




Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde

Masterarbeit



Auswirkung der Reduktion des SiC-  
Gehalts eines Gießpulvers auf dessen  
Aufschmelzverhalten

Kerstin Lintner, BSc

April 2023



**EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

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

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 25.04.2023

Unterschrift Verfasserin  
Kerstin Lintner

## Kurzfassung

Im Stranggussprozess, der zur Formgebung von Stahl verwendet wird, ist Gießpulver ein wichtiger Hilfsstoff. Er schützt den Stahl nicht nur vor Oxidation und isoliert die Oberfläche thermisch, sondern dient auch als Schmiermittel für den Strang. Die Aufschmelzverfahren des Gießpulvers werden zu einem wesentlichen Teil durch den darin enthaltenen Kohlenstoff beeinflusst. Neben den positiven Auswirkungen dieses Kohlenstoffs im Gießpulver hat dieser auch negative Einflüsse auf die Qualität des Stahls, da es zur Aufkohlung kommen kann, wodurch Oberflächenschäden am Stahl entstehen. Besonders in der Herstellung von Low Carbon (LC) und Ultra-Low Carbon (ULC) Stählen ist der freie Kohlenstoff im Gießpulver problematisch. Abgesehen von dieser Problematik spielt der Kohlenstoffanteil im Gießpulver auch bei der CO<sub>2</sub>-Bilanz der Stahlherstellung eine Rolle und sollte auch unter diesem Gesichtspunkt so gering wie möglich gehalten werden. Daher wird versucht, diesen freien Kohlenstoff im Gießpulver zu ersetzen. Ein geeigneter Ersatz wäre SiC, da es durch Zugabe einer ausreichenden Menge dieses Rohstoffes nicht zur Verschlechterung des Aufschmelzverhaltens des Gießpulvers kommt. In weiterer Folge sollte auch die Produktqualität des Stahles dadurch nicht negativ beeinflusst werden.

Im Zuge dieser Arbeit soll basierend auf den Ergebnissen einer bereits durchgeführten Analyse einer Gießpulver-Mischung mit SiC als schmelzregulierendes Additiv der minimal mögliche SiC-Gehalt gefunden werden, bei dem das Aufschmelzverhalten des kohlenstofffreien Gießpulvers gerade noch dem eines herkömmlichen Gießpulvers entspricht.

Dazu werden im ersten Schritt definierte Mengen des SiO<sub>2</sub>-Gehalts (20 Gew.%, 15 Gew.%, 10 Gew.% und 5 Gew.%) im kohlenstofffreien Gießpulver durch SiC ersetzt. Zusätzlich wird eine Probe ohne schmelzregulierende Zusätze hergestellt. Im Anschluss erfolgt eine Temperaturbehandlung der Gießpulverproben bei 900°C, 1000°C, 1100°C und 1200°C für 10 Minuten im vorgeheizten Ofen, um das Aufschmelzverhalten bei unterschiedlichen SiC-Gehalten untersuchen zu können. Diese Untersuchung erfolgt in einem zweiten Schritt unter Anwendung eines Rasterelektronenmikroskops (ZEISS, EVO MA 15) inklusive energiedispersiver Analyse zur Bestimmung der Phasenparagenese anhand von Anschliffen. Anhand der erhaltenen Resultate können Rückschlüsse auf die stattfindenden Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur gezogen werden. Die Ergebnisse werden mit jenen eines konventionell eingesetzten Gießpulvers verglichen.

Anhand der Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Bildung neuer Phasen durch Reaktion der Rohstoffkomponenten mit steigenden SiC-Gehalten zu immer höheren Temperaturen verschoben wird. Der minimale SiC-Gehalt liegt zwischen 1,41-2,84 Gew.%, da sich das Aufschmelzverhalten bei den Gießpulvern mit geringerem SiC-Gehalt wesentlich verschlechtert. Es ist nicht mehr mit jenem eines herkömmlichen Gießpulvers vergleichbar, sondern entspricht dem des Pulvers ohne schmelzregulierende Zusätze. Bei Vergleich der CO<sub>2</sub>-Bilanz des herkömmlichen Gießpulvers und jenem mit einem SiC-Gehalt von 2,84 Gew.% liegt die CO<sub>2</sub>-Einsparung bei 52% bzw. 33,87g/kg Gießpulver.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>2 STAND DES WISSENS .....</b>	<b>4</b>
2.1 Allgemeines .....	4
2.2 Zusammensetzung konventioneller Gießpulver .....	4
2.2.1 Chemische Zusammensetzung von Gießpulvern .....	4
2.2.2 Mineralogische Zusammensetzung von Gießpulvern .....	5
2.3 Aufschmelzen von Gießpulvern .....	6
2.3.1 Phasenbildung während des Schmelzens .....	7
2.3.2 Zersetzung der Karbonate .....	8
2.4 Prüfverfahren zur Charakterisierung des Aufschmelzverhaltens .....	8
2.4.1 Methoden zur Untersuchung der Phasenumwandlung in Abhängigkeit von der Temperatur .....	9
2.4.2 Methoden zur Untersuchung der Schmelzrate .....	9
2.5 Rolle des Kohlenstoffs in Gießpulvern .....	10
2.6 Kohlenstofffreie Gießpulver .....	11
2.6.1 Kohlenstofffreie Gießpulver mit Nitriden .....	12
2.6.2 Kohlenstofffreie Gießpulver mit farbgebenden Materialien .....	13
2.6.3 Kohlenstofffreie Gießpulver mit SiC .....	15
<b>3 PROBENVORBEREITUNG UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....</b>	<b>16</b>
3.1 Mischungsrechnung .....	16
3.2 Mischungsherstellung .....	16
3.3 Temperaturbehandlung .....	18
3.4 Mineralogische Untersuchung .....	19
<b>4 PHASENBESTAND DER GIEßPULVER NACH DER STUFENGLÜHUNG .....</b>	<b>20</b>
4.1 Phasenbestand nach der Temperaturbehandlung bei 900°C .....	20
4.2 Phasenbestand nach der Temperaturbehandlung bei 1000°C .....	21
4.3 Phasenbestand nach der Temperaturbehandlung bei 1100°C .....	23
4.4 Phasenbestand nach der Temperaturbehandlung bei 1200°C .....	25
4.5 Überblick über den Phasenbestand .....	27
<b>5 VERGLEICH ZWISCHEN DEM KONVENTIONELL EINGESETZTEN UND DEM KOHLENSTOFFFREIEN GIEßPULVER .....</b>	<b>29</b>
<b>6 SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>33</b>
<b>7 LITERATUR .....</b>	<b>I</b>

### MINERALPHASENVERZEICHNIS

Mineralphase	Chemische Formel	Kurzschreibweise
Albit	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$	NAS <sub>2</sub>
Calcit	$\text{CaCO}_3$	
Cuspidin	$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{F}_2$
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_8$	CMS <sub>2</sub>
Eisenoxid	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	F
Fluorit	$\text{CaF}_2$	
Magnesit	$\text{MgCO}_3$	
Magnesiumfluorid	$\text{MgF}_2$	
Quartz	$\text{SiO}_2$	S
Siliciumcarbonat	SiC	
Soda	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	
Wollastonit	$\text{CaSiO}_3$	CS

# 1 Problemstellung

Um den Stranggießprozess von Stahl zu ermöglichen, wird Gießpulver in der Kokille zugegeben. Dieses Pulver enthält neben anderen Komponenten auch einen signifikanten Kohlenstoffanteil, der im Wesentlichen das Aufschmelzverhalten des Gießpulvers steuert. Wird der Kohlenstoff während des Aufschmelzens nicht vollständig oxidiert, bildet sich eine kohlenstoffreiche Schicht auf der flüssigen Schlacke. Kommt es allerdings zum Kontakt zwischen der kohlenstoffreichen Schicht und dem geschmolzenen Stahl, beispielsweise verursacht durch die Oszillation der Kokille, kommt es zur Aufkohlung. Dieser Prozess ist in der Stahlherstellung insofern problematisch, als dass sowohl Oberflächenschäden entstehen können als auch, insbesondere bei Low Carbon (LC)- und Ultra Low Carbon (ULC)-Stählen, die Produkteigenschaften durch den signifikant höheren Kohlenstoffanteil beeinflusst und verändert werden. Abgesehen von dieser Problematik spielt der Kohlenstoffanteil im Gießpulver auch bei der CO<sub>2</sub>- Bilanz der Stahlherstellung eine Rolle und sollte daher so gering wie möglich gehalten werden.

Aufgrund der zuvor genannten negativen Einflüsse des Kohlenstoffs, soll ein Gießpulver ohne freien Kohlenstoffanteil eingesetzt werden, das jedoch das Schmelzverhalten des Gießpulvers ähnlich regeln kann, wie eines, das einen freien Kohlenstoffanteil enthält. Erste Untersuchungen nach Ersatz von 25 Gew.% des gesamten SiO<sub>2</sub>-Gehaltes eines konventionellen Gießpulvers durch SiC haben gezeigt, dass das Schmelzverhalten durch Siliziumkarbid statt Kohlenstoff ebenso geregelt werden kann. Anhand mineralogischer Untersuchungen von temperaturbehandelten Proben soll das Aufschmelzverhalten bei unterschiedlichen SiC-Gehalten untersucht werden.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Untersuchungen werden die während des Aufschmelzens ablaufenden Phasenumwandlungen ermittelt. Durch die Gegenüberstellung mit den detektierten Reaktionen des konventionellen Gießpulvers in Abhängigkeit der Temperatur soll eine Annäherung an den minimal notwendigen SiC-Gehalt erfolgen, der zu einem ähnlichen Aufschmelzverhalten führt.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Allgemeines

In der Stahlherstellung werden beim Stranggießen Gießpulver in der Kokille auf den flüssigen Stahl gegeben, wo sie aufgrund der hohen Temperaturen aufschmelzen und eine flüssige Schlackenschicht bilden. Diese Schlacke fließt in den Gießspalt zwischen Kokillenwand und Stahlschmelze und dient dort als Schmiermittel. Zusätzlich wird auch der Wärmetransport vom Stahl an die Kokille geregelt [1].

Um eine gute Strangqualität zu gewährleisten, hat das Pulver folgende Aufgaben zu erfüllen:

- Abdichten des Stahls und Verhinderung der Reoxidation durch den Sauerstoff aus der Umgebungsluft
- Thermische Isolation der Stahloberfläche
- Verhinderung des Anhaftens an der Kokille durch Schmierung des Stahlstrangs
- Gewährleistung eines gleichmäßigen Wärmeübergangs zwischen Stahl und Kokille
- Absorption nicht-metallischer Einschlüsse aus dem Stahl

Zusätzlich muss gewährleistet sein, dass das gesamte Stahlbad mit einer ausreichenden Schicht geschmolzener Schlacke von üblicherweise 10-15 mm Dicke bedeckt ist. Ist die Schlackenschicht zu gering, wird zu wenig Material in den Spalt zwischen Kokille und Stahlstrang eingezogen, wodurch einerseits die Schmierwirkung herabgesetzt aber auch der horizontale Wärmeübergang beeinflusst wird, was zu einem erhöhten Risiko von Ausbrüchen und Oberflächenfehlern führt. Voraussetzung für die Ausbildung einer ausreichenden Schlackenschicht ist eine geeignete Aufschmelzgeschwindigkeit des Gießpulvers im Betrieb. Diese wird wesentlich von der Rohstoffzusammensetzung bestimmt, weshalb auf diese im Folgenden näher eingegangen wird [1][2].

