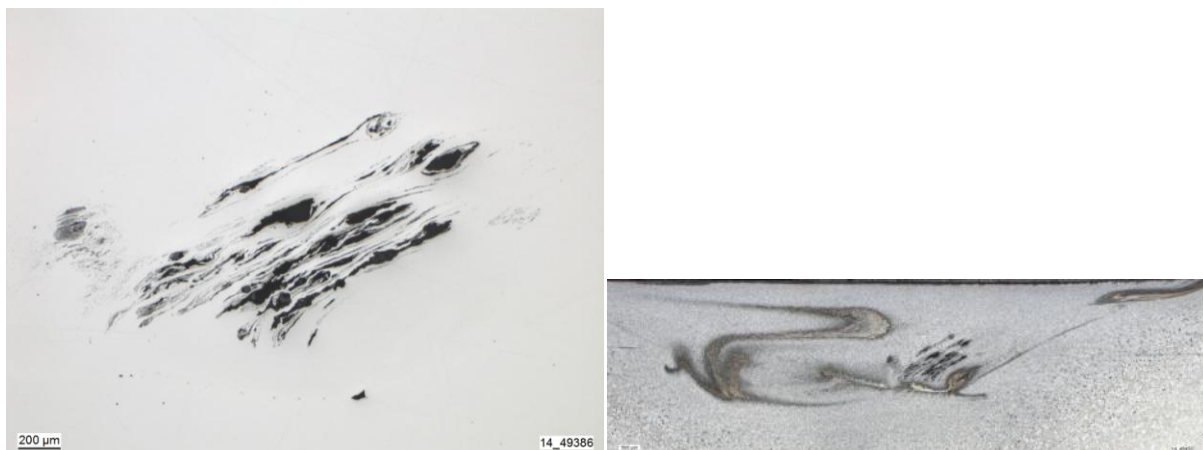


Abbildung 52 LiMi-Aufnahme des Gefügemerkmals, Probe FSW5.1 (links: poliert, rechts: poliert und geätzt mit Nital 3 %ig)

Die Einbringung von Kohlenstoff durch den Werkzeugabrieb in die Matrix bei Mehrfachschweißnähten bewirkt eine Aufhärtung des Werkstoffes innerhalb der Wärmeeinflusszone. Veranschaulicht wird dies durch das zweimalige Abbrechen und Verbleiben des Werkzeugstiftes in der Probe bei einer Gesamtschweißlänge von 40 cm. Im Gegensatz dazu konnten Pouriamanesh, et al. (46) in Summe eine 50 cm lange Schweißung mit einem Werkzeug realisieren. Der Unterschied ist durch die Stahlgüte sowie durch die Pulverpartikelgröße erklärbar.

Die Resultate der Härtemessung zeigen eine deutliche Änderung der Härte im Bereich der Gefügemerkmale im Vergleich zur unbehandelten Matrix (Messpunkt 2 vs. 5) (Abbildung 52). Die Härteprüfung nach Vickers (HV1) zeigt stark erhöhte Werte in der Schweißzone (250-600 HV1) im Vergleich zur unbehandelten Matrix (120 HV1).

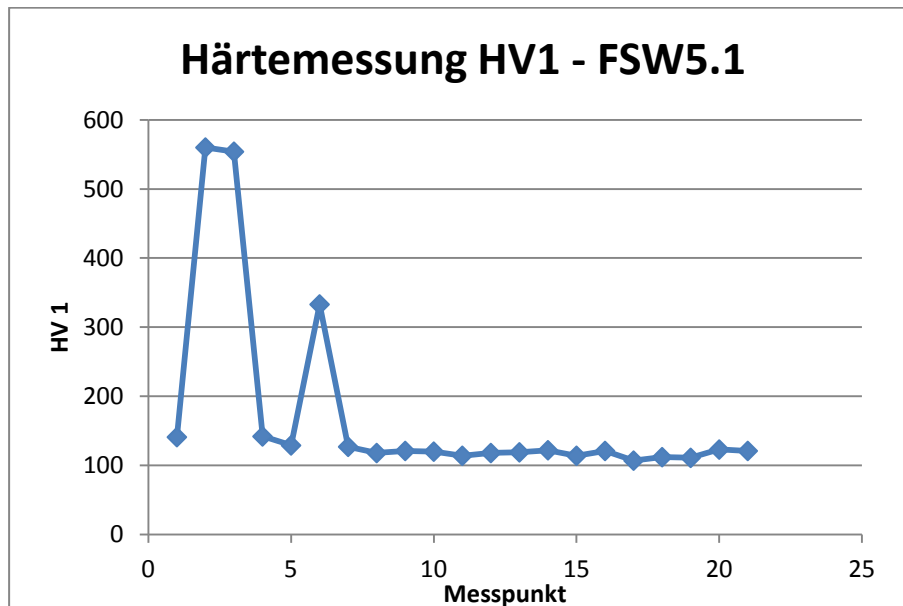


Abbildung 53 Härteverlauf, Probe FSW5.1

Bei Pouriamanesh, et al. (46) zeigte sich, dass die Aufhärtung und Kornfeinung des ferritischen Gefüges während des Schweißprozesses die Zähigkeit der Schweißnaht verbessert. Das "Doping" des HSLA-Stahls X70 mit TiO_2 -Partikeln durch Anwendung von FSW führt in den Untersuchungen zudem zur Entstehung von Azikularferrit. Dieses Phänomen wird vor allem von der Partikelgröße beeinflusst und es ist notwendig, homogen verteilte, sub-mikro Partikel zu verwenden.

Rührreibschweißen zeigt erfolgreiche Ergebnisse in Bezug auf die NME-Einbringung durch Legen von Einzelschweißnähten für Proben mit einem Topf-Deckel-Aufbau. Bei Mehrfachschnweißnähten kommt es zu signifikantem Werkzeugabrieb mit dem Resultat der Aufhärtung des Werkstoffes in der WEZ. Dieses Verfahren ist in Summe daher bedingt zur Einbringung von homogen verteilten, nichtmetallischen Einschlüssen in eine metallische Matrix geeignet. Optimierungsbedarf besteht bei den Prozessparametern sowie dem Probenaufbau.

