

**Direkte Untersuchung des Aufschmelz- und
Erstarrungsverhaltens von Gießpulvern und Gießschlacken
unter Anwendung von Hochtemperaturverfahren**

Dissertation am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde der
Montanuniversität Leoben zur Erlangung des Grades eines
Doktors der montanistischen Wissenschaften

Nathalie Kölbl

Leoben, Mai 2010

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, Mai 2010

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen meiner Tätigkeiten am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde der Montanuniversität Leoben im Bereich Gießpulver und Gießschlacken entstanden. Mein besonderer Dank gilt Herrn O.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Harald Harmuth für seine fachliche Unterstützung und Anregungen in alle Phasen dieser Arbeit, die entscheidende Voraussetzungen für den erfolgreichen Abschluss dieser Dissertation waren.

Herrn Ao.Univ.-Prof. Dr.phil. Oskar W. Thalhammer möchte ich für die Begutachtung der Arbeit ganz herzlich danken.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde für die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Weiters möchte ich mich bei meinen Industriepartnern RHI AG, voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG, voestalpine Stahl GmbH und dem österreichischen Kompetenzzentren-Programm COMET, das mit Mitteln des BMVIT, des BMWA, des Landes OÖ, des Landes Steiermark, der SFG, des Landes Tirol sowie der Tiroler Zukunftsstiftung diese Arbeit fördert, für die Finanzierung dieses Projektes bedanken.

Phasenverzeichnis

Phasenname	Chemische	Formel	Kurzschreibweise
Albit		$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	NAS ₆
Akermanit		$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	C ₂ MS ₂
Anorthit		$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	CAS ₂
Calcit		CaCO_3	
Carnegieit		NaAlSiO_4	NAS ₂
Colemanit		$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Combeite		$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$	NC ₂ S ₃
Cuspidin		$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$	
Diopsid		$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	CMS ₂
Feldspat	(Ba,Ca,Na,K,NH ₄)(Al,B,Si) ₄ O ₈		
Fluorpectolit		$\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{F}$	
Fluorrichterit		$\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$	
Flussspat/Fluorit		CaF_2	
Forsterit		Mg_2SiO_4	M ₂ S
Gehlenit		$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})\text{O}_7$	C ₂ AS
Korund		Al_2O_3	A
Kryolith		NaF	
Magnesit		MgCO_3	
Melilit	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg)(Si,Al) ₂ O ₇		
Natrit		Na_2CO_3	
NC ₃ S ₂		$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$	
Nephelin		$(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$	NAS ₂
Pectolit		$\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$	NC ₄ S ₆ H
Periklas		MgO	
Quarz		SiO_2	S
Rankinit		$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	C ₃ S ₂
Soda		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
Spodumen		$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	
Villiaumit		NaF	
Wollastonit		CaSiO_3	CS
Xonotlit		$\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$	C ₆ S ₆ H ₂

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung

1	Problemstellung	1
2	Stand der Technik	2
2.1	Gießpulver für den Strangguss von Stahl	2
2.1.1	Chemische Zusammensetzung von Gießpulvern	2
2.1.2	Funktionen und Eigenschaften von Gießpulvern und Gießschlacken	3
2.1.3	Beständigkeit der Mineralphasen des Originalpulvers und Bildung neuer Mineralphasen in Abhängigkeit der Temperatur	5
2.1.4	Kristallisation von Gießschlacken	6
2.2	Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Aufschmelzverhaltens von Gießpulvern	8
2.2.1	Confocal Scanning Laser Microscopy inklusive Heiztisch	8
2.2.2	Differentialthermoanalyse inklusive Thermogravimetrie	9
2.2.3	Mineralogische Untersuchungen von Stufenglühungen	10
2.2.4	Phänomenologische Prüfverfahren	11
2.3	Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Erstarrungsverhaltens von Gießschlacken	12
2.3.1	Confocal Scanning Laser Microscopy inklusive Heiztisch	12
2.3.2	Double/Single Hot Thermocouple Technique	14
2.3.3	Weitere Prüfverfahren	17
3	Heiztischmikroskopie	20
3.1	Aufbau	20
3.2	Probenvorbereitung	21
3.3	Inbetriebnahme und Auswahl geeigneter Versuchsparameter	22
3.4	Untersuchungen und Ergebnisse	24
3.5	Verifikation der Ergebnisse der Heiztischmikroskopie	32

4	Hot Thermocouple Technique	35
4.1	Konstruktion und Herstellung der Hot Thermocouple Technique	35
4.2	Temperaturregelung und Datenaufzeichnung	37
4.3	Probenvorbereitung	40
4.4	Inbetriebnahme und Auswahl geeigneter Versuchsparameter	40
4.5	Untersuchungen und Ergebnisse	42
5	Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen	49
6	Ausblick	52
	Literaturverzeichnis	53

Anhang

Kurzfassung

Gießpulver werden beim Strangguss von Stahl in Form von Pulvern bzw. Granulaten in der Kokille auf die flüssige Stahloberfläche aufgegeben, wo sich folgende Schichten bilden: in Kontakt mit der Atmosphäre eine Schicht aus Originalpulver, darunter eine gesinterte Schicht und auf dem Stahlbad eine flüssige Schicht. Die flüssige Gießschlacke fließt in den Spalt zwischen Kokille und Strang, wo sich ebenfalls 3 Schichten ausbilden: eine glasige an der Kokillenwand, eine kristalline in der Mitte und eine flüssige in Kontakt mit dem Stahlstrang.

Um die Vorgänge in der Kokille unter Laborbedingungen untersuchen zu können, wurden in der Vergangenheit verschiedene Methoden entwickelt, die aber teilweise entweder unbefriedigende bzw. nicht immer nachvollziehbare Ergebnisse liefern. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit die Implementierung zweier Hochtemperaturuntersuchungsmethoden und die Bewertung hinsichtlich ihrer Eignung zur Charakterisierung von Gießpulvern und deren Schlacken erläutert. Bei den Methoden handelt es sich um die Heitzschmikroskopie, die sowohl eine In-situ-Untersuchung der Probe beim Aufschmelzen als auch beim Abkühlen ermöglicht, und um die Hot Thermocouple Technique, die zur Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens transparenter Schlacken herangezogen wird.

Das Heitzschmikroskop besteht aus einem Auflichtmikroskop, auf dessen Tisch eine wassergekühlte Heizkammer angebracht ist. In der Mitte der Heizkammer befindet sich ein elektrisch beheizter Ofen, in den eine Probe von maximal 3 mm Durchmesser und 1,5 mm Höhe eingelegt werden kann. Zusätzlich verfügt die Heizkammer über die Möglichkeit einer Gasspülung. Bevor jedoch mit der Charakterisierung von Gießpulvern und -schlacken begonnen werden konnte, mussten folgende Modifikationen an der Heizkammer durchgeführt werden: Der Eintritt der Gasspülung wurde in Richtung Probe verlegt, um den Abtransport flüchtiger Bestandteile zu gewährleisten. Außerdem wurde ein weiteres Thermoelement in Form einer Schleife in den Platintiegel eingelegt, um einerseits zu verhindern, dass die schmelzflüssige Probe an den Tiegelrand wandert, bzw. um andererseits die tatsächliche Proben temperatur während des gesamten Versuchs zu ermitteln. Diese Maßnahmen haben jedoch zur Folge, dass anstatt der 1500°C Proben temperatur nur mehr 1350°C erreicht werden können, was jedoch zur Untersuchung von Gießpulvern ausreichend ist. Die Probenpräparation erfolgt entweder durch Pressen der Pulver zu Tabletten bzw. durch Pressen und anschließendes Polieren. Der Vorteil polierter Proben liegt darin, dass die Mineralphasen vor der Heitzschmikroskopie mittels Rasterelektronenmikroskop inklusive energiedispersiver Röntgenspektroskopie bestimmt werden können. In weiterer Folge wird das Gießpulver mit einer konstanten Heizrate von 10°C/min aufgeheizt und die Temperaturbereiche, bei der die jeweiligen Rohstoffe reagieren, bestimmt. Für folgende Reaktionen kann der zugehörige Temperaturbereich ermittelt werden: Kohlenstoffabbau, Cuspidinbildung, Ausbildung der ersten Schmelzphase, Kristallisation von Cuspidin in der Schmelze, Vorliegen einer homogenen Schmelzphase und im Fall einer transparenten Schmelze die Bildung der ersten Kristalle beim Abkühlen. Außerdem ist mit dem Heitzschmikroskop die Bestimmung der Kristallform möglich. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit jenen aus Simultanthermoanalyse und mineralogischen Untersuchungen von Stufenglühungen zeigt gute Übereinstimmung.

Basierend auf den bereits gewonnen Erkenntnissen wurden die Auswirkungen der Auflösung von oxidischen Einschlüssen aus dem Stahl auf das Kristallisationsverhalten der Originalschlacke und von Schlackenfilmen aus dem Betrieb im Vergleich zur Originalprobe simuliert. In beiden Fällen konnten unterschiedliche Kristallisationstemperaturen und/oder Kristallformen beobachtet werden. Die Ermittlung der Korrelationskoeffizienten zwischen relevanten Oxidgehalte und der Temperatur der ersten Kristallisation führten zu keinem aussagekräftigen Ergebnis.

Die Hot Thermocouple Technique wurde nach dem Vorbild von A. Cramb gebaut und geringfügig modifiziert. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Ofenraum, in dem sich die Heizeinheiten befinden, einem Stativ mit Kamera und Objektiv, einer Steuerung und der Bildaufzeichnung. Im Gegensatz zu anderen Geräten dieser Bauart wurden in diesem Fall der Heizzyklus und die Temperaturmessung der Probe voneinander getrennt. Dies erfolgt durch Anschweißen eines zusätzlichen Thermoelements auf die Heizdrähte, mit denen die Probe aufgespannt wird. Außerdem wurden zwei Programme mit Hilfe der Programmierumgebung LabVIEW entwickelt, wobei eines für die Temperaturregelung und das andere für die Datenaufnahme zuständig ist.

Für die Inbetriebnahme dieses Geräts und die Auswahl geeigneter Parameter wurde eine synthetische NCAS-Schlacke, die im schmelzflüssigen Zustand eine sehr hohe Transparenz aufweist, eingesetzt. Da die Schlacke bei der Untersuchung mittels Single Hot Thermocouple Technique (SHTT) einen Tropfen im vorderen Bereich des Heizdrahtes bildete und auf diese Weise die Bestimmung des kristallinen Anteils in Abhängigkeit der Zeit unmöglich war, wurde ein Hilfsmittel zum Aufspannen der Probe entwickelt, das auch für weiter Untersuchungen von Gießschlacken zum Einsatz kommt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die SHTT zur Erstellung von Time-Temperature-Transformation- (TTT-) und Continuous-Cooling-Transformation-Diagrammen (CCT-) von transparenten Schlacken eingesetzt. TTT-Diagramme werden für den Beginn der Kristallisation (0,5% kristalliner Anteil) und für 80% kristallinen Anteil angegeben, da 95% kristalliner Anteil (Ende der Kristallisation) nicht bei jeder Temperatur erreicht wird. Bei CCT-Diagrammen werden nach Möglichkeit bei allen Abkühlraten Beginn (0,5% kristalliner Anteil) und Ende (95% kristalliner Anteil) der Kristallisation gekennzeichnet. Zusätzlich können TTT-Diagramme entsprechend der unterschiedlichen Kristallformen in weitere Bereiche unterteilt werden. Bei den untersuchten Gießschlacken kann bei höheren Temperaturen die Kristallisation von Dendriten beobachtet werden, während bei niedrigeren Temperaturen viele einzelne, kleine Kristalle gebildet werden.

Die Untersuchungen zeigen, dass es die Heitzschmikroskopie ermöglicht, Gießpulver und -schlacken während des Aufschmelz- und Erstarrungsvorgangs zu charakterisieren. Auch bei der SHTT handelt es sich um eine geeignete Methode zur Beschreibung des Kristallisationsverhaltens von Gießschlacken. Während das Heitzschmikroskop aufgrund der einfachen Probenvorbereitung und der relativ raschen Durchführungszeit auch in der Eingangskontrolle eingesetzt werden kann, ist dies beim SHTT wegen der zeitintensiven Auswertung nicht der Fall.

1 Problemstellung

Gießschlacken spielen beim Stranggießen von Stahl bezüglich Schmierwirkung, Aufnahme von Oxiden aus dem Stahl und Wärmeübergang eine bedeutende Rolle. Sie tragen dazu bei, einerseits eine ausreichende Betriebsstabilität, andererseits eine gleichmäßige Produktqualität zu gewährleisten. Um dies zu erreichen, ist die Anpassung der Eigenschaften des Pulvers bzw. der daraus entstehenden Schlacke an die technologischen Parameter in der Kokille (Strangformat, Frequenz, Hubhöhe, negative Strip) und an die herzustellende Stahlgüte notwendig. Da die Wechselwirkungen Gießpulverzusammensetzung – Eigenschaften des Gießpulvers – Eigenschaften der Gießschlacke – Verhalten im Betrieb sehr komplex sind, werden zur Auswahl bzw. Entwicklung von Gießpulvern hauptsächlich phänomenologische Prüfmethoden angewendet, die allerdings nicht immer zuverlässige Ergebnisse in Hinblick auf die Vorhersagbarkeit der Funktionstüchtigkeit im Einsatz liefern. Außerdem geben sie keine Auskunft über die Veränderungen des Gießpulvers bzw. der Gießschlacke während des Einsatzes.

Deswegen ist ein Ziel dieser Arbeit, Prüfmethoden, die eine direkte Beobachtung des Verhaltens von Gießpulvern beim Aufschmelzen und Erstarren ermöglichen, auf ihre Eignung zur Charakterisierung von Gießpulvern bzw. Gießschlacken zu untersuchen. Zu diesen Prüfmethoden zählen das Heitztischmikroskop und die Hot Thermocouple Technique. Da letztere jedoch nicht von der Stange erhältlich ist, soll diese konstruiert und in Betrieb genommen werden, bevor sie zur Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens von Gießschlacken herangezogen werden kann.

Nach der Implementierung dieser Methoden sollen Originalproben unter Anwendung der Heitztischmikroskopie und der Hot Thermocouple Technique untersucht werden. Außerdem soll geklärt werden, ob mit dem Heitztischmikroskop Veränderungen im Kristallisationsverhalten der Originalschlacke nach Zugabe von 2%, 5% und 10% betriebsrelevanter Oxide beobachtet werden können. In weiterer Folge sind die Unterschiede im Kristallisationsverhalten von Betriebsschlacken, die mit unterschiedlichen Stählen vergossen worden sind, untereinander und im Vergleich zur Originalschlacke zu erfassen.

2 Stand der Technik

2.1 Gießpulver für den Strangguss von Stahl

Gießpulver sind synthetische Produkte aus mineralisch kristallinen und amorphen Rohstoffen. Sie werden beim Strangguss von Stahl entweder in Form von Pulvern oder als Granulate kontinuierlich der Kokille zugeführt. In der Kokille bilden sich aufgrund des vorherrschenden Temperaturgradienten drei Schichten aus: das Originalpulver in Kontakt mit der Atmosphäre, die gesinterte Schicht in der Mitte und die flüssige Schicht in Kontakt mit dem flüssigen Stahlbad (siehe Abbildung 1) [1].

Die gebildete Gießschlacke auf der Stahloberfläche wird in den Spalt zwischen Strang und Kokillenwand eingezogen. Dort friert der Großteil der eingezogenen Schlacke an der wassergekühlten Kupferkokille fest und bildet eine glasige Schicht. Im Anschluss daran bildet sich ein kristalliner Film aus. Die beiden festen Schichten weisen gemeinsam eine Dicke von ca. 2-3 mm auf [2]. In Kontakt mit dem Strang befindet sich eine dünne, flüssige Schicht (ca. 0,1-0,3 mm dick [3]), die sich im Gegensatz zu den beiden anderen mit dem Strang nach unten bewegt und auf diese Weise als Schmierung wirkt [2].

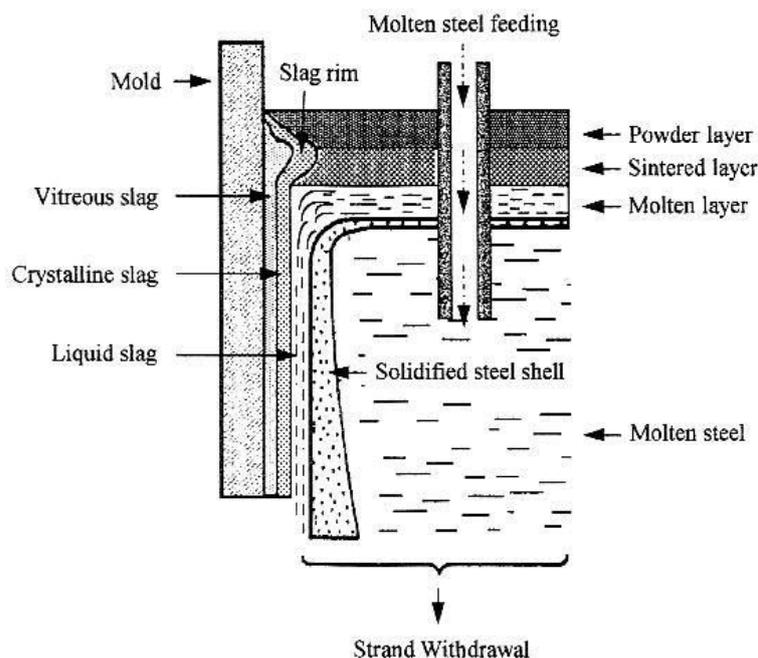


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Systems Gießpulver – Gießschlacke – flüssiger Stahl in der Kokille [1]

2.1.1 Chemische Zusammensetzung von Gießpulvern

In Abhängigkeit der zu vergießenden Stahlsorte und den Betriebsbedingungen weisen Gießpulver unterschiedliche chemische Zusammensetzungen auf, wobei der CaO- und der SiO₂-Gehalt in Summe ca. 70% ausmachen. Das CaO/SiO₂-Verhältnis (C/S-Verhältnis) liegt dabei meist im Bereich zwischen 0,7-1,3 [4]. Typische Bereiche üblicher chemischer Zusammensetzungen sind in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1: Typische chemische Zusammensetzung von Gießpulvern [5]

	%		%		%
CaO	20-45	Na₂O	1-20	BaO	0-10
SiO₂	20-50	K₂O	0-5	Li₂O	0-4
Al₂O₃	0-10	FeO	0-6	B₂O₃	0-10
TiO₂	0-5	MgO	0-10	F	4-10
C	1-25	MnO	0-10		

Folgende Rohstoffe werden zur Herstellung von Gießpulvern eingesetzt: Zu den natürlichen Rohstoffen zählen natürliche Silikate und Kieselsäuren (z.B. Quarz (SiO₂), Wollastonit (CS), Feldspat ((Ba,Ca,Na,K,NH₄)(Al,B,Si)₄O₈), Forsterit (M₂S)), Karbonate (z.B. Calcit (CaCO₃), Magnesit (MgCO₃), Soda (Na₂CO₃·10H₂O)), Korund (Al₂O₃), Flussspat (CaF₂), Kryolith (NaF), Spodumen (LiAlSi₂O₆), Borate (z.B. Colemanit (Ca₂B₆O₁₁·5H₂O)) und Graphit; zu den synthetischen technische Silikate (z.B. Flugasche, synthetischer Wollastonit, Hochofenschlacke, Portlandzement), Ruß und Koksmehl [6]-[9].

2.1.2 Funktionen und Eigenschaften von Gießpulvern und Gießschlacken

Zu den Funktionen des Gießpulvers bzw. der –schlacke in der Kokille zählen [4][10]-[12]:

- a) Schutz des Stahls vor Reoxidation an der Badoberfläche
- b) Thermische Isolierung des Stahlbades

Die thermische Isolierung kann neben der Erhöhung der Gießpulverschicht auf dem Stahlmeniskus auch durch Verwendung von granulierten Gießpulvern entscheidend verbessert werden, wobei jedoch die Größe der einzelnen Granalien von Bedeutung ist. Außerdem wirkt sich die Verringerung der Turbulenzen im Stahlbad positiv aus.

- c) Schmierwirkung

Die Wirkung als Schmierfilm ist eine der bedeutendsten Aufgaben der Gießschlacke, da nur bei der Ausbildung eines ausreichend dicken Schmierfilms Oberflächenfehler, Klebenbleiben des Strangs an der Kokillenwand und Durchbrüche verhindert werden können. Eine hochviskose Gießschlacke (niedriges C/S-Verhältnis) begünstigt einen stabilen Schmierfilm während des gesamten Prozesses.

- d) Gewährleistung eines für die zu gießende Stahlsorte optimalen, horizontalen Wärmeübergangs

Der horizontale Wärmeübergang wird einerseits von der Dicke des Schlackenfilms und andererseits vom kristallinen Anteil im Schlackenfilm beeinflusst. Die Bildung von Kristallen führt dazu, dass der Wärmeübergang im Vergleich zur vollständig

glasig erstarrten Schlacke aufgrund des geringeren Strahlungsanteils reduziert wird.

e) Aufnahme von Oxiden aus dem Stahl

Vorraussetzung dafür ist, dass die Einschlüsse an die Metall-Schlacken-Grenzfläche transportiert werden. Dort werden sie im Idealfall von der Schlacke aufgenommen und aufgelöst. Der Auflösungsprozess ist dabei weitgehend diffusionsgesteuert [13].

Die Effizienz dieser Aufgaben wird jedoch von den Betriebsbedingungen wie Gießgeschwindigkeit und Oszillationscharakteristik der Kokille, von der Stahlsorte und der Dimension der Kokille, von der Regelung des Kokillenlevels und vom Strömungsprofil des flüssigen Stahls in der Kokille beeinflusst [4].

Einige der wichtigsten Eigenschaften von Gießpulvern bzw. -schlacken werden nachstehend näher erläutert:

Die Schmelzrate ($\text{kg}_{\text{Gießschlacke}}/\text{min}$) eines Gießpulvers spielt besonders in Hinblick auf die Schmierwirkung eine besondere Rolle, da nur ein ausreichend hoher Schlackenpool auf der Stahloberfläche den Einzug von ausreichend flüssiger Schlacke in den Spalt zwischen Strang und Kokille ermöglicht. Im Wesentlichen wird die Schmelzrate von den freien Kohlenstoffpartikeln im Gießpulver, die aufgrund ihrer nicht benetzenden Eigenschaft die Ausbildung einer zusammenhängenden Schmelzphase verhindern, kontrolliert. Eine Reduktion der Menge an freiem Kohlenstoff, die Verwendung von größeren Kohlenstoffpartikeln bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt, der Einsatz von exotherm reagierenden Rohstoffen bzw. von Rohstoffen mit niedrigem Schmelzpunkt, die Anhebung des Karbonatgehalts zur Erhöhung des konvektiven Wärmeübergangs aufgrund der Erhöhung der entstehenden Gasmenge und die Verbesserung der vertikalen Wärmestromdichte führen zu einer Beschleunigung des Aufschmelzens [10][14][15]. Bisherige Untersuchungen ergaben durchschnittliche Schmelzraten zwischen 0,2 und 1,0 kg/min [16][17].

Die Viskosität zählt zu den wichtigsten Eigenschaften der Gießschlacke, da der Gießpulververbrauch und somit die Schmierwirkung durch die Viskosität bestimmt wird, Gießschlackeneinschlüsse im Stahlstrang mit steigender Viskosität der Schlacke zunehmen, die Tauchrohrkorrosion proportional der Fließeigenschaften der Schlacke ist und die Tiefe der Oszillationsmarken von der Viskosität der Schlacke abhängen [18][19]. Darüber hinaus bestimmt sie die Dicke der festen Schlackenschicht und somit die horizontale Wärmestromdichte [4]. Üblicherweise wird die Viskosität für Gießschlacken bei 1300°C angegeben, da diese Temperatur der durchschnittlich mittleren Temperatur in der flüssigen Schicht entspricht [18][19]. Zusätzlich dazu wird noch die Breaktemperature, jene Temperatur, bei der es zu einem deutlichen Anstieg der Steigung im Viskositäts-Temperaturdiagramm kommt, angeführt (siehe 2.3.3). Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Schlacke führen zu einer Änderung der Viskosität. Während Fluoride (z.B. NaF , CaF_2), Alkalien (z.B. Na_2O , K_2O) und basische Oxide (z.B. CaO , MgO , BaO , SrO), die als Netzwerkzähler fungieren, die Viskosität und den T_g bei glasig erstarrenden Schlacken senken, erhöht Al_2O_3 sie, da immer ausreichend basische Oxide vorhanden sind, sodass es das Netzwerk verstärkt. Obwohl B_2O_3 ein Netzwerkbildner ist, kommt es dennoch zur Verringerung der Viskosität aufgrund des Herabsenkens des Schmelztemperaturbereiches [20]-[22].

Um die hohen Qualitätsanforderungen, die an den Stahl gestellt werden, zu erfüllen, ist die Anzahl der Einschlüsse in der Stahlschmelze möglichst gering zu halten, sodass die verbleibenden Einschlüsse während des Stranggussprozesses von der Gießschlacke aufgenommen und aufgelöst werden können. Um nichtmetallische Einschlüsse aufnehmen zu können, müssen diese einen hohen Benetzungswinkel zum flüssigen Stahl und eine gute Benetzbarkeit durch die Schlacke aufweisen. Ist dies der Fall, kommt es zur Auflösung dieser nichtmetallischen Bestandteile in der Schlacke [23]. Emi et al. [24] fanden in ihren Untersuchungen ein Maximum der Auflösungsrate bei einem C/S-Verhältnis von ca. 1,8. Scheel und Korte [21] beschrieben die Menge an aufgenommenem Al_2O_3 und die Geschwindigkeit, mit der es aufgenommen wurde. Es zeigte sich, dass es zu Beginn zu einer sehr raschen Auflösung kommt, sich aber mit zunehmender Haltezeit ein Plateau ausbildet, bevor die Sättigungskonzentration erreicht wird. Während des Gießprozesses kommt es neben der Erhöhung des Al_2O_3 -Gehalts in der Schlacke in Abhängigkeit der Stahlzusammensetzung außerdem zu einer Zunahme an Fe_2O_3 , MnO und Cr_2O_3 [24] bzw. TiO_2 , was aber aufgrund von Wechselwirkungen mit dem Stahl immer mit einer Abnahme an SiO_2 verbunden ist [25]-[29]. Daher ist zu berücksichtigen, dass es durch den Auflösungsprozess zu einer Veränderung der Eigenschaften der Gießschlacken und damit zu Problemen beim Stranggießprozess kommen kann [22].

Die Wärmeübertragung vom Stahlstrang an die Kokille wird wesentlich durch die Schlackenschichtdicke, die kristalline Schlackenschicht und durch den Wärmeübergangswiderstand zwischen Schlacke und Kokille beeinflusst [30]. Dabei spielen sowohl Wärmeleitung, Wärmestrahlung als auch Konvektion eine bedeutende Rolle [31]. Im Fall einer weitgehend kristallisierten Schlackenschicht beträgt die Wärmestrahlung z.B. 10-20% des gesamten Wärmestroms. Dies kann aber bei Schlackenfilmen mit geringen Basizitäten anders sein [32]. Da die Wärmeübertragung einen bedeutenden Einfluss auf die Oberflächenqualität und das Auftreten von Durchbrüchen hat, werden zur Beschreibung dieser Eigenschaft in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung u. a. Methoden im Labor angewandt, aber auch mathematische Berechnungen und Untersuchungen im Betrieb bzw. an Proben aus dem Betrieb durchgeführt [30] [31] [33]-[38].

Eine weitere bedeutende Eigenschaft stellt die Kristallisationsneigung von Gießschlacken dar. Darauf wird erst in einem eigenen Kapitel (siehe 2.1.4) näher eingegangen.

2.1.3 Beständigkeit der Mineralphasen des Originalpulvers und Bildung neuer Mineralphasen in Abhängigkeit der Temperatur

Bei der ersten Reaktion, die beim Aufheizen von Gießpulvern auftritt, handelt es sich um die Zersetzung der Karbonate. Wenn Natron (NaHCO_3) als Rohstoff verwendet wird, kann die Zersetzung bereits bei ca. 80°C beobachtet werden. Andere Karbonate, wie z.B. Calcit (CaCO_3), zersetzen sich bereits ab einer Temperatur von 500°C . Diese niedrige Zersetzungstemperatur ist auf die Anwesenheit von Quarz (SiO_2) bzw. Wollastonit (CS) zurückzuführen, was durch thermochemische Berechnungen gezeigt wurde [39]. Neben der Karbonatzersetzung findet abhängig vom eingesetzten Kohlenstoffträger an Luft ab $400\text{-}500^\circ\text{C}$ auch der Kohlenstoffabbau statt [40].

Mit steigender Temperatur reagieren die Originalphasen miteinander und bilden neue Mineralphasen: Hiromoto et al. [41] detektierten an gequenchten Proben zwischen 500°C und dem jeweiligen Schmelzpunkt des Gießpulvers Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$), NCS_3 , Wollastonit (CS) und Carnegieit (NAS_2). Bei höheren Al_2O_3 -Gehalten im Originalpulver wurden außerdem noch Anorthit (CAS_2), Gehlenit (C_2AS) und Nephelin (NAS_2) gebildet. Die Untersuchungen von Grieveson et al. [42] ergaben neben den bereits erwähnten Phasen noch Pectolit ($\text{NC}_4\text{S}_6\text{H}$), NC_3S_2 und in einem Fall Villiaumit (NaF). Enthält das Originalpulver einen höheren Gehalt an MgO, tritt statt Wollastonit (CS) Akermanit (C_2MS_2) auf. Cruz et al. [43] charakterisierten zwei handelsübliche Gießpulver und fanden zusätzlich zu den bereits erwähnten Phasen ein Natrium-Silikat (NS). Neben den bereits angeführten Phasen konnten außerdem Rankinit (C_3S_2), Natrium-Calcium-Silikate, Fluorrichterit ($\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$), Fluorpectolit ($\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{F}$) und Diopsid (CMS_2) als intermediäre Phasen detektiert werden [44].

Carli et al. untersuchten die Vorgänge beim Aufheizen von Gießpulvern mit Hilfe von Erhitzungsmikroskopie, Differentialthermoanalyse (DTA) und Röntgendiffraktometer (RDA) inklusive Heitzisch und fanden heraus, dass mit zunehmendem Natritgehalt (Na_2CO_3) die Geschwindigkeit von nicht-diffusionslimitierten Festphasenreaktionen beschleunigt wird. Dies spielt vor allem bei der Umwandlung von Wollastonit (CS) zu Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) und Combeite (NC_2S_3) eine bedeutende Rolle [45].

Ergebnisse bisheriger Untersuchungen in Hinblick auf die Beständigkeit der eingesetzten Rohstoffe sind nachstehend angeführt: Kromhout et al. [8] konnten in Abhängigkeit der mineralogischen Zusammensetzung Kryolith (Na_3AlF_6) bis zu 680°C, Albit (NAS_6) bis zu 820°C, Natrit (Na_2CO_3) bis zu 1000°C und Wollastonit (CS) bzw. Fluorit (CaF_2) bis zu 1050°C detektieren. In weiteren Untersuchungen konnten Calcit (CaCO_3) bis zu 650°C, Feldspat ($(\text{Ba},\text{Ca},\text{Na},\text{K},\text{NH}_4)(\text{Al},\text{B},\text{Si})_4\text{O}_8$) und Forsterit (M_2S) bis zu 850°C, Quarz (SiO_2) bis zu 950°C, Fluorit (CaF_2) bis 1050°C und Wollastonit (CS) sogar bis zu 1075°C nachgewiesen werden [7]. In anderen handelsüblichen Gießpulvern sind außerdem Periklas (MgO) bis 750°C und Korund (Al_2O_3) bis 1050°C stabil [44].