### 2.2 Zusammensetzung konventioneller Gießpulver

Im Allgemeinen sind konventionelle Gießpulver aus oxidischen, silikatischen, karbonatischen und fluoridhaltigen Rohstoffen zusammengesetzt, denen freier Kohlenstoff zugegeben wird. Eine einheitliche Zusammensetzung des Pulvers lässt sich nicht definieren, da je nach Stahlsorte und -werk unterschiedliche Eigenschaften hinsichtlich Viskosität und Erstarrungsverhalten benötigt werden, welche vorrangig durch die chemische Zusammensetzung beeinflusst werden [3].

#### 2.2.1 Chemische Zusammensetzung von Gießpulvern

Gießpulver liegen in den meisten Fällen im System  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ , wobei Alkalioxide ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) und Fluoride ( $\text{CaF}_2$ ) als Fließmittel zugesetzt werden [3]. Je nach benötigten Eigenschaften kann auch  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  enthalten sein. Außerdem werden im Normalfall 3-6% eines Kohlenstoffträgers in Form von Graphit und/oder Ruß zugegeben. Dadurch werden die Schmelzrate und das Schmelzverhalten im Allgemeinen gesteuert [3][4].

In **Tabelle I** sind beispielhaft Gießpulverzusammensetzungen für unterschiedliche Stahlsorten angeführt.

**Tabelle I - Bereiche der chemischen Zusammensetzung kommerzieller Gießpulver für unterschiedliche Stahlsorten (aus [4])**

Oxid	Ultra low carbon steel	Medium carbon steel	High carbon steel
F/wt.%	3.1-7.7	6.2-8.0	3.9-7.7
Na <sub>2</sub> O/wt.%	3.0-6.8	4.7-7.7	3.0-8.4
MgO/wt.%	1.8-9.8	1.4-3.0	1.7-4.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /wt.%	2.02-11.5	3.0-5.1	4.2-6.2
SiO <sub>2</sub> /wt.%	34.5-39.18	31.2-33.7	35.5-38.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /wt.%	0.29-0.77	0-0.93	0-0.29
SO <sub>3</sub> /wt.%	0.08-1.20	0.15-0.82	0.08-0.90
K <sub>2</sub> O/wt.%	0.03-0.21	0.15-0.82	0.07-1.63
CaO/wt.%	31.2-37.8	36.45-41.03	26.0-35.5
TiO <sub>2</sub> /wt.%	0-0.45	0.03-0.22	0.05-0.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /wt.%	0.78-2.82	0.26-2.09	1.50-2.82
BaO/wt.%	0-0.11	0.02-0.27	0-0.09
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /wt.%	0-0.46	0-0.03	0-0.03
Li <sub>2</sub> O/wt.%	0	0-2.57	0
C/wt.%	2.2-6.0	4.5-7.8	3.5-14.5
CaO/ SiO <sub>2</sub>	0.91-0.97	1.1-1.34	0.73-0.94

## 2.2.2 Mineralogische Zusammensetzung von Gießpulvern

Wie bereits in 2.2.1 erwähnt, variiert auch die mineralogische Zusammensetzung von Gießpulvern abhängig von der zu vergießenden Stahlsorte. Rohstoffe werden nicht nur nach ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern auch nach wirtschaftlichen Kriterien ausgewählt. Wichtig ist es, Verunreinigungen der Rohstoffe zu berücksichtigen und deren genaue Zusammensetzung zu kennen [4][5].

Gängige Rohstoffe sind in **Tabelle II** aufgelistet.



**Tabelle II - Rohstoffe für die Herstellung konventioneller Gießpulver (aus [5])**

Natürliche Silikate und Kieselsäuren	Quarzsand, Quarzmehl ( $\text{SiO}_2$ ) Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) Feldspäte z.B. Nephelin ( $(\text{K,Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ) Petalit ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ) Kieselerde Tone Silicofluorid z.B. Malladrit ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) Olivin ( $(\text{Mg,Mn,Fe})_2\text{SiO}_4$ ) Perlit Kalifeldspat ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )
Synthetische Silikate	Flugasche synthetischer Wollastonit Portlandzement Glasbruch (Natriumsilikatglas) Hochofenschlacke Phosphorschlacke
Carbonate	Calciumcarbonat (z.B. Kalksteinmehl) $\text{CaCO}_3$ Natriumcarbonate (Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), Natrit ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )) Kaliumcarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) Strontiumcarbonat ( $\text{SrCO}_3$ )
Fluoride	Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ) Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) Villiaumit ( $\text{NaF}$ )
Weitere Oxide	Colemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Periklas ( $\text{MgO}$ ) Pyrolusit ( $\text{MnO}_2$ ) Walzenzunder
Kohlenstoffträger	Graphit (C) Petrokoks (C) Koksmehl (C) Industrieruß (C) Flugasche
Bindemittel	wasserlösliche Carbonate Saccharide (z.B. Stärke) Zement Organische Verbindungen (Kunstharze, Klebharze) Bindetone

## 2.3 Aufschmelzen von Gießpulvern

Nicht nur die chemische Zusammensetzung des Gießpulvers spielt, wie bereits erwähnt, eine wichtige Rolle bei der Auswahl geeigneter Gießpulver für die jeweilige Stahlsorte, auch die Phasenzusammensetzung während des Schmelzprozesses und im aufgeschmolzenen Zustand sind von Bedeutung. Das Aufschmelzen des Pulvers in der Kokille verläuft in vier wesentlichen Schritten:

- Erhitzen des Pulvers, bei Erhaltung der ursprünglichen Morphologie
- Phasenneubildungen, Verbrennung des Kohlenstoffs und beginnende Versinterung
- Schmelzen der Rohstoffe
- Bildung des flüssigen Schlackenpools

Außerdem kommt es während des Aufschmelzens auf dem Stahlbad zur Ausbildung von drei Schichten – einer Pulverschicht, einer Sinterschicht und einer Schlackenschicht [5].

### 2.3.1 Phasenbildung während des Schmelzens

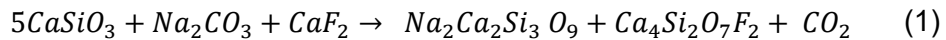
Die genaue Phasenbildung wird im Wesentlichen von den eingesetzten Rohstoffen bestimmt und wird daher nur für gängige Rohmaterialien beschrieben. Die zu Beginn des Schmelzprozesses vorliegenden Phasen sind in 2.2 bereits erwähnt. Dabei handelt es sich vor allem um Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ), Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), Fluorid ( $\text{CaF}_2$ ), Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Kohlenstoff (C) [5].

Welche neuen Phasen entstehen, hängt nicht nur von der genauen Zusammensetzung des Gießpulvers ab, sondern auch von der Temperatur und der Schicht, in der sie sich befinden. So bleibt die Phasenzusammensetzung im Pulver der obersten Schicht unverändert, wohingegen sich in der hoch viskosen Schlacke bereits Cuspidin, aber auch andere intermediäre Phasen bilden. Die genaue Phasenzusammensetzung in den einzelnen Schichten ist in **Tabelle III** ersichtlich [6].

**Tabelle III - Übersicht der Hauptphasen in den Gießpulverschichten (aus [6])**

Gießpulverschichten und ihre Hauptphasen	
<b>Loses Pulver auf der Oberfläche</b>	Quarz ( $\text{SiO}_2$ )
	Fluorit ( $\text{CaF}_2$ )
	Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ )
	Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )
	Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
	Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )
	Kohlenstoff (C)
<b>Loses Pulver an der Grenze zur Sinterzone</b>	Fluorit ( $\text{CaF}_2$ )
	Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )
	Nephelin ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )
	Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )
	Kohlenstoff (C)
<b>Übergang zur Sinterzone</b>	Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ )
	Combeit ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ )
<b>Hoch viskose Oberschlacke</b>	Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ )
	Combeit ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ )
	Kohlenstoff (C)
	Schmelzphase ( $\text{CaO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$ )
<b>Schlacke nahe dem Meniskus</b>	Eisen (Fe)
	Cementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )
	Schmelzphase ( $\text{CaO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$ )

Ist Wollastonit anwesend, kommt es durch die Diffusion von Natriumoxid in das Innere der Wollastonitkörner zur Bildung von Combeit ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ). Als Konsequenz diffundiert  $\text{CaO}$  zu den Korngrenzen, wo im nächsten Schritt, insbesondere bei Anwesenheit von Fluorid, Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ) gebildet wird (vgl. Gleichung 1) [4]:



Zusätzlich zu den bereits genannten Phasen werden bei Anwesenheit von Aluminiumoxid im Gießpulver während des Schmelzens die Phasen Nephelin ( $NaAlSiO_4$ ), Gehlenit ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ) und Anorthit ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) gebildet [6][7].

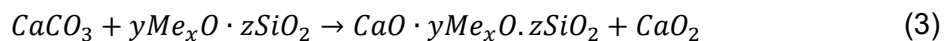
### 2.3.2 Zersetzung der Karbonate

Die Zersetzung der Karbonate ist mit der Bildung der ersten flüssigen Phase eng verknüpft. Die Temperatur, bei der die Dissoziation der Karbonate beginnt, hängt ebenfalls von der Zusammensetzung des Pulvers ab, allerdings liegt sie zwischen 560°C und 625°C. Sind die Karbonate vollständig entsäuert, liegen vorwiegend neu gebildete Silikate und glasige Phasen vor [7].

Im Gleichgewicht bei 1 atm zersetzt sich  $CaCO_3$  bei 893,5°C gemäß Gleichung 2.

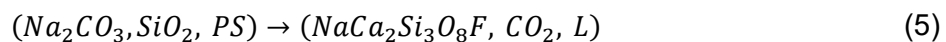
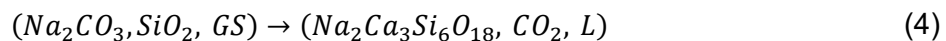


Nach dem Glühen bei 750°C kann folgende Reaktion beobachtet werden:



Meist sind auch Fluorit, Kryolith und NaF anwesend, was dazu führt, dass die Zersetzung meist mit einer Feststoffdiffusion einhergeht, die zur Bildung von Cuspidin führt.

Natriumkarbonat ( $Na_2CO_3$ ) senkt den Schmelzpunkt einer Mischung und wird daher dem Gießpulver oftmals zugesetzt. Es zersetzt sich, bevor es schmilzt. Bei seinem ersten Reaktionspartner handelt es sich meist um Quarz. Die Reaktion von Natriumkarbonat mit Quarz und Phosphorschlacke (PS) oder Glasbruch (GS) (vgl. Gleichungen 4 und 5) führt ebenfalls zur Bildung einer flüssigen Phase [5][7].



$Li_2CO_3$  zersetzt sich in inerter Atmosphäre zu  $LiO_2$  und  $CO_2$ . Die Dissoziation beginnt bei 720°C. Für den Fall, dass  $SiO_2$  anwesend ist, sinkt diese Temperatur auf 600°C und es bildet sich  $Li_2SiO_3$  und  $CO_2$  [5].

## 2.4 Prüfverfahren zur Charakterisierung des Aufschmelzverhaltens

Obwohl das Aufschmelzverhalten von Gießpulvern eine große Rolle für die geeignete Auswahl dieser spielt, stehen nach wie vor keine standardisierten Prüfverfahren zur Verfügung. Allerdings gibt es verschiedene Möglichkeiten, das Schmelzverhalten im Labor zu testen, jedoch immer vorwiegend an vergleichsweise geringen Mengen [5]. Bei der Auswahl der entsprechenden Methode ist daher darauf zu achten, inwiefern die Bedingungen in der Kokille abgebildet werden können.

Im Folgenden werden verschiedene Methoden zur Charakterisierung der Phasenvergesellschaftung während und nach dem Aufschmelzen, sowie zur Bestimmung der Schmelzrate beschrieben.