4.2.4 Schmieden

Es wird Teil 5 der Probe S3 analysiert, wobei auch hier schon im Querschliff einzelne NME-Linien makroskopisch sichtbar sind (Abbildung 55, Abbildung 54).



Abbildung 54 makroskopische Aufnahme der Draufsicht, Probe S3

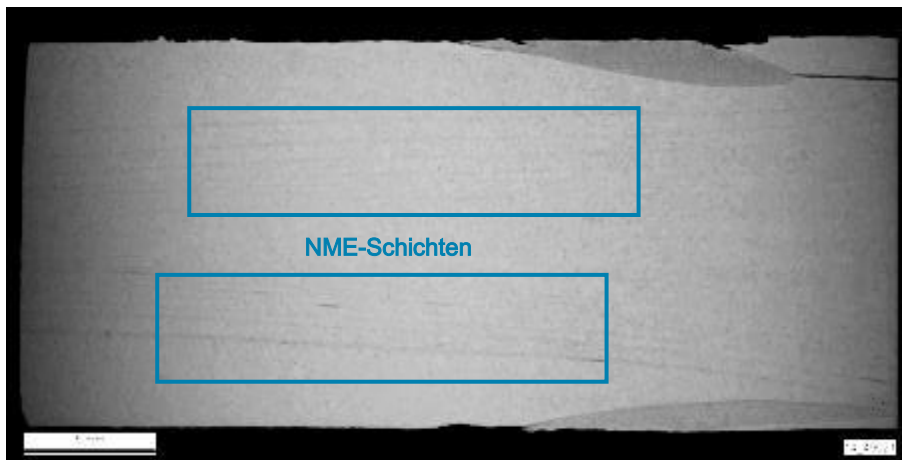


Abbildung 55 makroskopische Aufnahme des Querschliffes, Probe S3, geätzt mit Nital 3 %ig

Die mikroskopischen Analysen zeigen eine homogene NME-Verteilung an definierten Positionen über die gesamte Probenlänge (Abbildung 57, Abbildung 56).



Abbildung 56 LiMi-Aufnahme der Einschlusslinien, Probe S3, geätzt mit Nital 3 %ig

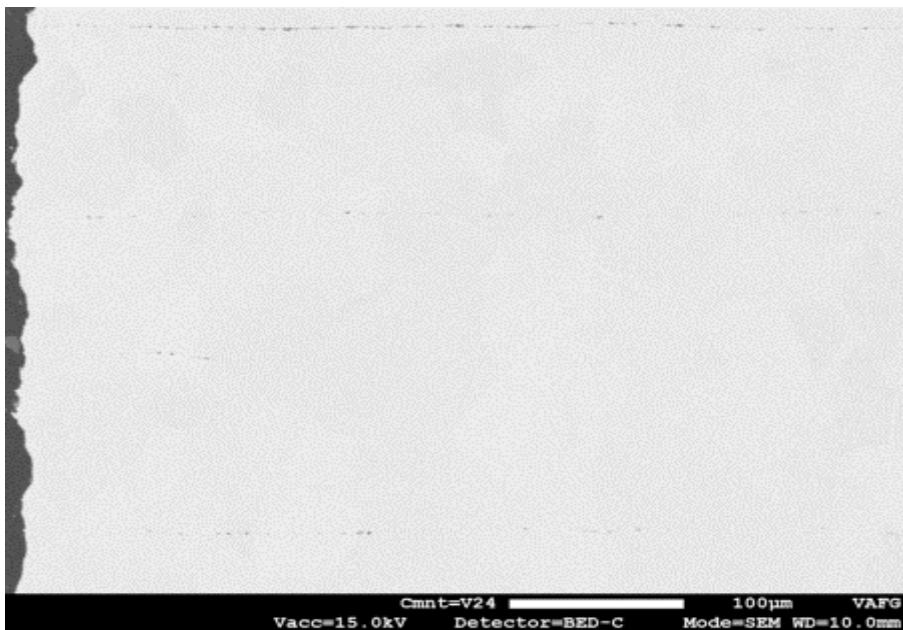


Abbildung 57 REM-Aufnahme der Einschlusslinien, Probe S3

Die detaillierte Aufnahme der REM/EDX-Positionen zeigt für diese Probe voneinander lose Keramikpartikel, die dicht nebeneinander innerhalb der Matrix vorliegen (Abbildung 58). Die lokal gemessenen Elementgehalte stimmen mit den theoretisch erwarteten überein (Tabelle 22).