Diese Untersuchungen zeigten weiters, dass beim Aufheizen des Gießpulvers zuerst amorphe Phasen aufschmelzen. Dazu gehören u. a. Gläser, Hochofenschlacke und Flugasche. Während die Flugasche bis zu einer Temperatur von 900°C aufzufinden ist, schmelzen die beiden anderen bereits bei 670-750°C. Die Ausbildung einer homogenen Schmelzphase ist abhängig von den beim Aufheizen gebildeten, intermediären Phasen und der chemischen Zusammensetzung des Pulvers. Sie liegt bei den bisher untersuchten Proben zwischen 1040-1230°C [8] [44].

2.1.4 Kristallisation von Gießschlacken

Die Kristallisationstemperatur kommerziell eingesetzter Gießpulver variiert unter Betriebsbedingungen zwischen 900-1100°C [31]. Die Kristallisationsneigung eines Gießpulvers steigt mit steigendem C/S-Verhältnis, mit steigenden Gehalten an F, Li_2O , TiO_2 , Seltenerdoxid und ZrO_2 , mit sinkendem B_2O_3 -Gehalt und beim Auftreten von Poren [46]-[48].

Cruz et al. [45] konnten bei der Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens zweier kommerziell eingesetzter Pulver die Bildung von Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$), Nephelin

(NAS_2) und einem Natrium-Silikat (NS) beobachten. Ähnliche Ergebnisse erhielten Däcker et al. [49] und Hooli [50] bei der Charakterisierung von Schlackenfilmen aus dem Betrieb. Grieveson et al. [42] detektierten in Schlackenfilmen neben Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) und Nephelin (NAS_2) noch Combeit (NC_2S_3), jedoch kein Natrium-Silikat. Weiters zeigten Untersuchungen an rekristallisierten, ursprünglich glasig erstarrten Schlackenfilmen, dass bei niedrigen Al_2O_3 - und Na_2O -Gehalten Wollastonit (CS) gebildet wird, Combeit (NC_2S_3) hingegen nur bei niedrigen Al_2O_3 - und hohen Na_2O -Gehalten und Gehlenit (C_2AS) bei hohen Al_2O_3 - und niedrigen Na_2O -Gehalten. Die Beständigkeit von Nephelin (NAS_2) zeigte keine so starke Abhängigkeit von den beiden Oxidgehalten. Kromhout et al. [8] [51] konnten außerdem Villiaumit (NaF) und Melilit ($(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$) in der kristallisierten Gießschlacke nachweisen. Lanyi und Rosa [52] untersuchten Gießschlacken nach Viskositätsmessungen mittels Röntgendiffraktometer. Als stabile Phasen traten in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$), Fluorit (CaF_2), Villiaumit (NaF) und Xonotlit ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}_2$) auf. Bhamra et al. [53] charakterisierten die Kristallisation von Gießschlacken in Abhängigkeit der Kühlrate. Die Mineralphasenbestimmungen dieser Proben ergaben neben Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) und Wollastonit (CS) auch $\text{NaCa}_2\text{FSiO}_4$. Mit Hilfe der Single Hot Thermocouple Technique (siehe 2.3.2) konnten Kashiwaya et al. [54] nachweisen, dass sich in Abhängigkeit der Bildungstemperatur unterschiedliche Kristalle aus der Schlacke ausscheiden: Während bei der untersuchten Schlacke bei höheren Temperaturen C_2S kristallisierte, trat bei niedrigeren Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) auf.

Die Morphologie der Kristalle ist von der Maximaltemperatur und der Kühlrate abhängig: Z. B. bilden sich bei langsamer Kühlung beginnend bei hohen Temperaturen eher dendritische Kristalle aus, nicht dendritische bei schnellem Kühlen beginnend bei einer niedrigeren Temperatur [55]. Diese Ergebnisse stimmen auch mit jenen von Kashiwaya et al. [56] überein, die bei der Untersuchung mittels Double Hot Thermocouple Technique bei höheren Temperaturen dendritische Kristalle und bei niedrigeren Temperaturen kubische Kristalle auffanden.

Während des Stranggießens kommt es durch die Wechselwirkungen Gießschlacke – Stahl – Feuerfestmaterial zu Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Schlacke und somit zu einem gegenüber der Originalschlacke abweichenden Kristallisationsverhalten. TiO_2 und ZrO_2 , die nur schlecht in der Gießschlacke löslich sind, wirken z. B. als Keimbildner für Cuspidinkristalle ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$). Dadurch wird aber meist nicht die Primärausscheidung beschleunigt, sondern die Wachstumsrate [57]. Auch Gasblasen und metallische Einschlüsse können als Keimbildner fungieren [58][59].

2.2 Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Aufschmelzverhaltens von Gießpulvern

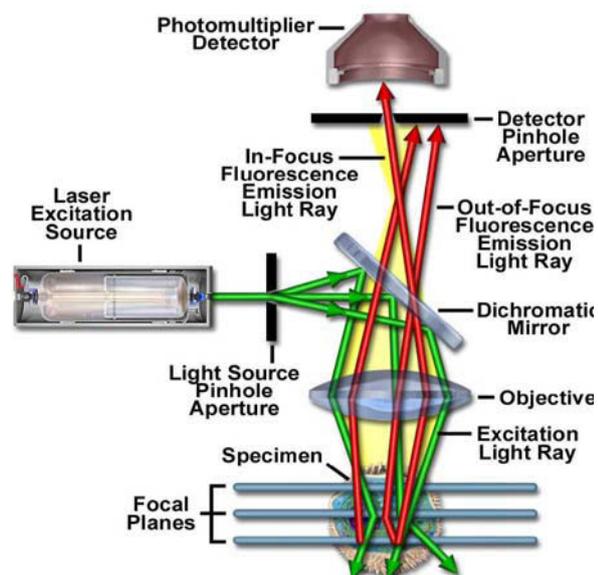
2.2.1 Confocal Scanning Laser Microscopy inklusive Heiztisch

Das Confocal Scanning Laser Microscope (CSLM) kombiniert die Vorteile der konfokalen Optik mit denen eines He-Ne-Lasers. Dies ermöglicht eine hoch auflösende Darstellung der Probe bei hohen Temperaturen: Mit Hilfe der konfokalen Optik wird ein starkes Signal aus der Brennebene erfasst, während die Intensität der Signale außerhalb der Brennebene geschwächt werden. Für die Erstellung eines dreidimensionalen Bildes einer unebenen Probenoberfläche werden mehrere Fokussierungsebenen dieser Oberfläche gescannt. Die Anwendung des Lasers, der verglichen mit der Wärmestrahlung eine hohe Beleuchtungsstärke aufweist, ermöglicht eine Verbesserung der Auflösung der einzelnen Phasen [60].

Der Heiztisch, in dem die Temperaturbehandlung der Probe erfolgt (siehe Abbildung 2 (a)) befindet sich unterhalb des CSLMs. In der Heizkammer befindet sich ein Thermoelement, das die Temperatur am Probenhalter misst. Darauf befindet sich ein Platintiegel, in den die Proben eingebracht werden [61].



(a)



(b)

Abbildung 2: Darstellung (a) des Aufbaus eines CSLMs mit Heiztisch (aus [60]) und (b) des Strahlengangs eines CSLMs (aus [62])

Das CSLM wird hauptsächlich zur Untersuchung von Auflösungsprozessen und zur In-situ-Beobachtung der Kristallisation (siehe 2.3.1) eingesetzt. Grundsätzlich wäre es aber auch für die Charakterisierung des Sintervorgangs von granuliertem Gießpulver geeignet. Hamann und Gruner [63] entwickelten eine Vorrichtung zur Untersuchung thermischer Vorgänge an Werkstoffproben, die vom Aufbau dem CSLM inklusive Heiztisch sehr

ähnlich ist. Neben der direkten Beobachtung des Schmelzvorgangs von Rohstoffen, Pulvern und Glasbruch wird dieses Gerät auch zur Untersuchung der Gasblasenbildung, der Kristallisation von Gläsern und des Auflösvorgangs von Kristallen in einer Glasschmelze verwendet.

2.2.2 Differentialthermoanalyse inklusive Thermogravimetrie

Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) ist es möglich, endotherme bzw. exotherme Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur und der Heiz- bzw. Kühlrate zu detektieren. Dabei werden die Thermospannungsdifferenz (μV) der Probe in einem Tiegel und die der Inertprobe (z.B. Al_2O_3) in einem weiteren Tiegel bzw. im leeren Tiegel ermittelt. Die Messergebnisse werden mit einer Nullmessung ohne Probe korrigiert, um die sich aus mangelnden isothermen Verhältnissen ergebende Spannungsdifferenz abzuziehen. Die korrigierten Daten werden anschließend mit der Ofenraumtemperatur in einem Diagramm dargestellt. In den meisten Fällen ist die DTA mit der Thermogravimetrie kombiniert, um zusätzlich die Masseänderung der Probe in Abhängigkeit der Temperatur zu erfassen. Für die Durchführung der Messung an Luft kommen Tiegel aus Platin, unter reduzierender Atmosphäre aus Graphit zum Einsatz [40] [64].

Untersuchungen von Fischer et al. [65] in Hinblick auf unterschiedliche Heizraten zeigten, dass mit zunehmender Heizrate sowohl die Peakhöhe, als auch die Peakbreite zunahm. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Proben- bzw. Ofenraumtemperatur mit steigender Heizrate immer langsamer folgen konnte. Dennoch konnte beobachtet werden, dass der Beginn des Peaks immer bei der gleichen Temperatur auftrat.

Während sich Schwerdtfeger et al. [40], Spitzer et al. [64] und Fischer et al. [65] hauptsächlich mit der Untersuchung der Oxidation des Kohlenstoffs und dem Karbonatzerfall beschäftigten, versuchten Gronebaum und Pischke [12] [66] das gesamte Aufschmelzverhalten aus den Ergebnissen der DTA inklusive TG bei Anwendung einer Heizrate von $25^\circ\text{C}/\text{min}$ abzuleiten. Neben dem Abdampfen von freiem Wasser unterhalb von 100°C konnte der Kohlenstoffabbau ab 400°C beobachtet werden. Ein endothermer Peak ab 800°C mit gleichzeitig auftretendem Gewichtsverlust wurde dem Karbonatzerfall zugeordnet. Im Gegensatz dazu fanden Schwerdtfeger et al. [40] heraus, dass der Karbonatzerfall bereits bei ca. 500°C stattfindet, was durch thermochemische Berechnungen bestätigt wurde [39]. Bei ca. 1100°C trat ein endothermer Peak auf, der dem Sintern zugeordnet wurde, wahrscheinlich meinen die Autoren den Beginn des Aufschmelzens. Der Aufschmelzvorgang war bei ca. 1200°C beendet [12][66]. Brandaleze et al. charakterisierten zwei Gießpulver, die sie in Pt/Rh-Tiegeln mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bis 1255°C in Luftatmosphäre aufheizten. Die Zuordnung der auftretenden Peaks zu Reaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt [67].

2.2.3 Mineralogische Untersuchungen von Stufenglühungen

Obwohl die mineralogische Untersuchung von Gießpulvern einen erheblichen Informationsgewinn über deren Aufschmelzverhalten liefert, zählt sie zu einer der am wenigsten angewandten Methoden. Mit der Röntgendiffraktometrie kann in relativ kurzer Zeit Informationen über die eingesetzten Rohstoffe bzw. über den Mineralbestand nach Temperaturbehandlung des Gießpulvers erhalten werden. In Kombination mit der Rietveld-Analyse ist es außerdem möglich, anhand des Spektrums eine quantitative Verteilung der einzelnen Minerale zu ermitteln.

Um einerseits die Untersuchung zusätzlich zu beschleunigen und andererseits den Einfluss eventueller Veränderungen beim Abkühlen der Probe durch die In-situ-Bestimmung der bei ausgewählten Temperaturen tatsächlich vorhandenen Mineralphasen ausschließen zu können, besteht die Möglichkeit, einen Heiztisch in die Kammer der RDA zu integrieren. In diesem Fall, wird eine Originalprobe in den Heiztisch eingelegt und mit konstanter Heizrate (z.B. 200°C/min) auf definierte Haltetemperaturen aufgeheizt. Während dieser Haltezeit wird jeweils das Röntgenspektrum aufgenommen. Als Ergebnis wird die Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung von der Temperatur erhalten. Das nachstehende dreidimensionale Diagramm (siehe Abbildung 3) stellt eine der möglichen Darstellungsformen dar [6][7][45][51].

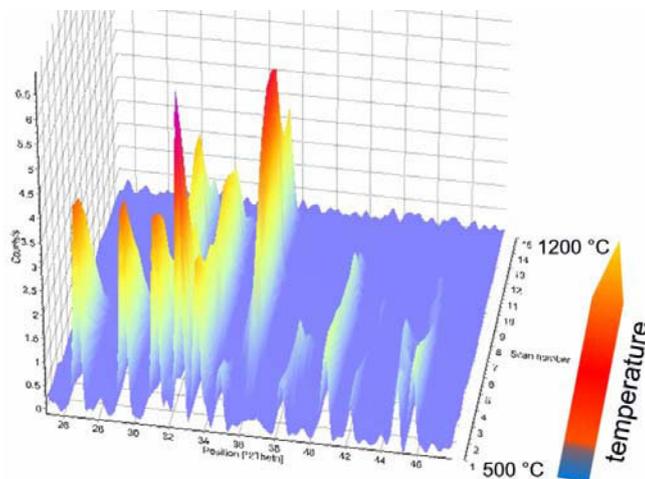
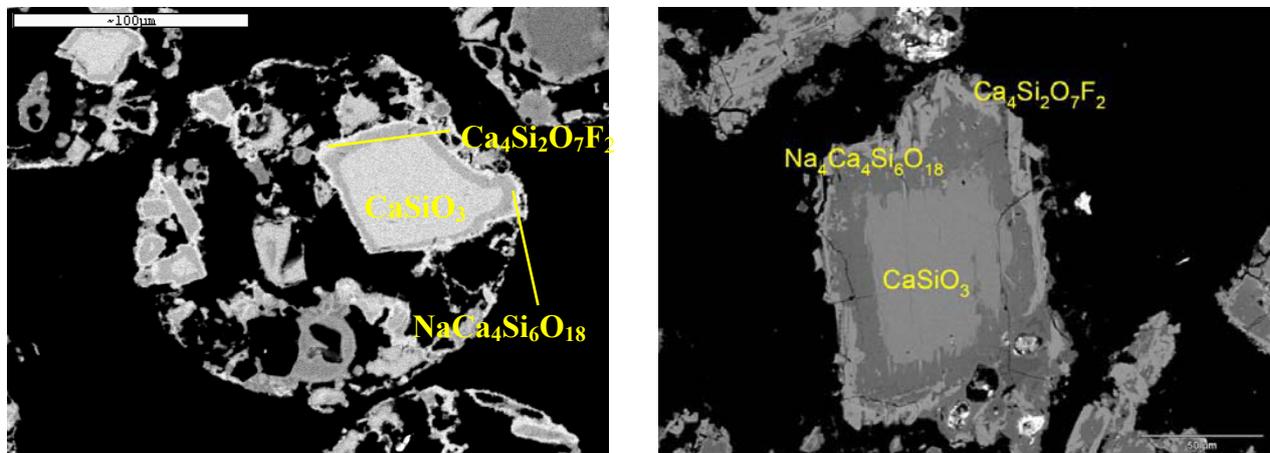


Abbildung 3: RDA-Spektrum einer Gießpulverprobe in Abhängigkeit der Temperatur (aus [8])

Ein weiteres Verfahren zur Charakterisierung des Aufschmelzverhaltens stellt die auflichtmikroskopische Untersuchung kombiniert mit der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung inklusive energiedispersiver Röntgenspektroskopie an Original- bzw. temperaturbehandelten und anschließend gequenchten Proben dar. Vorteil dieser Methodik ist, dass bei richtiger Wahl der Temperaturstufe (z. B. auf Basis von DTA-Ergebnissen) der Reaktionsweg abgeleitet werden kann. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 4 dargestellt, wo es zu einer Reaktion zwischen Fluorit (CaF_2) und Wollastonit (CS) kommt, die dazu führt, dass sich Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) als äußerer Saum um den ursprünglichen Wollastonit (CS) bildet. Die beiden Phasen sind

jedoch durch die intermediäre Phase Combeit (NC_2S_3) voneinander getrennt [44]. Diese Saumbildung konnten Kromhout et al. [51] auch bei der mikroskopischen Untersuchung von Schlackenkränzen aus dem Betrieb beobachten.



(a)

(b)

Abbildung 4: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild (a) eines Gießpulvers nach Temperaturbehandlung bei 750°C und (b) eines Schlackenkranzes (aus [8])

2.2.4 Phänomenologische Prüfverfahren

Um das Aufschmelzverhalten verschiedener Gießpulver in möglichst kurzer Zeit messen und die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können, wurden eine Vielzahl sogenannter phänomenologischer Prüfverfahren entwickelt. Einige davon sind nachstehend näher erläutert:

Eine der am weitesten verbreiteten Methoden ist die Erhitzungsmikroskopie. Für die Durchführung dieser Untersuchung wird ein Zylinder oder ein quadratischer Körper mit meist 5 mm Durchmesser bzw. Kantenlänge und 5 mm Höhe hergestellt. Diese Probekörper werden auf eine Korundplatte gestellt und definiert aufgeheizt. Während des gesamten Versuchs werden kontinuierlich Bilder der Probe aufgenommen. Basierend darauf werden anschließend die charakteristischen Temperaturen ermittelt: Der Erweichungspunkt ist bei jener Temperatur erreicht, bei dem ein Abrunden der Ecken auftritt. Daneben werden noch der Halbkugelpunkt und der Fließpunkt ermittelt [69]-[71]. Während Sakuraya et al. [72] und Singh et al. [73] diese Methode dafür verwendeten, um den Einfluss unterschiedlicher Kohlenstofftypen zu untersuchen, setzten sie Kromhout et al. [8] nur zur groben Charakterisierung von Gießpulvern ein.

Um die Geschwindigkeit messen zu können, mit der Gießpulver eine flüssige Schlacke bilden, wurde der Molten Slag Drip Test entwickelt (siehe Abbildung 5). Als Ofen wird ein Induktionstiegelofen verwendet, in dem der Boden eines Graphittiegels bis auf 1400-1500°C vorgeheizt wird. Anschließend wird das Gießpulver kontinuierlich in den Tiegel eingebracht. Die gebildete flüssige Schlacke rinnt am konisch geformten Boden zusammen und tropft unterhalb des Ofens in einen Tiegel, dessen Gewicht fortlaufend aufgezeichnet und in einem Diagramm gegen die Zeit aufgetragen wird [73][74]. Kim et

al. [75] wandten diese Methode an, um die Auswirkung unterschiedlicher Kohlenstoffgehalte und Partikelgrößen auf die Aufschmelzgeschwindigkeit eines Gießpulvers zu untersuchen.

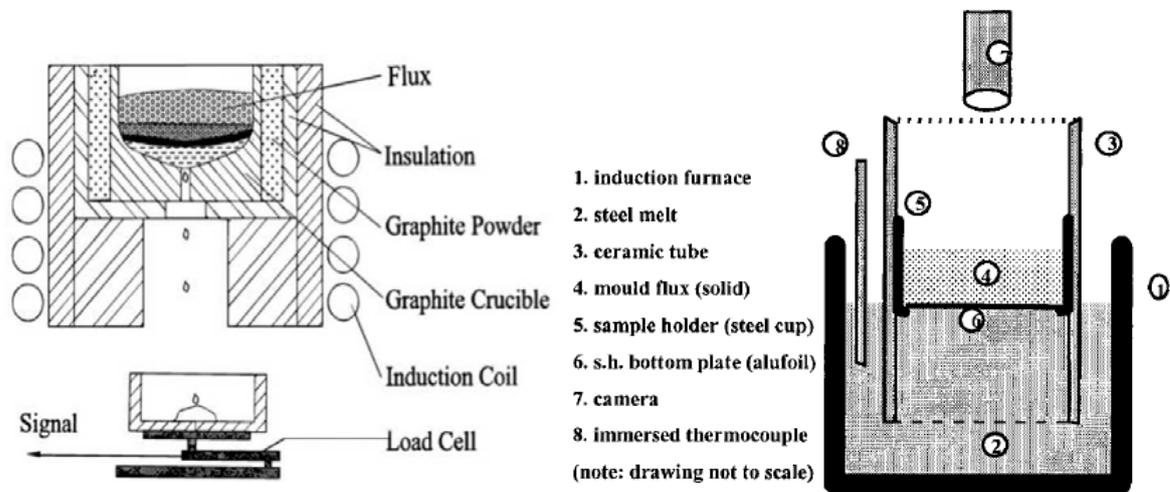


Abbildung 5: Molten Slag Drip Test
(aus [73])

Abbildung 6: Powder Melting Method
(aus [76])

Eine weitere Methode, um das Aufschmelzen von Gießpulvern zu bestimmen, ist die Powder Melting Method (siehe Abbildung 6). Dabei wird ein mit 10-100g Gießpulver befüllter Tiegel, dessen Boden aus einer dünnen Aluminiumfolie besteht, mit Hilfe eines feuerfesten Rohrs auf den Stahlmeniskus in einem Induktionstiegelofen aufgesetzt. Die Aluminiumfolie löst sich in Kontakt mit dem heißen Stahl sofort auf, sodass das Gießpulver direkt am Stahlmeniskus aufschmilzt. Mit Hilfe einer Kamera wird der Zeitpunkt bestimmt, an dem der erste flüssige Bereich an der Oberseite der Gießpulverschüttung erkennbar wird [76].

Neben den bereits beschriebenen Verfahren gibt es noch weitere Methoden zur Untersuchung des Aufschmelzverhaltens, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen wird [77]-[82].

2.3 Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Erstarrungsverhaltens von Gießschlacken

2.3.1 Confocal Scanning Laser Microscopy inklusive Heiztisch

Der Aufbau dieser Methode wurde bereits in Kapitel 2.2.1 erläutert.

Die Hauptanwendung des CSLMs ist die direkte Beobachtung der Kristallisation von Gießschlacken. Aus diesem Grund zogen Cho und Shibata [83] diese Methode heran, um die Abhängigkeit des Wärmedurchgangswiderstands zwischen Gießschlacke und Kokille vom Kristallisationsverhalten zweier Gießschlacken mit unterschiedlichen C/S-Verhältnissen zu ermitteln. Die Gießschlacke mit dem niedrigeren C/S-Verhältnis zeigte wenige, körnige Cuspidinkristalle, während die Schlacke mit dem höheren C/S-Verhältnis dendritische Kristalle aufwies und wesentlich schneller kristallisierte.

Außerdem konnte in diesem Fall eine deutlichere Volumenkontraktion beobachtet werden, was im Betrieb zur Bildung eines Luftspalts zwischen Gießschlacke und Kokille und somit zu einem höheren Wärmedurchgangswiderstand führen würde. Diese Arbeit beantwortet jedoch nicht die Frage, ob sich nicht eine Schwindung des Stranges viel stärker auswirkt als eine des Schlackenfilms.

Valdez et al. [84][85] verwendeten das CSLM, um die Auflösung von Al_2O_3 , MgO bzw. MgAl_2O_4 in einer CAS-Schlacke, in einer CASM- und in einer Pfannenschlacke in situ zu untersuchen, indem sie die scheinbare Fläche des Partikels in Abhängigkeit der Zeit bestimmten und ihm einem äquivalenten Radius zuordneten. Während des Auflösungsprozesses von Al_2O_3 -Partikeln kam es bei der CAS- und der CASM-Schlacke zu Rotationsbewegungen des Teilchens, was jedoch bei der Pfannenschlacke nicht der Fall war. Dies lag an der wesentlich höheren Lösungsgeschwindigkeit. Außerdem konnte beobachtet werden, dass die Oberfläche des Al_2O_3 -Teilchens bei Anwesenheit von MgO in der Schlacke deutlich rauer erschien als in der CAS-Schlacke, was auf die Bildung eines Reaktionsprodukts (siehe Abbildung 7 (a))hindeutete. Die Bildung von Spinell (MgAl_2O_4) wurde mit Hilfe von weiteren Untersuchungen bestätigt. Ähnliche Versuche wurden auch von weiteren Autoren durchgeführt [86]-[88]. Lee et al. [86] untersuchten zusätzlich die Auswirkung der CaO -Zugabe auf die Geschwindigkeit, mit der sich die Partikel auflösten.

Fox et al. [89] beschäftigten sich in ihren Untersuchungen mit der Auflösungsgeschwindigkeit von ZrO_2 -, Al_2O_3 -, MgO - und MgAl_2O_4 -Partikeln in einer B_2O_3 -haltigen, fluorfreien Gießschlacke im Temperaturbereich zwischen 1350-1500°C. Bei allen Partikeln wurde ein durch Oberflächenreaktionen kontrollierter Mechanismus beobachtet. Die Geschwindigkeiten, mit der sich Al_2O_3 , MgO und MgAl_2O_4 auflösten, waren vergleichbar, jedoch dauerte es im Fall von ZrO_2 viermal so lange. Da die ZrO_2 -Löslichkeit bei allen für den Stranggießprozess relevanten Temperaturen sehr niedrig war, ist eine Auflösung eines Partikels im Betrieb nicht wahrscheinlich. Diese Erkenntnis rechtfertigt daher die Zugabe von ca. 2% ZrO_2 zum Gießpulver, was die Schlacke an ZrO_2 sättigt und somit die Tauchrohrkorrosion reduziert.

Sridhar und Cramb [90] versuchten, mit Hilfe des CSLMs die Aufnahme von Einschlüssen aus dem Stahl zu beobachten. Dieser Versuch zeigte, dass die Aufnahme des flüssigen Einschlusses durch die Schlacke beobachtet werden konnte, was beim festen Al_2O_3 -Einschluss jedoch nicht der Fall war. Die Erklärung dafür fanden Lee et al. [86].

Weiters wurde das CSLM bei den Untersuchungen von Orrling et al. [91][92] eingesetzt, um das Kristallisationsverhalten von 3 Schlacken im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ bei Anwesenheit von Al_2O_3 Partikeln zu beschreiben. Die Zugabe von Al_2O_3 zur Originalschlacke führte einerseits aufgrund seiner Wirkung als heterogener Keim zu einem früheren Beginn der Kristallisation, andererseits bildeten sich die Kristalle auch bei höheren Temperaturen aus als in der Originalschlacke. Ein Beispiel für einen transparenten, kubischen Kristall, der ursprünglich am Al_2O_3 -Partikel gewachsen ist, sich dann aber davon gelöst hat und in die Schlacke transportiert wurde, ist in Abbildung 7 (b) dargestellt.

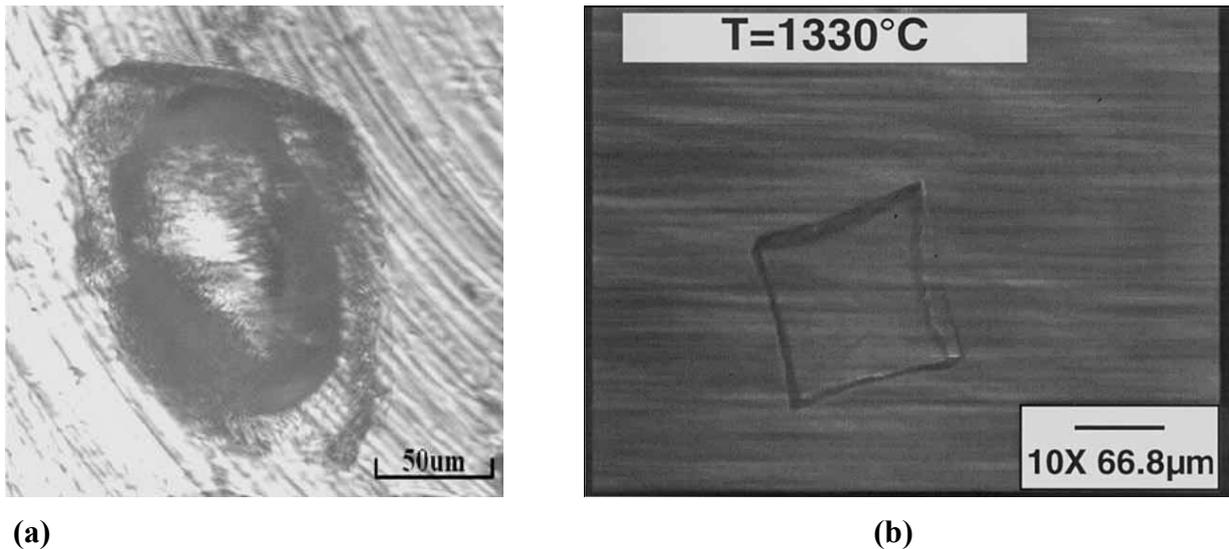


Abbildung 7: Darstellung eines (a) MgO-Partikels mit MgAl₂O₄-Saum in einer CAS-Schlacke mit einem C/S-Verhältnis von 1,05 (aus [88]) und (b) eines transparenten Kristalls, der sich vom Al₂O₃-Partikel gelöst hat (aus [92])

Tsutsumi et al. [93] versuchten, durch Messung der Oberflächenrauigkeit von Gießschlacken und synthetischen Schlacken, die zuerst aufgeschmolzen wurden und anschließend mit konstanter Geschwindigkeit auf Raumtemperatur gekühlt wurden, grundlegende Informationen über die Auswirkung der Rauigkeit auf die Wärmeübertragung vom Stahl an die Kokille zu erhalten.

2.3.2 Double/Single Hot Thermocouple Technique

Die Hot Thermocouple Technique besteht im Wesentlichen aus einer Regeleinheit, einer Beobachtungseinheit aus Stereomikroskop mit CCD-Kamera, einem Ofenraum, in dem sich ein bis zwei Thermoelemente mit Probe befinden, und einem Computer mit Datenerfassungssystem (siehe Abbildung 8). Je nachdem ob ein oder zwei Thermodrähte verwendet werden, spricht man von Single Hot Thermocouple Technique (SHTT) bzw. Double Hot Thermocouple Technique (DHTT). Bei Ersterer befindet sich die flüssige Probe innerhalb des schlaufenförmigen Thermoelements, bei Letzterer ist sie zwischen zwei Thermoelementen aufgespannt (siehe Abbildung 9). Der Vorteil der Double Hot Thermocouple Technique besteht darin, dass zwischen den Thermoelementen ein Temperaturgradient angelegt werden kann. Auf diese Weise können die in der Kokille vorherrschenden Temperaturbedingungen eingestellt werden.