### 2.4.1 Methoden zur Untersuchung der Phasenumwandlung in Abhängigkeit von der Temperatur

Zur Charakterisierung des Schmelzverhaltens kann ein Erhitzungsmikroskop verwendet werden. Dabei wird ein zylindrischer Probenkörper (Durchmesser 6 mm, Höhe 6 mm) gepresst. Anschließend wird die Probe mit einer Heizrate von  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  erwärmt und in situ die Prozesse, die während des Aufheizens stattfinden, beobachtet. Besonders relevant sind dabei der Erweichungspunkt, der Halbkugelpunkt und der Fließpunkt. Man kann von dieser Prüfmethode allerdings keine Rückschlüsse auf die Schmelzrate oder die im Inneren ablaufende Prozesse ziehen, weswegen weitere Methoden zur Bestimmung des Schmelzverhaltens von Gießpulvern notwendig sind. Sie wird häufig als Qualitäts- bzw. Eingangskontrolle angewandt, wo die charakteristischen Temperaturen mit jenen von betriebsinternen Werten verglichen werden [5][7].

Eine weitere Methode ist die Anwendung der Differenzialthermoanalyse (DTA) und Simultanthermoanalyse (STA). Dabei werden kleine Mengen des zu analysierenden Materials mit  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$  zusammen mit einer Referenzsubstanz, bei der es im untersuchten Temperaturbereich zu keiner Phasenumwandlung kommt, auf eine zuvor definierte Temperatur aufgeheizt. Durch Vergleich der Temperaturen der Probe und der Referenzsubstanz während der Temperaturbehandlung können endotherme und exotherme Prozesse aufgezeigt werden, und so Rückschlüsse auf die auftretenden Phasenumwandlungen gezogen werden [5][7].

Der Seger Kegeltest ist eine Methode, die es ermöglicht, den Erweichungspunkt von Gießpulvern zu bestimmen. Dafür wird die Probe zunächst gemahlen und anschließend zu einem pyramidenförmigen Kegel mit definierten Abmessungen geformt. Dieser Probenkegel wird dann gemeinsam mit einem Referenzkegel temperaturbehandelt. Dabei wird die Erweichung des Gießpulverkegels mit jener des Referenzkegels verglichen und als die Differenz der Temperatur, bei der die Kegelspitze die Basis berührt, und der Temperatur, bei der er sich zu biegen beginnt, angegeben [7].

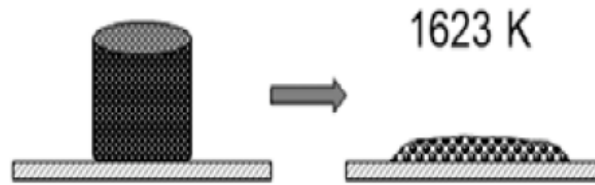
Als weitere Methode ist an diese Stelle noch die mineralogische Untersuchung des Stufenglühens zu erwähnen. Dabei werden die Proben in einen Tiegel gegeben, bis auf die gewünschte Temperatur gebracht, und eine definierte Zeit gehalten, bis sich das chemische Gleichgewicht bei dieser Temperatur weitgehend eingestellt hat. Dieser Zustand wird eingefroren, indem die Proben möglichst schnell auf Raumtemperatur abgeschreckt werden. Im Anschluss kann die Phasenvergesellschaftung mineralogisch untersucht werden [5].

Die oben beschriebenen Methoden eignen sich zwar dafür, Informationen über das Verhalten des Gießpulvers in Abhängigkeit von der Temperatur zu liefern, allerdings können mit ihrer Hilfe keine Aussagen über die Schmelzrate von Gießpulvern getroffen werden, da sie nahe an einem stationären Zustand bei der jeweiligen Temperaturstufe liegen. Dadurch sind sie geeignet, um Aufschluss über die Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur zu geben, können jedoch nicht für reaktionskinetische Charakterisierungen verwendet werden [7].

### 2.4.2 Methoden zur Untersuchung der Schmelzrate

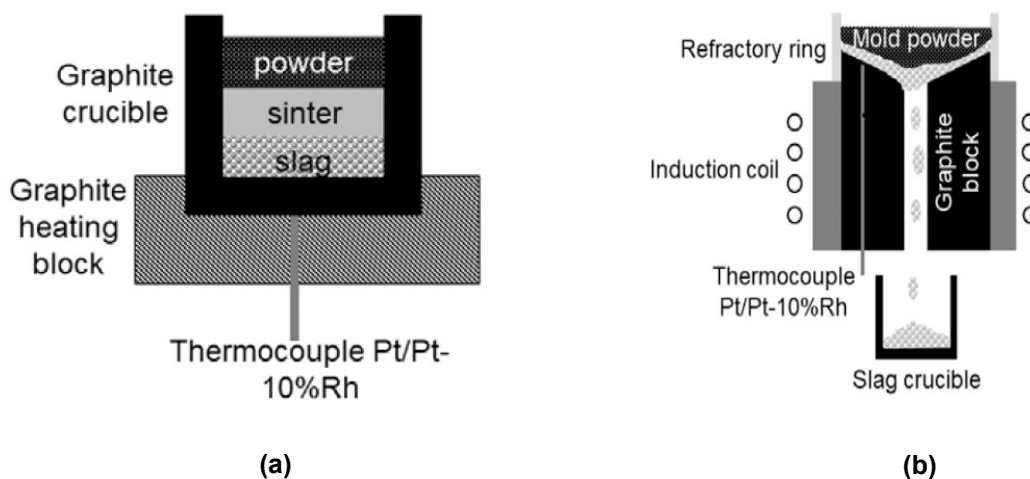
Mit Hilfe des Schmelzpunkt-Tests kann die Schmelzrate wie folgt bestimmt werden: Das Gießpulver wird mit einem Druck von 1,5 MPa in eine zylindrische Form mit einem Durchmesser und einer Höhe von 3 mm gepresst und anschließend getrocknet (vgl. **Abbildung 1**). Nach 4h wird der Probenkörper aus dem Trockenschrank genommen und in den auf  $1350^{\circ}\text{C}$  vorgeheizten Ofen gegeben. Anschließend wird die Abnahme der Höhe in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Schmelzzeit ist definiert als jene Zeit, bei der der

Probenkörper 20% seiner ursprünglichen Höhe erreicht. Die Schmelzrate ist dann das Verhältnis der Probenmasse zur Schmelzzeit [g/s] [7].



**Abbildung 1 - Aufbau Schmelzpunkttest (aus [7])**

Um die Schmelzrate bei eindimensionalem Heizen zu messen, wird ein Graphit-Heizblock verwendet, in dessen Vertiefung ein Grafitiegel (Wandstärke = 5 mm, Höhe = 60 mm, Innendurchmesser = 30 mm) positioniert wird (vgl. **Abbildung 2 (a)**). Der Tiegel wird ohne Probe auf 1500°C aufgeheizt. Ist diese Temperatur erreicht, wird eine zuvor definierte Menge an Gießpulver in den Tiegel gegeben und 7 Minuten bei 1500°C dort gehalten. Nach Ablauf der Haltezeit wird die Schmelzrate als Menge der geschmolzenen Schlacke [g] pro Zeiteinheit [min] und Fläche [cm<sup>2</sup>] berechnet. Diese Methode wird auch in abgewandelter Form (**Abbildung 2 (b)**) verwendet. Dabei läuft die Schlacke nach unten ab, und wird in einer Tasse aufgefangen und gewogen. Die nach 7 Minuten gewonnene Schlackenmenge wird herangezogen, um die Schmelzrate zu berechnen [5][7].



**Abbildung 2 - Versuchsaufbau zur Bestimmung der Schmelzrate (aus [7])**

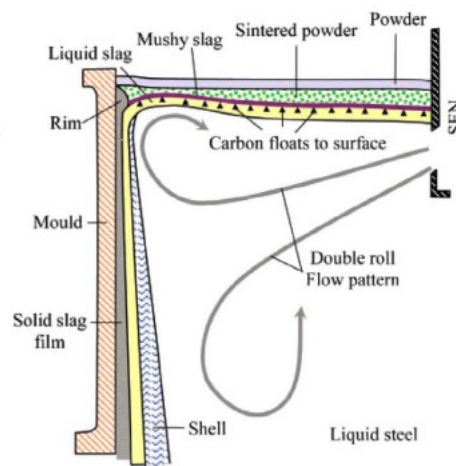
Der Vorteil dieser Methoden ist, dass sie Aufschluss über die Schmelzrate geben, was bei den unter 2.4.1 erwähnten Methoden nicht der Fall ist. Allerdings haben diese Prüfverfahren dafür den Nachteil, dass sie keinerlei Informationen bezüglich der Abläufe im Inneren des Pulvers während des Aufschmelzens liefern. Das führt dazu, dass meistens mehrere verschiedene Testmethoden angewandt werden, um Gießpulver ausreichend zu charakterisieren [5][7].

## 2.5 Rolle des Kohlenstoffs in Gießpulvern

Der freie Kohlenstoff im Gießpulver hat einen wesentlichen Einfluss auf das Aufschmelzverhalten, da er thermisch isolierend wirkt und als mechanischer Schutzschild

zwischen zwei verschiedenen Rohstoffteilchen fungiert, indem er deren Kontakt und die damit verbundenen Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen verhindert, wodurch die Bildung von Eutektika verzögert wird. In weiterer Folge verhindert der Kohlenstoff die Ausbildung einer zusammenhängenden Schmelzphase. Er trennt einzelne Schmelztröpfchen voneinander, was als Skeleton-Effekt bezeichnet wird [8].

Ist der Kohlenstoff bis zum Aufschmelzen der anderen Komponenten nicht vollständig oxidiert, bildet sich an der Oberfläche der Schlacke eine kohlenstoffreiche Schicht. Bedingt durch turbulente Strömungsverhältnisse im flüssigen Stahl (siehe **Abbildung 3**) kann dieser die Schlacke durchdringen und es kommt zum Kontakt zwischen dem geschmolzenen Stahl und der gebildeten kohlenstoffreichen Schicht in der Gießschlacke. Das führt zur Aufkohlung des Stahls. Dieser Prozess ist in der Stahlherstellung insofern problematisch, da Oberflächenschäden entstehen können und, insbesondere bei LC- und ULC-Stählen, die Produkteigenschaften durch den signifikant höheren Kohlenstoffanteil verändert werden. Des Weiteren werden durch turbulenteren Strömungsverhältnisse im Meniskusbereich Oberflächendefekte wie zum Beispiel nichtmetallische Einschlüsse, Risse oder Feinstlöcher verursacht. Auch unkontrollierte Sinterung kann ein Problem darstellen [3][8].



**Abbildung 3 - Schematische Darstellung der Strömungsverhältnisse in der Kokille und der damit zusammenhängenden Aufkohlung (aus [1])**

Außerdem wird bei herkömmlichen Gießpulvern die Gesamtkohlenstoffmenge oftmals in einer Schicht zwischen der gesinterten und der geschmolzenen Schlacke, bekannt als glasartige Kohlenstoffschicht, konzentriert. Diese glasartige Schicht kann durch Kohlenstoffadsorption oder durch physikalische Einschlüsse von Graphit zu Defekten oder Ausbrüchen an der Oberfläche der Brammen führen [8].

## 2.6 Kohlenstofffreie Gießpulver

Aufgrund der zuvor genannten negativen Einflüsse von freiem Kohlenstoff auf die Oberflächenqualität des Stahls, ist ein kohlenstofffreies Gießpulver von Interesse, um Oberflächenfehler zu verringern. Wichtig ist dabei jedoch, den Kohlenstoff so zu ersetzen, dass die wesentlichen Eigenschaften des Pulvers, wie Aufschmelzgeschwindigkeit aber auch Schmelzpunkt, Viskosität und Kristallinität, nicht negativ beeinflusst werden, und es die in 2.1 genannten Aufgaben zur Gänze erfüllen kann [8].