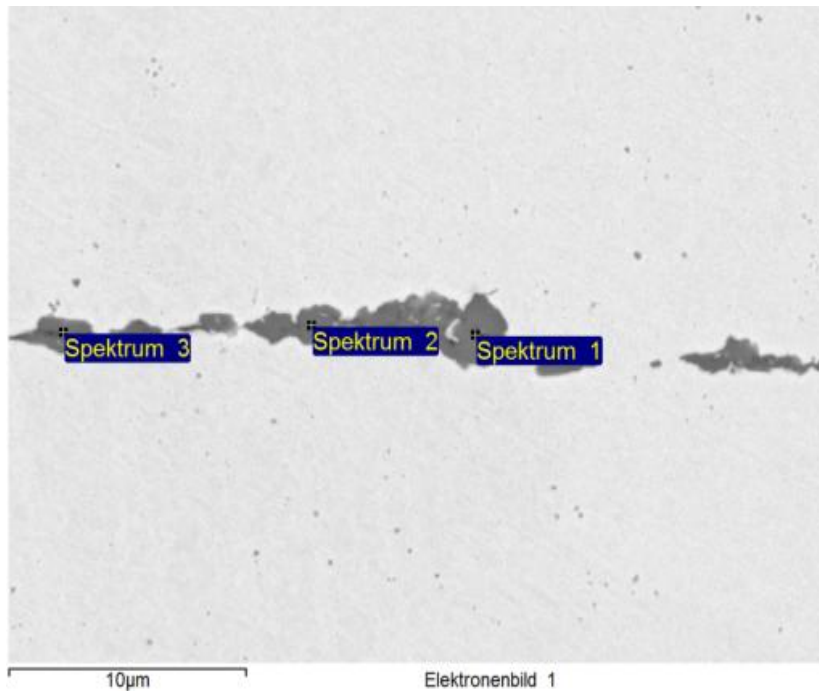


Abbildung 58 Positionen der REM/EDX-Analyse innerhalb der Einschlüsse, Probe S3

Tabelle 22 Ergebnis der REM/EDX-Analyse innerhalb der Einschlüsse, Probe S3

Element m%	O	Al	Ca	Fe	Zr	Summe
Spektrum 1	48,84	35,43	6,44	6,78	2,50	100,00
Spektrum 2	46,85	33,46	5,27	14,42		100,00
Spektrum 3	36,01	23,29	3,29	34,39	2,48	100,00

Durch den Schmiedeprozess ist die Einbringung der NME in die metallische Matrix in Form nichtgesinterter, dicht nebeneinander vorliegenden Einzelteilchen möglich. Die Begründung dafür ist die Maximaltemperatur von 1250 °C beim Schmieden ($T_{\text{Prozess}} < T_{\text{M}}(\text{Material})$). Es ist ein Mindestdurchmesser ($d_{\text{min}} = 50 \text{ mm}$) erforderlich, um die Probe zerstörungsfrei herstellen zu können. Zudem ist zweiachsiges Schmieden ungeeignet, da auf diesem Weg die schon eingebrachten Einschlüsse wieder herausgeschmiedet werden (vgl. Herstellung von Damaszener Stahl).

Einachsiges Freischmieden von Proben mit passendem Durchmesser ist hervorragend geeignet zur Herstellung von Standards. Der Schichtaufbau ermöglicht homogene, lokal definierte Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse im gesamten Probenvolumen.

4.3 Charakterisierung mittels Funkenspektrometrie

Als alleinige Probenvorbereitungsmethode wird Fräsen angewandt. Unternehmensinterne Untersuchungen sowie Slickers (13) belegen, dass durch das Schleifen der Probenoberfläche eine Verunreinigung durch Einbringung von Schleifpartikeln auftritt. Es werden ausgewählte, lunckerfreie Schmiedeproben geeigneter Größe (laut Spezifikation) mit dem Funkenspektrometer analysiert. Abgefunkt werden alle Proben 90 ° zur Schmiederichtung. Dabei ist die minimale Anzahl an Abfunkvorgängen (Brennflecken) Drei, um die Reproduzierbarkeit dieser Resultate zu überprüfen.

Die Wahl der zu verwendenden Spektralelementlinie (Hoch- vs. Tieflinie) für die Auswertung der Spektrometerergebnisse steht in direktem Bezug zur Empfindlichkeit des zu analysierenden Elementes. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Sensitivität der Ca-Linien gut und die der Al-Linien befriedigend ist.

Die relative Intensität der einzelnen Kanäle (I_{rel}) gibt Aufschluss über deren Signalstärke. Es werden für die Elemente Ca und Al die jeweils stärksten Linien verwendet (Tabelle 23).

Tabelle 23 Auswahl der Elementkanäle (57)

Kanal	λ nm	I_{rel}
Al0s	394,40	1000
Ca3s	396,84	500

Die Ergebnisse der Intensitäten der Proben, gespikt mit CA2 und CA6, und jener der Matrix (entnommen aus der Software OXSAS) werden Schritt für Schritt aufbereitet (Abbildung 59). Für die Auswertung werden die Rohintensitäten nach Abzug des Electronic Background Signals (EBS) herangezogen (NET1-File). Aufgrund der Signalstabilität werden die ersten 200 Einzelfunken verworfen. Weerts (11) verwirft bei seinen Auswertungen die ersten 600 Funken, ThermoFisher und Didriksson, et al. (58) die ersten 500 Einzelfunken. Die Auswahl eine deutlich geringere Einzelfunkenanzahl zu verwerfen, ist durch die gewollte Einschlussanalyse begründet.

Es ist notwendig das Schwefelsignal mit einzubeziehen, um von rein oxidischen Einschlüssen vom Typ Calciumaluminat ausgehen zu können.