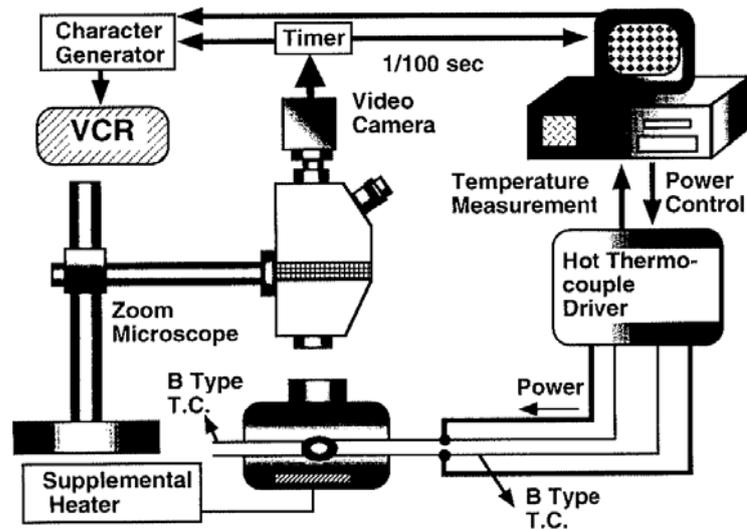


Abbildung 8: Schematischer Aufbau der Hot Thermocouple Technique (aus [94])

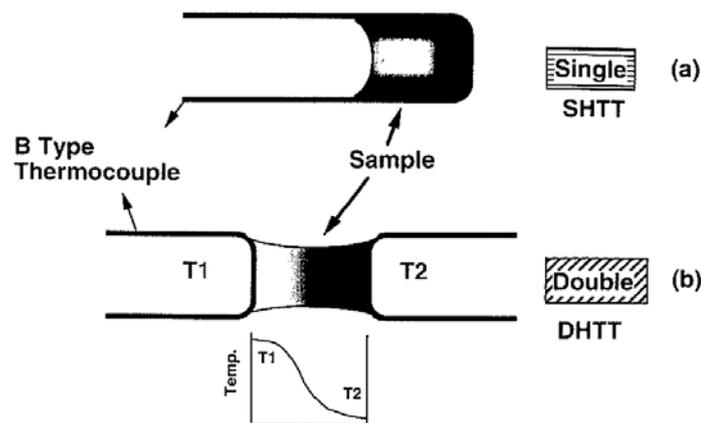


Abbildung 9: Darstellung der (a) Single Hot Thermocouple Technique und (b) Double Hot Thermocouple Technique (aus [94])

Die Regeleinheit der Hot Thermocouple Technique ist so ausgelegt, dass die Probe aufgeheizt und zugleich die Temperatur der Probe ermittelt werden kann. Dafür wird der elektrische Strom (60 Hz) mit Hilfe eines Gleichrichters in eine Halbwelle umgewandelt. Dies führt dazu, dass der Heizzyklus maximal 1/120 Sekunde dauert, gefolgt von einer Periode ohne Stromfluss, in der die Temperatur gemessen wird. Um Störungen zu minimieren, werden jedoch nur 33% dieser Zeit für die Messung verwendet.

Zur Herstellung des Thermoelements vom Typ B (Platin-Rhodium-Schenkel mit 6% bzw. 30% Rhodium) [95] werden die zwei Platindrähte mit unterschiedlichem Rhodiumgehalt an einem Punkt, der in Kontakt mit der Probe ist, so zusammengeschweißt, dass sich keine Schweißperle bildet, da diese zu einer ungleichmäßigen Wärmeerzeugung führen würde. Die Stromversorgung des Thermoelements erfolgt über Kupferelektroden, die in eine Korundhalterung eingebaut sind [94].

Die Hot Thermocouple Technique wird zur Charakterisierung der Kristallisation von verschiedenen, transparenten Schlacken herangezogen [54][96]-[98]. Dazu werden einerseits Time-Temperature-Transformation- (TTT-) bzw. Continuous-Cooling-Temperature- (CCT-) Diagramme erstellt. In den meisten Fällen kommt dafür die Single Hot Thermocouple Technique zum Einsatz. Zur Erstellung eines TTT-Diagramms wird die Probe bis oberhalb ihres Schmelzpunktes aufgeheizt, für 5 min gehalten und auf eine definierte Temperatur abgeschreckt, bei der sie schließlich gehalten wird. Bei der zweiten Anwendungsmöglichkeit wird die Probe zunächst auf die gleiche Weise behandelt, jedoch nach der Haltezeit bei der Maximaltemperatur mit einer definierten Geschwindigkeit (z.B. 0,1-50°C/min) gekühlt [96]. In den folgenden Abbildungen sind je ein Beispiel für ein TTT- und ein CCT-Diagramm eines Gießpulvers dargestellt:

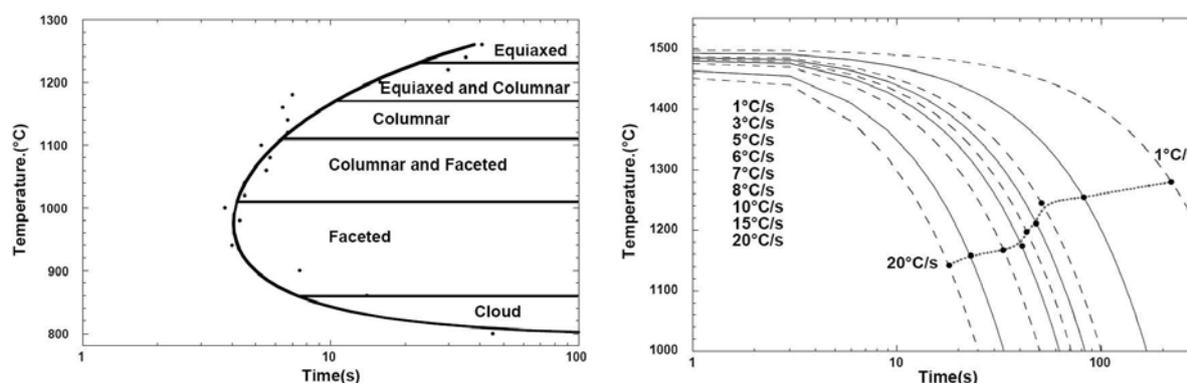


Abbildung 10: Darstellung des (a) TTT- und (b) CCT-Diagramms einer synthetischen Gießschlacke bestehend aus 39,58% CaO, 40,94% SiO₂, 6,94% Al₂O₃, 9,57% Na₂O und 1%CaF₂ für einen kristallinen Anteil von 0,5% (aus [99])

Wie in Abbildung 10 (a) dargestellt, konnten Orrling et al. [97] nicht nur die Kristallisation unterschiedlicher Kristalle, sondern auch unterschiedliche Morphologien in Abhängigkeit der Haltetemperatur feststellen.

Cramb [96] untersuchte das Kristallisationsverhalten einer CaO-Al₂O₃- und einer CaO-Al₂O₃-MgO-Schlacke in Abhängigkeit der Feuchte in der Atmosphäre. Für diese Untersuchungen durchströmten 150 ml Argon pro Minute eine bei konstanter vorgegebener Temperatur gehaltene Wassersäule. Der Wasserdampfdruck wurde auf 0,031, 0,042 bzw. 0,054 atm eingestellt. Diese Werte entsprechen 100% relativer Luftfeuchtigkeit bei 25°C, 30°C bzw. 35°C. Im Fall der CaO-Al₂O₃-Schlacke zeigte der Vergleich der TTT-Diagramme, dass es bei Anwesenheit von Feuchte zu einer erhöhten Keimbildung kam und die Kurve in Richtung höherer Temperaturen und geringerer Zeiten verschoben wurde. Zusätzlich konnte eine Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit bei höheren relativen Luftfeuchtigkeiten beobachtet werden. Im Gegensatz dazu wurde bei der zweiten Schlacke unterhalb von 1100° eine Beschleunigung, im Temperaturbereich zwischen 1100-1250°C kein Einfluss und über 1250°C eine Behinderung der Kristallisation festgestellt. Ähnliche Ergebnisse erzielten Orrling et al. [97][100] bei der Charakterisierung des Erstarrungsverhaltens einer Gießschlacke. Eine weitere Untersuchung sollte klären, wie sich die bei Feuchte bereits kristallisierte Schlacke bei der plötzlichen Zufuhr von trockener Luft verhält. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich die Kristalle auflösten und sich eine transparente

Schlacke ausbildete. Die Gasblasen, die dabei entstanden, wurden auf das Verdampfen des Wassers zurückgeführt. Ein neuerliches Zuführen von Feuchtigkeit führte jedoch nicht zu einer neuerlichen Kristallisation der Schlacke, was die Autoren auf das Abdampfen von NaF während der Haltezeit zurückführten.

Die Hot Thermocouple Technique ist außerdem dafür geeignet, die Auswirkungen auf das Kristallisationsverhalten von Oxidzugaben zur Originalschlacke zu ermitteln: Orrling et al. [101] versuchten mit Hilfe von TTT-Diagrammen die Auswirkung von Na₂O auf das Kristallisationsverhalten zu bestimmen. Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass mit steigendem Na₂O-Gehalt sowohl die Tendenz zur Kristallisation als auch die Kristallisationsgeschwindigkeit steigt. Durch Variation des Na₂O-Gehaltes könnte daher die Funktion der Gießschlacke in der Kokille beeinflusst werden.

Um das vorherrschende Temperaturprofil in der Kokille nachzuempfinden, wurde wie folgt vorgegangen: Die Probe wurde bis 1500°C zwischen 2 Thermoelementen aufgeheizt. Danach wurde eine Seite auf 600°C abgeschreckt, während die andere mit definierter Kühlrate gekühlt wurde. Dabei traten die ersten Kristalle nach wenigen Sekunden in der Mitte der Probe auf. Es handelte sich dabei um relativ kleine Kristalle. Mit fortschreitender Kühlung bildeten sich in Richtung der heißen Seite flächige und in Kontakt mit der flüssigen Schicht gleichachsige Kristalle aus [97][102]. Ähnliche Untersuchungen führten auch Lachmann und Scheller [103] an synthetischen Schlacken durch. Dabei wurde die eine Seite der DHTT von 1500°C auf 700°C gequenchet und anschließend mit 8°C/min bis 350°C gekühlt, während die Temperatur der heißen Seite beginnend bei 1500°C mit 8°C/min bis 1100°C abnahm. Auf diese Weise wurde versucht, den ersten Kontakt der Schlacke mit der Kokille und das darauffolgende kontinuierliche Abkühlen zu simulieren. Bei diesen Versuchen kam es bei allen Schlacken zur Ausbildung von Kristallen auf der kalten Seite und in Folge zu einem Wachstum in Richtung heißer Seite.

2.3.3 Weitere Prüfverfahren

Die am weitesten verbreitete Methode ist die Bestimmung der Breaktemperatur (T_{Br}) mit Hilfe eines Viskosimeters. Die Breaktemperatur wird häufig mit der Kristallisation in Zusammenhang gebracht [104]. Im Gegensatz dazu stimmt diese Aussage nicht mit Beobachtungen überein, weshalb die Breaktemperatur nicht als Kristallisationstemperatur herangezogen werden kann. Ein Beispiel für einen Viskositäts-Temperaturverlauf ist in Abbildung 11 dargestellt.

Üblicherweise werden für die Bestimmung der T_{Br} Rotationsviskosimeter (siehe Abbildung 12) verwendet, bei denen das Drehmoment ermittelt wird, wenn sich ein zylindrischer Rotor mit definierter Umdrehungsgeschwindigkeit in einem mit Gießschlacke befüllten, zylindrischen Tiegel dreht [52][106]-[108].

In seltenen Fällen wird auch ein Viskosimeter mit oszillierender Platte eingesetzt. Dabei wird die Dämpfung der Amplitude einer oszillierenden Platte, die in die Schmelze eingetaucht ist und von einer konstanten Antriebskraft in Schwingung versetzt wird, gemessen [111]. Zusätzlich gibt es auch noch die Möglichkeit, die Breaktemperatur nach Kim et al. [48] bzw. Sridhar et al. [104] in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung zu berechnen.

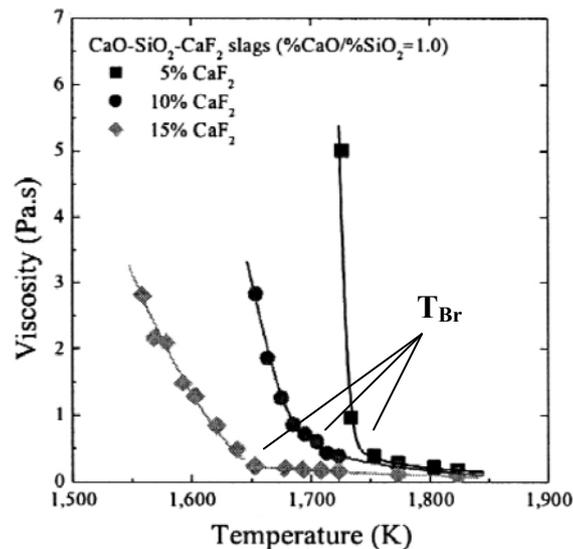
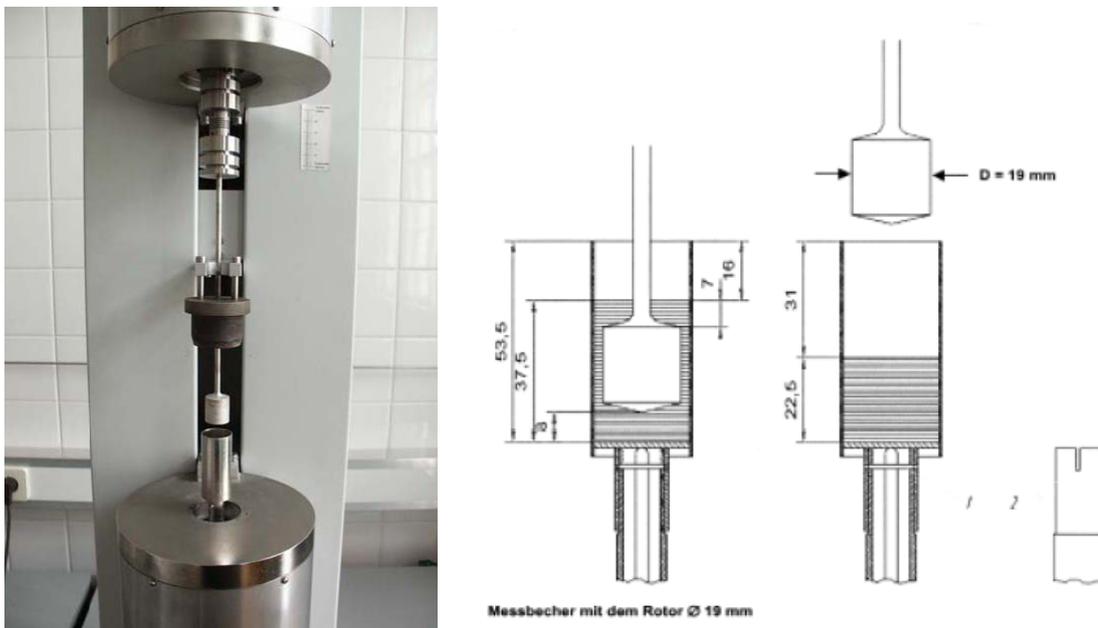


Abbildung 11: Viskositäts-Temperaturverlauf eines Gießpulvers (aus [105])



(a)

(b)

Abbildung 12: Rotationsviskosimeter „VIS403“ der Firma „BÄHR Thermoanalyse GmbH“; (a) Geräteansicht (Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde), (b) Konstruktionsdetails (aus [110])

Die DTA wird häufig eingesetzt, um die Temperatur zu ermitteln, bei der die Gießschlacke kristallisiert. Dafür wird die Probe mit konstanter Heizrate bis zu 1450°C aufgeheizt und gehalten. Wenn beim anschließenden Abkühlen der Gießschlacke eine exotherme Wärmetönung auftritt, wird sie der Kristallisation zugeordnet [12]. Gronebaum und Pischke [66] untersuchten eine Originalschlacke und die zugehörige Betriebsschlacke. Während die Originalschlacke keinen exothermen Peak aufwies, konnte bei der Betriebsschlacke bei ca. 900°C ein Peak beobachtet werden.

Um die Phasen zu bestimmen, die sich bei der Kristallisation bilden, wird häufig die RDA verwendet. Kromhout et al. [8] haben sogar die Möglichkeit, mit Hilfe eines eingebauten Heiztisches die sich bildenden Kristalle in situ zu detektieren. Diese Methode kann auch dazu verwendet werden, um den kristallinen Anteil in der Probe zu bestimmen. Dafür werden Referenzproben hergestellt, die zu definierten Anteilen aus Glas und der auftretenden kristallinen Phase bestehen. Anschließend wird die Probe gemessen und der kristalline Anteil anhand der Peakhöhen im Vergleich zu den Referenzproben bestimmt [2]. Eine Alternative dazu stellt die Bestimmung der Fläche der Peaks und des Glasbuckels dar, woraus der kristalline Anteil berechnet werden kann [112]. Die Anwendung der Rietveldanalyse zur Bestimmung des kristallinen Anteils wird jedoch aufgrund des Fremdioneneinbaus in Cuspidin nicht durchgeführt.

Daneben gibt es noch weitere Methoden, mit deren Hilfe ausgewählte Bedingungen in der Kokille nachgestellt werden. Dazu zählt z.B. der „Water cooled copper plate dip test“, bei dem eine wassergekühlte Kupferplatte für 5-30 Sekunden bei 1400°C in flüssige Gießschlacke getaucht wird. Die an der Kupferplatte festgefrorene Schlacke, die abhängig von Eintauchzeit und Zusammensetzung unterschiedlich stark kristallisiert, wird anschließend untersucht [36][113]. Divry et al. [74] versuchten mit einem ähnlichen Aufbau die Gießschlacke mit einer hohen Kühlrate abzuschrecken.

3 Heitzschmikroskopie

3.1 Aufbau

Das Heitzschmikroskop, das in Abbildung 13 dargestellt ist, besteht aus folgenden Komponenten: Als Mikroskop kommt ein handelsübliches Auflichtmikroskop der Firma „Olympus“ („BX 51 M“) zum Einsatz. Direkt unter den Objektiven, die speziell für diese Anwendung einen großen Arbeitsabstand (LWD-Objektive der Firma „Olympus“) haben, ist die gasdichte Heizkammer „TS1500“ der Firma „Linkam“ angebracht. Diese wird mit einem Deckel, in den ein Quarzfenster eingebaut ist, verschlossen. Deckel und Heitzsch sind wassergekühlt. Zusätzlich verfügt die Kammer über zwei Öffnungen, über die sie mit unterschiedlichen Gasen zur Einstellung der gewünschten Atmosphäre gespült werden kann. Außerdem soll die Gasspülung verhindern, dass sich bei höheren Temperaturen abdampfende Substanzen am Quarzglas anlagern und auf diese Weise die weitere Untersuchung der Probe behindern. In der Heizkammer befindet sich der elektrisch beheizte 60-Watt-Korundofen, der eine maximale Ofenraumtemperatur von 1500°C erreicht. Durch die Öffnung des Ofens nach oben werden ein Saphirplättchen und ein Platintiegel in den Probenraum eingelegt. Das Saphirplättchen hat die Aufgabe, zu verhindern, dass das Thermoelement, das von unten in den Probenraum eingeführt ist, während des Versuchs aufgrund lokaler Überhitzungen mit dem Tiegel verschmilzt. Zur Verringerung der Wärmestrahlung wird der Ofen während des Versuches mit einem Korundplättchen verschlossen, das in der Mitte eine runde Öffnung mit einem Durchmesser von ca. 1mm aufweist.



Abbildung 13: Aufbau des Heitzschmikroskops: (1) 1,3 Megapixel-Kamera, (2) Heitzsch, (3) Kardantisch und (4) Regeleinheit

Um die Probe senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl positionieren zu können, wurde der Tisch des Mikroskops so angepasst, dass der Heitzsch darauf kardanisches gelagert wird.

Die Temperaturregelung erfolgt über eine digitale Regelungseinheit, die die Temperaturinformation aus dem Probenraum mit dem Sollwert vergleicht und dementsprechend das Heizelement ansteuert. Eine 1,3 Megapixel Fire Wire Kamera der Firma „PixelINK“ ist am Heitzschmikroskop angebracht und liefert entsprechend der Einstellungen in konstanten Zeitabständen Bildaufnahmen der Probe an den Computer, wo diese mit Hilfe der Software „Linksys32“ der Firma „Linkam“ zusammen mit der zugehörigen Temperatur und Zeit in einem Datenfile abgespeichert werden. Dieses Datenfile kann nach Abschluss des Versuchs für eine detaillierte Auswertung bzw. zur Dokumentation herangezogen werden. Neben der Auswahl einzelner Bilder ermöglicht das Programm die Erstellung eines Films aus den aufgenommenen Bildern.

3.2 Probenvorbereitung

Wenn Gießpulver als Pulver- bzw. Granalienschüttung in den Platintiegel eingebracht werden, ist es nahezu unmöglich, die Vorgänge beim Aufheizen zu beobachten, da sich nur ein Bruchteil der Probe in der Fokussierungsebene befindet. Im Fall von Granalien wirkt sich zusätzlich die Anordnung der Mineralphasen negativ aus, da sich die größeren Partikel in der Regel in der Mitte der Granalien, feine und Reaktionsprodukte des Herstellungsprozesses hauptsächlich am Rand befinden. Daher werden die Gießpulver ohne Verwendung eines Bindemittels zu Tabletten mit einer Höhe von ca. 1,5 mm verpresst. Aus diesen wird eine annähernd quadratische Probe mit einer Kantenlänge von 2-3 mm herausgeschnitten und in den Tiegel eingelegt. Auf diese Weise entsteht eine ebene Fläche, die mit Ausnahme der Poren zur Gänze als scharfes Bild im Mikroskop dargestellt werden kann.

Um die Reaktionen zwischen den Phasen genauer beschreiben zu können, wird ein Anschliff einer gepressten Probe hergestellt. In diesem Fall ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Probe nicht zu stark verdichtet wird, um eine vollständige Infiltration des Harzes zu gewährleisten. Außerdem sind hierfür dickere Tabletten mit größerer Höhe herzustellen, da ansonsten zu viel Material bei der Schliffpräparation entfernt wird und die restliche Probe zu dünn für die Durchführung einer Heitzschmikroskopie ist. Der fertige Anschliff wird mit einem Auflichtmikroskop untersucht und repräsentative Bereiche werden ausgewählt. Anschließend wird der Schliff mit Kohlenstoff bedampft und die Mineralphasen der ausgewählten Stellen im Rasterelektronenmikroskop inklusive energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert. Nach Abschluss dieser Untersuchung wird die Bedampfung wieder entfernt. Das Zuschneiden der Proben erfolgt zuerst mit Hilfe eines Präzisionsschneidegeräts der Firma „Struers“, mit dem eine Scheibe von ca. 1,5 mm abgetrennt wird. Aus dieser Scheibe werden dann mit einem Multifunktionswerkzeug der Firma „Dremel“ quadratische Proben herausgeschnitten.

Für die Untersuchung der Auswirkung betriebsrelevanter Zusätze wird das Originalpulver in einem Platintiegel bei 1300°C in einem Hochtemperaturkammerofen aufgeschmolzen und anschließend durch Ausleeren der Schmelze auf eine Stahlplatte bei Raumtemperatur gequenchet. Anschließend wird die erstarrte Schlacke gemahlen. Davon werden 100 g entnommen und mit 2%, 5% bzw. 10% eines betriebsrelevanten Zusatzes in einer Scheibenschwingmühle homogenisiert. Als Zusätze kommen dabei Al_2O_3 , MgO

bzw. ZrO_2 zum Einsatz. Nach der Homogenisierung wird die Probe wie die Originalgießpulver zu Tabletten mit ca. 1,5 mm Höhe verpresst.

Wenn Schlackenfilme aus dem Betrieb hinsichtlich ihres Kristallisationsverhaltens charakterisiert werden, wird die Probe zunächst in der Scheibenschwingmühle zerkleinert und anschließend zu Tabletten verpresst.

3.3 Inbetriebnahme und Auswahl geeigneter Versuchsparameter

Bei der Inbetriebnahme des Heitzschmikroskops wurde die gepresste Gießpulverprobe bis zur Ausbildung einer homogenen Schmelze aufgeheizt. Dabei konnte ein Beschlagen des Quarzfensters durch das Abdampfen von Alkalien und Fluor festgestellt werden, was dazu führte, dass die Untersuchung der Kristallisation nicht mehr möglich war. Das Beschlagen des Quarzfensters trotz Gasspülung wurde darauf zurückgeführt, dass der Gaseinlass in die Heizkammer einerseits zu weit vom Ofen entfernt und andererseits zu tief angebracht ist, sodass eine Spülung zwischen Abdeckplättchen und Quarzfenster nicht gewährleistet wird. Aus diesem Grund wurde der Gaseinlass mit Hilfe eines dünnen Kupferröhrchens und eines Korundrohrs in Richtung Ofen verlegt (siehe Abbildung 14). Zusätzlich wird bei der Durchführung der Versuche die Durchflussmenge von 60 cm^3/min auf ca. das Doppelte erhöht. Erst diese Maßnahmen ermöglichen einen ausreichenden Abtransport der flüchtigen Bestandteile.

Bei der Untersuchung des Aufschmelz- und Erstarrungsverhaltens von Gießpulvern bzw. den daraus gebildeten Schlacken wird synthetische Luft als Spülgas verwendet. Werden jedoch Gießschlacken aus dem Betrieb, die mit dem Stahl reagiert haben und teilweise auch Eisen in Form metallischer Tröpfchen enthalten, untersucht, ist synthetische Luft nicht geeignet. Es kommt dabei zur Oxidation dieser Tröpfchen und zur Lösung in der Schlacke, was dazu führt, dass die Schlacke opak wird und eine Beobachtung der Kristallisation mit Hilfe der Heitzschmikroskopie nicht möglich ist. Deshalb wird bei der Untersuchung von Schlackenfilmen Argon als Spülgas eingesetzt.

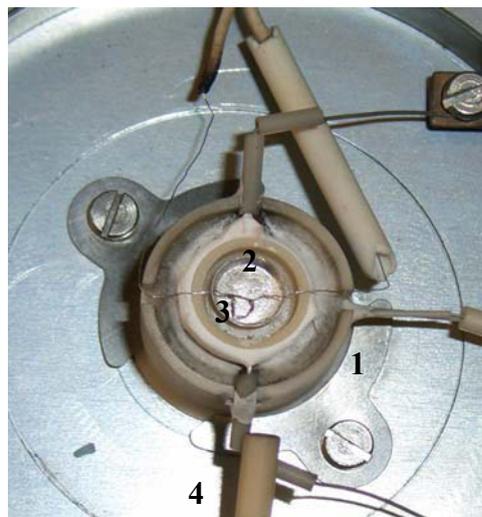


Abbildung 14: Darstellung (1) des elektrisch beheizten Korundofens mit (2) Platintiegel, (3) externem Thermoelement und (4) Gaseinlass

Die Tatsache, dass Platin von Gießschlacken sehr gut benetzt wird, führt zu folgenden Problemen bei der Untersuchung des Kristallisationsverhaltens: Die zentrale Öffnung der Korundabdeckung ermöglicht nur die Einsicht in einen begrenzten Bereich des Tiegels. Beim Aufschmelzen wandert die Schmelze jedoch an den Tiegelrand und kriecht daran hoch. Dadurch befindet sich die Probe nicht mehr im Beobachtungsbereich. Aus diesem Grund wird vor Beginn des Versuchs eine aus einem externen, verdrehten Thermopaar geformte Schlaufe mit einem Durchmesser von ca. 1-2 mm in den Tiegel eingelegt und darauf die Probe platziert. Diese Schlaufe hat einerseits die Aufgabe, zu verhindern, dass die Gießschlacke an den Tiegelrand wandert, andererseits liefert dieses externe Thermolement die Proben-temperatur. Durch einen Vergleich dieser Daten mit dem vorgegebenen Temperaturprofil können zusätzlich Informationen bezüglich endothermer und exothermer Reaktionen erhalten werden. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 15 dargestellt, wo im Temperaturbereich zwischen ca. 400-800°C die Proben-temperatur geringfügig höher liegt als die Ofenraumtemperatur. Der Grund dafür liegt darin, dass in diesem Bereich der Abbrand des Kohlenstoffs erfolgt. Ab ca. 900°C kommt es zur Ausbildung der Schmelze, was mit einem deutlichen Abfall der Proben-temperatur verbunden ist. Erst wenn keine feste Phase mehr vorliegt, stimmen Proben- und Ofenraumtemperatur wieder überein.

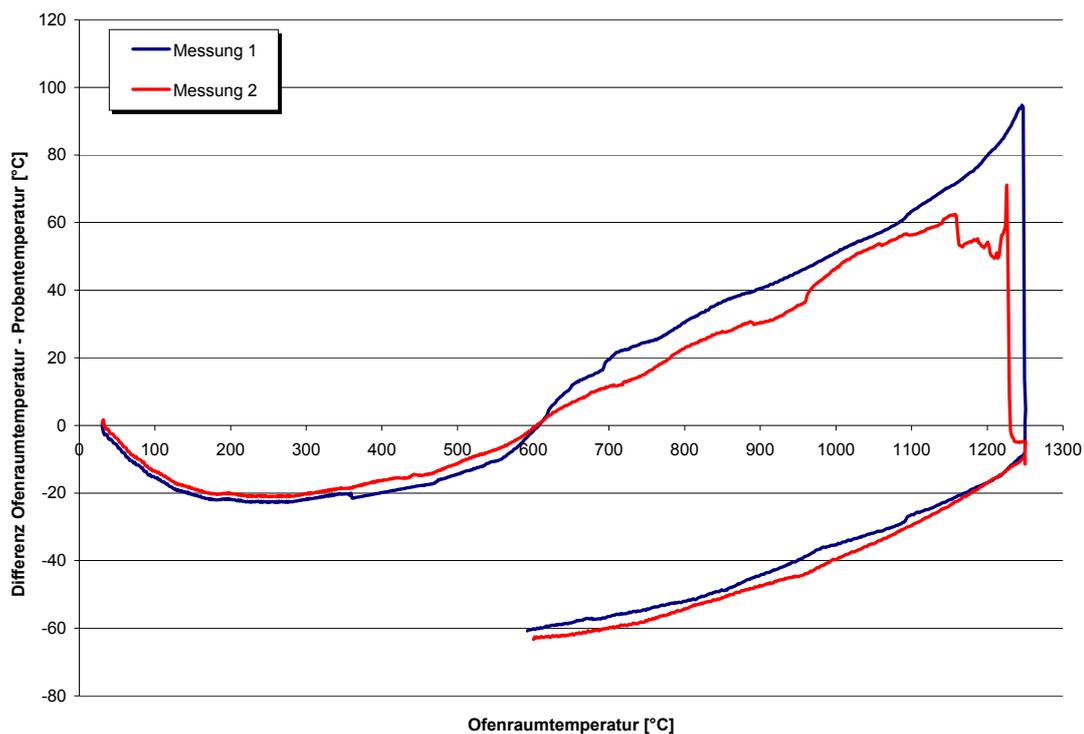


Abbildung 15: Temperaturdifferenzen zwischen Ofenraumtemperatur und Proben-temperatur zweier Messungen in Abhängigkeit der Ofenraumtemperatur

Die Auswahl geeigneter Versuchsparameter für die Untersuchung von Gießpulvern erfolgte zuerst durch Festlegen einer konstanten Aufheizrate von 10°C/min bis zur Ausbildung einer homogenen Schmelzphase. Die Variation der Heizrate auf 5°C/min bzw. 100°C/min führte zu keinem unterschiedlichen Verhalten der Probe. Um einerseits eine vernünftige Versuchsdauer zu gewährleisten und andererseits den Ofen zu schonen,

wurde die Heizrate mit 10°C/min für alle Proben festgesetzt. Eine Haltezeit von 3 min nach dem vollständigen Aufschmelzen des Gießpulvers ermöglicht eine Homogenisierung der Schmelze. Anschließend wird die Probe mit 10°C/min bis zum Abschluss der Kristallisation gekühlt, um die Ergebnisse mit bereits ermittelten Werten anderer Methoden (z.B. STA) vergleichen zu können.

