Prof. Dr.-Ing. Pluschkell, Wolfgang IMET/TU Clausthal

# Ansichten und Einsichten über den Ablauf der Desoxidation von Stahlschmelzen

- I. Einige experimentelle Befunde
- II. Koagulation/Agglomeration von Partikeln
- III. Desoxidation ab initio ad finem
- IV. Emulgierung von Topschlacke
- V. Umlösung von Tonerde-Partikeln

Fragen mit Antworten, Fragen ohne Antworten

Düsseldorf, Jan. 2011

I Einige experimentelle Befunde

- <u>Bild 3:</u> [O] / [Al] / (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Gleichgewicht bei 1600°C in Laborschmelzen unmittelbar mit elektrochemischen Sonden, bzw. mittels thermo-dynamischer Berechnungen bestimmt.
   Hier: a<sub>[O]</sub> Messungen und (O)<sub>ges</sub> Analysen an 180 t Schmelzen direkt nach Enddesoxidation mit Al im Temperaturbereich 1580 -1600°C. Befund: Gleichgewicht eingestellt, aber sehr hohe und stark streuende (O)<sub>ges</sub> Werte. Herausforderung an die Prozeßtechnik: (O)<sub>ges</sub> auf a<sub>[O]</sub> senken.
- <u>Bild 4:</u> Untersuchung am IRSID über den zeitlichen Ablauf der Desoxidation mit Al.

Laborschmelzen mit einem Startgehalt von 740 ppm [O]. Nach Zugabe von Al fällt a<sub>[O]</sub> in 1 min auf 80 ppm. Gleichzeitig kompensativer Anstieg von (O)<sub>ges</sub> mit anschließendem Abfall in 10 min auf

rd. 40 ppm Restwert (  $(O)_{ges}$  - [O] )  $\cong$  20 ppm. Das produktionstechnische Interesse richtete sich auf die Möglichkeiten des  $(O)_{ges}$  - Abbaus, die schnelle Desoxidationsreaktion industriell dagegen "ohne Belang".

<u>Bild 5:</u> Neueste experimentelle Ergebnisse von der Carnegie Mellon Univ.: 3 kg Stahlschmelzen; 15 kW - VIF. Al-Desoxidation, 8 min Wartedauer, Erstarrung im Tiegel.

Metallographische Befunde:

- Im Volumen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Einzelpartikel, nur im Kopfbereich (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) -Kettenagglomerate.
- Partikel-Flächenanzahldichte n<sub>F</sub> zeitstabil und rd. 100 mm<sup>-2</sup>.
- Bild 6: Morphologie der Fällprodukte:
  - o Sphärische (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Partikel, maximaler Schnittkreis Ø rd. 2 μm
  - o Irreguläre, kompakte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Einschlüsse.
  - o Selten: Polygonale Morphologie.
  - o Dualphasen nur nach Zugabe von Titan (s. Abschnitt V).

Annahme:  $(Al_2O_3)$  - Kugeln mit  $d_p = 2 \mu m$  und  $n_F = 100 \text{ mm}^{-2}$  liefern  $n_V = 5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  oder  $5 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$  für die Volumenanzahldichte.

<u>Bild 7:</u> <u>Teilbild a</u>): Abfall von (O)<sub>ges</sub> von 447 ppm auf 35 ppm nach 1 min. Endwert nach 8 min. rd. 20 ppm (O)<sub>ges</sub>. n₀≅ 1 · 10<sup>-4</sup> Volumenanteil Partikel entspricht rd. 25 ppm (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). <u>Teilbild b</u>): Auszählung ergibt rd. 50 % sphärische und 50 % irregulär geformte Einschlüsse; polygonale Partikel selten. Morphologie über 8 min. weitgehend zeitstabil.

#### II Koagulation/Agglomeration von Partikeln

<u>Bild 9:</u> 1976 zwei grundlegende theoretische Arbeiten von Ebneth und Rüttiger über den Ablauf von Koagulation/Agglomeration dispergierter Partikel in turbulent bewegten Stahlschmelzen. Vorarbeiten von

> Smoluchowski (1917) Saffman und Turner (1956) Friedlander (1960) Landau und Lifschitz (1966) Lindberg und Torssell (1968).

Vorgetragen 1976 im Ausschuß für metallurgische Grundlagen. Im Folgenden nur Diskussion der wichtigsten Ergebnisse.

<u>Bild 10:</u> Oberes Bildteil: Zählschema für die Änderung des Partikelbestandes im Intervall (r) und (r + dr). Partikelanzahl - Zuwachs und - Verlust durch Stoßprozesse; Partikel-Verlust auch durch Sedimentation. Das Sedimentationsintegnal wird um so größer, je weiter obige Schranken zu größeren r-Werten verschoben werden.

<u>Unteres Teilbild</u>: Zwei unterschiedliche Agglomerations-/Koagulations-volumenströme:

- Einfang durch Einholprozesse (Stokes)
- Einfang in turbulenten Scherströmungen.
- <u>Bild 11:</u> Ohne auf die mathematische Modellierung einzugehen, werden hier nur die wesentlichsten Rechenergebnisse an Hand der Graphik diskutiert. In doppelt logarithmischer Auftragung Partikel-Volumenanteil (Tropfen!) gegen reduzierte Zeit; eingetragene Kurven entsprechen Sedimentationsbedingungen und Turbulenzintensität der <u>Pfannen</u>strömung. Hauptphasen:
  - 1. Phase: Koagulation kleiner Tropfen, keine wesentliche Sedimentation
  - Phase: Starker Abfall von ŋ durch Sedimentation von Wachstumstropfen
  - 3. Phase: Auslauf wird bestimmt von der reduzierten Tropfenanzahldichte, d.h. verminderte Vergröberungschancen.