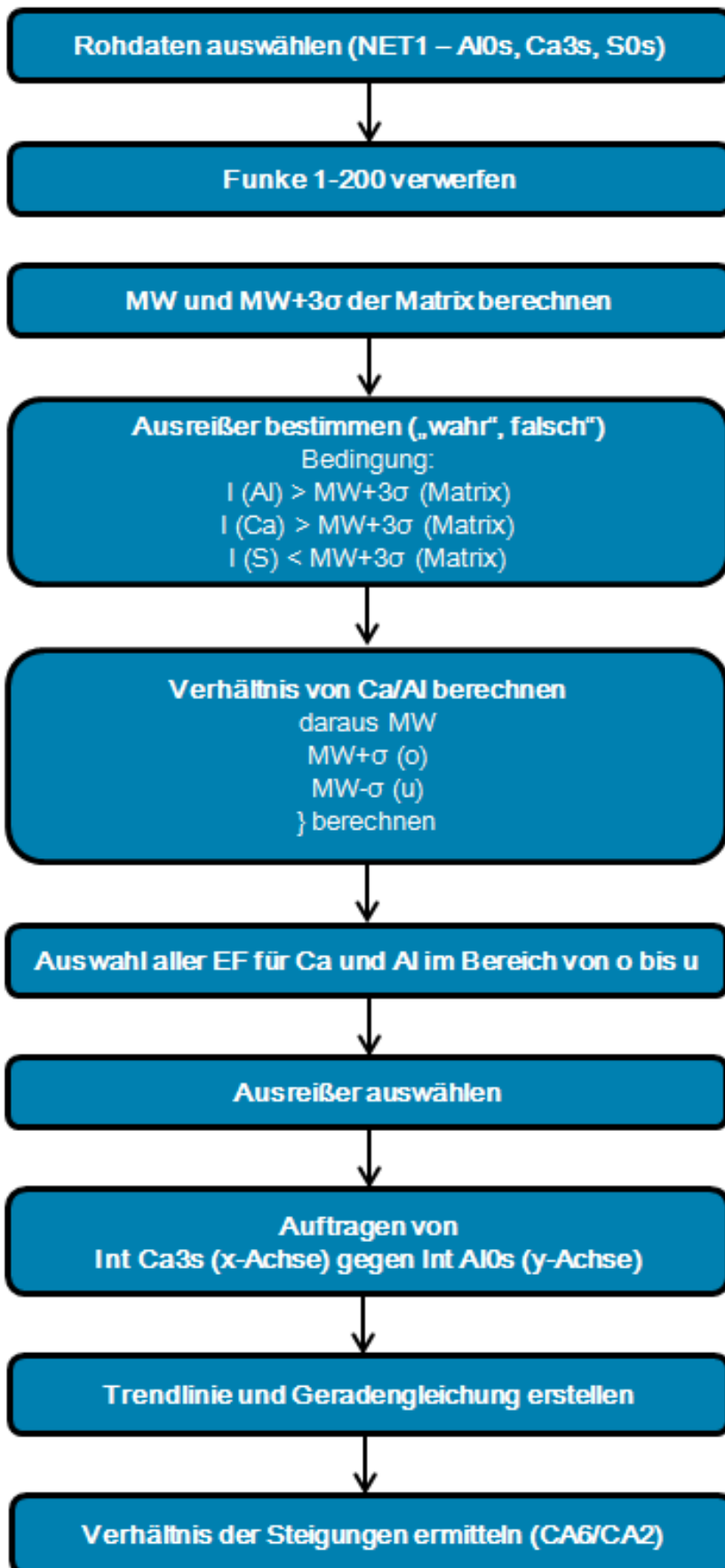


Abbildung 59 Flussdiagramm zur Auswertung der OES-Rohdaten

Die Auftragung der Intensitäten von Ca und Al in den nichtmetallischen Einschlüssen zeigt voneinander deutlich verschiedene Trends (Abbildung 60). Die Trendlinie der Modifikation CA6 besitzt eine höhere Steigung als die der Modifikation CA2. Das Verhältnis der beiden Steigungen entspricht exakt der Stöchiometrie von Ca/Al in CA2 und CA6 (Tabelle 24).

Tabelle 24 Verhältnisse CA2 zu CA6

Modifikation	Summenformel	Ca	Al	Verhältnis	Steigung	Verhältnis
CA2	CaAl_4O_7	1	4	1 : 3	0,167	1 : 3
CA6	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	1	12		0,490	