### 2.6.1 Kohlenstofffreie Gießpulver mit Nitriden

Um ein kohlenstofffreies Gießpulver zu entwickeln, bei dem der freie Kohlenstoff durch Metallnitride ersetzt wird, wurden bspw. durch Mukunashi et.al. [9] und Debiesme et.al [10] mehrere Nitride auf ihre Eignung untersucht. Dazu gehören Bor-, Silizium-, Mangan-, Chrom-, Eisen-, Aluminium-, Titan- und Zirkoniumnitride. Welches dieser Nitride hinsichtlich Kosten und Leistung das geeignetste ist, um den Kohlenstoff zu ersetzen, ist bisher allerdings noch nicht eindeutig geklärt [9][10].

Bornitrid (BN) wird häufig als die beste Alternative bezeichnet, da es eine ähnliche, kristalline Struktur wie Kohlenstoff und einen großen Kontaktwinkel zur Schlacke aufweist. Hinzu kommt, dass bei Pulvern, die BN-Teilchen enthalten, eine geringe Sinterneigung und Gasentwicklung zu beobachten ist. Auf Grund dessen weisen BN-Gießpulver nahezu die gleiche Funktion zur Steuerung der Schmelzrate wie Ruß enthaltende Pulver auf (vgl. **Abbildung 4**). Ebenso wie bei konventionellen Gießpulvern, nimmt auch bei jenen, die BN-Teilchen enthalten, die Schmelzrate mit zunehmender Korngröße aller Rohstoffkomponenten ab. Die erforderliche Zugabe an BN-Partikeln zum Basispulver hängt daher vom Verhältnis der Korngröße des Basismaterials zu jener der BN-Partikel ab [9].

casting powder	basic particle		skeleton particle (w %)		R/r	W (%)	w/W	fusion rate (g/min)		
	shape	size (mm)	carbon black (%)	BN (%)				100	200	300
PC <sub>0</sub>	powder	0.05~0.06	—	—	—	—	—	—	—	—
PC <sub>1</sub>			1.5	—	1000	0.36	4.10	—	—	—
PB <sub>1</sub>			—	1.5	50	6.00	0.25	—	—	—
F <sub>1</sub> B <sub>0</sub>	granular	0.1~0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
F <sub>1</sub> B <sub>1</sub>			—	1.0	300	1.17	0.86	—	—	—
F <sub>2</sub> B <sub>0</sub>		0.5~1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
F <sub>2</sub> B <sub>1</sub>			—	0.5	750	0.48	1.04	—	—	—
F <sub>3</sub> B <sub>0</sub>		1.0~1.5	—	—	—	—	—	—	—	—
F <sub>3</sub> B <sub>1</sub>			—	0.4	1250	0.29	1.38	—	—	—

$R/r = \frac{\text{basic particle radius}}{\text{skeleton particle radius}}$       W: amount of skeleton particles calculated from Fig.3

**Abbildung 4 - Einfluss der Partikelgröße und -menge auf die Schmelzrate des Gießpulvers (aus [9])**

Allerdings oxidieren BN-Teilchen bei höheren Temperaturen zu B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches als Flussmittel zur Senkung der Solidustemperatur beiträgt. Das kann durch die Zugabe von Al oder Ca, die als Oxidationsinhibitor für BN-Partikel zugefügt werden, unterbunden werden. Die Viskosität der Pulver wird über die Basizität, also das CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis (C/S-Verhältnis) eingestellt. Es wurde festgestellt, dass die gewünschte Viskosität bei BN-Pulvern bei einem C/S-Verhältnis von 0,9 liegt [9].

Gegen die Verwendung von BN-haltigen Gießpulvern sprechen vor allem die vergleichsweise hohen Kosten. Weiters müssen Mengen zwischen 2 und 10 Gew% zugegeben werden, damit ein C-freies Pulver ähnliche Eigenschaften aufweist wie ein konventionelles, kohlenstoffhaltiges Produkt. Durch diese hohe Nitridkonzentration im Gießpulver steigt allerdings die Gefahr einer Stickstoffaufnahme, die ebenso problematisch sein kann, wie die Aufnahme von Kohlenstoff [9][10]. Ein weiterer, zu erwähnender Nachteil ist die stärkere Versinterung des Pulvers mit BN-Partikeln im Vergleich zu jenem mit Kohlenstoff. Gründe

dafür sind zum einen die bereits erwähnte Oxidation, aber auch die oftmals größere Korngröße der eingesetzten BN-Teilchen im Vergleich zu den üblichen Korngrößen des Kohlenstoffs [9].

Eine andere in der Literatur angegebene Alternative zu Kohlenstoff ist  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dieses Nitrid hat den Vorteil, dass sein metallisches Element, welches beim Aufschmelzen des Pulvers in den flüssigen Stahl übergehen kann, in den meisten Fällen einen unbedeutenden metallurgischen Einfluss hat. Außerdem weist auch Siliziumnitrid, ähnlich wie BN, eine geringe Sinterneigung auf. Es ist zu beachten, dass ein durchschnittlicher Durchmesser von 5  $\mu\text{m}$  und eine spezifische Oberfläche von 2,5-3,5  $\text{m}^2/\text{g}$  eingehalten werden müssen, damit das Siliziumnitrid die geforderten Eigenschaften erfüllen kann. Ist das der Fall, so ist die Schmelzgeschwindigkeit des C-freien Gießpulvers mit jener eines konventionellen zu vergleichen und es kann zusätzlich kein Renitrieren des Stahls beobachtet werden. Die Nachteile von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gegenüber von Kohlenstoff sind einerseits die höheren Kosten sowie die hohe Gasentwicklung [10].

## 2.6.2 Kohlenstofffreie Gießpulver mit farbgebenden Materialien

Bei dieser Alternative zu konventionellen Gießpulvern kommen farbgebende Materialien, wie zum Beispiel organische, metallorganische und anorganische Pigmente, Farbstoffe und Färbemittel zum Einsatz. Es ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass es zwischen den verschiedenen Arten und Qualitäten von farbgebenden Materialien, die im Zuge der Entwicklung dieses kohlenstofffreien Gießpulvers untersucht worden sind, große Unterschiede gibt, die direkt mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materialien zusammenhängen.

Ein wesentlicher Vorteil, der sich durch den Einsatz farbgebender Stoffe im Pulver ergibt, ist die fehlende, typische graue oder schwarze Farbe herkömmlicher Gießpulver. Durch den Ersatz des Kohlenstoffs mit farbgebenden Materialien, sind farbcodierte Gießpulver hergestellt worden. Dadurch kann bei dieser Art von kohlenstofffreiem Gießpulver auf einen Blick zwischen den für verschiedene Stahlsorten bestimmten Produkten unterschieden und somit Verwechslungen vermieden werden. Durch die Beibehaltung der gleichen chemischen Zusammensetzung im farbcodierten Pulver bleiben alle inhärenten, physikalischen Eigenschaften gleich wie bei konventionellen. Das bedeutet, dass Eigenschaften, wie zum Beispiel Viskosität, Schmelzpunkt, Erweichungspunkt, Wärmeübertragung oder Isoliereigenschaften unverändert bleiben [8].

In **Abbildung 5** sind die Erweichungs-, Schmelz- und Fließpunkte eines herkömmlichen und eines farbcodierten Gießpulvers gegenübergestellt. Es ist zu sehen, dass die Schmelzpunkte nahezu ident sind. In **Abbildung 6** werden die Viskosität und die jeweilige Breaktemperature der Schlacken verglichen. Diese Abbildung verdeutlicht noch einmal, dass die Abwesenheit von elementarem Kohlenstoff bei gleichbleibender chemischer Zusammensetzung nahezu keine Auswirkung auf die physikalischen Eigenschaften der Gießpulver hat. Allerdings können durchaus höhere Schmelzraten der farbcodierten im Vergleich zu jenen der herkömmlichen Gießpulver beobachtet werden. Laut Macho ist das allerdings nicht sonderlich relevant. Wichtig ist demnach primär, dass eine Schicht geschmolzener Schlacke vorhanden ist, und dass die Isolierung durch noch nicht geschmolzene Pulverbestandteile gewährleistet ist [8].



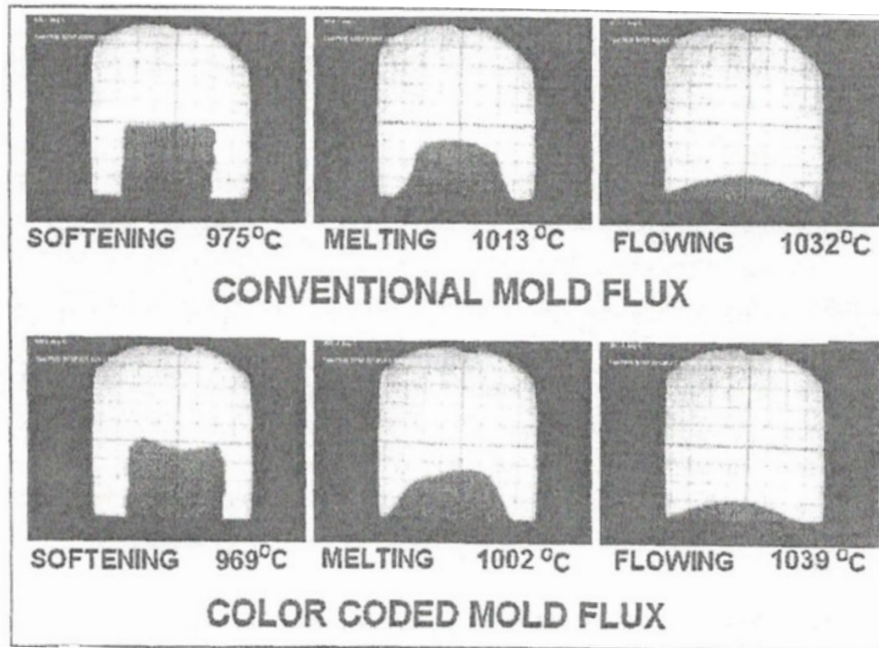


Abbildung 5 - Erweichungs-, Schmelz- und Fließpunkte konventioneller und farbcodierter Gießpulver im Vergleich (aus [8])

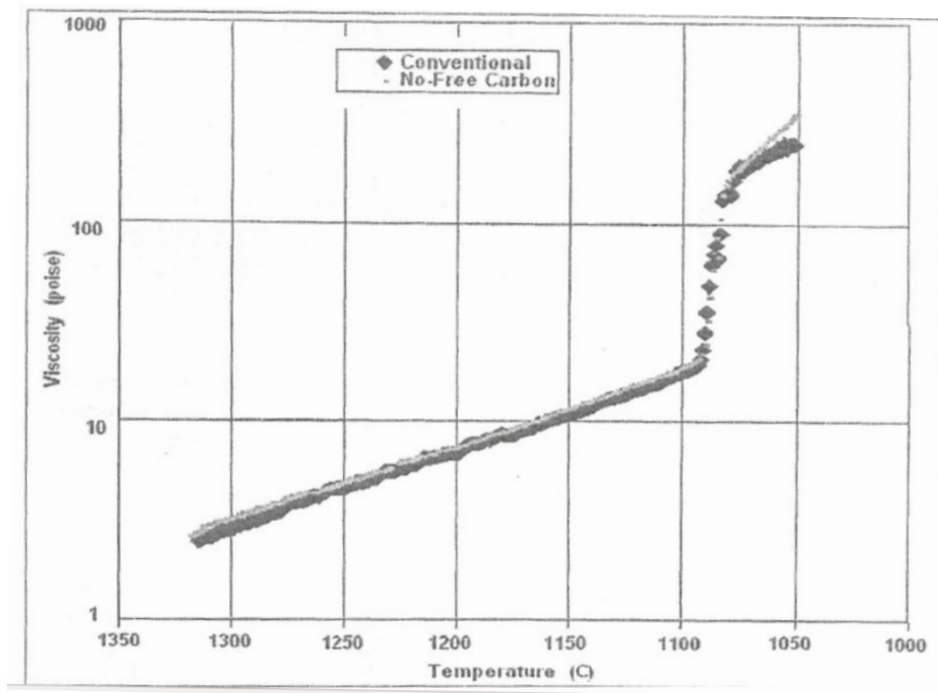


Abbildung 6 - Viskositätsverlauf eines konventionellen und eines farbcodierten Gießpulvers in Abhängigkeit der Temperatur (aus [8])

Gießpulver mit farbgebenden Materialien haben gegenüber herkömmlichen zusätzlich den Vorteil, dass die Ausbildung der bereits erwähnten glasartigen Kohlenstoffschicht verhindert wird und somit die Oberflächenqualität des Stahls nicht negativ beeinflusst wird [8].