Praktische Anwendung der Graphik:

Welche Zeit ist notwendig für 50 % und 90% Partikelabscheidung (Tropfen) bei einem Start-Sauerstoffgehalt von 25 ppm (O)<sub>ges</sub> und bei a) thermischer Strömung und bei b) rd. 182 I min<sup>-1</sup> Ar-Volumenstrom?

- 25 ppm (O)<sub>ges</sub>  $\triangleq$  n  $\cong$  1 · 10<sup>-4</sup>
- Turbulenzintensität bei thermischer Strömung  $\sqrt{\varepsilon/\nu} \cong 30 \text{ s}^{-1}$  und bei Gasinjektion  $\cong 123 \text{ s}^{-1}$
- Stokes-Aufstiegszeit t<sub>A</sub> in beiden Fällen  $6,25 \cdot 10^5$  s (mit H = 2,5 m,  $r_0 = 2 \ \mu$ m)
- Zeitkonstante der Koagulation  $t_{K}$  = 250 s im Fall a) und 61 s im Fall b).

- Aus den Werten folgt der Kurvenparameter  $t_K/t_A$  bei a) = 4 · 10<sup>-4</sup> und bei b) = 1 · 10<sup>-4</sup>.
- Für die Abscheidezeiten folgen aus der Graphik folgende charakteristische Zeiten:

	a) <u>Thermik</u>	b) $V_{Ar} = 182 \text{ I min}$
50 % Abscheidung	62 min	18,3 min
90 % Abscheidung	146 min	40,7 min

- Aufgrund der Daten können die Nützlichkeit von Abstehzeiten und von Phasen des "Reinheitsgradspülens" abgeschätzt werden. In jedem Fall jedoch: es geht langsamer als erhofft.
- <u>Bild 12:</u> Koagulation und Agglomeration führen zu einer Vergröberung der Partikel-Population, wobei ein Maximum durchlaufen wird.

a) Thermik	d <sub>max</sub>	=	60 µm	bei t	211	62	min
b) $V_{Ar}^{\bullet} = 182 \text{ I min}^{-1}$	d <sub>max</sub>	=	112 µm	bei t	211	18	min

Partikelmaximum und 50 % Abscheidung fallen nahezu zusammen.

<u>Bild 13:</u> Ausdehnung der Theorie auf den Prozeß des Brammen-Stranggießens, d.i. Partikel-Vergröberung im Seitenbereich des Tundish <u>ohne</u> Partikelabscheidung.

Teilbild a) : t<sub>G</sub> ist die Gießzeit =  $\frac{V}{\frac{V}{V}}$ , beim Brammenstrangguß heute i.d.R.

rd. 5 min. Stark unterschiedliche Prozeßführungsbereiche:

ťk/t<sub>G</sub> klein → starke, zeitkritische Vergröberung

 $t'_{K}/t_{G}$  groß → geringe, zeitstationäre Vergröberung der Partikelpopulation. Divergenz der Bereiche bei festen Teilchen Agglomeration noch deutlicher ausgeprägt. Rechenergebnisse zum Gießen zeigen: Tundish-Auslegung, Gießgeschwindigkeit und Tundish - Füllgrad sind sensitives Tripel in Bezug auf die in die Kokille überführte Größe der Einschlußpartikel. Weiterhin: Vergröberung der Partikel auch im Schmelzensumpf.

Anmerkungen zur Ebneth/Rüttiger-Arbeit:

- Mathematik so weit verkürzt, daß Ergebnisse, speziell zum Stranggießen, nicht nachvollziehbar sind.
- Stoßausbeute mit 100 % angenommen.
- o Bedeutung des "hydrodynamischen Ausweichfaktors" unklar.
- o Agglomerate werden nach der Theorie der Fraktale mit Leervolumen behandelt,

 $\rightarrow$  2 - bis 5 - mal schnellere Abscheidung; Leervolumen wurde bisher nie nachgewiesen.

 Beliebige Partikelgrößen - Anfangsverteilung geht in stationären "selfpreserving" Zustand über.

Aufarbeitung der beiden Publikationen m.E. dringend erforderlich.

- III Desoxidation: ab initio ad finem
- <u>Bild 15:</u> Ablauf der Desoxidation a<sub>[0]</sub> bei Zugabe von festem oder vorab geschmolzenem Al; Wiederaufnahme der Ergebnisse von Bild 4. Bei Injektion von flüssigem Al Steilabfall von a<sub>[0]</sub>, 100 ppm nach 1 s erreicht. Kardinalfrage: Was wird gemessen?
  - die Reaktionsgeschwindigkeit 3 [O] + 2 [Al] → (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ?
  - die Dynamik des Sensors?
  - die Mischgeschwindigkeit?
- Bild 16:Eigenes Reaktionsmodell unter der Annahme diffussionsbestimmten<br/>Wachstums von (Al2O3) in kugelsymmetrischem Diffusionshof, vorgetragen<br/>1976 in diesem Fachausschuß. Nach Anregungen von E.T. Turkdogan<br/>Nutzung des Ham-Zener-Mechanismus, entwickelt für das Wachstum von<br/>Ausscheidungen in fester Matrix. Parameter der Fällgeschwindigkeit ist die<br/>Partikelanzahldichte nv. Das Experimentalergebnis von Bild 15 ist mit dem<br/>Rechenergebnis von Bild 16 bei nv =  $1 \cdot 10^7$  cm<sup>-3</sup> in Übereinstimmung:<br/>Durchmesser des Diffusionshofes rd. 60 µm, Ausfällzeit 0,6 s, Enddurch-<br/>messer der Partikel 8 µm. Bessere Übereinstimmung würde sich mit den

Bildern 5 und 6 ergeben bei Vorgabe  $n_v = 1 \cdot 10^8$  cm<sup>-3</sup>, so daß d<sub>PE</sub>  $\cong$  4 µm.