Für die Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens von Gießschlacken aus dem Betrieb wird das Temperaturprofil geringfügig modifiziert: Die Heizrate wird auf 20°C/min erhöht, da einerseits der Aufheizvorgang der Probe nicht beobachtet wird und da andererseits bei höheren Temperaturen durch das Vorliegen einer glasigen Phase eine höhere Abdampftrate für Alkalien im Vergleich zur Originalprobe gegeben sein könnte. Außerdem wird die Haltezeit auf 1 min verringert. Auf diese Weise wird die Zeitdauer, bei der die Probe im schmelzflüssigen Zustand vorliegt, reduziert. Das Abkühlen der Schlacke erfolgt wiederum mit 10°C/min. Um die Unterschiede des Kristallisationsverhaltens zwischen Original- und Betriebsschlacke ermitteln zu können, wird das Originalpulver nach erfolgtem Kohlenstoffabbrand unter den gleichen Bedingungen untersucht.

Im Fall von nicht völlig transparenten Schlacken ist die Lichtintensität einer gewöhnlichen Halogenbeleuchtung meistens zu gering. Deshalb wird diese durch eine Quecksilberdampf-Entladungslampe U-LH100HG der Firma „Olympus“ ersetzt. Mit Hilfe dieser Beleuchtung können die gebildeten Kristalle leichter von der Matrix unterschieden werden.

3.4 Untersuchungen und Ergebnisse

Beim Aufheizen finden abhängig von der mineralogischen Zusammensetzung des Gießpulvers unterschiedliche Reaktionen statt, die mit Hilfe des Heitzschmikroskops in situ beobachtet werden können:

Handelt es sich um ein fluorhaltiges Pulver, kommt es bei Temperaturen von ca. 500-600°C zur Bildung von Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$). Dies zeigt sich im Heitzschmikroskop durch ein Aufhellen der Bereiche, wo sich Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) bildet. Der Grund für die hellere Erscheinung lässt sich darauf zurückführen, dass es bei der Reaktion der Rohstoffe durch Feststoffdiffusion zur Ausbildung einer raueren Oberfläche sowohl am Wollastonit (CS) bzw. der Glasphase als auch am sich auflösenden Fluorit (CaF_2) kommt. Dadurch wird das auftreffende Licht gestreut, was das hellere Erscheinen dieser Bereiche im Vergleich zum ursprünglichen Zustand erklärt.

Zu den auffälligsten Prozessen, die während des Aufheizens ablaufen, zählt der Abbrand des Kohlenstoffs. Dieser ist neben der Gelbfärbung im Hellfeld auch an dem hohen Reflexionsvermögen erkennbar. Abhängig von der Art des eingesetzten Kohlenstoffs beginnt der Abbrand bei unterschiedlichen Temperaturen. Dies gibt in weiterer Folge einen Hinweis darauf, wie viele verschiedene Kohlenstoffträger bei der Herstellung des Gießpulvers eingesetzt worden sind. Erkennbar wird der Kohlenstoffabbrand durch eine zunehmende Verringerung der Partikelgröße mit steigender Temperatur. Die Oxidation erfolgt sowohl an der Oberfläche als auch an den Rändern der Partikel. Wenn der

Kohlenstoff vollständig abgebrannt ist, bleiben Poren zurück, die erst geschlossen werden, wenn das Sintern der Probe eintritt.

Mit steigender Temperatur kann die Ausbildung der ersten schmelzflüssigen Phase beobachtet werden. Ist dies der Fall, erscheinen diese Bereiche dunkler als die sie umgebenden festen Phasen. Außerdem weist die Schmelze im Fall von Gießpulvern eine rote Färbung auf. Steigt die Temperatur weiter an, kommt es zur Ausbildung einer zusammenhängenden Matrix aus Schmelzphase, in der nur mehr Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) als einzige feste Phase beständig ist. Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) bildet in der Schmelze gut ausgebildete Kristalle, die sich aufgrund des deutlich helleren Erscheinungsbildes von der flüssigen Matrix abheben. Beim Schmelzen dieser Kristalle bilden sich zuerst schlierenförmige Gebilde, die plötzlich verschwinden. Dieser Vorgang ist immer mit einem sofortigen Temperaturanstieg der Probe verbunden. Sofort nach dem Schmelzen der Cuspidinkristalle ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) kann das Aufsteigen von Gasblasen beobachtet werden. Dabei handelt es sich um flüchtige Bestandteile (z.B. Alkalien, Fluorverbindungen). Danach ist eine homogene Schmelzphase beständig.

Das Kristallisationsverhalten einer Gießschlacke kann nur dann untersucht werden, wenn eine transparente bzw. zumindest durchscheinende Schmelze vorliegt. Denn nur unter dieser Voraussetzung ist es möglich, Kristalle, die sich innerhalb der Schlacke ausbilden, beobachten zu können. Diese Anforderung an die Schmelze wird erfüllt, wenn die Gießschlacke nur geringe Anteile an färbenden Bestandteilen (z.B. Fe_2O_3 , MnO und TiO_2) enthält. Meistens erfolgt die Ausbildung der ersten Kristalle am Platindraht des externen Thermoelements, der hier als Keimbildner fungiert. Nur in seltenen Fällen kann die Ausbildung der ersten Kristalle im Zentrum der Schmelze ohne Kontakt zum Platindraht nachgewiesen werden. In der Regel entstehen die Kristalle weder an der Oberfläche der Schlacke noch in Tiegelbodennähe, sondern in einer Ebene dazwischen. Die Kristallform reicht von kubischen, pyramidenförmigen, nadelförmigen, säulenförmigen bis hin zu zapfenförmigen Kristallen, die entweder ihre Form während des Wachstums beibehalten oder an den Ecken dendritisches Wachstum zeigen.

Die bisher erläuterten Reaktionen können sowohl an gepressten als auch an gepressten und anschließend polierten Proben nachgewiesen werden. Der Nachteil von nur gepressten Proben liegt darin, dass keine konkreten Phasengrenzen erkennbar sind und auch die Zuordnung der Rohstoffe nahezu unmöglich ist. Im Gegensatz dazu ist bei der alternativen Probenvorbereitung die Phasenzuordnung bekannt und es kann ermittelt werden, bei welcher Temperatur welche Phase zu reagieren beginnt. So kann z.B. unabhängig von der Position der an der Reaktion beteiligten Phasen beobachtet werden, dass es gleichzeitig mit der Ausbildung von Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) an Wollastonit (CS) bzw. an den Glasphasen zu einer Veränderung der Phasengrenzen von Fluorit (CaF_2) kommt. Diese Veränderung schreitet bis zum Zentrum der Phase voran. Ab diesem Zeitpunkt ist keine weitere Bildung von Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) mehr erkennbar. In weiterer Folge können die Phasen, die bei der Bildung der ersten Schmelzphase beteiligt sind, bestimmt werden. Außerdem kann bei polierten Proben bestimmt werden, bei welcher Temperatur die ursprüngliche Gestalt der Phase entweder durch Reaktionen mit den umliegenden Phasen oder durch Auflösen in einer bereits gebildeten Schmelzphase verschwindet.

Nachstehend werden die Vorgänge während des Aufschmelzens und Erstarrens anhand eines Gießpulvers, das sowohl im nur gepressten als auch im gepressten und polierten

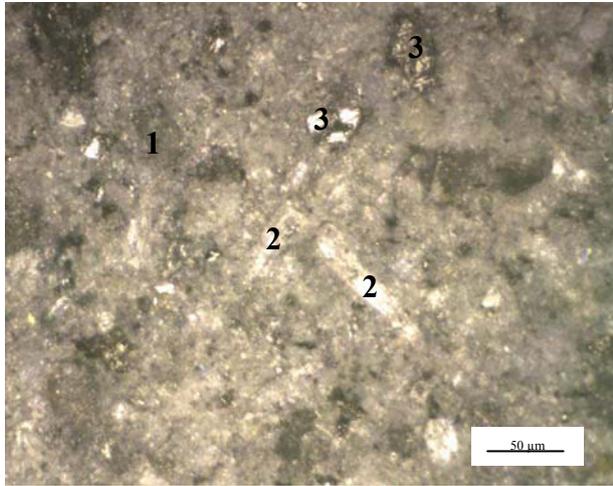
Zustand mit Hilfe der Heitzschmikroskopie untersucht wurde, erläutert. GP 1 weist ein C/S-Verhältnis von 0,93 und einen relativ hohen Kohlenstoffgehalt von 18,4 % auf. Die chemische Analyse ist in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von GP 1

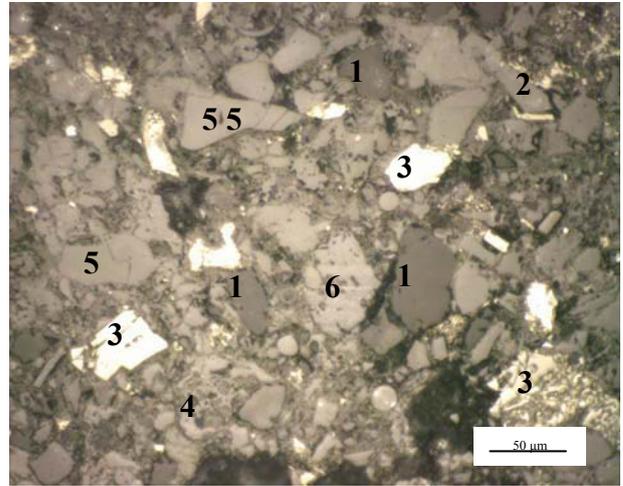
	%		%		%
CaO	27,96	Na₂O	3,92	BaO	0,04
SiO₂	29,93	K₂O	0,19	P₂O₅	0,29
Al₂O₃	10,21	Fe₂O₃	0,88	SO₃	1,12
TiO₂	0,49	MgO	2,00	F	4,48
C	18,40	MnO	0,07		

Das Gießpulver zeigt folgende Phasenparagenese: Fluorit (CaF₂), Wollastonit (CS), Kohlenstoff, Albit (NAS₆), Glasphasen und Calcit (CaCO₃). Während im Fall der polierten Probe die Mineralphasen zugeordnet werden können, ist das bei der gepressten nur bei sehr großen Partikeln und beim Kohlenstoff, der sich aufgrund seiner charakteristischen gelbfarbenen Erscheinung deutlich von den anderen Mineralphasen abhebt, möglich. Beim Aufheizen der Probe kann im Temperaturbereich zwischen 490-600°C die Bildung von Cuspidin (Ca₄Si₂O₇(F,OH)₂) beobachtet werden, was durch das Aufhellen der Bereiche, wo sich diese Mineralphase bildet, gekennzeichnet ist (Abbildung 16 (b) und (i)). Da die Phasengrenzen bei der polierten Probe deutlich erkennbar sind, kann der Beginn der Cuspidinbildung hier früher erkannt werden. Es kommt dabei zu einer Aufhellung der an der Reaktion beteiligten Phasen beginnend am Rand des Partikels, wodurch ein heller Saum erkennbar ist (z. B. bei Fluorit (CaF₂) und Wollastonit (CS)). Mit fortschreitender Reaktion hellen die Phasen vollständig auf (Abbildung 16 (j)). Steigt die Temperatur weiter an, kommt es zum Abbrand des Kohlenstoffs. Vergleicht man die Darstellungen bei Raumtemperatur und bei 580°C, kann man erkennen, dass die Kohlenstoffpartikeln fast vollständig abgebrannt sind. Zurück bleiben Poren, die erst mit der Bildung der ersten Schmelzphase durch Aufschmelzen der Glasphasen ab 900°C geschlossen werden (Abbildung 16 (d) und (k)). Die restlichen Phasen beteiligen sich erst ab 960°C an der Bildung der Schmelzphase. In der flüssigen Phase entstehen mit steigender Temperatur gut ausgebildete Cuspidinkristalle (Ca₄Si₂O₇(F,OH)₂), die sich in Abbildung 16 (e) und (l) aufgrund ihrer hellen Erscheinung deutlich von der Matrix abheben. Diese Kristalle schmelzen schließlich bei 1130°C auf. Gleichzeitig kommt es zu einem Temperaturanstieg der Probe auf 1200°C, wo eine homogene Schmelze vorliegt. Wie in Abbildung 16 (f) und (m) dargestellt ist, weist diese eine hohe Transparenz auf, was die Beobachtung der Kristallisation ermöglicht. Beim Abkühlen mit 10°C/min kommt es bei 1130°C zur Bildung der ersten quaderförmig erscheinenden bzw. zapfenförmigen Kristalle am Platindraht (Abbildung 16 (f) und (m)). Mit sinkender Temperatur beginnen diese, dendritisch in Richtung Schlaufenmitte zu wachsen (Abbildung 16 (g) und (n)).

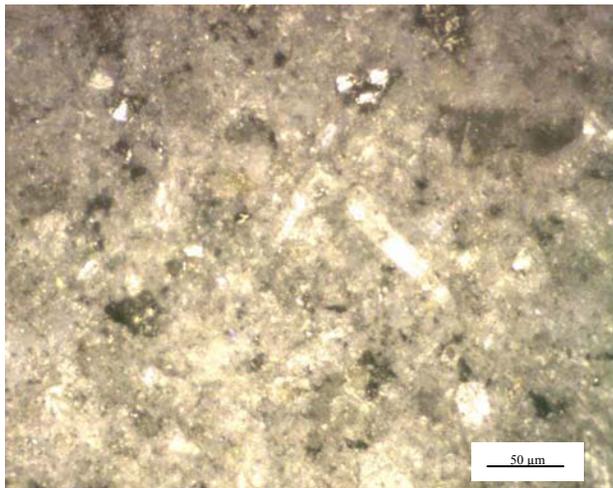
Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch weitere Gießpulver auf dieselbe Art charakterisiert. Einige dieser Ergebnisse sind unter 3.5 in Tabelle 4 und im Anhang in Tabelle A 2 dargestellt.



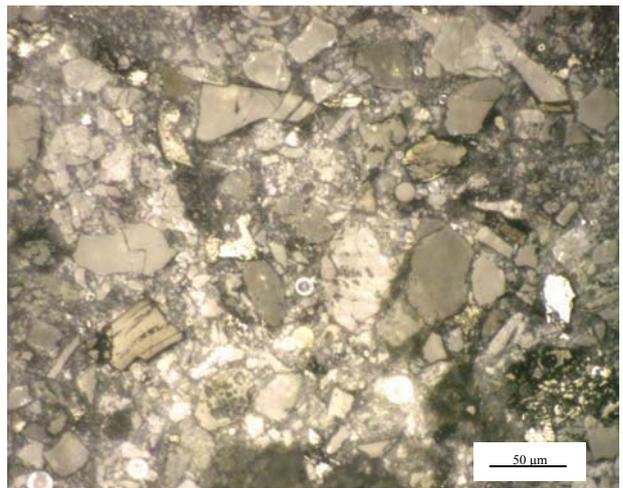
(a)



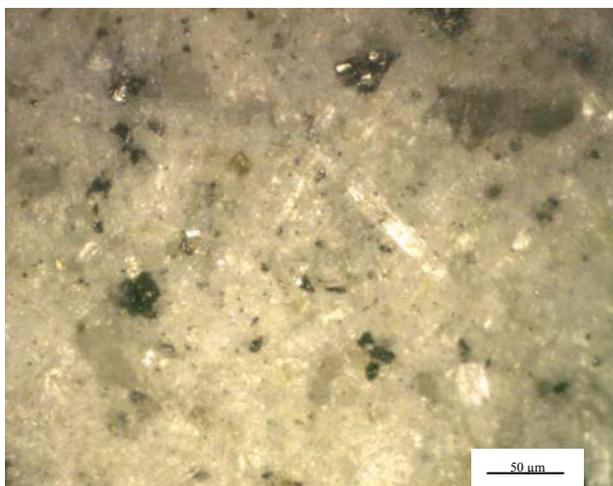
(h)



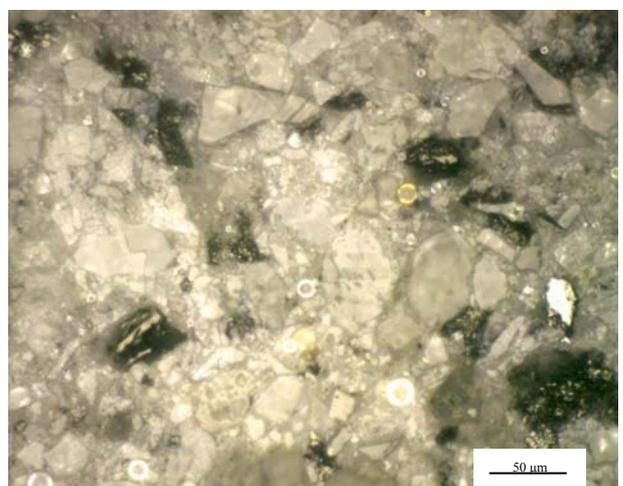
(b)



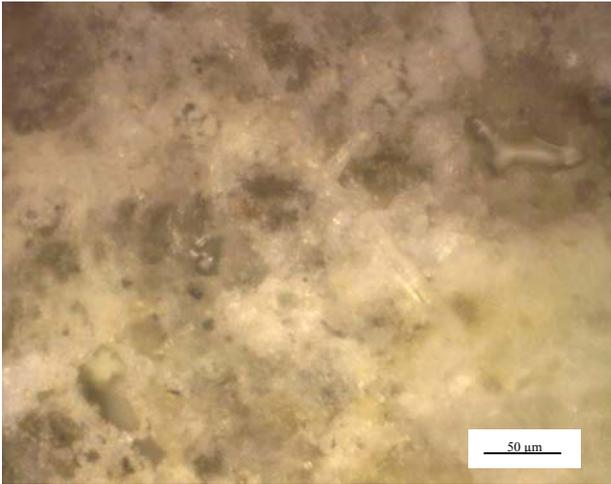
(i)



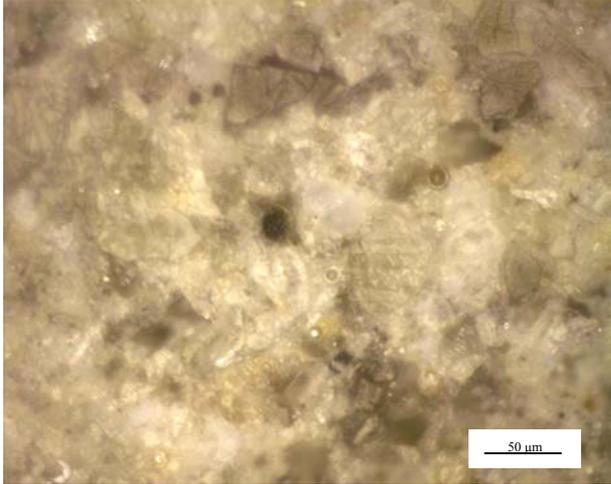
(c)



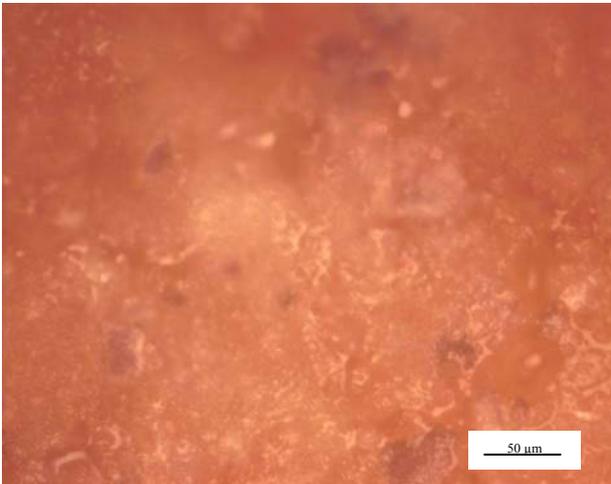
(j)



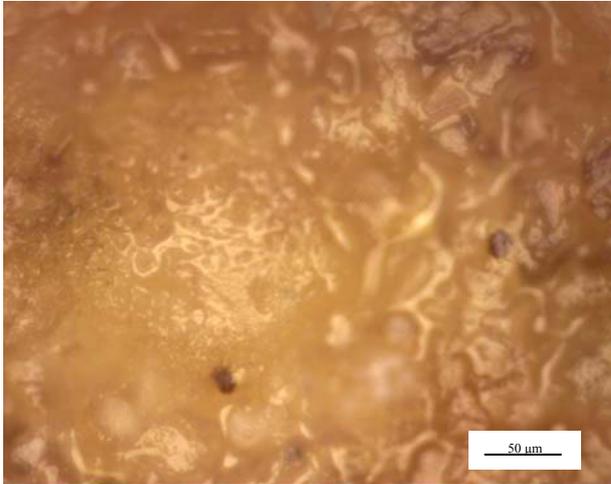
(d)



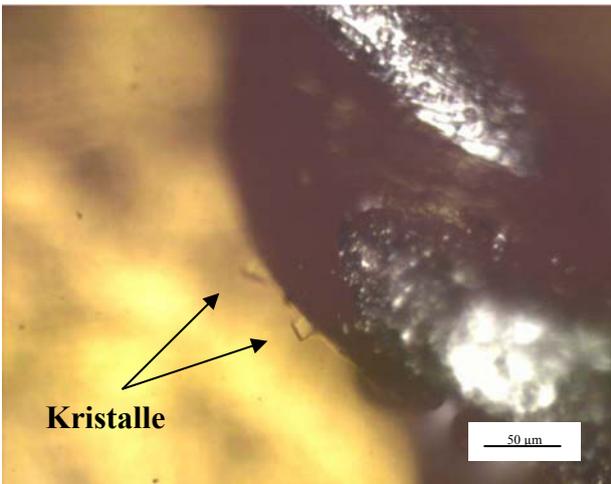
(k)



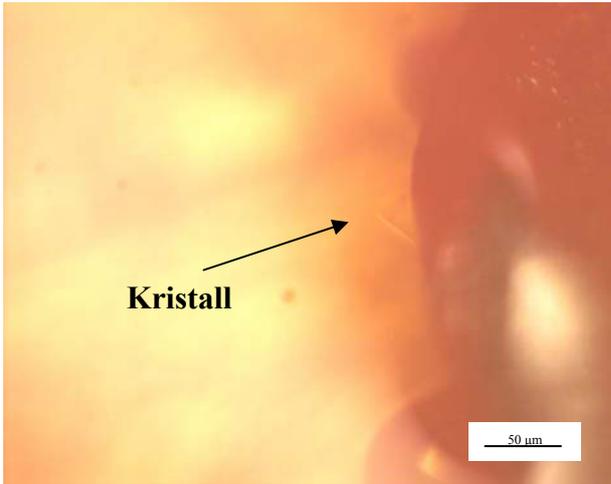
(e)



(l)



(f)



(m)

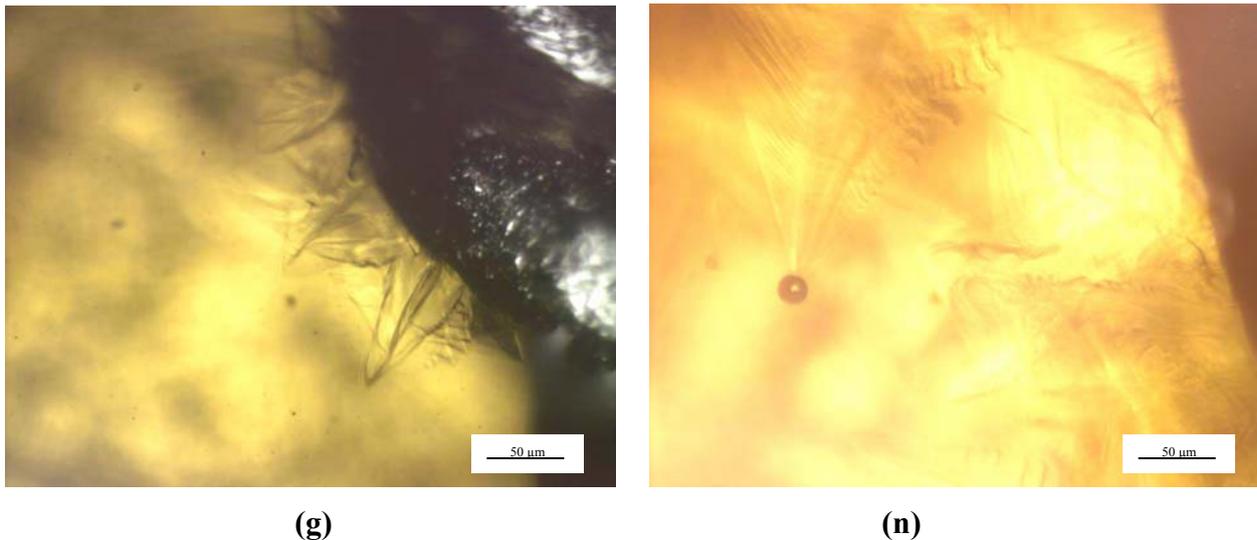


Abbildung 16: Darstellung des Gießpulvers GP 1 im Heitzschmikroskop mit 200facher Vergrößerung bei (a) (h) Raumtemperatur, (b) (i) 550°C, (c) (j) 580°C, (d) (k) 1100°C und (e) (l) 1140°C während des Aufheizens und bei (f) (m) 1130°C und (g) (n) 1100°C während des Abkühlens mit 10°C/min

(1) Fluorit (CaF_2) (2) Wollastonit (CS) (3) Kohlenstoff (4) Glasphase
(5) Albit (NAS_6) (6) Calcit (CaCO_3)

Für die Ermittlung der Auswirkung betriebsrelevanter Zusätze auf das Kristallisationsverhalten wurden GP 3, GP 4 und GP 5 ausgewählt, da diese aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung (siehe Anhang) eine transparente Schmelze bilden, die die Beobachtung der Kristallisation erleichtert. Bei allen Proben kann bereits bei der Zugabe von 2% Al_2O_3 , MgO bzw. ZrO_2 eine Veränderung der Temperatur der ersten Kristallisation beobachtet werden. Während bei GP 3 und bei GP 4 bei der Zugabe von 2% MgO bzw. ZrO_2 eine um 10-45°C höhere Kristallisationstemperatur festgestellt wird, liegt sie bei den anderen Proben um 20-80°C tiefer. Auffällig ist, dass mit dem Anstieg der Kristallisationstemperatur sich auch die Form der gebildeten Kristalle ändert oder zusätzliche Kristallformen auftreten, was bei sinkender Kristallisationstemperatur nicht der Fall ist. Mit steigenden Anteilen an den ausgewählten Zusätzen, steigt bei allen Proben die Tendenz zur Ausbildung zapfenförmiger bzw. dendritischer Kristalle am Platindraht, die anschließend dendritisch ins Innere der Drahtschlinge wachsen. Die einzige Ausnahme bildet GP 4 bei der Zugabe von ZrO_2 . Hier bilden sich wie beim Originalpulver nadelförmige Kristalle am Platindraht aus, aus denen mit fortschreitender Kühlung aber keine Säulen gebildet werden. Wie bei den anderen Proben kann auch in diesem Fall ein dendritisches Wachstum ins Innere der Platindrahtschleife beobachtet werden. Ein Beispiel für die Auswirkung der Zugabe von ZrO_2 zu GP 4 ist in Abbildung 17 dargestellt.

Eine detaillierte, tabellarische Zusammenfassung aller Untersuchungsergebnisse zur Ermittlung der Auswirkung betriebsrelevanter Zusätze befindet sich im Anhang dieser Arbeit (siehe Tabelle A 3 bis Tabelle A 5).

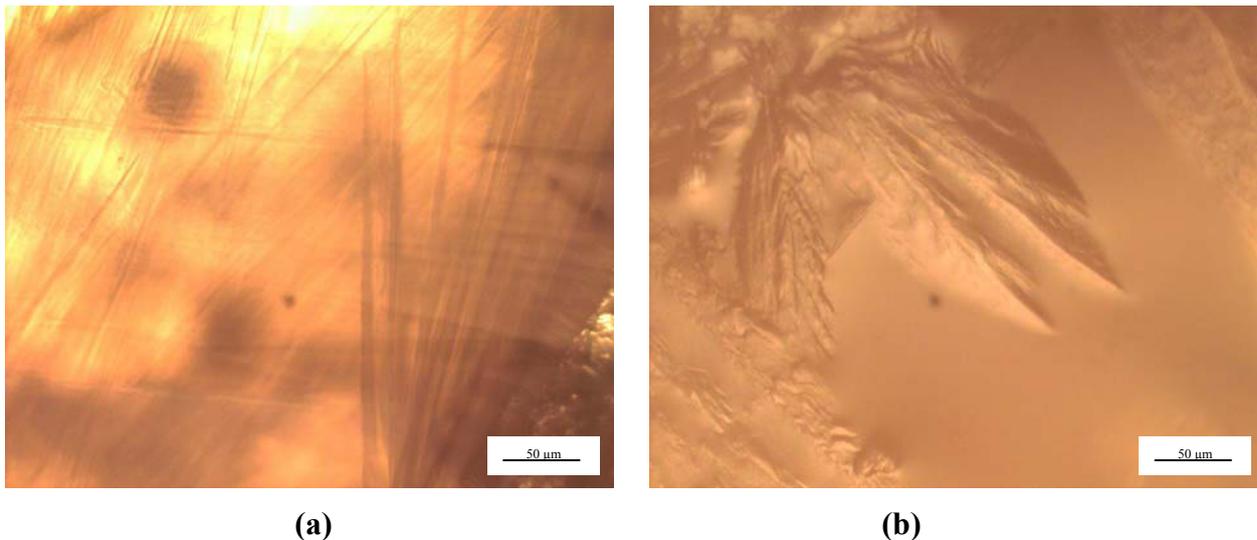


Abbildung 17: Darstellung der gebildeten Kristallformen (a) von der Originalschlacke von GP 4 und (b) nach Zugabe von 10% ZrO_2 bei $1060^\circ C$

Anhand dieser Ergebnisse wurde versucht, einen gemeinsamen Trend für alle Proben bei der Zugabe eines bestimmten Zusatzes zu finden, was jedoch nicht möglich war, da es entweder Unterschiede im Trend der Temperatur der ersten Kristallisation oder in der Form der gebildeten Kristalle gibt. Die Untersuchungen zeigen aber, dass beim Auftreten zapfenförmiger Kristalle mit dendritischem Wachstum nach der Zugabe der betriebsrelevanten Oxide die Kristallisationsgeschwindigkeit im Vergleich zur Originalschlacke höher ist. Außerdem wurde festgestellt, dass mit steigendem Anteil des zugegebenen Oxids sowohl die Schlacke als auch die Kristalle an Transparenz verlieren. Dies ist vor allem bei der Verwendung von ZrO_2 bzw. Al_2O_3 in größeren Mengen der Fall. Bei der Zugabe von ZrO_2 konnte weiters festgestellt werden, dass sich die Partikel nur sehr langsam in der Schlacke lösten und bei GP 4 in Form fester Phasen in der Schmelze bestehen blieben. Beim Abkühlen fungierte das unaufgelöste ZrO_2 wie der Platindraht als Keimbildner für die Kristallisation.

Bei der Untersuchung der Betriebsproben mit dem Heitzschmikroskop wurde das Kristallisationsverhalten der Originalschlacke im Vergleich zu den zugehörigen Schlackenfilmen charakterisiert. Dafür wurden sechs Schlackenfilmserien (Originalschlacke mit mehreren Schlackenfilmen) herangezogen, deren chemische Zusammensetzungen im Anhang zusammengefasst. Folgende Gemeinsamkeiten konnten dabei festgestellt werden:

Wenn nadel-, säulen- und zapfenförmiger Kristalle gebildet werden, treten diese in Kontakt mit dem externen Thermoelement auf, das hier als Keimbildner fungiert. In seltenen Fällen kommt es aber auch zur Entstehung von Kristallen in der Schmelze. Dies ist vor allem bei der Bildung sternförmig, quaderförmig und pyramidenförmig erscheinender Kristalle der Fall.