### 2.6.3 Kohlenstofffreie Gießpulver mit SiC

In einem weiteren Versuch den freien Kohlenstoff im Gießpulver zu ersetzen, wurde freier Kohlenstoff durch Siliziumkarbid (SiC) ersetzt. Zunächst wurde die Schmelzrate des SiC-haltigen Gießpulvers und eines herkömmlichen Gießpulvers verglichen. Dazu wurden 80 g Probe in einen Graphittiegel gegeben und dieser anschließend bei 1500°C in einen Induktionsofen gestellt. Die Zeit, die das Pulver ohne Schmelzregulator (Basismischung) benötigte, um vollständig aufzuschmelzen, wurde mit einer Stoppuhr gemessen. Anschließend wurden 80 g einer Mischung mit SiC bzw. Kohlenstoff als Schmelzregulator ebenfalls in einen Tiegel gegeben und dieselbe Zeit bei 1500°C temperaturbehandelt wie die Basismischung. Nachdem beide Schlacken abgekühlt waren, wurde der Schmelzmengenanteil an der eingewogenen Pulverprobe bestimmt und als Schmelzrate angegeben. Dabei liegt der Anteil an Schmelzphase bei dem kohlenstofffreien Gießpulver mit 5-6% SiC im Bereich 11-18,5%, was in etwa jenem Anteil eines herkömmlichen Gießpulver mit 2-2,5% C entspricht. Durch weitere Versuche, die gleich durchgeführt wurden, wie jene zur Bestimmung der Schmelzrate, mit dem Unterschied, dass die Proben nach dem Abkühlen aufgeschnitten wurden, um die gebildeten Schichten zu analysieren, konnte herausgefunden werden, dass Pulver, die einen sehr hohen Anteil an SiC (>5%) haben, beim Aufschmelzen nicht die typischen 3 Schichten ausbilden, sondern nur eine geringe Schicht an losem Originalpulver auf der Schlacke haben, dafür aber eine poröse und lockere Sinterschicht in der Mitte über der flüssigen Schlacke ausbilden. Grund dafür ist die Oxidation von SiC zu SiO<sub>2</sub>. Dieses hat eine starke Sinterwirkung und kann die Basizität des Pulvers reduzieren, was wiederum zu einem Rückgang der Viskosität führt [11].

Als Alternative werden Gießpulver mit 1% freiem Kohlenstoff und 3% SiC vorgeschlagen, da diese Pulver in all den durchgeführten Versuchen gut abschneiden. Allerdings haben diese wiederum den Nachteil, dass ab einem C-Gehalt von 1% der Trend zur Aufkohlung des Stahls rapide ansteigt. Es wird daher angenommen, dass der Kohlenstoffgehalt im Gießpulver daher nur verringert, aber nicht vollständig entfernt werden kann, was die Eigenschaften von ULC-Stählen nach wie vor beeinträchtigen kann [11].

Da sich SiC aufgrund seiner Ähnlichkeit zu Kohlenstoff in vorangegangenen Versuchen dennoch als vielversprechende Alternative dargestellt hat, werden im Zuge dieser Arbeit kohlenstofffreie Gießpulver mit SiC untersucht. Besonders relevant ist jener minimale SiC-Gehalt, bei dem die Schmelzeigenschaften des kohlenstofffreien Pulvers im Vergleich zum kohlenstoffhaltigen Pulver gerade noch nicht negativ beeinflusst werden. Hintergrund dafür ist einerseits, dass es sich dabei um einen teuren Inhaltstoff handelt und das Gießpulver so wirtschaftlich wie möglich sein sollte. Außerdem soll die CO<sub>2</sub>-Emission durch das Gießpulver weitestgehend minimiert werden.

## 3 Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung

### 3.1 Mischungsrechnung

Ausgehend von der Zusammensetzung eines Gießpulvers (**Tabelle IV**) für das Vergießen von ULC-Stählen werden die Mischungsverhältnisse der einzelnen Rohstoffe für die jeweiligen Modelpulver berechnet. Dazu wird zunächst aus der ursprünglichen Zusammensetzung der freie Kohlenstoff entfernt und die übrigen Oxidanteile im Anschluss auf 100% normiert. Ausgehend von diesen Anteilen werden nun 20 Gew.% (Pulver 1), 15 Gew.% (Pulver 2), 10 Gew.% (Pulver 3) und 5 Gew.% (Pulver 4) des SiO<sub>2</sub>-Gehalts durch SiC ersetzt. Es wird auch ein kohlenstofffreies Vergleichspulver (Pulver 0) ohne SiC hergestellt. Die Oxidzusammensetzung, die nach dem teilweisen Ersatz von SiO<sub>2</sub>, vorliegt, wird in ein Excelsheet übertragen, wo die Mischungsrechnung erfolgt. Hier sind die chemischen Zusammensetzungen der zur Verfügung stehenden Rohstoffe hinterlegt. Mit Hilfe der Solver-Funktion werden die Anteile der jeweiligen Rohstoffkomponenten so berechnet, dass die Differenz zwischen der vorgegebenen, chemischen Zusammensetzung und jener, die sich aus den Rohstoffkomponenten ergibt, möglichst gering ist.

**Tabelle IV - Zusammensetzung der Gießpulverproben in Gew.%**

Chemische Bezeichnung	Anteil im Originalpulver [Gew%]
F	8,34
Na <sub>2</sub> O	3,90
K <sub>2</sub> O	0,31
CaO	36,85
MgO	5,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,51
SiO <sub>2</sub>	37,81
TiO <sub>2</sub>	0,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,68
MnO	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01
SO <sub>3</sub>	0,16

### 3.2 Mischungsherstellung

Nach der Berechnung der Einwaage der Rohstoffe zur Herstellung der jeweiligen Gießpulverprobe werden diese wie folgt hergestellt. Zunächst werden die zu mischenden Rohstoffe auf eine für Gießpulver übliche Korngröße gemahlen und anschließend entsprechend der Vorgabe auf 0,01g genau eingewogen (**Tabelle V**).

**Tabelle V - Rohstoffmenge in den einzelnen Proben**

[Gew%]	E-2021-033	E-2022-070	E-2022-071	E-2022-072	E-2022-074
Quartz	6,82	0	0	1,58	3,73
Albit	4,27	4,06	7,92	4,99	4,73
Calcit	2,10	4,14	3,48	0,00	0,00
Flugasche	13,20	16,55	13,37	15,26	15,29
Magnesit	9,36	10,14	10,34	10,28	10,35
Fluorit	19,53	21,66	21,52	21,38	21,24
Wollastonit	38,08	40,08	41,23	44,07	43,90
Soda	5,27	6,04	5,30	5,77	5,84
SiC	0,00	5,75	4,28	2,84	1,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,26	1,27	1,49	1,32	1,36

Die Probenhomogenisierung wird mit einer Scheibenschwingmühle durchgeführt. Dazu werden die Mischungen jeweils in die Mahlgarnitur gegeben, der Deckel aufgesetzt und die Mahlgarnitur mittels Spannhebel auf dem Schwingteller fixiert. Jede Probe wurde für 30s in der Mühle homogenisiert (vgl. **Abbildung 7**).



**Abbildung 7 - Homogenisiertes Gießpulver in der Scheibenschwingmühle**

Anschließend an die Pulverherstellung wurden die Proben mittels Bottle-Roller (LLG-uniROLLER 6) granuliert (vgl. **Abbildung 8**). Dazu wird zunächst eine 2%ige Stärkelösung aus Stärke und deionisiertem Wasser hergestellt. 10 g dieser Lösung werden dann auf 100 g Probe in einer Kunststoffflasche aufgesprüht. Danach wird die Flasche bei einer Drehzahl von 80 rpm für eine Dauer von 30 Minuten auf den Bottle-Roller gelegt. Im Anschluss daran werden die Proben bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.



**Abbildung 8 - Granuliertes Gießpulver nach 30 Minuten auf dem Bottle-Roller**

Nach vollständiger Trocknung der Gießpulvergranulate werden diese auf einen Siebturm (FRITSCH Vibratory Sieve Shaker) aufgegeben, um die Fraktion 0,5-1 mm, welche für die Versuche verwendet werden soll, abzusieben. Nachdem jede Probe für 10 Minuten gesiebt worden ist, werden alle Anteile  $< 0,5$  mm wieder in die Kunststoffflasche zurückgegeben, alle Anteile 0,5-1 mm in Probenbehälter gefüllt und alle Anteile  $> 1$  mm zerdrückt und ebenfalls wieder in die Kunststoffflasche überführt. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis für jede Probe mindestens 80 g an Granulat (0,5-1 mm) vorhanden sind.

### 3.3 Temperaturbehandlung

Im nächsten Schritt werden die Gießpulver bei  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $1100^{\circ}\text{C}$  bzw.  $1200^{\circ}\text{C}$  temperaturbehandelt. Dazu werden jeweils 20 g Probe in einen Stahltiegel gegeben, dieser zugedeckt und bei der jeweiligen Temperatur in den bereits vorgeheizten Ofen gestellt. Die Verweilzeit der Proben im Ofen beträgt 10 Minuten. Nach Ablauf dieser Zeit werden die Proben aus dem Ofen genommen, auf Raumtemperatur abgeschreckt und anschließend entweder aus dem Stahltiegel geleert oder, wenn sich schon eine größere Menge an Schmelzphase gebildet hat, mit Hilfe eines Hammers herausgeschlagen.