- Einwände: Warum Kugelsymmetrie? Wo bleibt die Turbulenz als Einflußgröße auf die Geschwindigkeit der Fällung? Antworten werden zurückgestellt.
- Bild 17: Konzept für ein Gesamtmodell der Desoxidation ab initio ad finem.
- Bild 18: Einbeziehung der klassischen Keimbildungstheorie, des diffusiven Partikelwachstums, der Ostwald-Reifung, der Brown'schen Bewegung sowie der Agglomeration in turbulenten Strömungen (Ebneth und Rüttiger) in das Modell, das von Kahlweit und Kampmann 1970 zur Beschreibung von Salzfällungen entwickelt wurde. Abbruchbedingung: d<sub>max</sub> = 72 μm.
- <u>Bild 19:</u> Ausfällung sphärisch im Bereich r < 1 µm auch bei Brown'scher Begegnung unabhängig von der Turbulenz und korallig als Vergröberungsprodukt in turbulenter Strömung; siehe die Übereinstimmung mit Bild 5.
- <u>Bild 20:</u> Linke Seite: Bildung und Verlust der Spezies i durch Assoziation oder Dissoziation von 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Molekül durch Diffusion. Rechte Seite: Bildung und Verlust der Spezies i durch Stoßvorgänge; keine Spaltung zugelassen. Die Zeitbilanzen dN<sub>i</sub>/dt umfassen 6 Terme.
- Bild 21: Zusammenfassung von Bild 20. Das Kronecker-Symbol trägt dem Umstand Rechnung, daß die Agglomeration von (i + i) →2 i den Verlust von 2 Exemplaren i bedeutet. Die angegebenen Assoziations- und Dissoziations-Koeffizienten liefert die Diffusionstheorie; Kollisionskoeffizienten nach Literatur.

- <u>Bild 22:</u> Die Berechnungen wurden mit Basisdaten von Bild 22 durchgeführt. Die Werte  $[O]_i$  und  $[O]_{eq}$  kennzeichnen die Desoxidation einer 50 t Schmelze mit einer Turbulenzintensität von  $(\hat{\epsilon}/\nu)^{1/2} = 123 \text{ s}^{-1}$  (Nakanishi und Szekely 1975; s. auch Bild 11). Für die Berechnung der Echtzeit in den folgenden Graphiken gilt t = 0.4 · t\* us.
- <u>Bild 23:</u> Computersimulation im Zeitbereich von 20  $\mu$ s bis 1 ms; i = 10<sup>4</sup> entspricht einem Partikeldurchmesser von rd. 10 nm. Stabiler Keim weist 14 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -

Moleküle auf.  $N_{1}^{*} = \frac{300}{3} = 100$  maximal und  $\frac{3}{3} = 1$  minimal,

das sind 2,63 · 10<sup>23</sup> m<sup>-3</sup>.

Ergebnisse: Anzahldichte kleiner Partikel nimmt mit der Zeit ab, großer Partikel durch Diffusion und Brown'sche Kollisionen zu. Ausbildung eines Häufigkeitsmaximums mit Steilabfall zur Maximalgröße, die mit der Zeit zunimmt. Berechnungen für t > 1 ms wegen erschöpfter Rechnerkapazität nicht möglich. Für diesen Bereich Berechnungen mit 50 geometrisch geordneten Partikel-Größenklassen.

- Bild 24:Mit dieser Hilfsmethode wird der experimentell prüfbare Zeitbereich von<br/>10 s bis 1000 s numerisch zugänglich.<br/>Linkes Teilbild: In dem von Wang et al. dokumentierten Zeitbereich von<br/>1 bis 8 min beläuft sich N<sub>d</sub> für 2 µm zwischen 10<sup>13</sup> bis 5 ·10<sup>11</sup> m<sup>-3</sup> in<br/>akzeptabler Übereinstimmung mit dem Experiment. N<sub>d</sub> = 12 µm um den<br/>Faktor 100 seltener, deshalb metallographisch schwer zu detektieren.<br/>Rechtes Teilbild: Dokumentiert Zeitentwicklung des Partikelgrößen-<br/>spektrums. Übergang von enger Häufigkeitsverteilung in breites, nahezu<br/>"self-preserving"-Größenspektrum (siehe Ebneth und Rüttiger). Abbruch<br/>der Berechnungen bei d<sub>max</sub> = 72 µm; Häufigkeit dieser Größenklasse nach<br/>500 s rd. 5 · 10<sup>8</sup> m<sup>-3</sup> oder 500 cm<sup>-3</sup>, d.i. n<sub>F</sub> ≅ 0,4 mm<sup>-2</sup>.
- <u>Bild 25:</u> Abbau von (O)<sub>ges</sub> von 400 auf 20 ppm in 800 s nach Modellrechnung und im technischen Prozeß. Damit erhält die "Über-Alles"-Theorie der Desoxidation eine beeindruckende Abstützung, wenn auch keinen allgemein gültigen Beweis, d.h. Theorie ist nicht im Widerspruch mit der prozeßtechnischen Erfahrung.
- <u>Bild 26:</u> Die Veröffentlichung von 2003 sowie zahlreiche Vorträge (auch im Fachausschuß) hat keinerlei Reaktion zur Folge gehabt. Dagegen bereits 2004 in Korea: Publikation von Zhang und Lee unter Bezug auf eigene Arbeit mit quantitativ sehr ähnlichen Ergebnissen.

Damit ist das Gerüst einer Theorie der Desoxidation ab initio ad finem in den Grundzügen erarbeitet.