Alle Schlackenfilmserien weisen abhängig von dem Ausmaß der Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung während des Betriebs im Vergleich zur Originalschlacke Kristalle mit einer davon verschiedenen bzw. mehreren unterschiedlichen Kristallformen

auf. Vereinzelt kann bei der Originalschlacke und den zugehörigen Schlackenfilmen die gleiche Kristallform beobachtet werden, jedoch ist die Kristallisationstemperatur der Betriebsproben immer niedriger als die der Originalprobe. Ein Beispiel für die Ausbildung unterschiedlicher Kristallformen ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Originalschlacke der Schlackenfilmserie SFS 1 bildet ab 1110°C nadel-säulenförmige Kristalle in Kontakt mit dem Platindraht aus. Mit fortschreitender Kühlung wachsen diese zu größeren Säulen heran. Im Gegensatz dazu kristallisieren beim zugehörigen Schlackenfilm SFS 1 ab 1115°C Dendriten in Kontakt mit dem Platindraht, die ein rasches Kristallwachstum zeigen. Ab 1060°C nehmen sie bereits die gesamte beobachtbare Fläche ein. Weitere Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Anhang in Tabelle A 6 bis Tabelle A 17 gegeben.

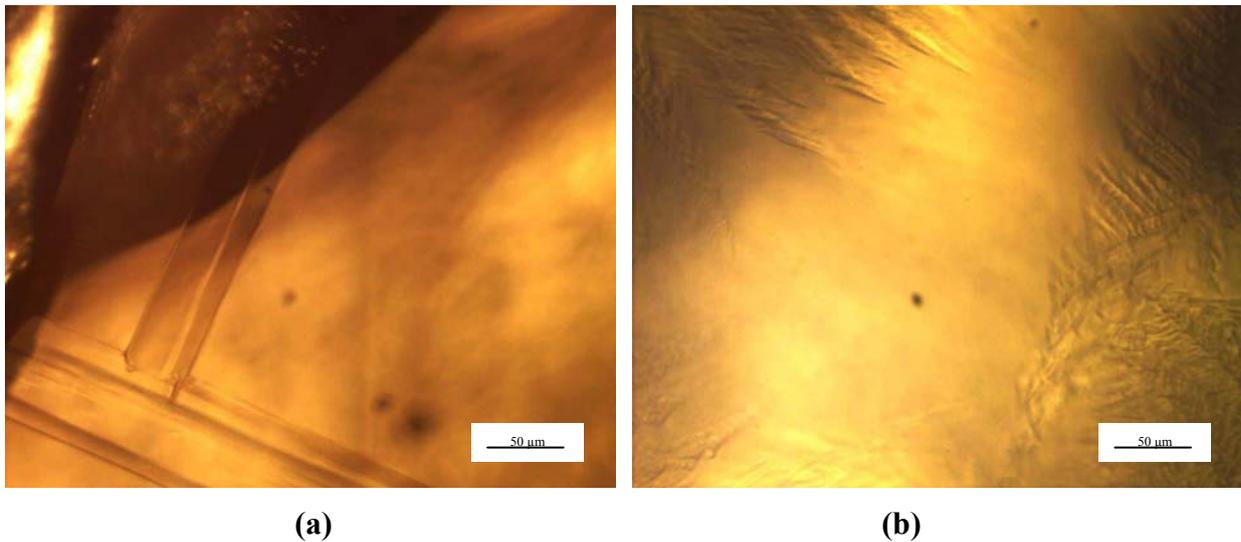


Abbildung 18: Darstellung der Kristalle der (a) Originalschlacke bei 1070°C und (b) eines zugehörigen Schlackenfilms SF 1 bei 1100°C der Schlackenfilmserie SFS 1

Die meisten Betriebsschlacken zeigen ein dendritisches Wachstum fast aller Kristallformen. Dies kann auch bei quaderförmig und pyramidenförmig erscheinenden Kristallen beobachtet werden: Während bei der Bildung dieser Kristallformen zu Beginn keine Dendriten erkennbar sind, bilden sie sich mit fortschreitender Kühlung an den Ecken aus und beginnen zu wachsen. Die Ausnahme dazu bilden vor allem nadelförmige Kristalle, da sich daraus mit fortschreitender Unterkühlung meist lange Nadeln oder Säulen ausbilden.

Wie bei den Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens nach der Zugabe betriebsrelevanter Zusätze kann auch bei den Proben aus dem Betrieb eine höhere Kristallwachstumsgeschwindigkeit im Fall eines dendritischen Wachstums beobachtet werden.

Basierend auf den Ergebnissen der Heitzschmikroskopie wurde versucht, Korrelationen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Temperaturen der ersten Kristallisation beim Abkühlen der Gießschlacke zu finden. Dabei wurde wie folgt vorgegangen. Um die Relevanz der einzelnen Oxide zu ermitteln, wurden die Standardabweichungen aller Oxidgehalte in der jeweiligen Schlackenfilmserie bestimmt,

wobei sich der Al_2O_3 -Gehalt bei allen Schlackenfilmserien als der relevanteste herausgestellt hat. Von den auf diese Weise ausgewählten Oxiden wurden die Korrelationskoeffizienten ermittelt (siehe Tabelle 3). Im Fall von Al_2O_3 ist kein einheitliches Bild ersichtlich, bei Fe_2O_3 treten zwar immer negative, wenn auch geringe (mit Ausnahme der Schlackenfilmserie 5) Korrelationskoeffizienten auf und bei ZrO_2 und F ist je nur 1 Wert verwendbar, der bei ZrO_2 im Gegensatz zu F nur wenig korreliert. Diese Ergebnisse lassen keine sichere Aussage zu.

Tabelle 3: Korrelationskoeffizienten relevanter Oxide zwischen chemischer Zusammensetzung und Temperatur der ersten Kristallisation im Heitzschmikroskop der Schlackenfilmserien SFS 1 – SFS 6

	SFS 1	SFS 2	SFS 3	SFS 4	SFS 5	SFS 6
F					-0,80	
Al_2O_3	0,88	-0,39	-0,94	0,23	-0,64	0,41
Fe_2O_3	-0,24	-0,64	-0,10	-0,30	-0,95	-0,23
ZrO_2					-0,56	

3.5 Verifikation der Ergebnisse der Heitzschmikroskopie

Um die Ergebnisse der Heitzschmikroskopie zu verifizieren, wurden die Gießpulver bzw. -schlacken zusätzlich mit bereits bewährten Methoden untersucht. Dafür wurden die Simultanthermoanalyse (STA) und die mineralogische Untersuchung von Stufenglühungen der Proben mit Hilfe von Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie inklusive EDX herangezogen. Mit der STA können z.B. der Kohlenstoffabbrand, der einen exothermen Peak mit gleichzeitigem Gewichtsverlust zeigt, die Ausbildung einer homogenen Schmelzphase, die immer mit einem Gewichtsverlust aufgrund des Abdampfens der Alkalien verbunden ist, und die Kristallisation durch eine exotherme Wärmetönung, ermittelt werden. Bei ca. 600°C tritt bei Gießpulvern häufig ein endothermes Ereignis in Form eines etwas breiteren Peaks auf. Dies würde in der Temperatur mit einer Cuspudinbildung übereinstimmen. Allerdings ergibt sich für die Cuspudinbildung aus Wollastonit und Fluorit keine endotherme Wärmetönung, wenn man die Daten aus [114] heranzieht. Daher ist es unklar, ob dieser Peak von der Cuspudinbildung oder einer anderen Reaktion kommt.

Im Gegensatz dazu ist mit Hilfe der mineralogischen Untersuchung eine detaillierte Beschreibung der Reaktionen möglich. Hiermit können aber aufgrund der gewählten Temperaturstufen nur ungefähre Temperaturbereiche angegeben werden. Ein Vergleich der Ergebnisse von vier ausgewählten Gießpulvern, die im gepressten Zustand mit dem Heitzschmikroskop untersucht wurden, sind in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4: Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Untersuchungsmethoden für vier ausgewählte Pulver

Temp	eraturbereiche [°C]											
	GP 2			GP 3			GP 4			GP 5		
Vorgänge	STA	StGl	HTM	STA	StGl	HTM ²	STA	StGl	HTM ²	STA	StGl	HTM
Kohlenstoff-abbrand	560-700	600-800	560-800	550-710	500-900	580-830	520-720	>400-750	540-730	500-700	<700-880	550-720
Bildung von Cuspidin	570-650	600-700	540-620	570-700	600-900	580-750	550-700	670-750	550-710	680-750	<700	530-660
Bildung der ersten Schmelzphase	1050-1120	1000-1100	980-1020	1000-1050	900-1100	1020-1040	900-960	<870-1000	910-930	1050-1100	1050	1060-1070
Cuspidin-kristalle in der Matrix	n. b.	1000-1200	1030-1160	n. b.	1000-1100	1010-1090	n. b.	870-1050	860-960	n. b.	1050-1100	900-1120
Schmelzen des Cuspidins	1220-1230	n. b.	1150-1160	1060-1100	n. b.	1080-1100	1040-1060	n. b.	960-970	1150-1200	n. b.	1110-1120
homogenen Schmelzphase		1250		1180	1150	1200	1150	1150	1120	1220	1200	1190
Kristallisation beim Abkühlen mit 10°/min	800	1070	1140-1160	1150-1100	900	1160-1170	800	850	1130-1140	1070-1020	1070	1100-1130
Kristallform	n. b.	nadelig		n. b.	nadelig, kubisch		n. b.	nadelig, dendritisch		n. b.	kubisch, dendritisch	

Tabelle 4 zeigt, dass die meisten Temperaturbereiche, die den entsprechenden Vorgängen zur Charakterisierung des Aufschmelz- und Erstarrungsverhaltens der Proben zugeordnet sind, zwischen den Untersuchungsmethoden vergleichbar sind. Unterschiede ergeben sich hauptsächlich bei den Stufenglühungen aufgrund der Wahl der Temperaturstufen für die mineralogische Untersuchung. Beim Vergleich der Ergebnisse ist außerdem zu berücksichtigen, dass die angegebenen Temperaturen im Fall des Heiztischmikroskops und der Stufenglühungen den tatsächlichen Proben temperaturen entsprechen, im Fall der STA jedoch der Ofenraumtemperatur. Dies erklärt die geringere Temperatur der Heiztischmikroskopie während des Aufheizens im Vergleich zur STA. Die unterschiedlichen Temperaturen für die Ausbildung der Kristalle beim Abkühlen der Schlacke lässt sich einerseits darauf zurückführen, dass mit der Heiztischmikroskopie bereits die Ausbildung des ersten Kristalls beobachtet werden kann, in der STA es jedoch zu einer stärkeren Kristallisation kommen muss, damit ein Effekt in der DTA-Kurve zu erkennen ist. Andererseits dient das verdrillte Thermo element im Heiztischmikroskop meist als Keimbildner für die ersten Kristalle, während bei der STA der Beginn der Kristallisation von der Rauigkeit der Tiegelwand abhängig ist. Weitere Untersuchungen der Kristallisation mit der STA unter Zugabe eines verdrillten Thermo element rings zur Probe zeigten eine besser Übereinstimmung der Temperaturen der ersten Kristallisation.

Die Ermittlung der Temperatur, bei der ein Kristallwachstum der Cuspidinkristalle einsetzt (z. B. Abbildung 16 (e)), ist mit der STA nicht möglich, da dieser Vorgang weder mit einer exothermen noch endothermen Wärmetönung verbunden ist. Im Fall der Stufenglühungen kann zwar die Ausbildung der Kristalle beobachtet werden, doch kann kein exakter Temperaturbereich ermittelt werden, da hier eine Abhängigkeit vom gewählten Abstand zwischen den einzelnen Temperaturstufen gegeben ist. Daraus folgt, dass die Heitzschmikroskopie von diesen drei Methoden am geeignetsten zur Charakterisierung dieses Vorgangs ist.

In weiterer Folge wurden auch die Ergebnisse gepresster und polierter Proben jenen der STA und der Mikroskopie der Stufenglühungen gegenübergestellt. Die zusätzlichen Information über das Auflösen der einzelnen Phasen können jedoch nur selten in den DTA-Kurven beobachtet werden, da in der Regel exotherme und endotherme Reaktionen gleichzeitig ablaufen und mit Hilfe dieser Methode nur die Summe der Wärmetönungen dargestellt werden kann. Im Gegensatz dazu stimmen die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung der temperaturbehandelten Pulver mit jenen des Heitzschmikroskops gut überein.

Wie die Gegenüberstellung der Ergebnisse der verschiedenen Methoden zeigt, handelt es sich bei der Heitzschmikroskopie um eine geeignete Methode, Gießpulver bezüglich ihres Aufschmelzverhaltens und Gießschlacken in Hinblick auf ihr Kristallisationsverhalten unter definierten Abkühlbedingungen zu charakterisieren.

4 Hot Thermocouple Technique

4.1 Konstruktion und Herstellung

Nach dem Vorbild des SHTTs/DHTTs, das unter der Leitung von A. Cramb [94] konstruiert worden war, wurde diese Methode in teilweise modifizierter Form nachgebaut. Die Hot Thermocouple Technique besteht aus einem Ofenraum, in dem sich die Heizeinheiten befinden, einem Stativ mit Kamera und Objektiv, einer Steuerung und einer Bildaufzeichnung. Der Aufbau ist in Abbildung 19 dargestellt.



Abbildung 19: Darstellung der Hot Thermocouple Technique mit (1) Ofen inklusive Heizeinheiten, (2) Stativ inklusive Kamera und Objektiv, (3) Regel- und Steuer-PC, (4) Regeleinheit und (5) PC zur Bildaufzeichnung

Der Ofen wurde gemäß der Konstruktionszeichnung (siehe Abbildung 20) aus einem Edelstahlblock mit einer Seitenlänge von 70 mm und einer Höhe von 50 mm gefertigt. Der zylindrische Ofenraum befindet sich in der Mitte des Blocks. Seitlich wurden 2 Bohrungen zum Einführen der Heizeinheiten und 2 weitere Bohrungen auf der Vorder- und Rückseite als Ein- bzw. Auslass für eine mögliche Gasspülung angebracht. Der Ofenraum kann nach oben hin mit einem Quarzglas, das in einen Aluring eingelegt wird, verschlossen werden. Durch Anbringen einer O-Ringdichtung zwischen Ofenblock und Quarzglas und Befestigen des Alurings mit den dafür vorgesehenen Verschraubungen, ist der Ofen gasdicht. Um ihn für den Betrieb unterhalb der Kamera in x- und y-Richtung beliebig positionieren zu können, wurde er auf einem Kreuztisch befestigt.

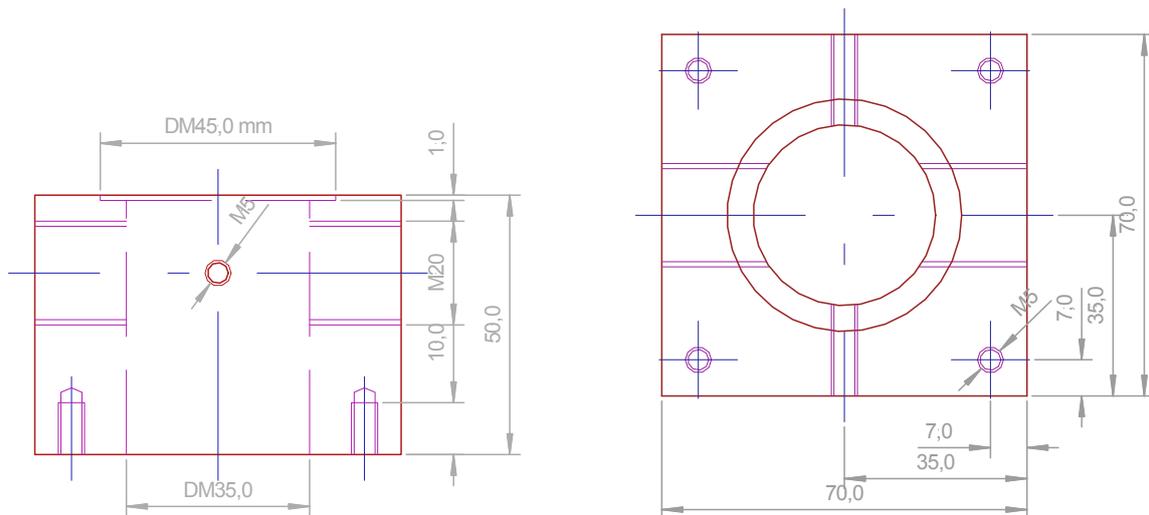


Abbildung 20: Konstruktionszeichnung des Ofenblocks (Maße in mm)

Die Heizeinheiten, die seitlich in den Ofenblock eingeführt werden können, sind in Abbildung 21 für beide Arten der Anwendung (SHTT bzw. DHTT) dargestellt.

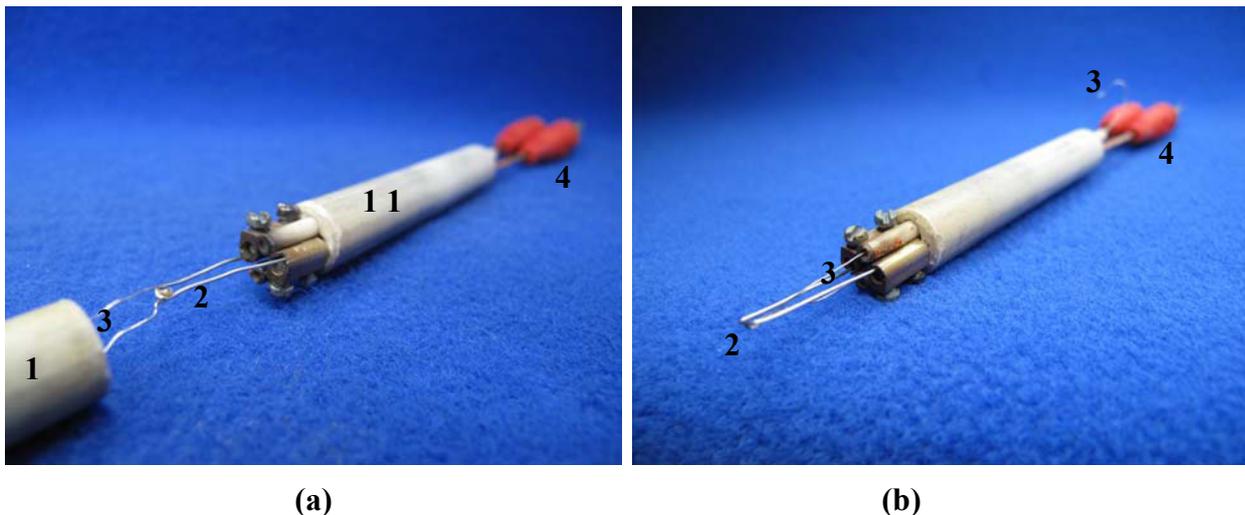


Abbildung 21: Heizeinheit inklusive Thermoelement für (a) SHTT und (b) DHTT

- (1) Pythagoras-Isolierstab (2) Platin-Rhodium-Draht (3) Thermoelement
(4) Bananenstecker

Abhängig von der Art der Anwendung der Hot Thermocouple Technique besteht die Heizeinheit aus einem „Vierloch-Pythagoras-Isolierstab“, ein Produkt der Firma „Haldenwanger“ gemäß Typ DIN VDE 0335, in den in beiden Fällen 2 Kupferröhrchen so eingeführt sind, dass sie beidseitig deutlich vorstehen. Auf der einen Seite werden daran Schraubklemmen befestigt, an denen schließlich ein schlaufenförmig gebogener Platin-Rhodium-Draht (Pt/Rh 70/30) festgeklemmt wird. Auf der anderen Seite sind Bananenstecker angebracht, sodass die Heizeinheit mit der Spannungsquelle verbunden werden kann. Wie in Abbildung 21 dargestellt, ist im vorderen Bereich, wo sich die

Schlacke befindet, ein Thermoelement vom Typ S (Thermopaar aus reinem Platin und Platin-Rhodiumdraht 90/10) [95] angeschweißt. Die Enden dieser Drähte sind über Krokodilklemmen und Verbindungskabel mit einem Thermoelementinterface „NI USB 9211“ der Firma „National Instruments“ verbunden. Während bei der Heizeinheit für die SHTT die Enden des Thermoelements auf der gegenüberliegenden Seite durch einen weiteren Zweiloch-Pythagoras-Isolierstab geführt werden, gelangen sie bei der DHTT durch die beiden weiteren Löcher auf der gleichen Seite wieder aus dem Ofenraum. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass die Drähte während der Versuchsdurchführung die Beobachtung der Probe nicht beeinträchtigen.

Im Fall der Verwendung der DHTT ist es notwendig, zumindest eine der Heizeinheiten bewegen zu können, um die Probe zwischen den beiden Drähten aufzuspannen und dadurch einen dünnen Schlackenfilm zu erhalten. Dies wird hier wie folgt realisiert: Die eine Heizeinheit wird in eine feststehende Halterung so eingeführt, dass sich das Ende des Platindrahtes ungefähr in der Mitte des Ofenraums befindet, und mit einer Quetschverschraubung daran befestigt. Auf der anderen Seite befindet sich die gleiche Halterung. Diese ist im Gegensatz zur anderen beweglich und kann mit Hilfe eines Spindeltriebs in ihrer Position in x-Richtung variiert werden. Diese Vorrichtung ermöglicht die Einstellung eines definierten Abstandes zwischen den beiden Enden der Thermodrähte im Betrieb.

Die Bildaufnahme der Probe während des Versuchs erfolgt über eine Fire Wire Farbkamera („AVT Guppy F-080C“ der Firma „Allied Vision Technologies“), an der ein telezentrisches Objektiv („SILL TZM 2060/0,5“ der Firma „SILL Optics“) mit verstellbarer Blende montiert ist. Kamera und Objektiv sind über eine spezielle Vorrichtung am Stativ befestigt. Ein Spindeltrieb ermöglicht die Fokussierung der Probe. Das Objektiv wurde basierend auf dem gewünschten Arbeitsabstand und dem definierten Bildausschnitt unter Berücksichtigung des aufzunehmenden Objektes ausgewählt. Zusätzlich stehen Sperrfilter für ultraviolettes Licht und Infrarotstrahlung mit Durchlässigkeit für Tageslicht und mehrere Graufilter zur Verfügung, um qualitativ hochwertige Bilder aufnehmen zu können. Besonders bei hohen Temperaturen kann durch die Kombination der Filter verhindert werden, dass ein überbelichtetes Bild aufgezeichnet wird.

4.2 Temperaturregelung und Datenaufzeichnung

Die Temperaturregelung der Heizeinheit erfolgt meist über die PID-Regelung. Es gibt jedoch auch die Möglichkeit, die Temperatur manuell zu steuern. In beiden Fällen erfolgt die Ansteuerung der Heizung über eine Pulsweitenmodulation. Der zugehörige Schaltplan ist in Abbildung 22 dargestellt. Als Spannungsquelle dient je Heizeinheit ein 12 VDC/300 W Netzteil. Beim Vorwiderstand unmittelbar vor dem Heizdraht handelt es sich um einen einstellbaren Widerstand, der hier einen Wert von $4,7 \Omega$ aufweist. Der Power-MOSFET IRL 2505 stellt das Stellglied dar. Über die Schnittstelle NI USB 6008 der Firma „National Instruments“ erhält er vom Regel-PC die Information bezüglich Verhältnis der Zeitspannen mit und ohne Stromfluss (Duty Cycle). Der Duty Cycle nimmt mit steigendem Leistungsbedarf einen höheren Wert an. Ein Wert von z.B. 50% bedeutet, dass die Zeitdauer des Stromflusses genau der ohne Stromfluss entspricht.

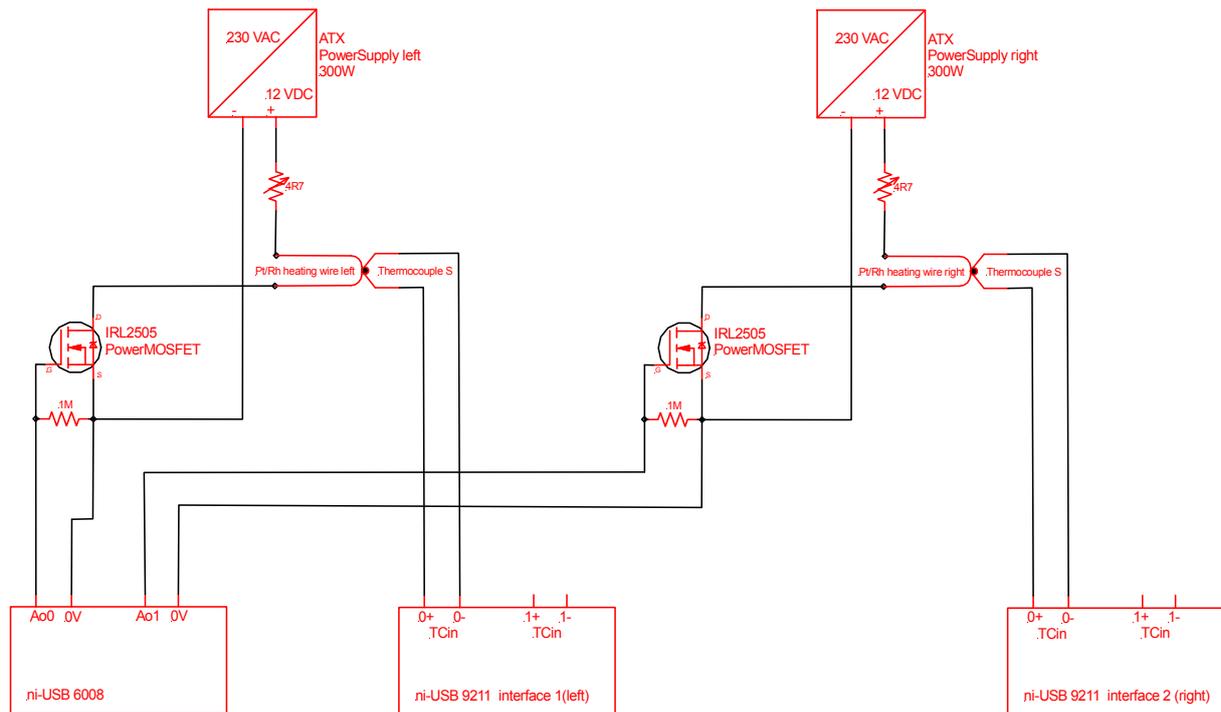


Abbildung 22: Schaltplan zur Regelung bzw. Steuerung der Temperatur der Heizeinheiten (rot: Bauteile; schwarz: Leitungen)

Als Eingangsgröße für den Regel-PC dient die Temperatur der Probe, die an der Spitze des Heizdrahtes mit Hilfe eines Thermoelements vom Typ S gemessen wird. Über eine spezielle Schnittstelle zum Einlesen von Temperaturen („NI USB 9211“ der Firma „National Instruments“) gelangt die Information in den PC. Dort erfolgt die eigentliche Regelung des Heizdrahtes durch ein speziell dafür entwickeltes Programm, das auf Basis der Programmierumgebung „LabVIEW“ der Firma „National Instruments“ erstellt wurde. Die Benutzeroberfläche (siehe Abbildung 23) ermöglicht einen direkten Eingriff in die Regelparameter wie z.B. PID-Parameter. Die Vorgabe des Temperaturprogramms erfolgt durch Eingabe einer Heizrate in $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und der Maximaltemperatur in den dafür vorgesehenen Eingabefeldern. Basierend auf diesen Werten wird die Temperatur unter Verwendung der PID-Regelung eingestellt. Die eingegebenen Sollgrößen können während des Versuchs nach Bedarf immer wieder angepasst werden. Diese Art der Temperatureinstellung ist so ausgeführt, dass bei der Verwendung von 2 Heizeinheiten (DHTT) beide Seiten unabhängig von einander geregelt werden können. Eine weitere Option stellt die manuelle Steuerung durch Verschieben eines Duty-Cycle-Regelschiebers dar, womit jedoch nur der Stromfluss, nicht aber die Temperatur eingestellt werden kann. Auch diese Möglichkeit steht für beide Heizeinheiten getrennt zur Verfügung.

Neben der Regelung übernimmt das Programm außerdem die grafische Darstellung des Temperaturverlaufs über der Zeit und die Ausgabe der aktuellen Temperatur als Zahlenwert. Um die Messwerte der jeweiligen Heizeinheit zuordnen zu können, erfolgt die Darstellung der linken Einheit mit roter, jene der rechten mit grüner Farbe.

Um zu verhindern, dass der Draht aufgrund eines zu hohen Stromflusses durchbrennt, kann bei Anwendung der PID-Regelung der maximal mögliche Duty Cycle festgelegt werden. Ein Überschreiten dieser Vorgabe durch die PID-Regelung ist auch dann nicht möglich, wenn der Sollwert mit dem maximal zulässigen Duty Cycle nicht erreicht werden kann. Aus diesem Grund kann der Duty Cycle genau wie die Sollgrößen während des Versuchs verändert werden.

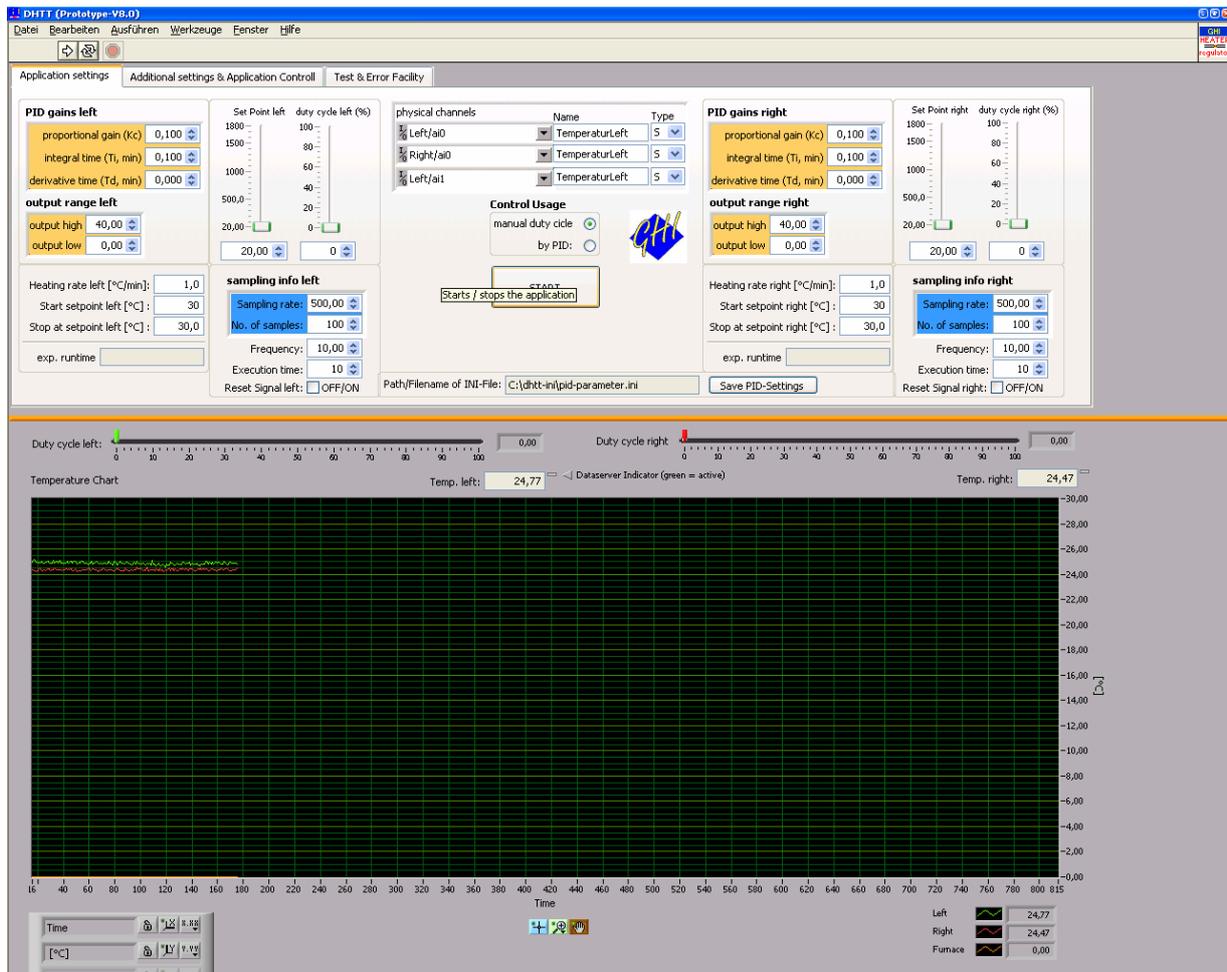


Abbildung 23: Benutzeroberfläche der Regelungs- bzw. Steuersoftware

Der Regel- bzw. Steuer-PC ist über ein Netzwerk mit einem weiteren Computer, der für die Bildaufnahme zuständig ist, verbunden. Hierfür wurde ebenfalls eine Software mit Hilfe von LabVIEW programmiert, die die Bilder der Kamera mit den Temperaturinformationen des Regel- bzw. Steuer-PCs zusammenfügt und als Film speichert. Über die Benutzeroberfläche kann die Kamera hinsichtlich Farbbalance, Kontrast und Helligkeit gesteuert und die Position der im Bild dargestellten Temperaturwerte festgelegt werden.