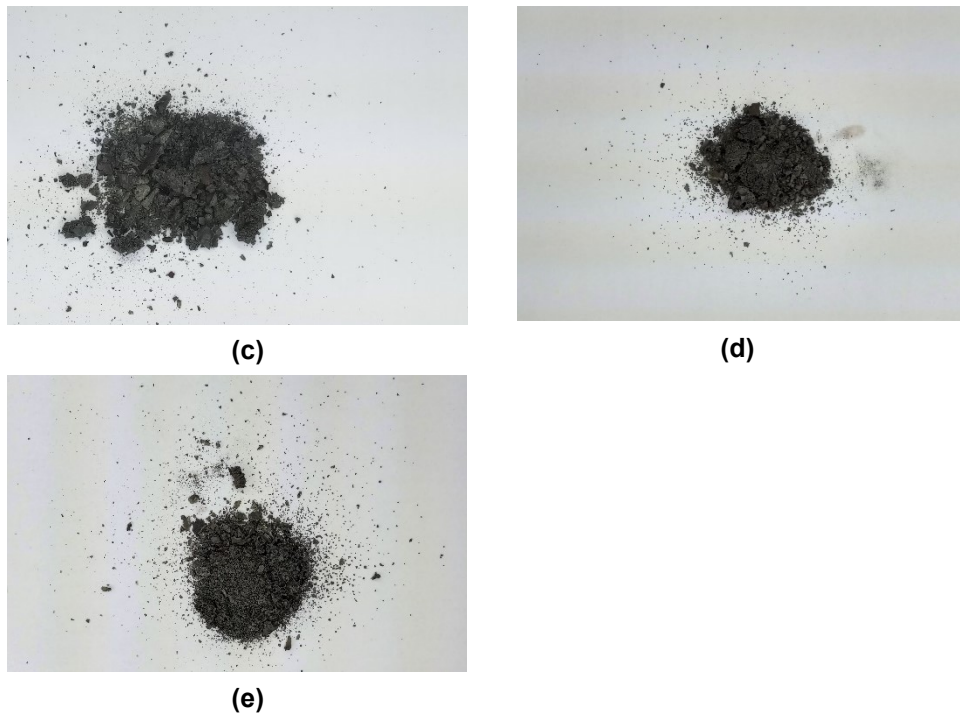


**(a)**



**(b)**





**Abbildung 9 – Gießpulverproben (a) ohne SiC, (b) mit 1,41 Gew.% SiC, (c) mit 2,84 Gew.% SiC, (d) mit 4,28 Gew.% SiC und (e) mit 5,75 Gew.% SiC nach der Temperaturbehandlung bei 1100°C.**

### 3.4 Mineralogische Untersuchung

Im Anschluss an die jeweilige Stufenglühung werden aus den Proben Anschliffe hergestellt. Diese werden zunächst mit dem Ziel, geeignete Granalien für die spätere Analyse unter dem Rasterelektronenmikroskop zu identifizieren, unter dem Auflichtmikroskop analysiert. Dabei ist es besonders wichtig, drauf zu achten, dass es sich um Granalien handelt, die als repräsentativ für die jeweilige Probe angesehen werden können. Da die einzelnen Granalien eine geringfügig unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen, werden pro Probe zwei Stellen ausgewählt, wobei bei einzelnen Proben, aufgrund signifikanter Unterschiede in der Versinterung der einzelnen Granalien, zusätzliche Stellen für eine detailliertere Analyse hinzugenommen werden. Die ausgewählten Granalien werden bei 25-, 50-, 100-, 200- und 500-facher Vergrößerung fotografiert.

Nach den auflichtmikroskopischen Untersuchungen werden die Schliffe mit Kohlenstoff bedampft und im Rasterelektronenmikroskop (ZEISS, EVO MA 15) inklusive energiedispersiver Analyse (EDS) im Hinblick auf ihre Phasenparagenese untersucht. Die Bildaufnahme erfolgt unter Verwendung eines Rückstreuielektronendetektors. Dabei wird als Arbeitsabstand eine Distanz von ca. 9 mm verwendet und die Kathodenspannung auf 15kV gesetzt. Jede Stelle wird bei 200-facher und 500-facher Vergrößerung analysiert.

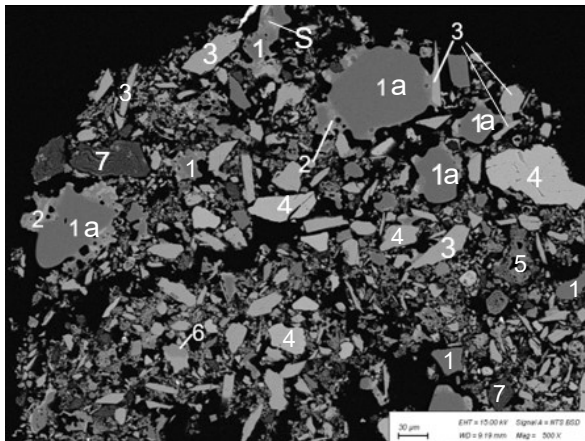
Die detektierten chemischen Zusammensetzungen der jeweiligen Phasen werden Mineral-, Glas- bzw. Schmelzphasen zugeordnet. Abhängig von der Veränderung der Phasenparagenese zwischen unterschiedlichen Temperaturstufen können daraus Schlüsse auf die ablaufenden Phasenumwandlungen bei der jeweiligen Temperaturstufe sowie in weiterer Folge auf die Eignung des jeweiligen Gießpulvers hinsichtlich seines Aufschmelzverhaltens gezogen werden. Des Weiteren wird das Aufschmelzverhalten der Proben mit jenem eines herkömmlichen Gießpulvers verglichen, um zu zeigen, wie sich die Substitution des Kohlenstoffs durch SiC auf die Schmelzeigenschaften des gesamten Pulvers auswirkt.

## 4 Phasenbestand der Gießpulver nach der Stufenglühung

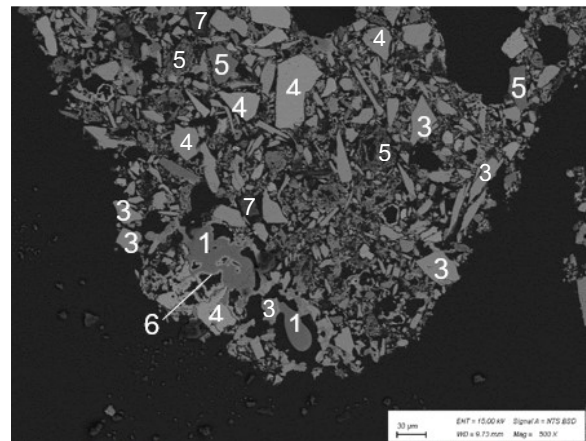
Nachstehend sind die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen der unterschiedlichen Mischungen in Abhängigkeit der Temperatur angeführt und erläutert.

### 4.1 Phasenbestand nach der Temperaturbehandlung bei 900°C

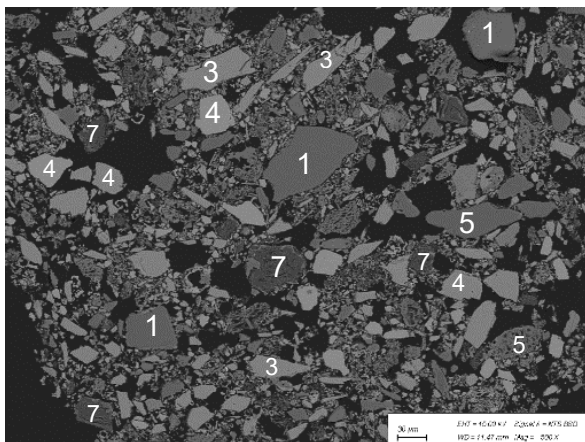
Bei einem direkten Vergleich aller fünf Gießpulverproben (**Abbildung 10**) kann man bereits bei dieser Temperaturstufe erste Unterschiede erkennen



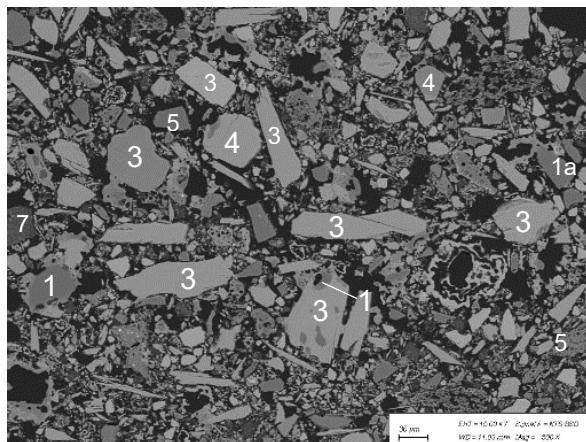
(a)



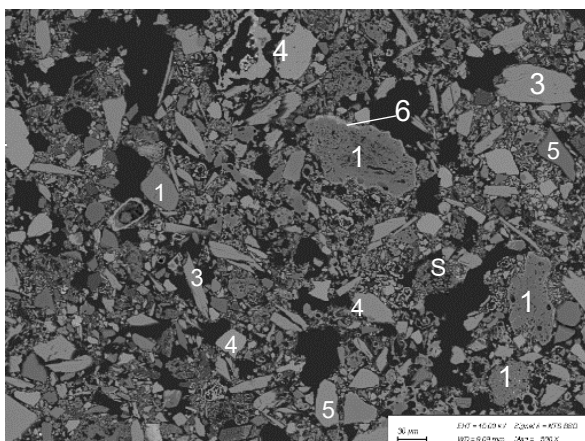
(b)



(c)



(d)



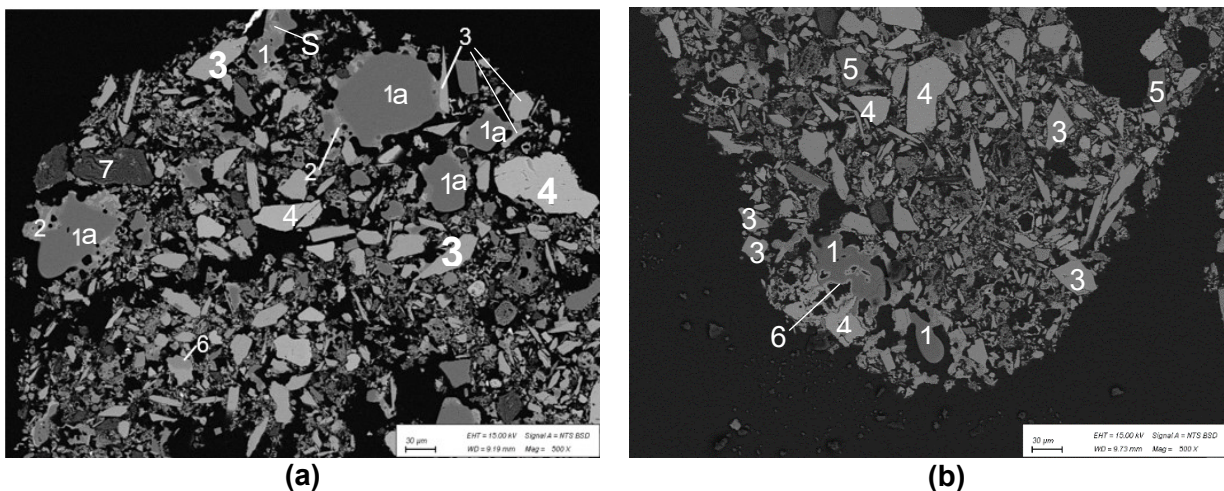
(e)



- |   |   |
|---|---|
| 1a Quarz                                  | 5 Albit ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$ )                     |
| 1 SiC                                     | 6 Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ) |
| 2 Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) | 7 teilweise entsäuerter Magnesit                            |
| 3 Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )        | S Schmelzphase  |
| 4 Fluorit ( $\text{CaF}_2$ )              |   |

**Abbildung 10 – Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Gießpulver nach der Temperaturbehandlung von 900°C. (a) E-2021-033, (b) E-2022-074, (c) E-2022-072. (d) E-2022-071, (e) E-2022-070**

Die Phasenanalyse zeigt allerdings, dass sich bei der Probe ohne SiC (vgl. **Abbildung 10 a**) und jener mit 1,41 Gew. % SiC (vgl. **Abbildung 10 b**) bereits erste Schmelzphasen gebildet haben. Die ersten Reaktionen laufen zwischen Quarz, Wollastonit und Fluorit ab. An jenen Stellen, wo diese Phasen miteinander im Kontakt sind, bilden sich neben den bereits erwähnten Schmelzphasen zusätzlich Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ) und Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ). Diese Phasen sind jedoch noch sehr klein und nur an den Rändern der großen Quarz-, Wollastonit- und Fluoritpartikel zu erkennen (vgl. **Abbildung 11 a**). Die genannten Reaktionsprodukte sind bei den Gießpulvern mit höherem SiC-Gehalt (vgl. **Abbildung 10 c,d,e**) nicht zu beobachten, dort findet lediglich eine beginnende Schmelzphasenbildung statt. Es ist auch zu erkennen, dass die ursprüngliche Form der Körner zum Großteil erhalten und in allen Fällen erkennbar bleibt (vgl. **Abbildung 11 b**).