#### IV Emulgierung von Topschlacken

- <u>Bild 28:</u> Entnahme von Großproben (zu je 15 bis 20 kg Gewicht) aus Ar-gespülter Stahlschmelze ( $V_{Ar}$  = 900 l<sub>STP</sub> min<sup>-1</sup> über 3 Spülsteine). Metallographische Untersuchung geschliffener Teilproben. Befund: Erstarrte Tropfen in Stahlmatrix. Insgesamt wurden 885 Schnittkreise vermessen. d<sub>max</sub> = 2,5 mm; Einteilung in 18 geometrisch geordnete Klassen.
- Bild 29: Die mathematisch-stereographische Auswertung ergibt die Tropfenanzahldichte als Funktion der Tropfengröße (Tropfenklasse). Das Größenspektrum erstreckt sich von rd. 2,5 mm bis unter 7 μm. Die Population erscheint weitgehend homogen. Die Volumenanzahldichte liegt bei rd. 700 cm<sup>-3</sup> und ist damit um mindestens 6 Zehnerpotenzen kleiner als die Fällungsdichte. Die Oberfläche der emulgierten Tropfen liegt bei rd. 1,5 m<sup>2</sup> je Tonne Stahl.
- <u>Bild 30:</u> Zur Anwendung der Emulgiertheorie sind Kenndaten des heterogenen Auftriebsfreistrahls notwendig (das betrifft ui, cos α, D<sub>SP</sub>). Die Berechnungen sagen große Tropfen im mm-Bereich voraus; eine Erklärung für die Bildung kleiner Tropfen steht aus (herabgesetzte Grenzflächenspannung?).
- <u>Bild 31:</u> Vereinfachende Überschlagsrechnungen liefern die Bildungsrate von Tropfen in kg s<sup>-1</sup> und in Anzahl s<sup>-1</sup> sowie deren gesamte Grenzfläche in m<sup>2</sup> als Funktion des Gasvolumenstroms und des Außendrucks.
- Bild 32: Beim Intensivspülen zur Entschwefelung von Stahlschmelzen mit konditionierten Topschlacken liefert die Reaktion an den emulgierten Tropfen den Hauptteil des Schwefel-Umsatzes. Grenzfläche im Meniskus etwa 8 m<sup>2</sup>, Grenzfläche der Tropfen etwa 300 m<sup>2</sup>. Die Schwefel-Abbaukurve (transitorischer Phasenkontakt) wurde mit einer durchschnittlichen Residenz -Time von 6 s berechnet. Damit ist nachgewiesen: ohne Topschlacken-Emulgierung keine Stahlentschwefelung.
- <u>Bild 33:</u> Mit speziell in der Zusammensetzung getrimmten Schlacken ermöglicht deren Emulgierung auch eine tertiäre Desoxidation der Stahlschmelze

 → a<sub>[a]</sub> sinkt infolge reduzierter Aktivität von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> oder MnO (z.B. bei halbberuhigten Stahlschmelzen, Publikation Holappa).
 Besonderer Effekt: Aufnahme von MgO in der Tropfenoberfläche.
 Ungeklärt: MgO-Ausfällung oder MgO-Partikel Einfang.
 Die Metallurgie der Pulver-Injektion von Reaktionsschlacken bietet zahlreiche, noch ungenutzte Eingriffspotentiale.

<u>Bild 34:</u> Emulgierung von Schlacke, wenn gegen Gießende Topschlacke von der Pfanne in den Tundish überführt wird. Unterschiedliche Einschlußchemie: Normaler Gießbereich: Ca-Aluminate; kontaminierter Bereich: Einschlüsse enthalten Komponenten der Topschlacke. Schlackenmitlauf führt zur Vergröberung der in der Kokille und im Strang detektierten Einschlüsse; d<sub>max</sub>, bis 150 µm auf der Losseite des Stranges. Fehlendes Untersuchungsergebnis: Welche Größenverteilung weisen die Ca-Aluminat-Tropfen in der Pfannenschmelze kurz vor dem Vergießen auf? Wirkung einer Reoxidation der Stahlschmelze auf den Partikelbestand bisher ungeklärt:

- Erneute Keimbildung?
- Vergröberung des Partikelbestandes? Hierfür gibt es zumindest Hinweise.

#### V Umlösung von Tonerde-Partikel

- <u>Bild 35:</u> Umlösung von Tonerde-Partikeln mit Ti; unmittelbarer Eingriff in den Pfannenbestand der Mikro-Partikel.
- Bild 36: Aus thermodynamischen Daten berechnetes System Fe/Al/Ti/O bei 1600° C.

Eingezeichneter Stern: Zielbereich für die Produktion von IF-Güten (heute jedoch abgesenkte Ti-Gehalte)

- Ca-Behandlung von Stahlschmelzen: Verflüssigung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel, Entschwefelung und Vermeidung von Clogging (positiv wirkender Eingriff in die Population der Mikro-Einschlüsse).
- Ausfällung von (TiC,N) und damit IF-Qualität durch Zulegieren von FeTi als Forderung der Kontiglühtechnik.
- Nach Ausweis des Bildes 36 keine enge Begrenzung der Ti-Gehalte, Umsetzungen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht zu erwarten, reine Legierung mit Ti.
- ⊙ Erfahrungen bei Hoesch: Bei % Ti ≅ % Al massive Probleme durch Clogging im Pfannenausguß.
- Maßnahmen: Absenkung des [C]-Gehaltes auf < 20 ppm, Begrenzung von [N] auf < 30 ppm. Damit Bedingung % Al / % Ti ≧ 4, z.B. 0,060 % Al und 0,015 % Ti. Ergebnis: Vergießen ohne Clogging.
- <u>Bild 37:</u> Bei den Labor-Untersuchungen an der Carnegie Mellon Univ. stand der Clogging-Effekt nicht im Mittelpunkt. Zielbereich hier: 0,060 % Al und 0,060 % Ti.
  - Metallographischer Befund (Größenmaßstab 2 µm; Teilbilder e) und f) dagegen 1 µm) bei Legierung mit 70 %, 30 % - FeTi und 100 % Ti: 1 Min. nach Al-Zugabe überwiegend sphärische Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Partikel (wie in Bild 6). 3 Min. nach Ti-Zugabe Dual-Phasen-Bestand mit hohen Ti-Gehalten. Nach 8 Min. Versuchsdauer nur noch irreguläre (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-

Partikel ohne Ti. D.h. transienter Umsatz 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 Ti  $\rightleftharpoons$  3 Al<sub>2</sub> Ti O<sub>5</sub> + 4 Al von links nach rechts, anschließend von rechts nach links unter Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts mit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) als stabiler Phase.