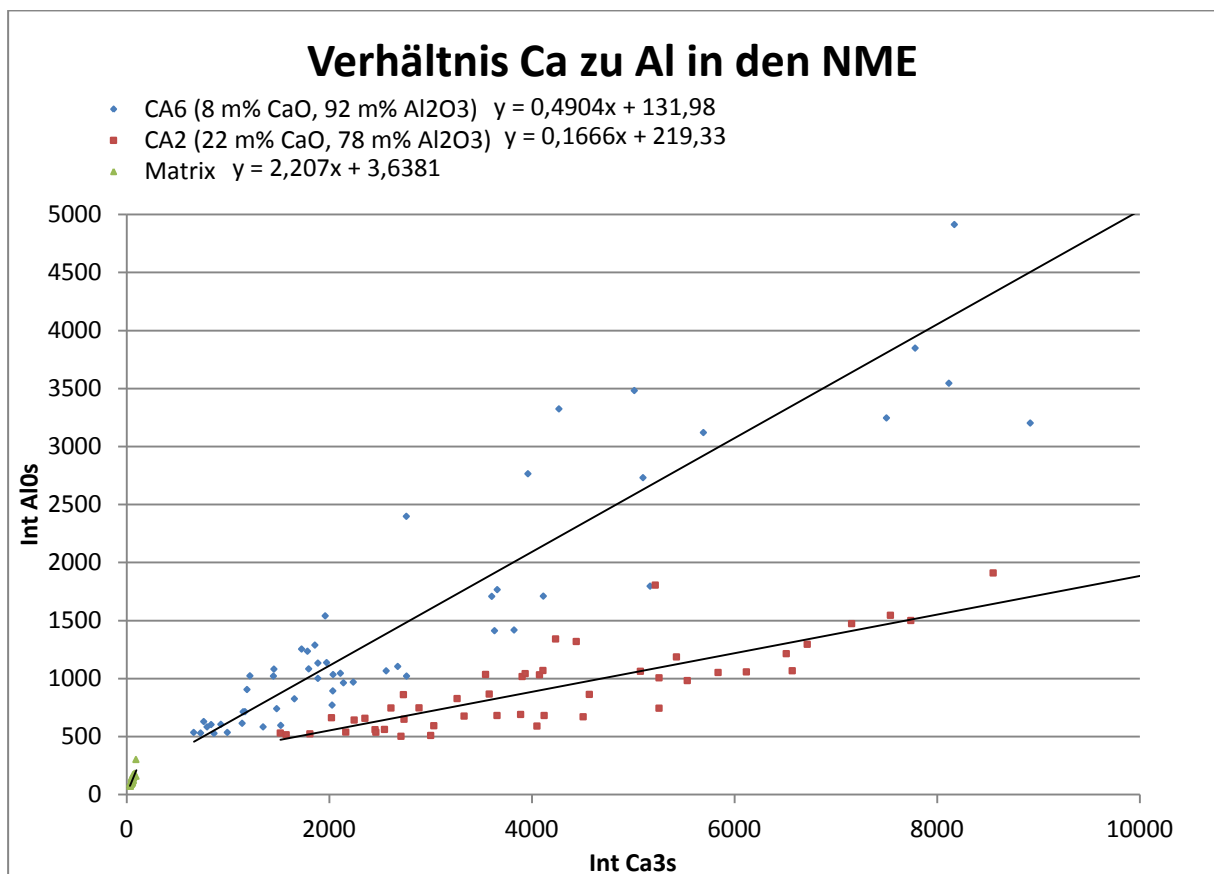


Abbildung 60 Verhältnis von Int Ca/Int Al in den nichtmetallischen Einschlüssen

Anhand einer automatisierten REM/EDX-Analyse werden die Größen sowie die chemische Zusammensetzung der Partikel ermittelt. Die Daten werden ausgewählt und die Größe der Calciumaluminateneinschlüsse und die Summe der Intensitäten der Linie Al₀s und Ca₃s in Abhängigkeit ihrer Anzahl aufgetragen (Abbildung 61, Abbildung 62).

Durch Vergleichen der nachfolgenden Diagramme ist folgendes feststellbar:

- Die jeweils gleiche Art der Auftragung (x,y) führt zu nahezu gleichem Kurvenverlauf hinsichtlich der Form und zu Unterschieden hinsichtlich der Maximalanzahl.
- Die Einschlüsse von CA2 und CA6 weisen exakt dieselbe Größenverteilung auf. Der Unterschied besteht in der NME-Anzahl. Dies ist bedingt durch die manuelle Schmiedeprobenvorbereitung.
- Die Summen der Intensitäten bei CA6 und CA2 treten im selben Bereich auf. Zudem ist das Maximum der beiden Kurven bei demselben Intensitätswert. Der Unterschied besteht darin, dass doppelt so viele NME vom Typ CA6 im Vergleich zu CA2 vorkommen. Dies ist ebenfalls bedingt durch die manuelle Schmiedeprobenvorbereitung.
- Aus dem Vergleich lässt sich daher ableiten, dass
 - bei Vorliegen von CA6 die Einschlüsse mit einer Summenintensität von bis zu 4000 kcount einer Größe von bis zu 6 μm entsprechen und
 - bei Vorliegen von CA2 die Einschlüsse mit einer Summenintensität von bis zu 6000 kcount einer Größe von bis zu 8 μm entsprechen.

Abweichungen im Kurvenverlauf der beiden Einschlussmodifikationen sind auf die Analyse von unterschiedlichen Stellen auf der Probenoberfläche zurückzuführen. Es ist technisch zurzeit noch nicht möglich den identen Probenausschnitt mit REM/EDX und OES-PDA zu analysieren. Dies liegt an der Probenvorbereitung, die für die beiden Untersuchungsmethoden variiert (OES-PDA: Fräsen, REM/EDX: Schleifen und polieren bis 1 μm).

Es wird anhand von vorhergehenden Ergebnisse der Betrachtung der Querschliffe der Schmiedeproben mit LiMi und REM davon ausgegangen, dass die NME homogen im gesamten Probenvolumen verteilt sind. Dies impliziert zudem, dass die NME kompakt zwischen den Stahlschichten eingelagert sind und die Probe somit keine Hohlräume (bevorzugte Elemente für Funkenentladung) enthält. Aus diesen Gründen sind nachfolgende Ergebnisse repräsentativ für die gesamte Probe.