„DataSocket“, eine in LabVIEW integrierte Schnittstelle für Anwendungsprogramme, ermöglicht den Datenaustausch zwischen den beiden „LabVIEW“-Programmen. Auf diese Weise können die gemessenen Temperaturdaten zusammen mit der Filmdatei abgespeichert werden. Für die Auswertung der Versuche wurde ein AVI-Reader

ebenfalls auf Basis von „LabVIEW“ programmiert, der das Abspielen des erstellten Files mit den zugehörigen Temperaturdaten ermöglicht. Das Abspielen des Films in konventionellen Programmen (z.B. Windows Media Player) ist zwar möglich, jedoch können die Temperaturinformationen nicht wiedergegeben werden.

4.3 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung erfolgte zu Beginn wie folgt: Das Gießpulver wurde mit Alkohol in einem Laborgefäß so angerührt, dass eine breiartige Masse entstand, die bei Raumtemperatur auf den Heizdraht aufgelegt wurde. Die ersten Versuche zeigten jedoch, dass es bereits beim Aufheizen des Platindrahtes zum Abdampfen von Alkalien kommt. Aus diesem Grund wird das Gießpulver für weitere Untersuchungen erst bei der Maximaltemperatur auf den Draht aufgelegt. Dies ist jedoch mit der bereits beschriebenen Vorgehensweise nicht mehr möglich, da der Alkohol sofort verdampft, sobald sich die Masse im bereits erwärmten Probenraum befindet. Deshalb wird das Gießpulver wie für die Untersuchungen mit der Heitzschmikroskopie (siehe 3.2) zuerst zu Tabletten verpresst. Davon werden geeignete Probenstückchen herausgeschnitten, die anschließend auf den bereits auf Maximaltemperatur vorgeheizten Draht aufgelegt.

4.4 Inbetriebnahme und Auswahl geeigneter Versuchsparameter

Die Software ist so aufgebaut, dass die meisten Parameter (PID-Parameter und softwarebezogene Parameter) individuell angepasst werden können. Bevor die Hot Thermocouple Technique eingesetzt werden kann, müssen daher die jeweiligen Parameter ermittelt werden. Andernfalls ist sowohl die Funktion als auch die Stabilität der Regelung nicht gewährleistet. Die Regleroptimierung erfolgte nach Ziegler – Nichols [115]. Dabei wird der Regelkreis mit einem proportionalen Regler geschlossen und anschließend die Regelstärke so lange erhöht, bis der Ausgang des Regelkreises bei konstantem Eingang eine Dauerschwingung mit der Periode T_{krit} und der Regelverstärkung $K_{p,krit}$ ausführt. Basierend auf diesen Werten werden die Regelparameter berechnet.

Die ersten Versuche wurden mit einer transparenten, synthetischen Schlacke unter Verwendung der SHTT durchgeführt. Diese NCAS-Schlacke besteht aus 45% SiO_2 , 45% CaO , 6% Na_2O und 4% Al_2O_3 . Von der gepressten Tablette wird ein Stück mit ca. 3 mm Kantenlänge heruntergebrochen und auf die bereits auf Schmelztemperatur vorgeheizten Schenkel des Platindrahtes gelegt. Die Probe schmilzt sofort auf und bildet einen transparenten Schlackentropfen mit einem Durchmesser von ca. 2-3 mm. Aufgrund der Transparenz dieser Schlacken kann die Kristallisation beobachtet werden. Abschreckversuche zur Erstellung eines TTT-Diagramms (siehe 2.3.2) zeigen jedoch, dass wegen der Dicke des Tropfens der kristalline Anteil kaum bestimmbar ist. Deshalb wurde versucht, die Schlacke mit einem Hilfsmittel über einen größeren Bereich des Thermodrahtes aufzuspannen. Dafür wird ein Platindraht mit einem Durchmesser von 0,5 mm eingesetzt, der zuerst zu einer Schleife gebogen und anschließend zur galvanischen Trennung vom Heizdraht mit Hilfe einer Korundmasse in einem Keramikröhrchen mit quadratischem Querschnitt (2 mm Kantenlänge und ca. 10 mm Länge) befestigt wird. Die Wahl fällt deswegen auf einen quadratischen Querschnitt, da dieses Röhrchen stabiler auf

die hinteren Bereiche der Schenkel des Platindrahts aufgelegt werden kann als eines mit rundem Querschnitt. Dieses Hilfsmittel wird auf den Platindrähten positioniert. Erst nachdem die Drähte die vorgegebene Temperatur erreicht haben, wird die Probe aufgelegt. Die Platinschleife wird sofort in Kontakt mit der gebildeten Schmelze gebracht und in Richtung Anschlüsse verschoben, sodass ein sehr dünner Schlackenfilm entsteht. Anschließend wird der Ofen mit einem Quarzfenster verschlossen und die Kamera in Position gebracht. Gleichzeitig wird das entsprechende Temperaturprogramm zur Charakterisierung der Schlacke gestartet.

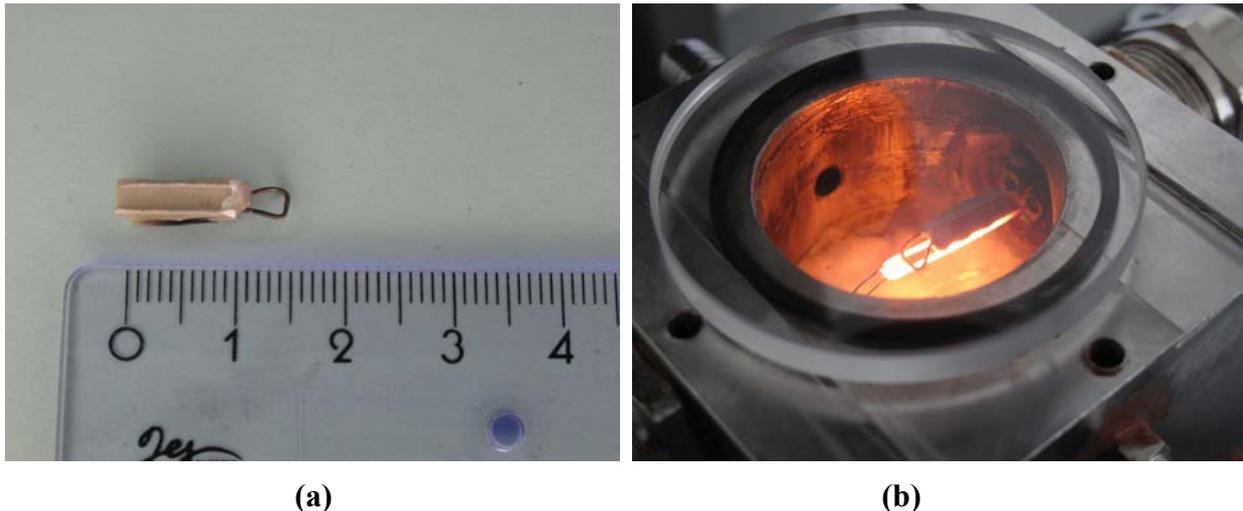


Abbildung 24: Darstellung des Hilfsmittels zum Aufspannen der Schlacke (a) vor dem Einsatz und (b) beim Einsatz

Während die Einstellung einer konstanten Abkühlrate zur Erstellung von CCT-Diagrammen kein Problem darstellt, ist das Abschrecken der Schmelze auf eine definierte Temperatur schwieriger. Auf automatischem Weg ist dies nicht möglich, da die Sollwertermittlung bei hohen Kühlraten nicht erfolgen kann. Daher muss für die Durchführung dieser Versuche auf manuelle Steuerung umgeschaltet werden. Auf diese Weise ist es dann möglich, die Temperatur in relativ kurzer Zeit zu senken. Da eine Absenkung der Energiezufuhr alleine jedoch nicht für eine ausreichend rasche Kühlung sorgt, muss eine zusätzlich Vorrichtung angebracht werden, um den gesamten Probenraum zu kühlen. Dafür wird an einer der Öffnungen, die für die Gasspülung vorgesehen sind, ein Peleusball zur Erzielung einer höheren Kühlrate montiert. Durch Luftstöße kann die Schlacke sofort auf die entsprechende Temperatur abgeschreckt werden. Versuche, die automatische Regelung in Verbindung mit dem Peleusball zu kombinieren, schlagen jedoch fehl, da der Luftstoß zu einer zu starken Änderung der Eingangsgröße führt, sodass die Regelung zu schwingen beginnt. Weiters wurde geprüft, ob ein Umschalten auf PID-Regelung nach dem Erreichen der Versuchstemperatur nach dem Abschrecken der Probe möglich ist. Da dieser Vorgang jedoch mit einem spontanen Temperaturanstieg verbunden ist, wird die Zieltemperatur über die manuelle Steuerung konstant gehalten.

4.5 Untersuchungen und Ergebnisse

Die Auswertung der Versuche erfolgt anhand der aufgenommenen Filme, die im AVI-Reader abgespielt werden können. In diesem Programm gibt es die Möglichkeit, einzelne Bilder aus dem Film zu kopieren. Diese können in ein Bildbearbeitungsprogramm importiert werden. Anschließend wird der kristalline Anteil der Probe in Abhängigkeit der Zeit bestimmt. Diese Berechnung wird von einem Programm durchgeführt, das die Anzahl der Pixel einer definierten Farbe, die in diesem Fall dem kristallinen Bereich entspricht, als prozentuellen Anteil der Gesamtfläche der Probe ausgibt. Da die Kristalle von diesem Programm nicht eindeutig von der Gießschlacke bzw. dem Draht unterschieden werden können, ist zuvor eine Einfärbung des Bildes notwendig. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 25 dargestellt. Der blau eingefärbte Bereich stellt die bereits kristallisierte Fläche dar, der rote den Korrekturbereich, wo keine Kristallisation beobachtet werden kann. Das auf diese Weise aufbereitete Bild kann schließlich ausgewertet werden. Bei dem ermittelten Wert handelt es sich um einen nominellen kristallinen Anteil, da zu erwarten ist, dass der als kristallin identifizierte Bereich nicht vollständig kristallin ist, sondern auch einen glasigen Anteil aufweist. Um die jeweiligen Anteile zu ermitteln, müsste eine auflichtmikroskopische Untersuchung eines Anschliffes über den Querschnitt der Probe erfolgen.

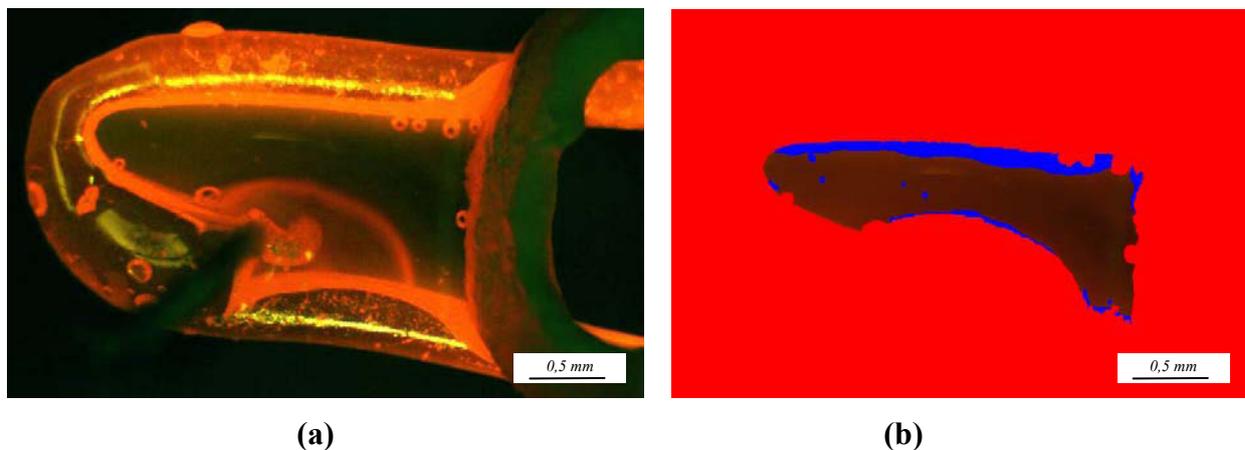


Abbildung 25: Darstellung einer teilweise kristallisierten Gießschlacke (a) vor und (b) nach Einfärbung zur Auswertung des kristallinen Anteils

In der Literatur ist der Beginn der Kristallisation mit einem kristallinen Anteil von 0,5% und das Ende mit einem Anteil von 95% definiert [94]. Bei der Untersuchung der im Betrieb eingesetzten Schlacken konnte jedoch nicht immer ein kristalliner Anteil von 95% beobachtet werden. Deshalb werden die TTT-Kurven in der vorliegenden Arbeit für 0,5% und 80% kristallinen Anteil dargestellt.

Der Temperaturbereich, in dem das Kristallisationsverhalten einer Gießschlacke untersucht werden kann, wird einerseits durch die Schmelztemperatur und andererseits durch die Transparenz bestimmt. Je klarer die Gießschlacke ist, umso einfacher können die Kristalle von der Restschmelze unterschieden und der kristalline Anteil bestimmt

werden. Ist die Schlacke nur durchscheinend, kann der Zeitpunkt des Auftretens der Kristalle vor allem bei hohen und relativ niedrigen Temperaturen aufgrund der zu intensiven bzw. zu wenig intensiven Strahlung nur schwer ermittelt werden.

Ein wesentliches Merkmal der NCAS-Schlacke ist ihre hohe Transparenz. Diese ist der Grund dafür, dass der Bereich, in dem die Schlacke aufgespannt ist, relativ dunkel erscheint (siehe Abbildung 27). Die Kristalle, die sich beim Abkühlen bilden, erscheinen im Vergleich dazu sehr hell und heben sich daher sehr gut von der Restschmelze ab. Die Tatsache, dass die Schlacke jedoch sofort kristallisiert, sobald die Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes sinkt (siehe Abbildung 26), erschwert die Untersuchung der Kristallisation vor allem bei niedrigeren Temperaturen. Eine ausreichend rasche Abschreckung der Probe kann nur durch die zusätzliche Kühlvorrichtung erreicht werden.

In Abbildung 26 ist das TTT-Diagramm der synthetischen Schlacke dargestellt. Der Beginn der Kristallisation kann bei dieser Probe aufgrund ihrer Tendenz zur sofortigen Ausbildung von Kristallen nicht eindeutig bestimmt werden. Deshalb sind im nachstehenden Diagramm nur die Kurven für 50% und 80% Kristallisation eingetragen. Die NCAS-Schlacke zeigt über den gesamten Temperaturbereich nur die Ausbildung dendritischer Kristalle. Die Kristalle werden sowohl im Schlaufenbereich als auch in Kontakt mit der Aufspannvorrichtung gebildet. Von dort wachsen die bereits gebildeten Kristallfronten sehr schnell aufeinander zu. Innerhalb weniger Sekunden nehmen die Dendriten die gesamte Probenfläche ein.

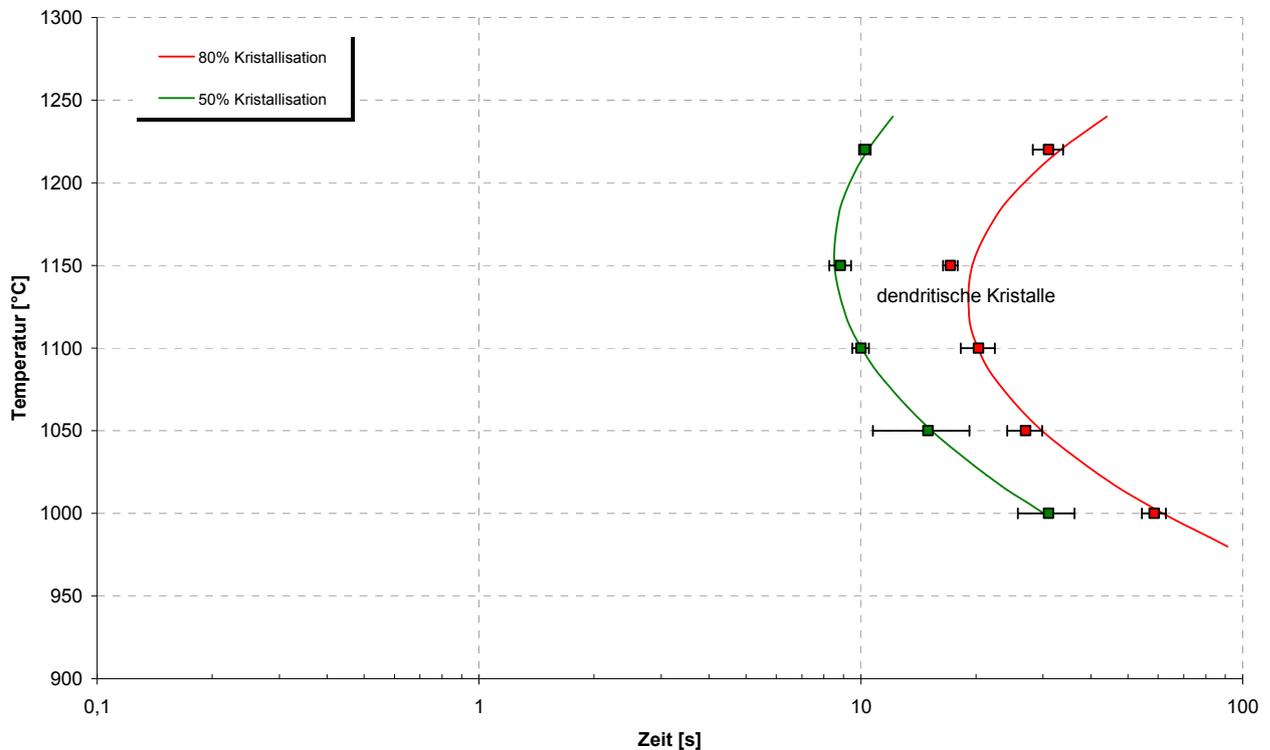
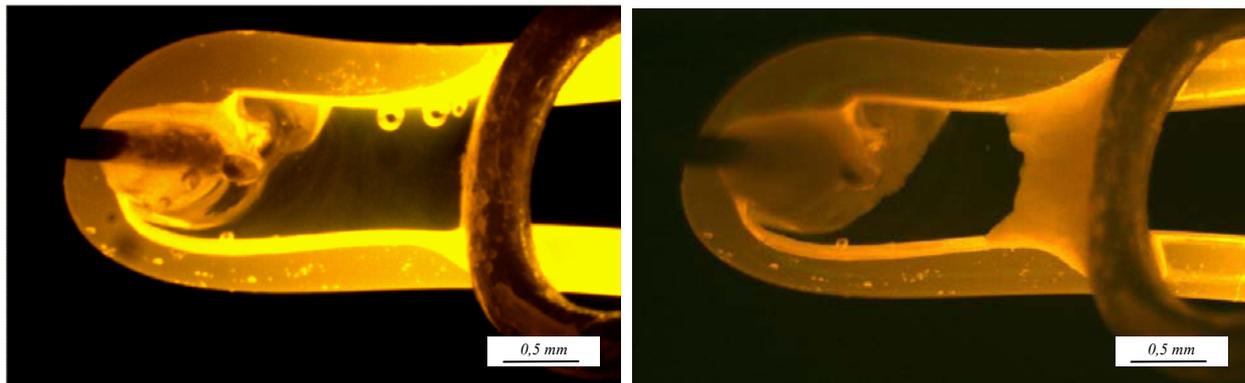


Abbildung 26: TTT-Diagramm der synthetischen NCAS-Schlacke



(a)

(b)

Abbildung 27: Darstellung der synthetischen NCAS-Schlacke (a) im schmelzflüssigen Zustand bei 1400°C und (b) nach Beginn der Kristallisation bei 1000°C

Auch die Ergebnisse der Untersuchungen von Gießschlacken zeigen, dass es schnell zur Ausbildung der ersten Kristalle kommt. Im Nasenbereich tritt die Kristallisation meist sofort auf. Deshalb kommt die Zusatzkühlung auch bei Gießschlacken zum Einsatz.

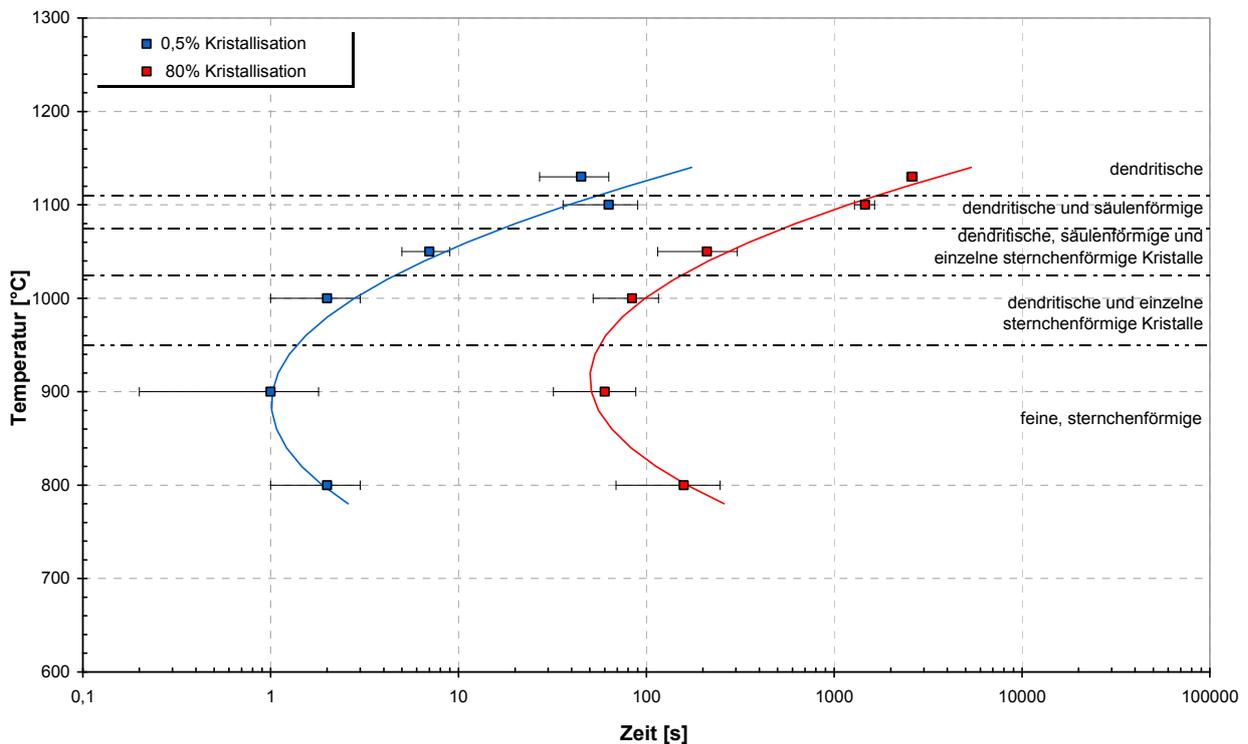
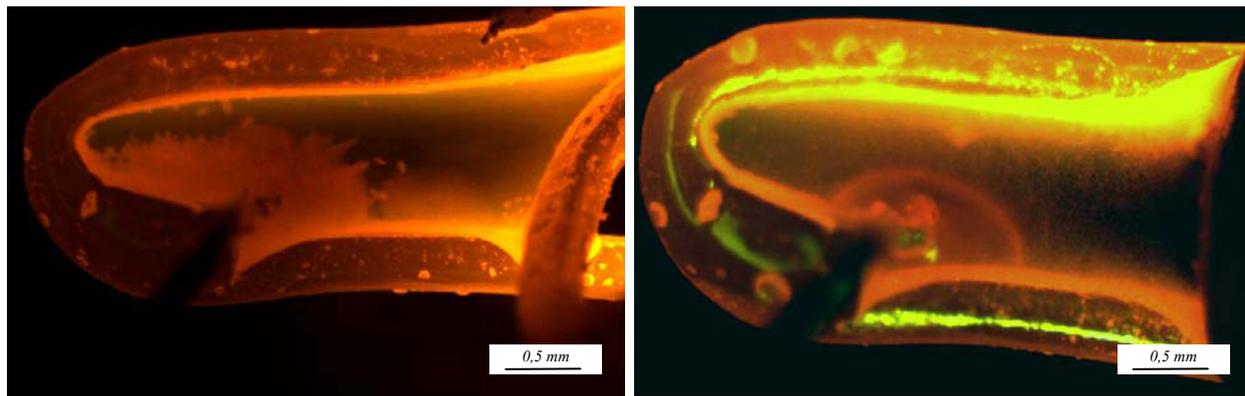


Abbildung 28: TTT-Diagramm der Gießschlacke von GP 6



(a)

(b)

Abbildung 29: Darstellung des Kristallisationsverhaltens der Gießschlacke von GP 6 nach Abschrecken auf (a) 1000°C und (b) 900°C

Abhängig von der gewählten Temperatur, auf die die Probe abgeschreckt wird, kommt es bei GP 6 zur Ausbildung unterschiedlicher Kristallformen. Dies ermöglicht eine zusätzliche Unterteilung des TTT-Diagramms in 5 Bereiche (siehe Abbildung 28). Bei Temperaturen über 1110°C kann die Bildung von dendritischen Kristallen beobachtet werden. Im Temperaturbereich zwischen 1070°C und 1110°C bilden sich neben den dendritischen Kristallen auch säulenförmige Kristalle aus, im Bereich zwischen 1020-1070°C können zusätzlich einzelne sternförmige Kristalle detektiert werden. Während sich zwischen 950°C und 1020°C noch dendritische und einzelne sternförmigen Kristalle bilden, kristallisieren unterhalb von 950°C nur mehr sehr feine, sternförmige Kristalle, die mit fortschreitender Zeit dendritisches Wachstum zeigen. Ein Vergleich der Kristallformen bei 1000°C und 900°C ist in Abbildung 29 gegeben. Da die Kurven nur eine Nase aufweisen, ist davon auszugehen, dass es im untersuchten Temperaturbereich zur Bildung von nur einer Mineralphase kommt.

Die Ergebnisse einer weiteren Gießschlacke (GP 7) zeigen wiederum das Auftreten von nur einer Nase (siehe Abbildung 30), jedoch kann in diesem Fall nur eine Unterteilung in 3 Bereiche erfolgen. Bei Temperaturen über 970°C kommt es zur Ausbildung von dendritischen Kristallen. Zwischen 870-970°C bilden sich geringfügig größere Kristalle als noch im ersten Bereich aus. Unterhalb von 870°C kristallisieren nur mehr sehr feine, einzelne Kristalle. Beispiele für die Ausbildung unterschiedlicher Kristallformen sind in Abbildung 31 (a) und (b) für 1100°C und 850°C dargestellt.

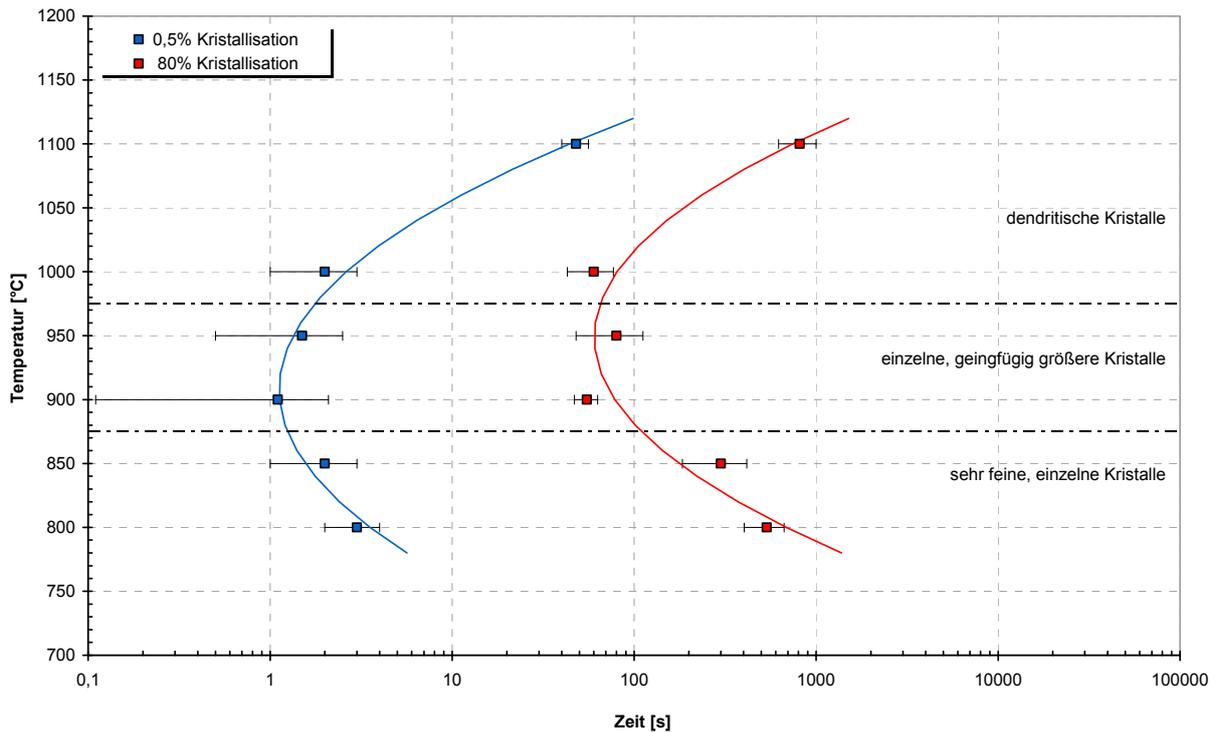


Abbildung 30: TTT-Diagramm der Gießschlacken von GP 7

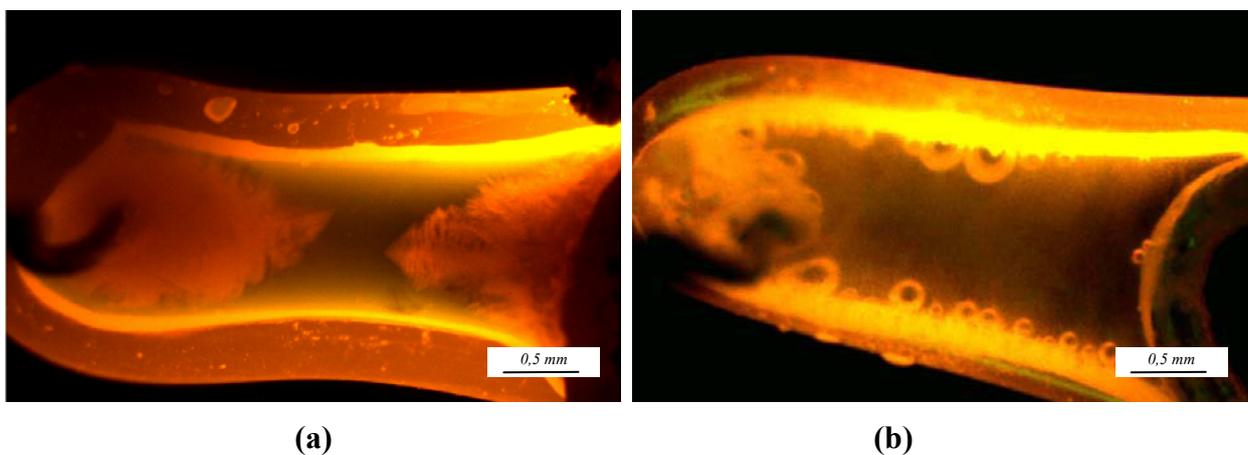


Abbildung 31: Darstellung des Kristallisationsverhaltens der Gießschlacke von GP 7 nach Abschrecken auf (a) 1100°C und (b) 850°C

Wenn die beiden Gießschlacken mit konstanter Geschwindigkeit gekühlt und die Temperaturen, bei denen sich die ersten Kristalle ausbilden (0,5% Kristallanteil) bzw. bei denen die Probe vollständig kristallisiert ist (95% Kristallanteil), gekennzeichnet werden, wird als Ergebnis ein wie in Abbildung 32 für GP 6 bzw. in Abbildung 33 für GP 7 dargestelltes CCT-Diagramm erhalten. Unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit treten in beiden Fällen dendritische Kristalle sowohl in Kontakt mit der Schlaufe des Platindrahts als auch mit dem Hilfsmittel zum Aufspannen der Schlacke auf. Es ist jedoch festzustellen, dass bei beiden Proben geringere Kühlraten zur Ausbildung von deutlich feineren Dendriten führen. Dies dürfte auf die höhere Kristallisationstemperatur zurückzuführen sein.