Erklärung: Beim Aufschmelzen von FeTi oder Ti lokal hohe Konzentration an Ti, so daß obiger Umsatz möglich wird.

Annahme: Clogging ist auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ablagerung irregulärer Form zurückzuführen. Probleme: - Warum Ti im Zentrum der Partikel? - Welche Bedeutung kommt der Partikel-Population im Ti-Legierungsmittel zu?

<u>Bild 38:</u> Teilbild a) : Fällung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (wie Bild 7), zeitstabile sphärische und irreguläre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Partikel.

Teilbild b): keine Änderung des morphologischen Befundes, bei der

Bedingung Al/Ti  $\cong$  4.

Teilbild c) und Teilbild d): Völlige Umwandlung in irreguläre  $Al_2O_3$  - Partikel, wenn Al/Ti = 1, d.h. 0,060 % Al und 0,060 % Ti.

Folgerung: Al/Ti  $\geq$  4 einhalten, um Clogging zu vermeiden in voller Übereinstimmung mit der prozeßmetallurgischen Erfahrung.

#### VI Fragen mit Antworten, Fragen ohne Antworten

Die Ausfällung von 600 ppm [O] mit [Al] liefert rd. 1,3 kg (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je Tonne Stahl; das entspricht einem Würfel von rd. 7 cm Kantenlänge. Traum der Metallurgen: Desoxidation kombiniert mit der Produktion von Tonerde-Feuerfeststeinen. Realität; Aufteilung der Masse in Partikel von µm - Abmessung.

 Es wurde eine Theorie der Desoxidation ab initio ad finem in diesem Vortrag vorgestellt und zumindest im Ergebnis als wahrscheinlich und damit als nicht ganz falsch bewertet.
 Dabei ergibt sich jedoch ein schwerwiegendes Gegenargument:
 Warum/weshalb soll die Ausfällreaktion diffusionsgesteuert wie in einer festen

Matrix vonstatten gehen? Die Schmelze ist nicht im Zustand der Stagnation sondern im Zustand hochgradiger Turbulenz!

- <u>Bild 40:</u> Skizze eines Wasserstroms in ein Auffangbecken unter Wirbel- und Turbulenzerzeugung (da Vinci, 1509). Die Eddy Viscosity geht im Mikromaßstab in die atomare Viskosität über, Turbulenzimpulse können in die sog. Kolmogorov-Zelle nicht eindringen. Bei einer Energiedissipation von 1,22 · 10<sup>-2</sup> [W kg<sup>-1</sup>) wie nach Bild 22 ist deren Abmessung I<sub>K</sub> ≅ 80 [µm] und entspricht damit etwa der Abmessung des Hofes atomarer Diffusion. Die mittlere Existenzzeit der Kolmogorov-Zelle liegt bei rd. 8 [ms]. In dieser Zeit ist die Ausfällreaktion weit fortgeschritten. Mit dem Transfer in die nachfolgende Kolmogorov-Zelle setzt sich die diffusionsbestimmte Fällung fort. Das Ergebnis sind sphärische Mikropartikel.
- 2) Die Stoßeffektivität bei der Begegnung zweier Partikel in turbulenter Strömung wird zu 1 gesetzt. Ursache: Wirkung der Ostwald-Reifung bei unterschiedlich großen Partikeln sowie Restausfällung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Folge: die agglomerierten Partikel haben kein Leervolumen.
- 3) Die Zeitskale der Ausfällreaktion reicht bis etwa 1 [s] und liegt deshalb unterhalb der gegenwärtigen experimentellen Erfahrung. Die Zeitskale der makroskopi-

schen, betriebstypischen Vermischung beläuft sich auf rd. 1 [min]. Damit ist die Vermischung der zeitbestimmende Teilschritt der makroskopischen Desoxidation. Die sehr schnelle Ausfällreaktion folgt momentan der Vermischung. Dabei zieht die Vermischungsfront bei einer Geschwindigkeit von 1 [ms<sup>-1</sup>] eine Ausfällzone von etwa 1 [mm] Dicke hinter sich her. Die lokale Übersättigung der Schmelze ist damit nicht nur eine Funktion der Ausfällzeit sondern wegen des laufenden Umsatzes (Verbrauch an AI) auch eine Funktion des Vermischungsfortschritts.