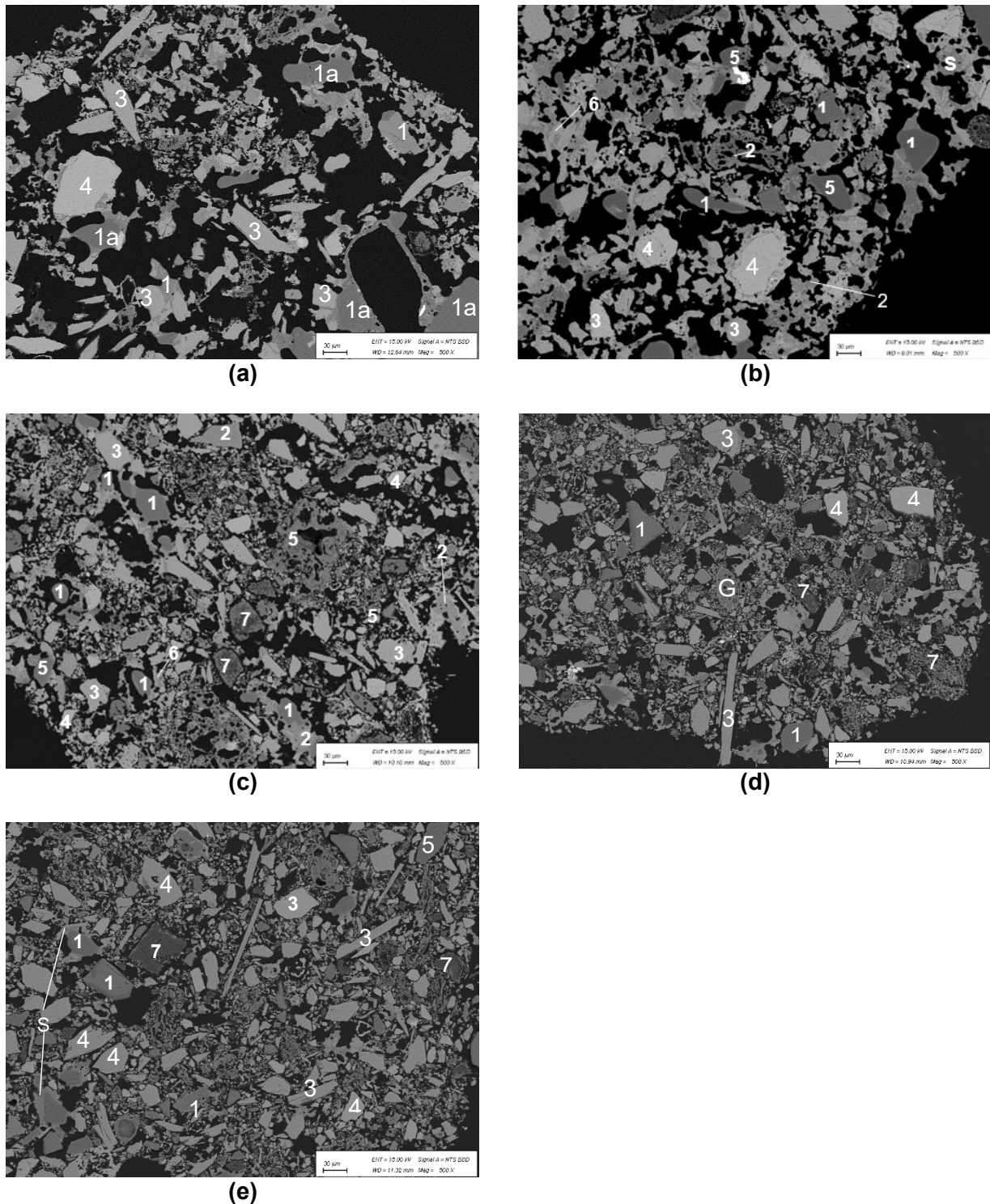
- |   |   |
|---|---|
| 1a Quarz                                  | 4 Fluorit ( $\text{CaF}_2$ )                                |
| 1 SiC                                     | 5 Albit ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$ )                     |
| 2 Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) | 6 Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ) |
| 3 Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )        | 7 teilweise entsäuerter Magnesit                            |
|   | S Schmelzphase  |

**Abbildung 11 - Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Gießpulverproben E-2021-033 (a) und E-2022-074 (b) nach der Stufenglühung bei 900°C**

## 4.2 Phasenbestand nach der Temperaturbehandlung bei 1000°C

Nach der Temperaturbehandlung bei 1000°C lassen sich die fünf Gießpulverproben ihrem Schmelzverhalten nach grob in zwei Gruppen einteilen.





1a Quarz

1 SiC

2 Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )

3 Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )

4 Fluorit ( $\text{CaF}_2$ )

5 Albit ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$ )

6 Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ )

7 weitgehend entsäuerter Magnesit

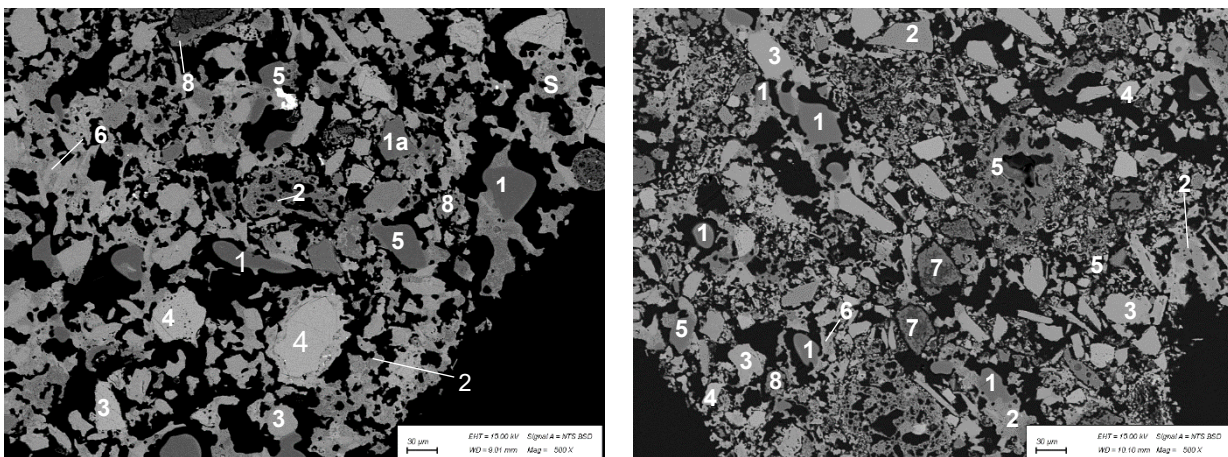
G Glasphase

**Abbildung 12 - Vergleich der Gießpulverproben nach der Stufenglühung bei 1000°C. (a) E-2021-033, (b) E-2022-074, (c) E-2022-072. (d) E-2022-071, (e) E-2022-070**

In **Abbildung 12** ist deutlich zu sehen, dass jene Proben mit einem SiC-Gehalt unter 2 Gew.% (**Abbildung 12 a,b**) bereits wesentlich stärker versintert sind, und einen höheren Anteil an Schmelzphase haben, als jene Proben deren SiC-Gehalt über 2 Gew.% (**Abbildung 12 c,d,e**)

liegt. Bei diesen Proben sind die ursprünglichen Formen der Phasen im Wesentlichen noch erhalten und Reaktionen finden überwiegend nur an den Phasenrändern statt (vgl. **Abbildung 13 b**). Schmelzphasen sind nur vereinzelt und, ähnlich wie Cuspidin und Diopsid, in weitaus geringeren Mengen als bei den Proben mit niedrigerem SiC-Gehalt zu finden.

Im Gegensatz dazu sind bei der zuerst genannten Gruppe (<2 Gew.% SiC) Phasenumwandlungen durch Reaktionen der kleineren Phasen miteinander zum Großteil schon abgelaufen und nur noch die großen Rohstoffpartikel als Residuen vorhanden. Ihre ursprünglichen Formen sind durch die Phasenneubildung nur mehr ansatzweise zu erkennen (**Abbildung 13 a**). Die SiC-Partikel sind zu einem großen Teil noch deutlich, wenn auch nicht mehr in ihrer ursprünglichen Form, zu erkennen. Sie haben im Vergleich zu den anderen Rohstoffen kaum reagiert. Fluorit ist dagegen nur mehr in wenigen, ganz großen Partikeln vorhanden, was den Schluss zulässt, dass die kleineren Fluoritpartikel bereits zu anderen Phasen, wie etwa Cuspidin, reagiert sind. Außerdem ist die Diffusion von Fluor in den dissoziierten Magnesit zu beobachten, wo sich ein Magnesiumfluorid ( $MgF_2$ ) bildet. Besonders auffällig in dieser Probe ist der erwähnte hohe Schmelzphasenanteil, der bereits zu einer starken Versinterung der Phasen führt.



(a)

(b)

1a Quarz

1 SiC

2 Diopsid ( $CaMgSi_2O_6$ )

3 Wollastonit ( $CaSiO_3$ )

4 Fluorit ( $CaF_2$ )

5 Albit ( $NaAlSi_2O_8$ )

6 Cuspidin ( $Ca_4Si_2O_7F_2$ )

7 weitgehend entsäuerter Magnesit

8 Magnesiumfluorid ( $MgF_2$ )

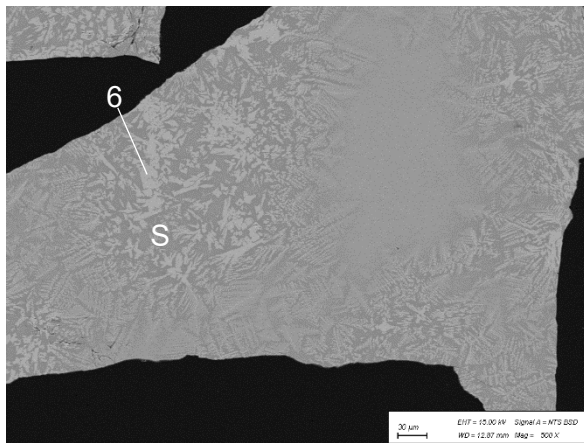
S Schmelzphase

**Abbildung 13 - Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Gießpulverproben E-2022-074 (a) und E-2022-072 (b) nach der Temperaturbehandlung bei 1000°C**

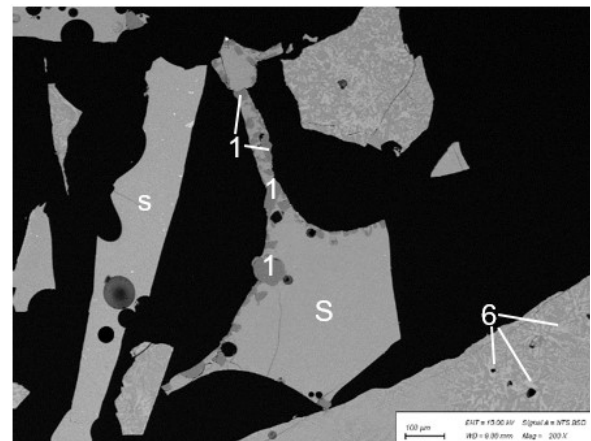
### 4.3 Phasenbestand nach der Temperaturbehandlung bei 1100°C

Bei der Betrachtung der verschiedenen Gießpulverproben (**Abbildung 14**) nach der Stufenglühung bei 1100°C kann, wie bereits nach der Temperaturbehandlung bei 1000°C, ebenfalls eine Einteilung in zwei verschiedene Gruppen, die sich in ihrem Schmelzverhalten wesentlich unterscheiden, erfolgen.