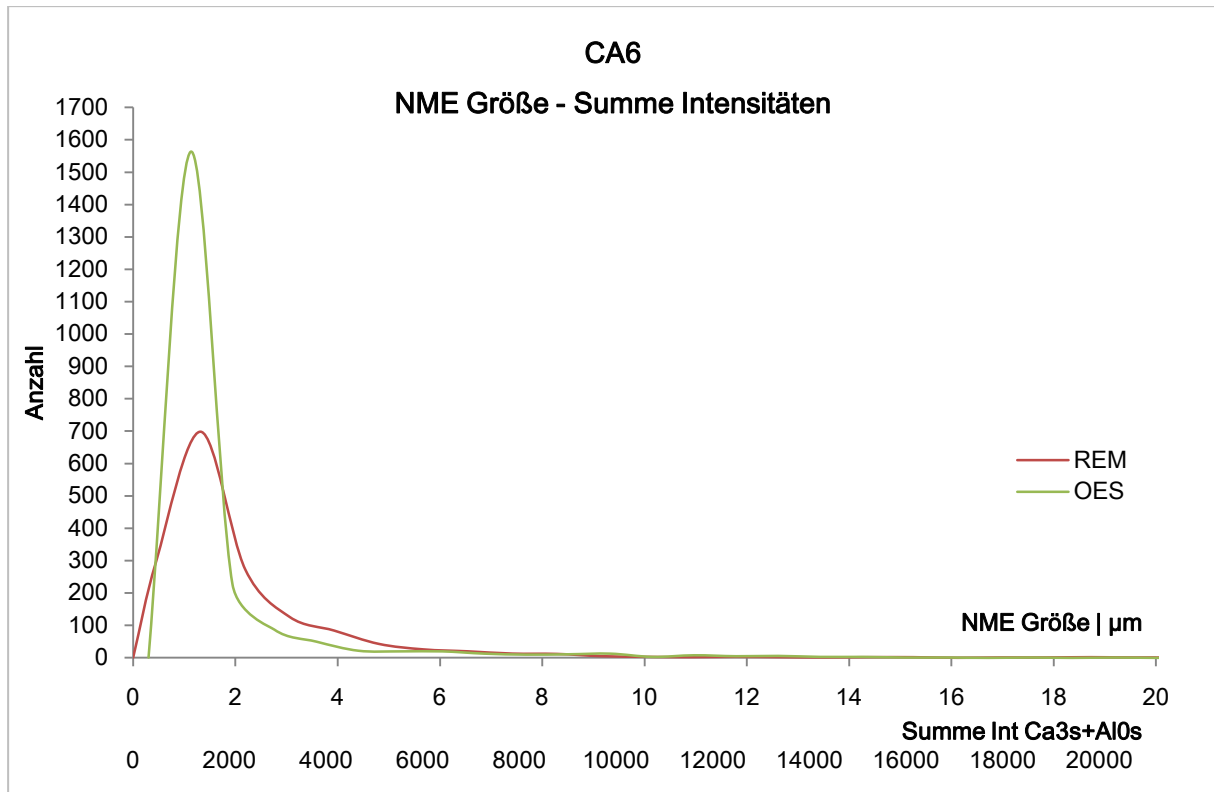


Abbildung 61 CA6 – Auftragung der Einschlussgröße (REM) und der Summe der Intensitäten (OES-PDA) gegen ihre jeweilige Anzahl

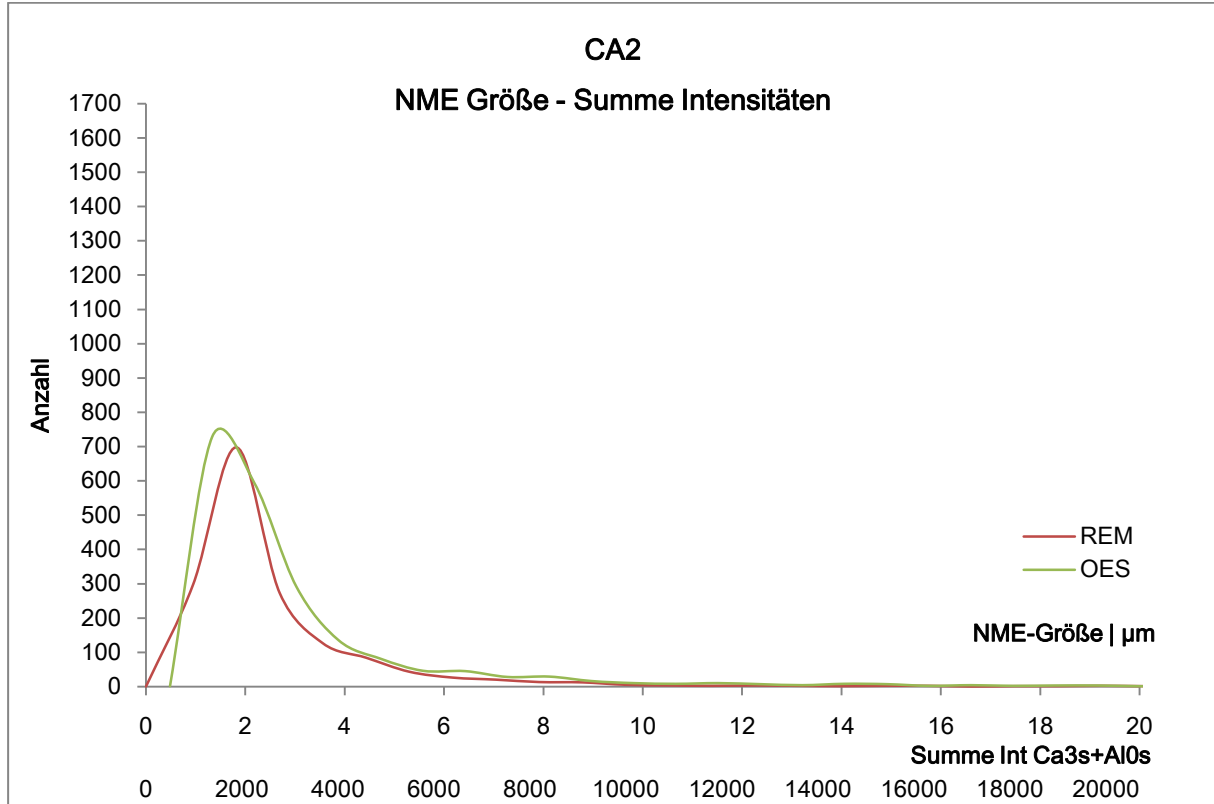


Abbildung 62 CA2 – Auftragung der Einschlussgröße (REM) und der Summe der Intensitäten (OES) gegen ihre jeweilige Anzahl

5. Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Herstellung der Calciumaluminat mit Zusammensetzung laut dem Zweistoffdiagramm $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ erfolgt durch Festphasensynthese (Calcinierung). Die stöchiometrisch eingewogenen Edukte CaCO_3 und Al_2O_3 werden in einer ZrO_2 -Kugelmühle miteinander nassvermahlen. Dies erhöht die Mahleffizienz und dadurch erfolgt eine stärkere Zerkleinerung der Partikel. Nach dem Mahlvorgang wird die Pulversuspension bis zur Rissbildung getrocknet und anschließend über Nacht bei geeigneter Temperatur im Muffelofen calciniert. Die dabei stattfindende graduelle Diffusion führt zu einphasigen Calciumaluminaten bei den Modifikationen CA, CA2 und CA6. Die Modifikation C12A7, die das niedrigstschmelzende C_xA_y ist, lässt sich durch die untersuchten Parameter nur mehrphasig synthetisieren.

Die Verbindung von pulverförmigen Calciumaluminaten und metallischer Matrix führt über Elektronenstrahlschweißen, Elektronenstrahlschmelzen und Rührreißschweißen bis hin zum Schmieden. Der Hauptaspekt für die Entscheidung über Erfolg oder Nicht-Erfolg bei diesen Verfahren ist die maximale Prozesstemperatur, die unterhalb der Schmelztemperatur der eingesetzten Materialien liegen muss. Damit vermeidet man die, in diesem Anwendungsfall, unerwünschte Reaktion der metallischen Schmelze mit festen oder flüssigen NME. Die Schmiedeproben sind aus mehreren Schichten Pulver-Stahl aufgebaut. Die Pulvereinbringung mit dem Spatel oder Pinsel führt, wie in den REM-Analysen ersichtlich ist, zu Unterschieden in der Homogenität und der Dicke der Pulverschicht.