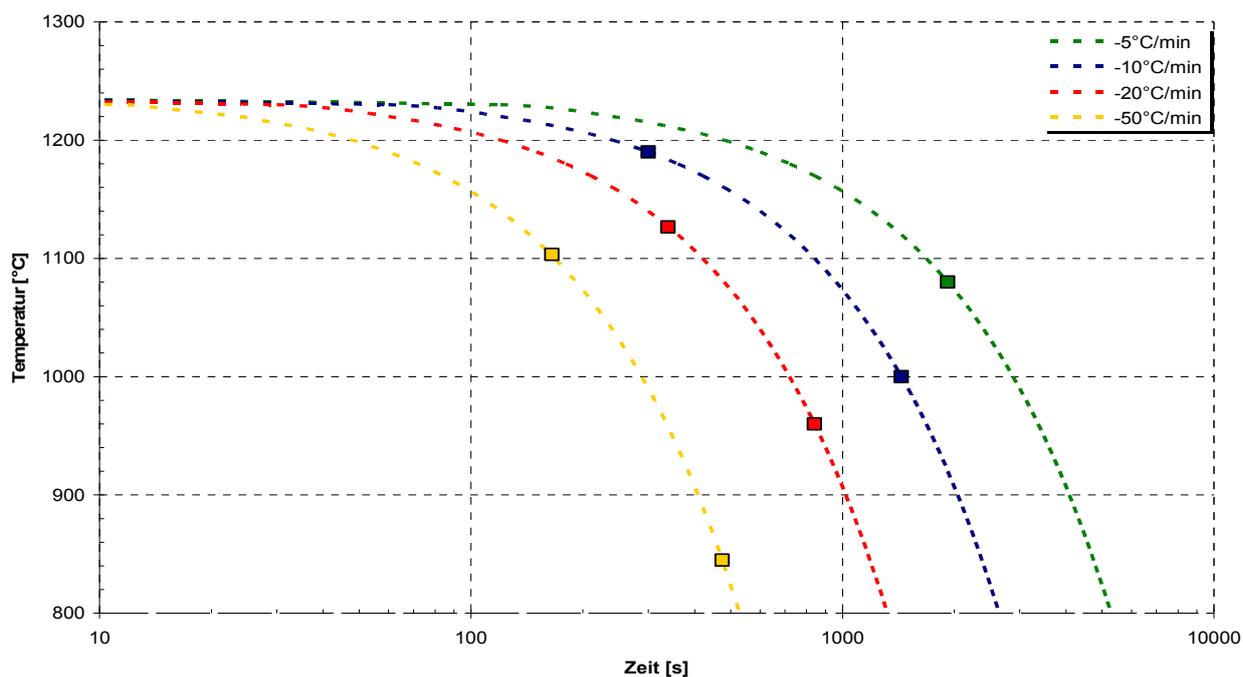


Abbildung 32: CCT-Diagramm der Gießschlacke von GP 6

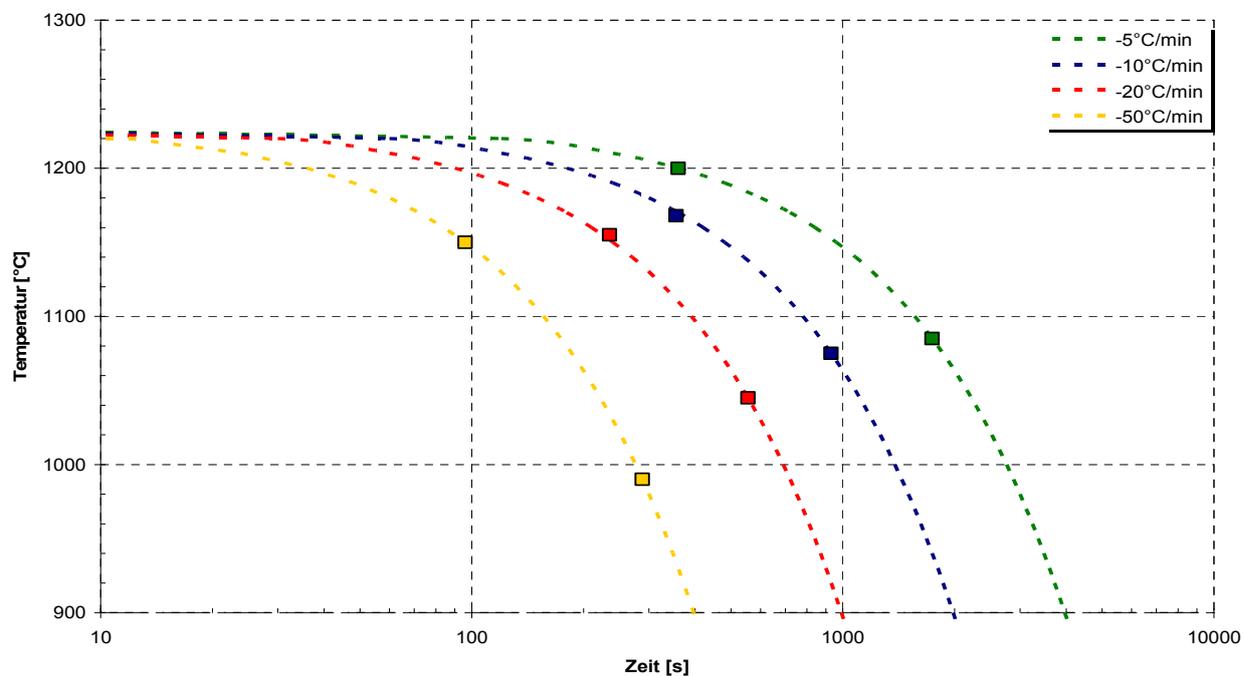


Abbildung 33: CCT-Diagramm der Gießschlacke von GP 7

Bei der Auswertung dieser Versuche ist auffällig, dass der Beginn der Kristallisation bei langsamen Kühlraten wesentlich schwerer zu bestimmen ist als bei rascherer Kühlung der Probe. Im Fall der Schlacke von GP 6 war es sogar unmöglich, den Kristallisationsbeginn für die Kühlrate von $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ zu ermitteln, weshalb er auch im Diagramm in Abbildung 32 nicht eingezeichnet ist. Der Grund hierfür dürfte in der Ausbildung von sehr feinen Dendriten liegen, die zu Beginn nicht von der flüssigen Phase unterschieden werden können.

5 Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Der Vergleich der Ergebnisse der Heitzschmikroskopie mit jenen verifizierter Methoden (RDA und REM an Stufenglühungen, STA) zeigte, dass dieses Verfahren geeignet ist, Gießpulver hinsichtlich ihres Aufschmelz- und Gießschlacken hinsichtlich ihres Kristallisationsverhaltens zu charakterisieren. Die Vorteile der Heitzschmikroskopie gegenüber den bereits angewandten Methoden bestehen darin, dass sie eine direkte Beobachtung der Vorgänge über das gesamte vorgegebene Temperaturprofil und die Untersuchung eines Gießpulvers in relativ kurzer Zeit ermöglichen. Zu den signifikanten Daten dieser Untersuchungsmethode zählen die jeweiligen Temperaturen, bei denen der Kohlenstoffabbau, die Cuspudinbildung, die Ausbildung der ersten Schmelzphase, die Kristallisation von Cuspudin in der Schmelze, das Vorliegen einer homogenen Schmelzphase und im Fall einer transparenten bzw. durchscheinenden Schmelze die Bildung der ersten Kristalle beim Abkühlen erfolgen. Dadurch dass diese Reaktionen immer der aktuellen Proben temperatur zugeordnet werden können, ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu beobachten. Die einzigen Ausnahmen stellen die Temperaturen für vollständigen Kohlenstoffabbau und vollständiges Auflösen der Phasen während des Aufheizens des Gießpulvers dar. Der Grund dafür liegt darin, dass für die Herstellung von Gießpulvern unterschiedliche Korngrößen vom gleichen Rohstoff eingesetzt werden. Da sich bei der Heitzschmikroskopie nur wenige Partikel im Blickfeld befinden, können die beobachtbaren Partikel von Probe zu Probe variieren. Dies führt dazu, dass die Reaktionen an kleineren und deutlich größeren Partikeln bei der gleichen Temperatur beginnen, jedoch bei größeren Partikeln erst zu einem späteren Zeitpunkt, d. h. im Fall des Versuchs mit konstanter Heizrate bei einer höheren Temperatur, abgeschlossen sind.

Basierend auf den Betriebsdaten für Kokillenformat, Gießgeschwindigkeit, Gießpulververbrauch und durchschnittliche Höhen der Gießpulverschichten in der Kokille wurde eine mittlere Heizrate von ca. $160^{\circ}\text{C}/\text{min}$ abgeschätzt. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Maxima höhere Werte annehmen. Obwohl diese Heizraten mit dem Heitzschmikroskop nicht erreicht werden können, sind Raten von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dennoch für die Charakterisierung des Aufschmelzverhaltens eines Gießpulvers geeignet. Wie Untersuchungen zeigten, wirken sich Veränderungen in der Heizrate im Bereich zwischen $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nicht auf die Ergebnisse aus. Deshalb werden auch bei der Anwendung noch höherer Heizraten keine Unterschiede in den Resultaten erwartet.

Ein Vergleich verschiedener Gießpulver ist aufgrund der Bestimmung der Temperaturbereiche, in denen die jeweilige Reaktion abläuft, möglich. Diese Informationen können sowohl für gepresste und polierte als auch für nur gepresste Pulver ermittelt werden. Da die Probenvorbereitung für nur gepresste Proben in kurzer Zeit möglich ist, ist die Heitzschmikroskopie eine geeignete Methode, um sie auch als Eingangskontrolle in Anwenderbetrieben bzw. zur Weiterentwicklung von Gießpulvern heranzuziehen. Im Forschungsbereich ist jedoch die aufwendigere Probenvorbereitung inklusive der Bestimmung der Phasen des zu untersuchenden Bereiches vorzuziehen, da auf diese Weise zusätzliche Informationen über das Verhalten des Pulvers während des Aufheizens zu erhalten sind.

Ein Nachteil des Heitzschmikroskops liegt darin, dass aufgrund des Korundabdeckplättchens zur Verringerung der Wärmestrahlung aus dem Ofenraum nur ein sehr

eingeschränktes Sichtfeld zur Verfügung steht. Dies setzt einerseits eine gezielte Auswahl von relativ kleinen, für die gesamte Probe repräsentativen Bereichen voraus, andererseits kann ein Bereich, der sich aufgrund der Ausbildung einer Schmelzphase aus dem Sichtfeld bewegt, nicht weiter beobachtet werden. Außerdem wirken sich die notwendigen Modifikationen im Innenraum des Heitztisches, die erst die Charakterisierung des Gießpulvers bis hin zur Kristallisation ermöglichen, nachteilig auf die maximal erreichbare Ofentemperatur aus. Anstatt der möglichen 1500°C kann nur mehr eine Probertemperatur von maximal 1350°C erreicht werden. Diese Einschränkung stellt im Fall von Gießpulvern kein Problem bezüglich vollständiger Schmelzphasenbildung dar. Dennoch ist dadurch die Möglichkeit, diese Methode auf andere Fragestellungen anzuwenden, oft nicht gegeben.

Bei der Untersuchung der Auswirkung betriebsrelevanter Zusätze zur Originalschlacke konnte beobachtet werden, dass sich die ZrO_2 -Partikel abhängig von der Menge der Zugabe im Fall von GP 4 nicht vollständig in der Schlacke auflösen und beim Abkühlen neben dem Platindraht als Keimbildner fungierten. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die Zugabe von ZrO_2 und größeren Mengen Al_2O_3 zu einer Verringerung der Transparenz der Schlacke führt. Dadurch wird die Beobachtung der Kristallisation der Gießschlacke erschwert. Diese Tatsache könnte beim Einsatz der Heitztischmikroskopie bei der Weiterentwicklung von Gießpulvern mit alternativer Zusammensetzung, wo bestimmte Oxide zugunsten anderer bzw. weiterer Komponenten reduziert werden, eine bedeutende Rolle spielen.

Betriebsschlacken enthalten aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Stahl metallisches Eisen, das beim Aufheizen der Probe unter Luft oxidiert und die Schlacke färbt. Dies führt dazu, dass eine Beobachtung der Kristallisation nicht möglich ist. Erst die Anwendung von Argon statt synthetischer Luft als Spülgas ermöglicht die Untersuchung von Betriebsschlacken. Nach der Charakterisierung mehrerer Betriebsproben der gleichen Gießschlacke, die mit unterschiedlichen Stahlsorten vergossen worden sind, können abhängig von der Änderung der chemischen Zusammensetzung deutliche Unterschiede in Kristallform und Kristallisationstemperatur festgestellt werden. Der Einsatz von Argon als Spülgas zur Vermeidung einer oxidierenden Atmosphäre ist gerechtfertigt, da auch im Spalt zwischen Kokillenwand und Stahlstrang reduzierende Bedingungen vorherrschen.

Wie die durchgeführten Untersuchungen zeigen, handelt es sich bei der SHTT um eine weitere geeignete Methode, um das Kristallisationsverhalten von transparenten bzw. durchscheinenden Schlacken mit Hilfe von TTT- und CCT-Diagrammen zu beschreiben. Es ist jedoch im Fall von Gießpulvern, die oft einen gewissen Anteil flüchtiger Bestandteile (z.B. Alkalien, Fluor) enthalten, darauf zu achten, dass sich die chemische Zusammensetzung im schmelzflüssigen Zustand aufgrund des Abdampfens dieser Bestandteile nicht verändert. Andernfalls würde eine von der Originalschlacke abweichende Schlacke untersucht werden. Dem kann bei der Erfassung der Daten für die Erstellung von TTT-Diagrammen einerseits durch eine möglichst niedrige Maximaltemperatur, andererseits durch eine gewisse Fertigkeit beim Aufspannen der Probe, was zu einer geringeren Haltezeit bei der Maximaltemperatur führt, entgegengewirkt werden. Dieses Vorgehen ist jedoch bei der Charakterisierung der Schlacke bei konstanten Kühlraten zur Generierung eines CCT-Diagramms nur dann zielführend, wenn die Probe anschließend mit höherer Geschwindigkeit gekühlt wird. Ist

dies nicht der Fall, kommt es beim langsamen Abkühlen der Schmelze bis zu einer gewissen Temperatur dennoch zum Abdampfen dieser flüchtigen Bestandteile, weshalb es fraglich ist, ob die Ergebnisse der Versuche mit Abkühlraten von 5°C/min tatsächlich repräsentativ für die Originalschlacke sind.

Werden die Ergebnisse für die Kristallisation von Heitzschmikroskop und SHTT bei gleicher Kühlrate miteinander verglichen, kann festgestellt werden, dass die Temperatur im Fall des Heitzschmikroskops immer höher ist. Dies lässt sich wie folgt erklären: Beim Heitzschmikroskop kann aufgrund der 200fachen Vergrößerung bereits die Bildung des ersten Kristalls am Platindraht und das folgende Kristallwachstum beobachtet werden. Weiters ist auch die Bestimmung der Kristallform möglich. Im Gegensatz dazu ist bei der SHTT ein fortgeschritteneres Kristallwachstum notwendig, damit die gebildeten Kristalle von der noch flüssigen Schmelze unterschieden werden können. Auch die Kristallform ist nicht immer eindeutig zuordenbar. Dafür ist aber ein Überblick über die gesamte Probe gegeben, was die Ermittlung des kristallinen Anteils über die Zeit ermöglicht. Diese Gegenüberstellung zeigt, dass beide Methoden wichtige Beiträge zur Beschreibung des Kristallisationsverhaltens liefern.

Um ein Gießpulver bzw. dessen Schlacke aus Labor und Betrieb umfassend charakterisieren bzw. das Verhalten eines Gießpulvers in der Kokille abschätzen zu können, ist keine der in dieser Arbeit beschriebenen Methoden alleine ausreichend. Dennoch sind beide geeignet, um einen wichtigen Beitrag zur Bestimmung der Eigenschaften der Proben zu liefern. Denn erst die Kombination der Ergebnisse mehrerer Methoden ermöglicht, ein tieferes Verständnis für das Verhalten von Gießpulvern und deren Schlacken im Betrieb zu entwickeln.

6 Ausblick

Die Hot Thermocouple Technique kann nicht nur als SHTT, sondern auch als DHTT betrieben werden. Zweitens bietet die Möglichkeit, Gießschlacke unter Betriebsbedingungen zu untersuchen. Hier steht vor allem das Anlegen eines Temperaturprofils, wie es in der Kokille vorherrscht, im Vordergrund. Voraussetzung für realitätsnahe Ergebnisse ist dafür die Erfassung ausreichender Betriebsdaten bzw. die Anwendung von Computersimulationen zur Ermittlung von nicht messbaren Daten, wie z.B. der Strangtemperatur.

Ein weiteres Kriterium für die Charakterisierung von Betriebsschlacken mit dieser Methode stellt die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Schlacke dar. Da es während des Betriebs zur Aufnahme von Bestandteilen aus dem Stahl kommt, die sich negativ auf die Transparenz der Gießschlacke auswirken, können diese Proben zur Untersuchung mit Hilfe der Hot Thermocouple Technique möglicherweise trotz der Verwendung eines reduzierenden Spülgases nicht herangezogen werden.

Obwohl eine große Anzahl an Daten zur Verfügung steht, können Änderungen im Prozess meistens nicht eindeutig dem Gießpulver zugeordnet werden. Der Grund dafür liegt darin, dass es sich beim Strangguss von Stahl um einen sehr komplexen Prozess handelt. Deshalb ist hier die Erarbeitung einer Vorgehensweise notwendig, die die Erfassung konkreter Daten ermöglicht. Erst durch die Kombination dieser Erkenntnisse mit denen der Laborergebnisse wird es möglich sein, das Verhalten eines Gießpulvers im Betrieb abzuschätzen.

Literaturverzeichnis

- [1] Soares, R. W.; Fonseca, M. V. A.; Neuman, R.; Menezes, V. J.; Lavinas, A. O.; Dweck, J.: An application of differential thermal analysis to determine the change in thermal properties of mold powders used in continuous casting of steel slabs". *Thermochemica Acta*, Vol. 318, 131-136 (1998).
- [2] Courtney, L.; Nuortie-Perkkiö, S.; Valadares, C. A. G.; Richardson, M. J.; Mills, K. C.: The crystallization of slag films formed in continuous casting. In: *Proceedings of the 6th Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2000*, Stockholm, Schweden/Helsinki, Finnland, CD-Beitrag 149 (2000).
- [3] Meng, Y.; Thomas, B. G.: Modelling transient slag-layer phenomena in the shell/mold gap in continuous casting of steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 31B (10), 707-725 (2003).
- [4] Mills, K. C.; Fox, A. B.; Li, Z.; Thackray, R. P.: Performance and properties of mould fluxes. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 32 (1), 26-34 (2005)
- [5] Moore, J. A.; Philipps, R. J., Gibbs, T. R.: An overview for the requirements of continuous casting mold fluxes. In: *Steelmaking Conference Proceedings 1991*. Washington D. C., 615-621 (1991).
- [6] Kromhout, J. A.; Kamperman, A. A.; Kick, M.; Truow, J.: Mould powder selection fort thin slab casting. In: *Proceedings of the VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2004*, Cape Town, Südafrika, 731-736 (2004).
- [7] Kromhout; J. A., Melzer, S.; Zinngrebe, E. W.; Kamperman, A. A.; Boom, R.; Mould powder requirements for high-speed casting. *steel research int.*, Vol. 79 (2), 143-148 (2008).
- [8] Kromhout; J. A., Liebske, C; Melzer, S.; Kamperman, A. A.; Boom, R.; Mould powder investigations for high-speed casting. In: *Proceedings of the 6th European Conference on Continuous Casting (2008)*, Riccione, Italy, 4.-6. Juni 2008
- [9] Schwerdtfeger, Klaus: *Metallurgie des Stranggießens (Gießen und Erstarren von Stahl)*. Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1992
- [10] Mills, K. C; Fox, A. B.: Review of mould flux performance and properties. In: *Proceedings of the 4th European Continuous Casting Conference 2002*, Birmingham, UK, 345-358 (2002).
- [11] Pinheiro, C. A.; Samarasekera, I. V.; Brimacombe, J. K.; Mold flux for continuous casting of steel Part I. *Iron and Steelmaker*, Vol. 21 (10), 55-56 (1994).
- [12] Gronebaum, R.-H.; Pischke, J.: The function of mould fluxes and the estimation of its properties, In: *Konferenzbericht des 49. Internationalen Feuerfest-Kolloquiums 2006*, Aachen, Deutschland, 211-214 (2006).
- [13] Emi, T.; Nakato, H.; Iida, Y.; Emoto, K.; Tachibana, R.; Imai, T.; Bada, H.: Influence of physical and chemical properties of mold powders on the solidification and occurrence of surface defects of strand cast slabs. In:

- Steelmaking conference proceedings 61, 350-361(1979).
- [14] Sridhar, S.; Mills, K. C., Mallaband; S. T.: Powder consumption and melting rates of continuous casting fluxes. In: Proceedings of the 6th Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (2000), Stockholm/Schweden. Helsinki, CD-Beitrag 099 (2000).
- [15] Kawamoto, M.; Nakajima, K.; Kanazawa, T.; Nakai, K.: The melting rate of the mold powder for continuous casting. Continuous Casting Volume Nine, 245-250 (1997).
- [16] Sridhar, S.; Mills, K. C., Mallaband; S. T.; Normanton, A. S.: A comparison of the mould powders used to cast slabs, billets and blooms. In: Proceedings of the 3rd Continuous Casting Conference 1998, Madrid, Spanien, 20.-23. Oktober 1998, 807-818 (1998).
- [17] Mills, K. C.; Sridhar, S.; Mallaband, S. T.: Mould flux behaviour in continuous casting. In: Proceedings of the Brimacombe Conference 2000, CIM, Vancouver, Kanada, 781-794 (2000).
- [18] Jenkins, M. S.; Mahapatra, C. B.: Physical Simulation of Fluid Dynamics in the Meniscus Region of a Continuous Casting Mold In: Proceedings of the 6th Conference of Asia Pacific Confederation of Chemical Engineers and the 21st Australasian Chemical Engineers combined conferences 1993, Vol. 3, Melbourne, Australien, 311-316 (1993).
- [19] Schwerdtfeger, K.; Sha, H.: Depth of Oscillation Marks Forming in Continuous Casting of Steel. Metallurgical and Materials Transaction B, Vol. 31B (4), 813-826 (2000).
- [20] Lee, I. R. et al.: Development of mold flux powder for high speed continuous casting. In: Proceedings of the Conference on Continuous Casting of Steel in Developing Countries 1993, Beijing, China, (1993).
- [21] Scheel, R.; Korte, W.: Effect of different flux powder composition on continuous casting slags and casting practice. MPT, Vol. 6, 22-33 (1987).
- [22] Nakano, T.; Kishi, T.; Koyama, K.; Komai, T.; Naitoh, S.: Mold powder technology for continuous casting of aluminium-killed steel. Transactions ISIJ, Vol. 24, 950-956 (1984).
- [23] Pinheiro, C. A.; Samarasekera, I. V.; Brimacombe, J. K.; Mold flux for continuous casting of steel Part VII. Iron and Steelmaker, Vol. 22 (4), 45-47 (1995).
- [24] Ludlow, V.; Harris, B., Riaz, S.; Normanton: Continuous casting mould powder and casting interaction: why powders do not always work as expected. Ironmaking and Steelmaking, Vol. 32 (2), 120-126 (2005)
- [25] Scheller, P. R.: Mass exchange at the metal-slag interface in the continuous casting process. In: Proceedings of the VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2004, Cape Town, South Africa, 411-415 (2004)

- [26] Hasegawa, M.; Maruhashi, S.; Kamidate, Y.; Muranaka, Y.; Hoshi, F.; Ogiwara, H.: Improvement of 'Surface quality of slab' and 'Tundish nozzle blockage' of continuous casting of stainless steel containing titanium. In: *Stelmaking Conference Proceedings 1983*, Vol. 66, 261-268 (1983).
- [27] Kishi, T.; Tsuboi, H.; Takeuchi, H.; Nakano, T.; Yamamiya, M.; Ando, T.: Mold powder technology for continuous casting of titanium stabilized stainless steels. *Nippon Steel Technical Report*, Vol. 24, 11-20 (1987).
- [28] Bergmann, A.: On the formation of crusts during continuous casting of titanium stabilized stainless steel. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, Vol. 12, 232-234 (1983).
- [29] McPherson, N. A.; McIntosh, S. L.: Mold powder related defects in some continuously cast steel products. *Iron & Steel Maker*, Vol. 14 (6), 19-25 (1987).
- [30] Jenkins, M. S.: Characterisation of heat transfer in a continuous casting mold: In: *78th Steelmaking Conference Proceedings 1995*, Nashville, USA, 315-320 (1995).
- [31] Yamauchi, A.; Sorimachi, K.; Sakuraya, T.; Fujii, T.: Heat transfer between mold and strand through mold flux film in continuous casting of steel. *ISIJ International*, Vol. 33 (1), 140-147 (1993)
- [32] Mills, K. C.: Mould fluxes for continuous casting and their effect on product quality. In: *McLean Symposium Proceedings 1998*, Toronto, Ontario, Kanada, , S. 195-201 (1998).
- [33] Ohmiya, S.; Tacke, K.-H.; Schwerdtfeger, K.: Heat transfer through layers of casting fluxes. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 10 (1), 24-30 (1983).
- [34] Narzt, H.-P.; Martinelli, R.; Fürst, Ch.; Xia, G.; Preßlinger, H.: Investigation of heat transfer in the continuous casting mould. In: *Proceedings of the 3rd European Conference on Continuous Casting 1998*, Madrid, Spanien, 747-757 (1998).
- [35] Cho, J.; Shibata, H.; Emi, T.; Suzuki, M.: Radiative heat transfer through mold flux film during initial solidification in continuous casting of steel. *ISIJ International*, Vol. 38 (3), 268-275 (1998).
- [36] Watanabe, K.; Murakami, K.; Kondo, H.; Miyamoto, A.; Shiomi, T.: The effect of mold powder crystallization on heat transfer in continuous casting mold. *NKK Technical Review*, Vol. 77, 20-26 (1997).
- [37] Stone, D. T.; Thomas, B. G.: Measurement and modelling of heat transfer across interfacial mold flux layer. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 38 (5), 365-375 (1999).
- [38] Wanlin, W.; Cramb, A. W.: The effect of the transition metal oxide content of mold flux on radiation heat transfer rates. *steel research int.*, Vol. 79 (4), 271-277 (2008).
- [39] Marschall, I.; Kölbl, N.; Harmuth, H.: Characterisation of the melting behaviour of mould powders. In: *Proceedings of the 6th European Continuous Casting Conference 2008*, Riccione, Italien, (2008).

- [40] Schwerdtfeger, K.; Sardemann, J.; Grethe, H.-J.: Oxidation von Kohlenstoff und Zersetzung von Karbonat beim Erhitzen von Gießpulver. *Stahl und Eisen*, Vol. 114 (2), 57-64 (1994).
- [41] Hiromoto, T.; Sato, R.; Shima, T.: Development of fired mold fluxes for continuous casting. In: 62nd AIME Steelmaking Proceedings 1979, Detroit, 40-47 (1979).
- [42] Grieveson, P.; Bagha, S.; Machingawuta, N.; Lidell, K.; Mills, K. C.: Physical properties of casting powders: Part 2 Mineralogical constitution of slags formed by powders. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 15 (4), 181-186 (1988).
- [43] Cruz, A.; Chávez, F.; Romero, A.; Palacios, E.; Arredono, V.: Mineralogical phases formed by flux glasses in continuous casting mould. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 182, 358-362 (2007).
- [44] Kölbl, N.; Marschall, I.; Harmuth, H.: Investigation of the melting behaviour of mould powders. In: *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2009*, Santiago, Chile, (2009).
- [45] Carli, R.; Righi, C.: Melting process of mold fluxes: in situ investigation. In: *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2009*, Santiago, Chile, 1121-1128 (2009).
- [46] Sorimachi, K.; Kuga, M.; Saigusa, M.; Sakuraya, T.: Influence of mold powder on breakout caused by sticking. *Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung*, Vol. 20, (4), 244-247 (1982).
- [47] Koyama, K.; Nagano, Y.; Nagano, K.; Nakano, T.: Design for chemical and physical properties of continuous casting powders". In: *Nippon Steel Technical Report* (1987), Nr. 34, S. 41-47
- [48] Kim, J. W.; Choi, J.; Kwon, O. D.; Lee, I. R.; Shin, Y. K.; Park, J. S.: Viscous characteristics of synthetic mold powder for high speed continuous casting. In: 4th *International Conference on Molten Slags and Fluxes 1992*, Sendai, Japan, 468-473 (1992).
- [49] Däcker, C.-Å.; Glaes, M.; Andersson, S. P.; Salwén, A.; Eggertson, C.: Influence of slag rim formation on initial solidification of stainless steel. In: *Proceedings of the 6th European Conference on Continuous Casting 2008*, Riccione, Italien, (2008)
- [50] Hooli, P.: Layers in the Slag Film between Steel Shell and Mould in Continuous Casting of Stainless Steel, In: *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2009*, Santiago, Chile, 1029-1038 (2009).
- [51] Kromhout, J.; Boom, R.; Kawamoto, M.; Hanao, M.: Development of mould flux for high speed thin slab casting". In: *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2009*, Santiago, Chile, 1041-1052 (2009).
- [52] Lanyi, M. D.; Rosa, C. J.: Viscosity of casting fluxes used during continuous casting of steel. *Metallurgical Transactions B*, Vol. 12 B (2), 287-298 (1981).