- 4) Damit ist die Aufgabe f
  ür die Entwicklung eines "advanced" Desoxidationsmodells gestellt: Zu kombinieren sind Vermischung (Zeitskale min) und Ausf
  ällreaktion (Zeitskale s). Die Modellierung von Umsetzungen mit verschiedenen, gekoppelten Zeitskalen wird in der Theorie der "Flamelets" bereits angewandt.
- 5) In diese Entwicklung sind Parameterstudien auf der Grundlage des vorgestellten Gesamtmodells einzubeziehen. Als Variablen sind von Bedeutung: die Turbulenzintensität, die Grenzflächenspannung, der Diffusionskoeffizient sowie andere Fällreaktionen, wie z.B. mit Si, mit MnSi, mit Ti.
- 6) Völlig unbeantwortet ist die Frage nach der Bedeutung der Reaktionsenthalpie geblieben. Die Vollberuhigung einer unberuhigten Stahlschmelze liefert rd. + 30° C. Die lokale Ausfällung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht einer lokalen Energiequelle, deren Verteilung auf Stahlschmelze und wachsende Partikel eine entsprechende Modellvorstellung erfordert.
- 7) Erinnert sei nochmals an das bereits benannte Problem der Reoxidation. Die Frage, ob die Einwirkung einer Reoxidation zu erneuter Keimbildung führt oder zu einer Vergröberung des Partikelbestandes ist bisher unbeantwortet.
- <u>Bild 41:</u> Ebneth und Rüttiger haben darauf hingewiesen, daß Koagulation/ Agglomeration auch im Strangsumpf stattfinden. Die Vergröberung sollte um so ausgeprägter sein, je länger die Durcherstarrungszeit. Die Ergebnisse in der angegebenen Publikation bestätigt diese Voraussage. Daraus kann man zu einer extremen Schlußfolgerung gelangen: Die Pfannenschmelzen werden in "sauberem" Zustand angeliefert und anschließend im Stranggießprozeß "verdorben".
- Bild 42: Überleitung zum nächsten Vortrag.

Die vorgestellte, noch unvollständige Theorie kann das Orientierungsgerüst bilden für eine erneute und vertiefte Bearbeitung des Problemkreises "Desoxidation und oxidischer Reinheitsgrad". Das Thema hat zudem bedeutsame Ausläufer bei der Produktion von Feinstkornstählen. Meine Ausführungen sollten aber auch klargemacht haben, daß bei einem derartigen F & E-Programm aussagekräftigen Betriebsversuchen eine hohe Bedeutung zukäme.

Die Technik "Inclusion Engineering" steht nicht am Ende sondern am Anfang ihrer prozeßtechnischen Nutzung.



Pluschkell, W.

**IMET/TU Clausthal** 

# Ansichten und Einsichten über den Ablauf der

Desoxidation von Stahlschmelzen

Einige experimentelle Befunde Koagulation/Agglomeration von Partikeln Desoxidation: ab initio ad finem Emulgierung von Topschlacke Umlösung von Tonerde-Partikeln

Fragen mit Antworten, Fragen ohne Antworten

Düsseldorf, Januar 2011

Einige experimentelle Befunde







**Desoxidation mit Aluminium** (Olette, M.: IRSID, C.I.T. nº 9, 1973)



#### Einschluß-Anzahldichte

(Wang, C.; Nuhfer, N.T.; Sridhar, S.: Met. Mat. Trans. 40 B (2009), p. 2005/2021 & p. 2022/2034; 41 B (2010) p. 1084/1094)



#### Einschluß-Klassifizierung

(Wang, C.; Nuhfer, N.T.; Sridhar, S.: Met. Mat. Trans. 40 B (2009), p. 2005/2021 & p. 2022/2034; 41 B (2010) p. 1084/1094)



## Ablauf der Desoxidation mit Aluminium

(Wang, C.; Nuhfer, N.T.; Sridhar, S.: Met. Mat. Trans. 40 B (2009), p. 2005/2021 & p. 2022/2034; 41 B (2010) p. 1084/1094)



Koagulation / Agglomeration von Partikeln

Günter Ebneth und Karl Rüttiger, Dortmund

# Ein theoretisches Modell für die Berechnung der Koagulation flüssiger und fester Oxidteilchen im strömenden flüssigen Stahl

Mitteilung der Forschung und Qualitätskontrolle der Hoesch Hüttenwerke AG, Dortmund

Bericht Nr. 215 des Ausschusses für metallurgische Grundlagen des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute\*)

Mathematische Untersuchung der Koagulation von im flüssigen Stahl suspendierten Teilchen. Allgemeine Lösungen der Koagulationsgleichung. Erweiterung auf die Agglomeration fester Teilchen. Berechnung verschiedener Beispiele.

Arch. Eisenhüttenwes. 47 (1976) Nr. 5 Mai

Günter Ebneth und Karl Rüttiger, Dortmund

# Ein theoretisches Modell für die Berechnung der Koagulation flüssiger und fester Oxidteilchen im strömenden flüssigen Stahl unter Berücksichtigung von Abscheidungs- und Gießvorgängen

Mitteilung der Forschung und Qualitätskontrolle der Hoesch Hüttenwerke AG, Dortmund

Bericht Nr. 219 des Ausschusses für metallurgische Grundlagen des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute\*)

Erweiterung der Koagulationsgleichungen zur Beschreibung von Koagulationsprozessen mit Abscheidungs- und Gießvorgängen. Berechnung verschiedener Beispiele. Herleitung einer allgemeinen Formel für Gradientenkoagulation.







Dagegen Gradientenkoagulation (Scherströmungen)

$$\dot{V}_{r_1,r_2}^{Gr} = \frac{4}{3} \cdot \frac{dw}{dy} \cdot (r_1 + r_2)^3$$



50 % Abscheidung nach 62 min 90 % Abscheidung nach 146 min

t<sub>K</sub> = 250 s ≜ 4,2 min



Entwicklung der Partikelgröße

TU Clausthal IMET



Wachstum flüssiger und fester Partikel beim Stranggießen

Desoxidation: ab initio ad finem



Evolution de la teneur en oxygène dissous suivant le mode d'introduction de l'addition d'aluminium (Olette, M.; Gatellier, C.; Torsell, K.: Berg. u. Hüttenm. Monatshefte 113 (1968) Nr. 11, S.484/492)



Diffusionsbestimmtes Wachstum von Oxidteilchen (Pluschkell, W.: U. A. Phys. Chem.; VDEh, Düsseldorf, 12.11.1976)