Die funkenspektrometrischen Untersuchungen zeigen, dass durch Gegenüberstellung der Intensitäten von $\text{Ca}3s$ und $\text{Al}0s$ für verschiedene Calciumaluminatmodifikationen ein deutlicher Trend erkennbar ist. Je geringer das atomare Ca/Al-Verhältnis, desto höher die Steigung der Trendlinie. Die Verifizierung der OES-Ergebnisse erfolgt mittels automatisierter REM-Analyse in einem repräsentativen Probenbereich. Der Vergleich der Ergebnisse OES-PDA mit denjenigen der REM-Analyse zeigt, dass die Intensität der Einzelfunken zusätzlich mit der Einschlussgröße korreliert.

Zusammenfassend ist feststellbar, dass die Ergebnisse der Arbeit den Projektzielen entsprechen. Es ist möglich, Calciumaluminat kostengünstig in hoher Reinheit (einphasig) durch Festphasensynthese herzustellen. Die Kalibrationsstandards mit homogener, lokal definierter NME Verteilung im gesamten Probenvolumen können erfolgreich durch einachsiges Schmieden hergestellt werden. Es können natürlich Optimierungen vorgenommen werden und im Falle einer Projektfortsetzung sind diese Optimierungen sogar unverzichtbar. All diese Arbeiten würden den Rahmen einer Diplomarbeit jedoch sprengen.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse ist es bei Projektfortsetzung nötig, einen geeigneten Herstellungsprozess für die einphasige C₁₂A₇-Synthese zu finden. Zusätzlich ist die Einbringung der pulverförmigen NME hinsichtlich der Homogenität und Gleichmäßigkeit der Schichtdicke zu optimieren. Es besteht die Möglichkeit ein NME-Pellet aus dem calcinierten Pulver zu Pressen. Zu beachten ist, dass es technisch nicht möglich ist, eine Keramiktablette mit einer Dicke von nur wenigen Mikrometern zu pressen. Die Alternative ist, eine Probe mit weitaus größeren Abmessungen herzustellen und den Umformgrad deutlich zu erhöhen. In weiteren Versuchen ist es vorteilhaft, Proben mit noch unversuchten C_xA_y sowie einer Mischung aus mehreren Calciumaluminaten herzustellen. Dabei ist es unbedingt nötig, die gefertigten Proben funktenspektrometrisch und rasterelektronenmikroskopisch zu analysieren und die Ergebnisse nach dem in dieser Arbeit entwickelten Algorithmus auszuwerten.

6. Literaturverzeichnis

1. **Michelic, S., et al.** In-situ Beobachtung des Verhaltens nichtmetallischer Einschlüsse mittels Hochtemperatur-Laser-Scanning-Konfokalmikroskopie. *Giesserei-Praxis*. 2016, S. 337-341.
2. **H. Trenkler, W. Krieger.** *Gmelin-Durrer Metallurgy of Iron Volume 9a*. s.l. : Springer Verlag, 1988. Bd. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry 8th Edition.
3. **Zhang, L. und Thomas, B.** Inclusions in Continuous Casting of Steel. *XXIV National*. 2003.
4. **Stolte, G.** Secondary Metallurgy. *Stahleisen mbH*. 2002.
5. **Schrewe, H.** Stranggießen von Stahl. *Stahleisen mbH*. 2002.
6. **Krauss, G.** Steels: processing, structure, and performance. *ASM International*. 2005, S. 150-151.
7. **Rakoski, F.** Nichtmetallische Einschlüsse in Stählen. *Stahl und Eisen*. 1994, 114, S. 71-77.
8. **Tillemann, M. und Goncalves, A.** Inclusion Determination in Steel. *AISTech Conference Proceedings*. 2013, S. 2175-2182.
9. **Kaushik, P., Lehmann, J. und Nadif, M.** State of the art in control of inclusions, their characterisation and future requirements. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2012, 43B, S. 710-725.
10. **Spectro.** *OES-Grundlagen*. s.l. : Spectro Analytical Instruments.
11. **Weerts, H.** *Beitrag zur Einzelfunkenauswertung (PDA-OES) zur schnellen Charakterisierung des Stahl-Reinheitsgrades*. [Hrsg.] RWTH Aachen. s.l. : Shaker Verlag, 2014. S. 31. Bd. 3.
12. *Statistical signal processing of Optical Emission Spectroscopy for mirco inclusion detection in steel*. **Shin, Yongtae und Bae**. Budapest : IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, 2001.
13. **Slickers, K.** *Die automatische Atom-Emissions-Spektralanalyse*. Gießen : Buchvertrieb K.A.Slickers, 1992. Bd. 2. Ausgabe.