- [53] Bhamra, M. S.; Charlesworth, M. G. Wong; S.; Sawyers-Villers, D.; Cramb, A. W.: Crystallization of fluxes under varying cooling rates, In: 54th Electric Furnace Conference 1996; Dallas, Texas; 551-564 (1996).
- [54] Kashiwaya, Y.; Cicutti, C. E.; Cramb, A. W.: Crystallisation of mold slags. In: 81th Steelmaking Conference Proceedings 1998, Toronto, Kanada, 185-191 (1998).
- [55] Brooks, G; Tarrant, B.; Tsekouras, X.: Solidification of mould powders. In: 59th Electric Furnace Conference and 19th Process Technology Conference 2001, Phoenix, USA; 749-759 (2001).
- [56] Kashiway, Y.; Cicutti, C. E.; Cramb, A. W.: Development of double and single hot thermocouple technique for in situ observation and measurement of mold slag crystallization. ISIJ International, Vol. 38, Nr. 4, 348-356 (1998).
- [57] Rocabois, P.; Pontoire, J. N.; Lehmann, J.; Gaye, H.: Crystallization kinetics of Al₂O₃-CaO-SiO₂ based oxide inclusions. In: Proceedings of the 6th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2000, Stockholm, Schweden/Helsinki, Finnland, (2000)
- [58] Hooli, P.: Study on the layers in the film originating from the casting powder between steel shell and mould and associated phenomena in continuous casting of stainless steel [online]. Erhältlich im Internet unter: lib.tkk.fi/Diss/2007/isbn9789512290314/isbn9789512290314.pdf, 2007, [Stand: 01.09.2009].
- [59] Scheller, P. R.: Redox reactions in slags during continuous casting of stainless steel. In: Proceedings Mills Symposium 2002, London, England, 487-493 (2002)
- [60] Orrling, C.; Fang, Y.; Phinichka, N.; Sridhar, S.; Cramb, A. W.: Observing and measuring solidification phenomena at high temperatures [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.tms.org/pubs/journals/jom/9907/orrling/orrling-9907.html> [Stand: 01.09.2009].
- [61] Orrling, C.; Sridhar, S.; Cramb, A. W.: In situ observation of the role of alumina particles on the crystallisation behaviour of slags. ISIJ International, Vol. 40 (9), 877-885 (2000)
- [62] Claxton, N. S.; Fellers, T. J.; Davidson, M. W.: Laser Scanning confocal microscopy [online]. Erhältlich im Internet unter: www.olympusconfocal.com/theory/LSCMIntro.pdf [Stand: 01.09.2009].
- [63] Hamann, B.; Gruner, W. Vorrichtung zur Untersuchung thermischer Vorgänge an Werkstoffproben. Patentanmeldung (Deutschland) DE 198 15 827.0 9.4.98
- [64] Spitzer, K.-H.; Holzhauser, J.-F.; Brückner, F.-U.; Siera, B.; Grethe, H.J., Schwerdtfeger, K.: Neuere Messverfahren zur Beurteilung von Gießpulvern. Stahl und Eisen, Vol. 108 (9), 441-450 (1988).
- [65] Fischer, G.; Golloch, A.; Kasajanow, J.: Optimization of the measuring conditions for thermal analysis of casting powders and evaluation of the results by means of factor analysis. steel research, Vol. 67 (11), 479-484 (1996).

- [66] Gronebaum, R.-H.; Pischke, J.: Untersuchungen an Gießpulvern mittels der thermischen Analyse. *Stahl und Eisen*, Vol. 127, (11), 51-58 (2007).
- [67] Brandaleze, E.; Benavidez, E.; Castella, L.; Madias, J.: Behavior of continuous casting fluxes during heating and cooling. In: VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2004, Cape Town, South Africa, 807-811 (2004).
- [68] Kromhout, J.A. A.; Kamperman, A.A.; Kick, M.; Trouw, J.: Mould powder selection for thin slab casting. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 32 (2), 127-132 (2005).
- [69] DIN 51730
- [70] Frazee, M. J.: Status report: ASTM Committee C08.11 Standardization work on metallurgical powders. In: 78th Steelmaking Conference Proceedings 1995; Nashville, Tennessee; USA; 639-646 (1995).
- [71] Boccaccini, A. R.; Hamann, B.: Review In situ high-temperature optical microscopy. *Journal of Materials Science*, Vol. 34 (22), 5419-5436 (1999).
- [72] Sakuraya, T.; Emi, T.; Emoto, K.; Koshikawa, T.: Development of mold fluxes for high speed strand casting of slabs free from surface conditioning. In: Continuous Casting of Steel, Second Process Technology Conference 1981, Vol. 2, Chicago, USA; 141-147 (1981).
- [73] Singh, D.; Bhardwaj, P.; Yang, Y. D.; McLean, A., Hasegawa, M.; Iwase, M.: The influence of carbonaceous material on the melting behaviour of mold powder. In: Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2009, Santiago, Chile, 1073-1082 (2009).
- [74] Divry, E.; Paransky, E.; Rigaud, M.: Characterisation of continuous casting mold fluxes. In: Ladle and Tundish Metallurgy: as held at the 41st Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM 2002); Montreal, Quebec; Canada; 55-68 (2002)
- [75] Kim, J.-W.; Kim, S.-K.; Lee, Y.-D.: Effects of carbon particle size and content on the melting rate of mold powder. In: Proceedings of the 4th European Continuous Casting Conference 2002, Birmingham, UK, 371-378 (2002)..
- [76] Kromhout, J. A.; van der Plas, D. W.: Melting speed of mould powders: determination and application in casting practice. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 29 (4), 303-307 (2002).
- [77] Pinheiro, C. A.; Samarasekera, I. V.; Brimacombe, J. K.: Mold flux for continuous casting of steel Part VI. *Iron and Steelmaker*, Vol. 22 (3), 76-77 (1995).
- [78] Pinheiro, C. A.; Samarasekera, I. V.; Brimacombe, J. K.: Mold flux for continuous casting of steel Part X. *Iron and Steelmaker*, Vol. 22 (7), 41-43 (1995).
- [79] Pinheiro, C. A.; Samarasekera, I. V.; Brimacombe, J. K.: Mold flux for continuous casting of steel Part IX. *Iron and Steelmaker*, Vol. 22 (6), 41-43 (1995).

- [80] Kawamoto, M.; Nakajima, K.; Kanazawa, T.; Nakai, K.: The melting rate of the mold powder for continuous casting. *Iron and Steelmaker*, Vol. 20 (9), 65-70 (1993).
- [81] Däcker, C.-Å.; Eggertson, Ch.; Löhnqvist, J.: Development of a laboratory method for characterisation of mould powder melting rate. In: *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2009*, Santiago, Chile, 1111-1120 (2009).
- [82] Supradist, M.; Cramb, A. W.; Schwerdtfeger, K.: Combustion of carbon in casting powder in a temperature gradient. *ISIJ International*, Vol. 44 (5), 817-826 (2004)
- [83] Cho, J. W.; Shibata, H.: Effect of solidification of mold fluxes on the heat transfer in casting mold. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 282, 110-117 (2001).
- [84] Valdez, M.; Prapakorn, K.; Cramb, A. W.; Sridhar, S.: A study of the dissolution of Al_2O_3 , MgO and MgAl_2O_4 in a $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slag. *steel research*, Vol. 72, Nr. 8, S. 291-296 (2001).
- [85] Valdez, M.; Prapakorn, K.; Cramb, A. W.; Sridhar, S.: Dissolution of alumina particles in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ slags. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 29 (1), 47-52 (2002).
- [86] Lee, S. H.; Tse, C.; Yi, K. W. Misra, P.; Chevrier, V.; Orrling, C.; Sridhar, S.; Cramb, A. W.: Separation and dissolution of Al_2O_3 inclusions at slag/metal interfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 282, 41-48 (2001).
- [87] Sridhar, S.; Cramb, A. W.: Kinetics of Al_2O_3 dissolution in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ slags: in situ observations and analysis. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 31B (2), 406-410 (2000).
- [88] Park, J.-H.; Jung, I.-H.; Lee, H.-G.: Dissolution behaviour of Al_2O_3 and MgO in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags: Formation of ring like structure of MgAl_2O_4 and Ca_2SiO_4 around MgO . *ISIJ International*, Vol. 46 (11), 1626-1634 (2006).
- [89] Fox, A. B.; Valdez, M. E.; Gibsy, J.; Catwood, R. C.; Lee, P. D.; Sridhar, S.: Dissolution of ZrO_2 -, Al_2O_3 -, MgO - and MgAl_2O_4 - particles in a B_2O_3 containing commercial fluoride-free mould slag. *ISIJ International*, Vol. 44 (5), 836-845 (2004).
- [90] Sridhar, S.; Cramb, A.W.: Properties of slags and their importance in manufacturing clean steels, In: *Proceedings of the Mills Symposium Metals, Slags, Glases: High Temperature Materials and Processes 2002*, Vol. 1, 93-100 (2002)
- [91] Orrling, C.; Sridhar, S.; Cramb, A.W.: In situ observation of the role of alumina particles on the crystallisation behaviour of slags. *ISIJ International*, Vol. 40 (6), 877-885 (2000)
- [92] Orrling, C.; Sridhar, S.; Cramb, A.W.: In situ observation of inoculant and crystal growth in a synthetic slag. In: *Proceedings of the 6th Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2000*, Stockholm, Schweden/Helsinki, Finland, (2000)

- [93] Tsutsumi, K.; Nagasaka, T.; Hino, M.: Surface roughness of solidified mold flux in continuous casting process. *ISIJ International*, Vol. 39 (11), 1150-1159 (1999).
- [94] Kashiwaya, Y.; Cicutti, C. E.; Cramb, A. W.; Ishii, I.: Development of double and single hot thermocouple technique for in situ observation and measurement of mold slag crystallization. *ISIJ International*, Vol. 38 (4), 348-356 (1998)
- [95] EN 60584-1
- [96] Cramb, A. W.: Quantifying the thermal behaviour of slags [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp;jsessionid=3D07E0497A02C0F760333369CAF701F4?purl=/840954-t2Utds/native/> [Stand: 01.09.2009].
- [97] Orrling, C.; Cramb, A. W.; Tilliander, A.; Kashiwaya, Y.: Observation of the melting and solidification behavior of mold slags. *Iron and Steelmaker*, Vol. 27 (1), 53-63 (2000).
- [98] Kashiwaya, Y.; Nakauchi, T.; Pham, K. S.; Akiyama, S.; Ishii, K.: Crystallization behaviors concerned with TTT and CCT diagrams of blast furnace slag using hot thermocouple technique. *ISIJ International*, Vol. 47 (1), 44-52 (2007).
- [99] Orrling, C.; Kashiwaya, Y., Sridhar, S., Cramb A. W.: In situ observation of crystallization phenomena in mold slags". In: *Proceedings of the 6th Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2000*, Stockholm, Schweden/Helsinki, Finnland, CD-Beitrag 96 (2000).
- [100] Orrling, C.; Cramb A. W.: The effect of water vapour on mold slag crystallization. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 31B (2), 403-406 (2000).
- [101] Orrling, C.; Sridhar, S.; Kashiwaya, Y.; Cramb A. W.: Crystallization phenomenon in slags. In: *Proceedings of the 58th Electric Furnace Conference and 17th Process Technology Conference 2000*; Orlando (USA); 211-221 (2000).
- [102] Orrling, C.; Tilliander, A.; Kashiwaya, Y.; Cramb A. W.: Melting and solidification of mold slags. In: *82nd Steelmaking Conference Proceedings 1999*, Chicago, USA, 417-424 (1999).
- [103] Lachmann, S.; Scheller, P.: Crystallization behaviour of synthetic mould slags. In: *Proceedings of the 6th European Conference on Continuous Casting 2008*, Riccione, Italy, (2008).
- [104] Sridhar, S.; Mills, K. C.; Afrange, O. D. C.; Lörz, H. P.; Carli, R.: Break temperature of mould fluxes and their relevance to continuous casting. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 27 (3), 238-242 (2000).
- [105] Park, J. H.; Kim, D. S.; Lee, Y. D.; Song, H. S.; Min, D. J.: The viscosities and structures of calcium silicate slags containing MgO, CaF₂, and Al₂O₃. In: *Proceedings of the VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2004*, Cape Town, Südafrika, 157-164 (2004).
- [106] McCauley, W. L.; Apelian, D.: Viscosity characteristics of continuous casting mold fluxes. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 20 (2), 247-262 (1981)

- [107] Bezuidenhout, G. A.; Pistorius, P. C.: Effect of alumina pickup on mould flux viscosity in continuous slab casting. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 27 (5), 387-391 (2000).
- [108] Shiraishi, Y.; Sakurai, Y.: Gliding cylinder method for the viscosity measurement of molten salts, slags and glasses. In: *Proceedings of the VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2004*. Cape Town, Südafrika, 215-218 (2004).
- [109] Lee, Y. S.; Kim, J. R.; Yi, S. H.; Min, D. J.: Viscous behaviour of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO slag. In: *Proceedings of the VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2004*. Cape Town, Südafrika, 225-230 (2004).
- [110] Hinweise zur Inbetriebnahme eines BÄHR – Viskosimeters VIS403, Version 1.0 07/2001, Firma BÄHR Thermoanalyse GmbH, Altendorfstraße 12, D – 32609 Hüllhorst.
- [111] Tokuda, M.; Nakajima, K.; Yamamoto, T.; Nakajima, H.; Kawaguchi, K.: Development and utilization of a new oscillating-plate type viscometer for casting powder evaluation. *The Sumitomo Search*, Vol. 44, 368-380 (1990).
- [112] Riaz, S.; Mills, K. C.; Normanton, A.; Nagata, K.: Determination of mould powder crystallinity using X-ray diffractometry. In: *Proceedings Mills Symposium 2002*, London, England, 465-476 (2002).
- [113] Watanabe, K.; Suzuki, M.; Murakami, K.; Kondo, H.; Shiomi, T.: Development of mold powder for high speed casting of middle carbon steel. In: *79th Conference of the Steelmaking Division of the Iron and Steel Society 1996*; Pittsburgh; USA; 265-267 (1996).
- [114] Chase, M. W.: "NIST-JANAF thermochemical tables". *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 9 (1998), American Chemical Society American Institute of Physics: Washington, 1998
- [115] Ziegler, J. G.; Nichols, N. B.: Optimum Settings for Automatic Controllers. *Transactions of the A.S.M.E*, Vol. 64, 759-768 (1942).

Anhang

Tabelle A 1: Chemische Zusammensetzungen der Gießpulver

	GP 1	GP 2	GP 3	GP 4	GP 5	GP 6	GP 7	GP 8
F	4,48	6,24	4,26	5,06	4,79	3,92	542	8,01
Na₂O	3,92	5,77	7,18	4,86	3,83	5,00	8,40	7,67
MgO	2,00	1,42	3,35	2,33	4,33	2,92	3,09	1,37
Al₂O₃	10,21	5,13	6,17	6,12	15,11	4,15	5,19	3,00
SiO₂	29,93	33,24	35,53	39,19	36,09	35,50	38,19	31,17
P₂O₅	0,29	0,06				0,06	0,08	0,93
SO₃	1,12	0,15	0,92	0,40	0,15	0,40	0,27	0,45
K₂O	0,19	0,16	0,19	0,08	0,09	1,63	0,52	0,14
CaO	27,96	36,45	25,98	23,75	29,13	30,19	31,39	41,91
TiO₂	0,49	0,22	0,31	0,09	0,35	0,11	0,11	0,03
Cr₂O₃						0,02	0,03	
MnO	0,07	0,98		0,61			0,04	0,06
Fe₂O₃	0,88	2,09	1,51	1,95	0,88	0,65	1,71	0,41
ZrO₂	0,01							0,11
BaO	0,04	0,27	0,07	0,18	0,03	0,05	0,09	0,03
B₂O₃		0,03	0,03	0,08	0,01		0,12	
C	18,40	7,79	14,50	15,20	5,21	15,40	5,34	4,71
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100
C/S	0,93	1,10	0,73	0,61	0,81	0,85	0,82	1,34

Tabelle A 2: Ergebnisse der heiztischmikroskopischen Untersuchung von Gießpulvern im Anlieferungszustand

Temp	eraturbereiche [°C]							
	GP 6		GP 7			GP 8		
Vorgänge	HTM	StGl	STA HTM	STA HTM	STA HTM	StGl	STA	STA
Kohlenstoffabbrand	470-620	<500	350-550	490-520	450-730	450-790	500-750	400-500
Veränderung der Phasengrenze von Fluorit, Albit, Schlacke						470-570	500-750	-
Bildung von Cuspidin	500-580	500-750	560-610	470-520	460-560	480-560	590-750	490-620
Auflösen des ursprünglichen Calcit	630-700	750-900	-	650-710	-			
Auflösen des ursprünglichen Magnesit				630-680				
Auflösen des ursprünglichen Quarz, Diopsid, Wollastonit	660-850	750-900	-	690-920	-			
Auflösen der glasigen Phasen	660-740	750-900	-	670-870	-	680-740	<750	-
Auflösen des ursprünglichen Fluorit	880-940	750->900	-	710-1030	-	620-690	590-750	-
Auflösen des ursprünglichen Albit						680-740	<750	-
Auflösen der Phosphorschlacke				720-1000	-			
Ausbildung der Schmelzphase	600/820-1160	<750/750-900	780-1150	670-1200	-	940-1300	750->1200	890-1260
Cuspidinkristalle in der Matrix	870-1000	900-1100	-	890-1120	-	830-1080	900-1100	-
Schmelzen des Cuspidins	990-1000	1100-1200	1050-1150	1100-1120	1110-1140	1100-1110	-	1120-1225
homogenen Schmelzphase	1150-1160	1200	1200	1200	1220	1300-1310	-	1360
Kristallisation beim Abkühlen mit 10°/min	1140	n. d.	880	1100	1080-930	1200-1230	>900	1010
Kristallform	nadel- bis säulenförmige, dendritisch		-	dendr.		nadel- bis säulenförmige, dendritisch		-

Tabelle A 3: Zusammenfassung der Ergebnisse nach Zugabe von 2-10% betriebsrelevanter Zusätze zu GP 3

	erste Kristallisation [°C]	Kristallform Kristall	isation
GP 3	1120	nadelförmig	Säulen, Dendriten
Al₂O₃			
2%	1070	nadelförmig	Nadeln, Dendriten
5%	1070	nadelförmig, zapfenförmig	Dendriten
10%	1030	zapfenförmig	Dendriten
MgO			
2%	1040	nadel-, zapfenförmig, kubisch	pyramidenförmige Kristalle, Säulen, Dendriten
5%	1070	nadel-, zapfenförmig	pyramidenförmige Kristalle, Säulen, Dendriten
10%	1150	zapfen-, säulenförmig	Säulen, Dendriten
ZrO₂			
2%	1090	nadel-, zapfenförmig	Nadeln, Dendriten
5%	1100	nadel-, zapfenförmig	feine Dendriten
10%	1120	nadel-, zapfenförmig	feine Dendriten

Tabelle A 4: Zusammenfassung der Ergebnisse nach Zugabe von 2-10% betriebsrelevanter Zusätze zu GP 4

	erste Kristallisation [°C]	Kristallform Kristall	Kristallisation
GP 4	1120	nadelförmig	Säulen
Al₂O₃			
2%	1070	zapfenförmig, nadelig	Dendriten
5%	1070	nadelig	Dendriten, Säulen
10%	1030	zapfenförmig, dendritisch	Dendriten
MgO			
2%	1040	nadelig	Säulen, Dendriten
5%	1080	zapfenförmig, nadelig	Säulen, Dendriten
10%	1160	zapfenförmig	Dendriten
ZrO₂			
2%	1090	nadelig	Nadeln, Dendriten
5%	1110	nadelig	Nadeln, Dendriten
10%	1130	nadelig	Nadeln, Dendriten

Tabelle A 5: Zusammenfassung der Ergebnisse nach Zugabe von 2-10% betriebsrelevanter Zusätze zu GP 5

	erste Kristallisation [°C]	Kristallform Kristall	Kristallisation
GP 5	1120	kubisch	kubische Kristalle
Al₂O₃			
2%	1100	kubisch	kubische Kristalle
5%	1095	kubisch, zapfenförmig	kubische und zapfenförmige Kristalle
10%	1160	zapfenförmig	kubische und zapfenförmige Kristalle
MgO			
2%	1160	nadelig, kubisch, dendritisch	Dendriten
5%	1200	nadelig, zapfenförmig,	Dendriten
10%	1200	zapfenförmig	Dendriten
ZrO₂			
2%	1165	zapfenförmig	Dendriten
5%	1145	dendritisch	Dendriten
10%	1185	dendritisch	Dendriten

Tabelle A 6: Chemische Zusammensetzungen der Originalschlacke und der Schlackenfilme der Serie SFS 1

	SFS 1 - OS	SFS 1 - SF 1	SFS 1 – SF 2	SFS 1 – SF 3
F	5,69	6,69	6,13	7,64
Na₂O	6,84	7,50	6,95	6,93
MgO	4,29	3,72	3,79	4,42
Al₂O₃	2,06	13,65	2,89	10,88
SiO₂	40,07	29,78	38,32	30,97
P₂O₅	0,79	0,20	0,47	0,26
SO₃	0,08	0,47	0,25	0,60
K₂O	0,12	0,17	0,31	0,15
CaO	38,70	36,19	36,82	34,84
TiO₂	0,09	0,05	0,07	0,08
Cr₂O₃				0,01
MnO	0,00	0,23	0,71	0,32
Fe₂O₃	0,80	0,89	3,12	2,64
ZrO₂	0,34	0,38	0,11	0,18
BaO	0,11	0,09	0,07	0,08
Summe	100	100	100	100
C/S	0,97	1,22	0,96	1,13

Tabelle A 7: Ergebnisse der heiztischmikroskopischen Untersuchung der Schlackenfilmserie SFS 1

	erste Kristallisation [°C]	Kristallform Kristall	Wachstum
SFS 1 - OS	1110	nadel-, säulenförmig	Ausbildung säulenförmiger Kristalle, schuppenförmige Kristalle
SFS 1 – SF 1	1140	zapfenförmig, dendritisch	rasches dendritisches Wachstum
SFS 1 – SF 2	1090	nadelförmig	dendritisches Wachstum, schuppenförmige Kristalle
SFS 1 – SF 3	1150	nadelförmig	dendritisches Wachstum

Tabelle A 8: Chemische Zusammensetzungen der Originalschlacke und der Schlackenfilme der Serie SFS 2

	SFS 2 - OS	SFS 2 - SF 1	SFS 2 – SF 2	SFS 2 – SF 3
F	4,63	3,58	2,42	3,59
Na ₂ O	5,91	12,26	11,77	10,71
MgO	3,46	1,15	0,99	1,19
Al ₂ O ₃	4,91	7,37	10,44	9,33
SiO ₂	41,97	37,41	37,42	37,36
P ₂ O ₅	0,07	0,03	<0,01	0,03
SO ₃	0,47	0,14	0,17	0,17
K ₂ O	1,93	0,63	0,66	0,61
CaO	35,68	33,72	33,39	34,25
TiO ₂	0,13	0,26	0,27	0,23
MnO	0,02	1,37	1,01	1,06
Fe ₂ O ₃	0,77	1,75	1,05	1,07
ZrO ₂		0,18	0,29	<0,01
BaO	0,06	0,15	0,11	0,27
Summe	100	100	100	100
C/S	0,85	0,90	0,89	0,92

Tabelle A 9: Ergebnisse der heiztischmikroskopischen Untersuchung der Schlackenfilmserie SFS 2

	erste Kristallisation [°C]	Kristallform Kristall	isation
SFS 2 - OS	1140	nadel – säulenförmig	pyramidenförmige Kristalle, dendritisches Wachstum
SFS 2 – SF 1	1120	pyramidenförmig ohne Kontakt zum Platindraht	dendritisches Wachstum, nadelförmiger Kristalle am Platindraht
SFS 2 – SF 2	1135	pyramidenförmig ohne Kontakt zum Platindraht	dendritisches Wachstum, nadelförmige Kristalle
SFS 2 – SF 3	1110	zapfenförmig	rasches dendritisches Wachstum

Tabelle A 10: Chemische Zusammensetzungen der Originalschlacke und der Schlackenfilme der Serie SFS 3

	SFS 3 - OS	SFS 3 - SF 1	SFS 3 – SF 2	SFS 3 – SF 3	SFS 3 – SF 4
F	8,40	6,48	6,99	6,83	6,78
Na₂O	8,78	8,02	8,08	8,09	8,24
MgO	1,42	1,26	1,64	1,37	1,32
Al₂O₃	3,12	4,83	6,14	7,54	5,73
SiO₂	32,40	31,91	30,68	30,72	30,24
P₂O₅	0,97	0,13	0,19	0,07	0,16
SO₃	0,51	0,45	0,47	0,32	0,42
K₂O	0,16	0,23	0,23	0,20	0,20
CaO	43,56	43,47	41,65	42,01	42,64
TiO₂	0,04	0,05	0,24	0,02	0,02
MnO	0,06	1,69	1,92	1,20	1,81
Fe₂O₃	0,43	1,02	1,12	0,85	1,81
ZrO₂	0,12	0,37	0,59	0,69	0,51
BaO	0,04	0,09	0,06	0,09	0,07
Summe	100	100	100	100	100
C/S	1,34	1,36	1,36	1,37	1,41

Tabelle A 11: Ergebnisse der heiztischmikroskopischen Untersuchung der Schlackenfilmserie SFS 3

	erste Kristallisation [°C]	Kristallform Kristall	isation
SFS 3 - OS	1300	dendritisch	dendritisches Wachstum
SFS 3 – SF 1	1280	dendritisch	dendritisches Wachstum, schuppenförmige Kristalle
SFS 3 – SF 2	1230	nadelförmig, dendritisch	dendritisches Wachstum
SFS 3 – SF 3	1200	sternförmig in der Schlacke	rasches dendritisches Wachstum, sphärische Kristalle zwischen den Dendriten
SFS 3 – SF 4	1270	dendritisch	rasches dendritisches Wachstum

Tabelle A 12: Chemische Zusammensetzungen der Originalschlacke und der Schlackenfilme der Serie SFS 4

	SFS4 - OS	SFS4 - SF 1	SFS4 – SF 2	SFS4 – SF 3
F	6,46	6,32	6,90	7,10
Na₂O	3,88	5,11	5,17	5,28
MgO	5,19	4,23	4,21	4,40
Al₂O₃	4,58	7,93	7,65	7,79
SiO₂	38,58	35,75	35,72	35,79
P₂O₅	0,40	0,08	0,09	0,08
SO₃	0,39	0,30	0,27	0,23
K₂O	0,10	0,24	0,15	0,14
CaO	37,59	35,84	35,72	35,42
TiO₂	0,01	1,60	1,53	1,45
Cr₂O₃			0,07	
MnO	0,02	1,19	1,01	0,70
Fe₂O₃	2,70	1,12	1,23	1,31
ZrO₂	0,02	0,25	0,23	0,27
BaO	0,07	0,04	0,03	0,05
Summe	100	100	100	100
C/S	0,97	1,00	1,00	0,99

Tabelle A 13: Ergebnisse der heiztischmikroskopischen Untersuchung der Schlackenfilmserie SFS 4

	erste Kristallisation [°C]	Kristallform Kristall	Wachstum
SFS 4 - OS	1180	säulenförmig	dendritisches Wachstum
SFS 4 – SF 1	1160	zapfenförmig	dendritisches Wachstum
SFS 4 – SF 2	1130	nadel- und zapfenförmig	dendritisches Wachstum, pyramiden- und säulenförmige Kristalle
SFS 4 – SF 3	1100	nadel- und zapfenförmig	rasches dendritisches Wachstum

Tabelle A 14: Chemische Zusammensetzungen der Originalschlacke und der Schlackenfilme der Serie SFS 5

	SFS 5 - OS	SFS 5 - SF 1	SFS 5 – SF 2
F	5,49	4,63	3,08
Na ₂ O	4,80	4,93	5,93
MgO	2,45	1,81	2,51
Al ₂ O ₃	12,51	18,41	13,25
SiO ₂	36,68	32,79	35,47
P ₂ O ₅	0,36	0,02	0,08
SO ₃	1,37	1,45	1,32
K ₂ O	0,23	0,43	0,47
CaO	34,27	26,49	34,42
TiO ₂	0,61	0,47	0,60
MnO	0,09	4,89	1,50
Fe ₂ O ₃	1,08	1,40	0,83
ZrO ₂	0,01	2,18	0,49
BaO	0,05	0,08	0,06
Summe	100	100	100
C/S	0,93	0,81	0,97

Tabelle A 15: Ergebnisse der heiztischmikroskopischen Untersuchung der Schlackenfilmserie SFS 5

	erste Kristallisation [°C]	Kristallform Kristall	isation
SFS 5 - OS	1120	kubisch, zapfenförmig	dendritisches Wachstum, kubische und pyramidenförmige Kristalle in der Schmelze
SFS 5 – SF 1	1100	nadel – zapfenförmig, kubischg	dendritisches Wachstum, kubische, säulen- und pyramidenförmige Kristalle in der Schmelze
SFS 5 – SF 2	1170	zapfenförmig, kubischg	kubische und pyramidenförmige Kristalle in der Schmelze

Tabelle A 16: Chemische Zusammensetzungen der Originalschlacke und der Schlackenfilme der Serie SFS 6

	SFS 6 - OS	SFS 6 - SF 1	SFS 6 – SF 2	SFS 6 – SF 3
F	4,67	4,26	4,84	3,38
Na ₂ O	3,92	4,99	5,13	5,23
MgO	3,09	3,33	3,34	3,87
Al ₂ O ₃	4,95	6,78	6,74	8,40
SiO ₂	35,57	37,79	39,20	39,44
P ₂ O ₅	0,08	0,01		0,02
SO ₃	0,75	0,57	0,15	0,30
K ₂ O	0,00	0,14	0,11	0,12
CaO	30,50	35,50	35,21	37,03
TiO ₂	0,17	0,18	0,21	0,31
Cr ₂ O ₃		0,02	0,15	
MnO	0,02	5,27	2,99	0,95
Fe ₂ O ₃	0,57	0,57	1,42	0,40
ZrO ₂		0,53	0,43	0,50
BaO	0,02	0,05	0,08	0,05
Summe	100	100	100	100
C/S	0,93	0,94	0,90	0,93

Tabelle A 17: Ergebnisse der heiztischmikroskopischen Untersuchung der Schlackenfilmserie SFS 6

	erste Kristallisation [°C]	Kristallform Kristall	isation
SFS 6 - OS	1180	nadelförmig	säulen- und nadelförmige Kristalle
SFS 6 – SF 1	1175	nadel - zapfenförmig	säulen – zapfenförmige Kristalle, Dendriten
SFS 6 – SF 2	1130	nadelförmig	säulen- und nadelförmige Kristalle
SFS 6 – SF 3	1145	nadel- und zapfenförmig	säulenförmige Kristalle, Dendriten