### Kinetik der Desoxidation

- 1. Auflösung und Einmischung des Desoxidationsmittels
- 2. Oxidkeimbildung
- Wachstum der Oxidpartikel unter Ausfällung von gelöstem Sauerstoff, "Ostwald-Reifung"
- 4. Koagulation durch Stoßprozesse, Agglomeration
- 5. Schwereseigerung und Flotation der Einschlüsse
- 6. Abscheidung der Oxidpartikel in der Schmelzengrenzfläche

- Grundbaustein des numerischen Modells ist das gelöste [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]- Molekül (Monomer)
- 2) Diffusiver Transport und Anlagerung von Monomeren bilden Embryonen wachsender Größe
  - Nummerierung nach Anzahl i der Monomere im Cluster
  - Konzentration N<sub>i</sub> in [Anzahl m<sup>-3</sup>]
- 3) Keimbildung findet statt bei Erreichen der kritischen Größe  $i_c$ , Anwendung der klassischen Theorie homogener Keimbildung
- 4) Embryonen und Partikel sind sphärisch
- Wachstum ausgefällter (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) -Partikel durch Monomer Diffusion, Ostwald-Reifung und Stoß-Agglomeration (Brownsche Bewegung und Stoß in turbulenter Strömung)
- 6) Maximale Partikelgröße  $i_{max}$  vorgegeben mit Abbruchbedingung in der Modell-Rechnung (hier:  $r_{i,max} = 36 \ \mu m$ ).

Grundannahmen der Modellentwicklung Basic Assumptions of the Model Formulation



# **Morphology of Alumina Inclusions**

(Zhang, L.; Pluschkell, W.: Ironmaking and Steelmaking 30 (2003) No. 2, p. 106/109)



Bildung von i durch Assoziation von 1

$$\frac{\mathrm{dN}_{i}}{\mathrm{dt}} = + \beta_{1, i-1}^{\mathrm{D}} \cdot \mathrm{N}_{1} \cdot \mathrm{N}_{i-1}$$

Bildung von i durch Dissoziation von 1

$$\frac{\mathrm{dN}_{i}}{\mathrm{dt}} = + \alpha_{i+1} \cdot A_{i+1} \cdot N_{i+1}$$

Verlust von i durch Dissoziation von 1

$$\frac{\mathrm{dN}_{i}}{\mathrm{dt}} = -\alpha_{i} \cdot A_{i} \cdot N_{i}$$

Verlust von i durch Assoziation von 1

$$\frac{dN_i}{dt} = -\beta_{1, i}^{D} \cdot N_1 \cdot N_i$$

Zeitbilanz der Anzahldichte Ni als Funktion der Monomer – Diffusionsstromdichte

> (Zhang, L.; Pluschkell, W.: Ironmaking and Steelmaking 30 (2003) No. 2, p. 106/109)

Bildung von i durch Agglomeration



$$\frac{\mathrm{dN}_{i}}{\mathrm{dt}} = + \sum_{j=i_{c}}^{i-i_{c}} \Phi_{j,i-j} \beta_{j,i-j}^{C} N_{j} N_{i-j}$$

Verlust von i durch Agglomeration



$$\frac{\mathrm{dN}_{i}}{\mathrm{dt}} = -N_{i} \sum_{j=i_{\mathrm{C}}}^{i_{\mathrm{max}}} (1+\delta_{i,j}) \Phi_{i,j} \beta_{i,j}^{\mathrm{C}} N_{j}$$
$$\delta_{j=i} = 1; \quad \delta_{j\neq i} = 0$$

Zeitbilanz der Anzahldichte Ni als Funktion der Agglomerationsstromdichte Anzahlbilanz/Population Balance

TU Clausthal IMET

$$\begin{aligned} \frac{dN_{i}}{dt} &= -\left(\beta_{1,i}^{D} N_{1} N_{i} + \alpha_{i} A_{i} N_{i} + N_{i \ge i_{c}} \sum_{j=i_{c}}^{i_{max}} (1 + \delta_{i,j}) \Phi_{i,j} \beta_{i,j}^{C} N_{j}\right) \\ &+ \left(\beta_{i,i-1}^{D} N_{1} N_{i-1} + \alpha_{i+1} A_{i+1} N_{i+1} + \sum_{j=i_{c}}^{i-i_{c}} \Phi_{j,i-j} \beta_{j,i-j}^{C} N_{j} N_{i-j}\right) \end{aligned}$$

- (Sedimentations- und Abscheidestromdichte) Kronecker-Symbol  $\begin{cases} \delta_{i,j} = 0, \ wenn \ i \neq j \\ \delta_{i,j} = 1, \ wenn \ i = j \end{cases}$ 

Geschwindigkeitskoeffizienten/Rate Coefficients

Assoziation von Pseudo-Molekülen :  $\beta_{1,i}^{D} = 4\pi D_1 r_i$ 

Dissoziation von Pseudo-Molekülen :  $\alpha_i = \beta_{1,i}^D \frac{N_1}{A_i}$ 

Kollisionen durch Braunsche Bewegung und turbulente Strömung

$$\beta_{i,j}^{C} = \beta_{i,j}^{B} + \beta_{i,j}^{T} = \frac{2kT}{3\mu} \left( \frac{1}{r_{i}} + \frac{1}{r_{j}} \right) (r_{i} + r_{j}) + 1,3 (r_{i} + r_{j})^{3} \left( \frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(Zhang, L.; Pluschkell, W.: Ironmaking and Steelmaking 30 (2003) No. 2, p. 106/109)

Pluschkell, W. 21

Dimensionslose Größen :

$$\begin{split} N_{i}^{*} &= \frac{N_{i}}{N_{1}, eq}; \qquad \beta_{1,i}^{D*} = \frac{\beta_{1,i}^{D}}{\beta_{1,1}^{D}}; \qquad \beta_{i,j}^{C*} = \frac{\beta_{i,j}^{C}}{\beta_{1,j}^{D}}; \\ t^{*} &= \frac{t}{\frac{1}{\beta_{1,1}^{D} N_{1,eq}}} = \beta_{1,1}^{D} N_{1,eq} t \,. \end{split}$$