14. <https://www.vohtec.de/de/leistungen/labor/spektralanalyse.html>. [Online] 27. 02 2017.
15. Lührs, C. und Kudermann, G. *Funkenspektrometrie Leitfaden für die chemische Analyse von Metallen durch optische Emissionsspektralanalyse (OES) mit Funkenanregung*. s.l. : Chemikerausschuss der GDMB, 1996. S. 21-26.
16. Robinson und Skelley. *Undergraduate Instrumental Analysis*. s.l. : Marcel Dekker. S. 463-481. 6th Edition.
17. Kaushik, P., Lehmann, J. und Nadif, M. State of the art in control of inclusions, their characterisation and future requirements. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2012, Volume 43B, S. 710-725.
18. Salmang, Scholze. *Keramik*. 2007. S. 791. Bd. 7. Auflage.
19. Hallstedt. *Journal American Ceramic Society*. 1990, Vol. 73, S. 15.
20. Cement, Lafarge. *Rev*. 2002. S. 6.3,6.4.
21. Singh, V.K. und Mandal, U.K. Kinetic Study of the Thermal Synthesis of Calcium Dialuminate above 1400 °C. 1982, Vol. 81, S. 112-113.
22. Singh, V.K., Ali, M.M. und Mandal, U.K. Formation Kinetics of Calcium Aluminates. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 73, 1990, S. 872-876.
23. Stinessen, I., et al. *High purity aluminate cements, production and properties*. s.l. : Alcoa World Chemicals.
24. Reichmann, Klaus. *Interne Besprechung (TU Graz)*. 01. 06 2016.
25. Tian, Y., et al. Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high temperature solid-state reaction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 670, S. 96-104.
26. Scian, A.N., Porto López, J.M. und Pereira, E. High Alumina Cements Study of CaO*Al₂O₃ Formation. *Cement and Concrete Research*. 1987, 17, S. 198-204.
27. Williamson, J. und Glasser, F.P. Reactions in heated lime-alumina mixtures. *Journal of Applied Chemistry*. 1962, 12, S. 535-538.

28. <http://www.sst-ebeam.com/de/eb-technik/geschichte-der-eb-technik.html>. [Online] 08. 02 2017.
29. https://en.wikipedia.org/wiki/Cathode_ray. [Online] 08. 02 2017.
30. **Dobeneck, D.** *An international history of Electron Beam Welding*. s.l. : pro beam, 2007. S. 5-9.
31. **Diltthey, U.** *Schweißtechnische Fertigungsverfahren 1*. s.l. : Springer, 2006. S. 158.
32. **Adam, V.** *Elektronenstrahlschweißen Grundlagen einer faszinierenden Technik*. s.l. : pro-beam AG & Co, 2011. 1. Auflage.
33. **Schultz, H.** *Electron Beam Welding*. s.l. : Abbington Publishing, 1993. S. 39-63.
34. **Schmelzer, Aimée.** *Elektronenstrahlschweißen*. s.l. : Listemann AG.
35. **Ackelid, U.** *A review of Electron Beam Melting – how it started and where we are*. s.l. : Conference Materials Science & Technology, 2013.
36. <http://www.arcam.com/company/about-arcam/history/>. [Online] 02. 07 2017.
37. <http://www.stampa3d-forum.it/come-funziona-stampante-3d/>. [Online] 02. 07 2017.
38. **Kleber, S.** Unterlagen Werkstoffkunde Stahl “Additive Manufacturing”. WS2015/16.
39. **Spenger, T., et al.** Nutzung des Elektronenstrahlprozesses zur Herstellung von Modelllegierungen. s.l. : TU Graz, 2015.
40. **Müller, Alexandra.** *Interne Besprechung (TU Graz)*. 05. 08 2016.
41. **Ahmad, M., et al.** Novel microstructural growth in the surface on Inconel 625 by the addition of SiC under electron beam melting. *Applied Surface Science* 257. 2011, S. 7405-7410.
42. **Gao, R. und Zeng, L.** Characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steel fabricated by electron beam selective melting. *Materials and Design* 89. 2016, S. 1171-1180.

43. **Thomas, W.M. et al.** *Friction Stir Butt Welding. U.S. Patent No. 5,460,317*
44. **Sharan Mishra, R. und Sarathi de Nilesh Kumar, P.** *Friction Stir Welding and Processing*. s.l. : Springer, 2014. S. 2-11.
45. **Hütter, A.** *Grundlagenlabor Werkstoffe (TU Graz)*. 2015.
46. **Pouriamanesh, R., et al.** Effect of Friction Stir Welding on microstructure and properties of micro TiO₂ doped HSLA steel. *41th CWS International conference Welding*. 2016, S. 47-55.
47. <https://de.wikipedia.org/wiki/Eisenzeit>. [Online] 07. 02 2017.
48. <https://de.wikipedia.org/wiki/Schmieden>. [Online] 07. 02 2017.
49. **Neumann, H.** *ABC Umformtechnik Metall*. s.l. : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1972. S. 98-99, 232-235. 1.Auflage.
50. <https://www.schmiedenzunft.ch/>. [Online] 21. 02 2017.
51. **Stahl-Informations-Zentrum.** *Geschmiedeter Stahl – Immer in Form*. Düsseldorf : s.n.
52. **Pissenberger, Andreas.** *Interne Besprechung (VASL)*. 23. 12 2015.
53. **Iftekhar, S., et al.** Phase formation of CaAl₂O₄ from CaCO₃-Al₂O₃ powder mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, 28, S. 747-756.
54. **Rivas Mercury, J.M., De Aza, A.H. und Pena, P.** Synthesis of CaAl₂O₄ from Powders: Particle size effect. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005, 25, S. 3269.
55. **Gülgün, M.A., Popoola, O.O. und Kriven, W.M.** *Journal of the American Ceramic Society*. 1994, 77, S. 531-539.
56. **Li, C., Hirabayashi, D. und Suzuki, K.** Synthesis of higher surface area mayenite by hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*. 2011, 46, S. 1307-1310.
57. **Saidel, A.N. und Prokofjew, W.K.** *Spektraltabellen*. Berlin : VEB Verlag Technik, 1961. S. 296-297, 311. Bd. 2.Ausgabe.

58. **Didriksson, R., Engkvist, T. und Runnsjö, G.** Use of On-line Evaluation of PDA-Data at SSAB at Oxelösund and Outokumpu. *Conference Proceedings CETAS*. 2011, Bd. Artikel OC18, S. 126-130.

59. **Mishra, R.** *Friction Stir Welding and Processing*. s.l. : Springer, 2014. S. 2.

60. http://universal_lexikon.deacademic.com/196076/Verzunderung. [Online] 27. 01 2017.

61. <http://www.3dnatives.com/de/elektronenstrahl-schmelzen/>. [Online] 07. 02 2017.