Basis - Daten :

T = 1873 K 
$$\mu = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$$
  
D<sub>1</sub> = 3,0 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}  $\sigma = 0,5 \text{ Nm}^{-1}$   
V<sub>m</sub> = 3,8 \cdot 10^{-5} m^3 mol^{-1}  $\dot{\epsilon} = 1,22 \cdot 10^{-2} m^2 s^{-3}$   
 $(\dot{\epsilon}/\nu)^{1/2} = 123 \text{ s}^{-1}$ 

 $[O]_{initial} = 300 \text{ppm}$  $[O]_{eq} = 3 \quad \text{ppm} \Rightarrow N_{1,eq} = 2,63 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ 

Abgeleitete Größen :

$$\begin{aligned} r_1 &= 2,47 \cdot 10^{-10} \, m \\ \beta_{1,1}^D &= 9,31 \cdot 10^{-18} \, m^3 s^{-1} \\ t^* &= \beta_{1,1}^D \, N_{1,eq} \, t = 2,45 \cdot 10^6 \, t \\ t &= 0,4 \, t^* \mu s \end{aligned}$$

Steuer - Funktion für die Bildung von [Al2O3]Pseudo - Molekülen

$$N_{1,(t)} = 100 \cdot N_{1,eq} \left[ 1,0 - exp(-0,1 \cdot t^*) \right]$$

Daten und Funktionen für die Berechnungen Data and Functions used for Computations



# **Size Distribution Evolution with Increasing Time**



**Inclusion Concentration** versus Time

**Inclusion Size Distribution as a Function of Time** 



# **Total Oxygen: Comparison between Calculation and Experiment**



Kinetik der Desoxidation mit Aluminium Kinetic of Aluminium Deoxidation (Zhang, J.; Lee, H.-G.: ISIJ Int. 44 (2004) S. 1629/38)

Emulgierung von Topschlacke



Emulgierte Schlackentropfen Emulsified Slag Droplets

(Diss. T. Buhles, TU Clausthal, Nov. 2002)



Berechnete Klassierung der räumlichen Tropfenanzahldichte Computed Classification of the Volumetric Dropnumberdensity

(Matthies, C.: Studienarbeit, IMET-TU Clausthal, Jan. 2002)



Mechanismus der Topschlacken Emulgierung Mechanism of Top Slag Emulsification (Oeters, F.: Metallurgy of Steelmaking, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1989)



Gas injection rate in m<sup>3</sup>(S.T.P.)/min



# Mechanism of top slag emulsification

(Lachmund, H.; Xie, Y.; Buhles, T.; Pluschkell, W.: steel research 74 (2003) No. 2, p. 77/85)



Verlauf der Entschwefelung in Abhängigkeit vom Phasenkontakt Course of the Desulphurisation in Dependence of the Phase Contact

(Diss. T. Buhles, TU Clausthal, Nov. 2002)

![](_page_42_Figure_1.jpeg)

![](_page_43_Figure_1.jpeg)

Größenverteilung von Einschlüssen verschiedener Herkunft in zwei Brammen mit und ohne Schlackenmitlauf (Jacobi, H.; Klemp, R.; Wünnenberg, K.: Stahl u. Eisen 107 (1987) Nr. 17, S. 773/ 780)

Umlösung von Tonerde-Partikeln

![](_page_45_Figure_1.jpeg)

Calculated oxide phase diagram equilibrated with the Fe-Ti-Al-O system at 1873 K.

> (Wang, C.; Nuhfer, N.T.; Sridhar, S.: Met. Mat. Trans. 40 B (2009), p. 2005/2021 & p. 2022/2034; 41 B (2010) p. 1084/1094)

![](_page_46_Figure_1.jpeg)

# Morphologie der Einschlüsse

(Wang, C.; Nuhfer, N.T.; Sridhar, S.: Met. Mat. Trans. 40 B (2009), p. 2005/2021 & p. 2022/2034; 41 B (2010) p. 1084/1094)

![](_page_47_Figure_1.jpeg)

### Entwicklung der Einschlußtypen

(Wang, C.; Nuhfer, N.T.; Sridhar, S.: Met. Mat. Trans. 40 B (2009), p. 2005/2021 & p. 2022/2034; 41 B (2010) p. 1084/1094)

![](_page_48_Picture_0.jpeg)

# Fragen mit Antworten, Fragen ohne Antworten

![](_page_49_Figure_1.jpeg)

(Leonardo da Vinci, 1509)

# Mikro- Skalierung nach Kolmogorov Kolmogorov's Microscales (Friedlander, S.K; Topper, L. (Eds): Turbulence, Intersc. New York 1962)

![](_page_50_Figure_1.jpeg)

Particle diameter, µm

![](_page_50_Figure_3.jpeg)

Particle diameter, µm

Inclusion size distribution in as-cast material from different casting processes, steel 304, Si-deoxidised

steel research 72 (2001) No. 11 + 12

# Strip properties and processing in twin roll casting of stainless and low carbon steels

Hans-Ulrich Lindenberg, Gabriele Brückner and Karl-Heinz Tacke

![](_page_51_Figure_0.jpeg)

Aufstiegsgeschwindigkeit fester Partikel  $Q_{Fe} = 7,0.10^3 \text{ kg m}^{-3}$   $Q_P = 3,4.10^3 \text{ kg m}^{-3}$   $\eta = 0,01 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Knüppel, H.; Brotzmann, K.; Förster, N.W.: Stahl u. Eisen 85 (1965), S. 675/688)