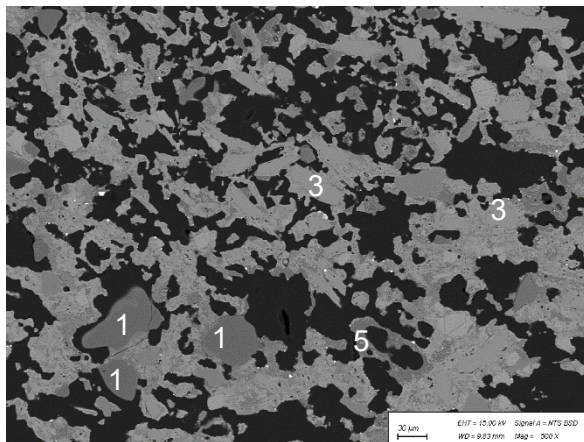




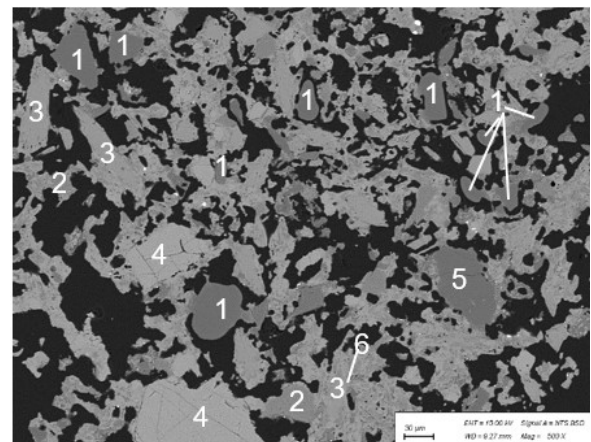
(a)



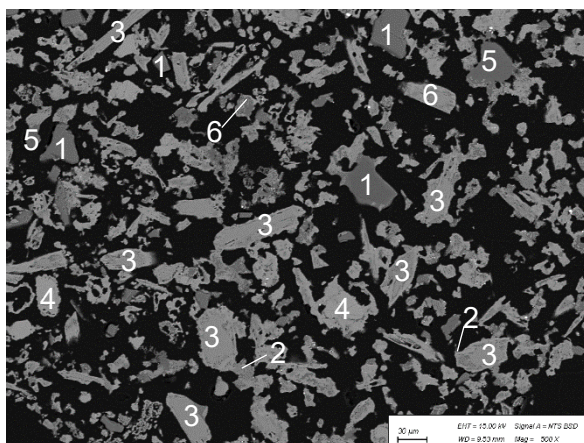
(b)



(c)



(d)



(e)

- |   |   |
|---|---|
| 1 SiC                                     | 5 Albit ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$ )                     |
| 2 Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) | 6 Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ) |
| 3 Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )        | 7 entsäuerter Magnesit                                      |
| 4 Fluorit ( $\text{CaF}_2$ )              | S Schmelzphase  |

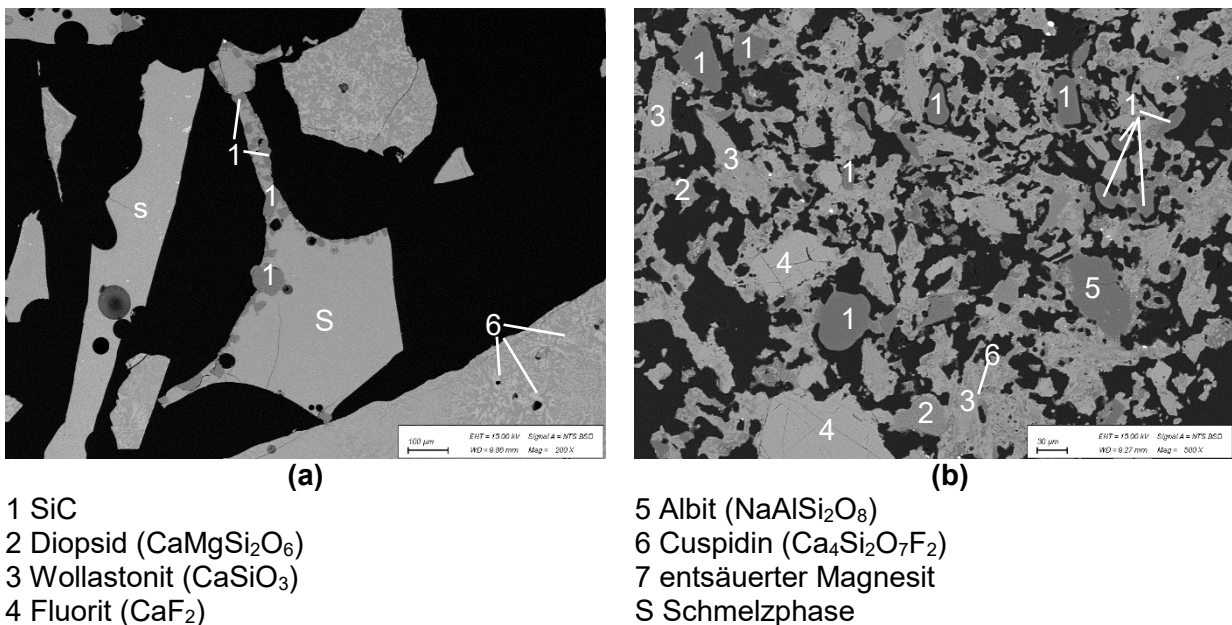
**Abbildung 14 - Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Gießpulverproben nach der Stufenglühung bei 1100°C. (a) E-2021-033, (b) E-2022-074, (c) E-2022-072. (d) E-2022-071, (e) E-2022-070**

Jene Proben mit einem SiC-Gehalt <2 Gew.% (vgl. **Abbildung 14 a,b**) sind bereits nahezu vollständig aufgeschmolzen. Sie bestehen aus weitgehend aufgeschmolzenem Material, das bei der Entnahme aus dem Tiegel zerbrochen ist und daher scharfkantige Bruchstücke

aufweist. Lediglich Cuspidin sowie Residuen großer SiC Partikel bei Probe E-2023-074 (vgl. **Abbildung 14 b**) sind noch als einzige feste Phasen zu detektieren (**Abbildung 15 a**).

Bei den Gießpulverproben mit einem SiC-Gehalt >2 Gew.% (vgl. **Abbildung 14 c,d,e**) ist deutlich weniger Schmelzphase vorhanden, als bei den zuvor genannten, und es können noch viele ursprüngliche Rohstoffkomponenten detektiert werden. Dabei handelt es sich um größere Körner, die noch nicht vollständig reagiert haben. Besonders auffällig sind die großen SiC-Partikel, die annähernd in ihrer ursprünglichen Form beständig sind. Lediglich die beginnende Reaktion hat zu einer Abrundung der Partikeloberfläche geführt. Auch Wollastonit und Albit sowie große Fluorit-Partikel liegen noch als reine Phasen vor (vgl. **Abbildung 15 b**). Des Weiteren ist neben der fortschreitenden Cuspidin- und Diopsidbildung, wobei hier immer größere Kristalle gebildet werden, auch eine Magnesiumfluoridbildung an den Rändern großer entsäuerter Magnesitpartikel zu beobachten.

Bei dieser Temperatur unterscheidet sich die Probe mit dem höchsten SiC-Gehalt (E-2022-070) von den beiden anderen Proben, da sie signifikant weniger versintert ist. Allerdings ist hinsichtlich der Phasenparagenese kein Unterschied zu erkennen.

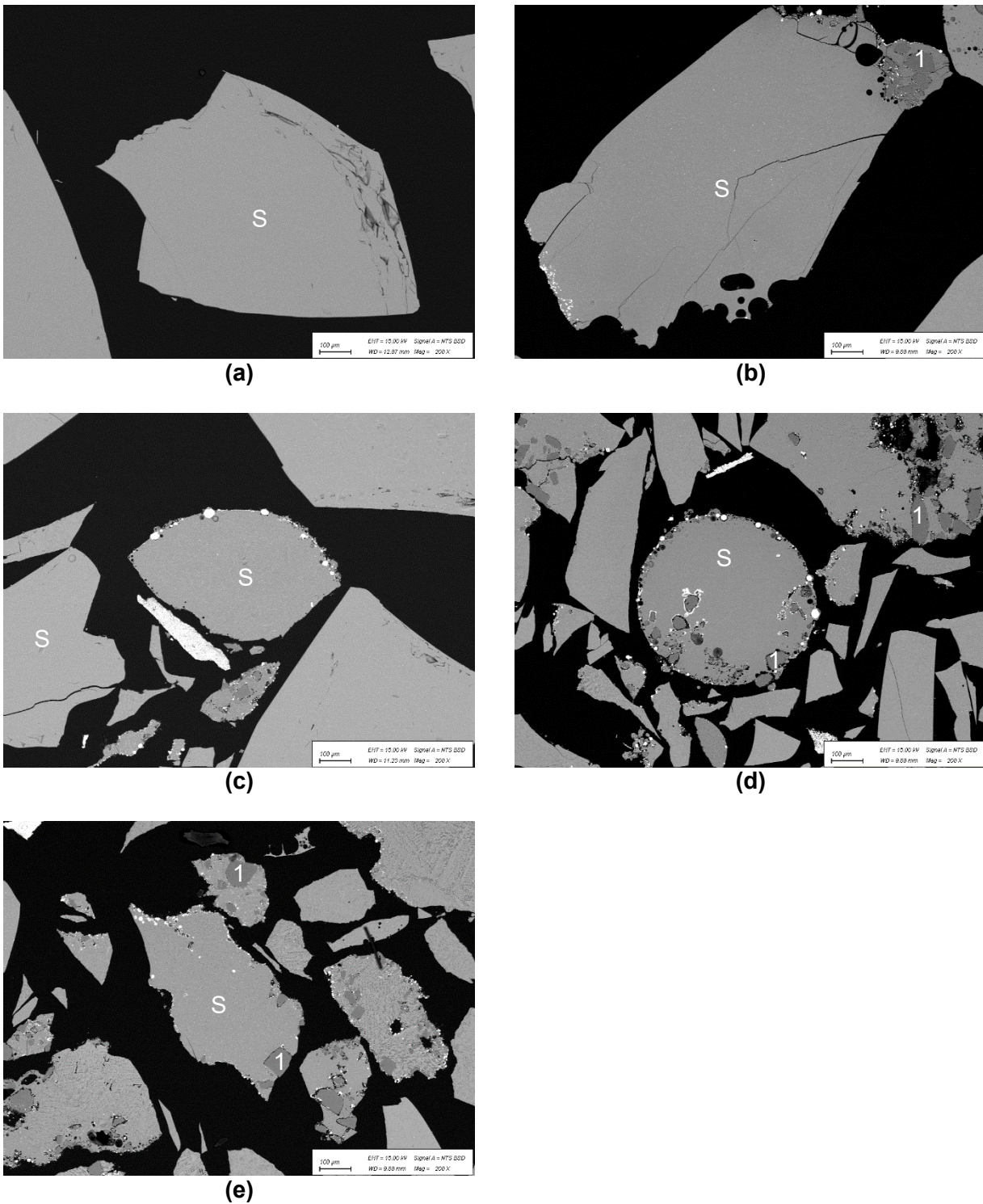


**Abbildung 15 - Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Gießpulverproben (a) E-2022-074 und (b) E-2022-071 nach der Temperaturbehandlung bei 1100°C**

#### 4.4 Phasenbestand nach der Temperaturbehandlung bei 1200°C

Nach der Temperaturbehandlung bei 1200°C lassen sich auf den ersten Blick keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Gießpulverproben erkennen (**Abbildung 16**).





1 SiC

S Schmelzphase

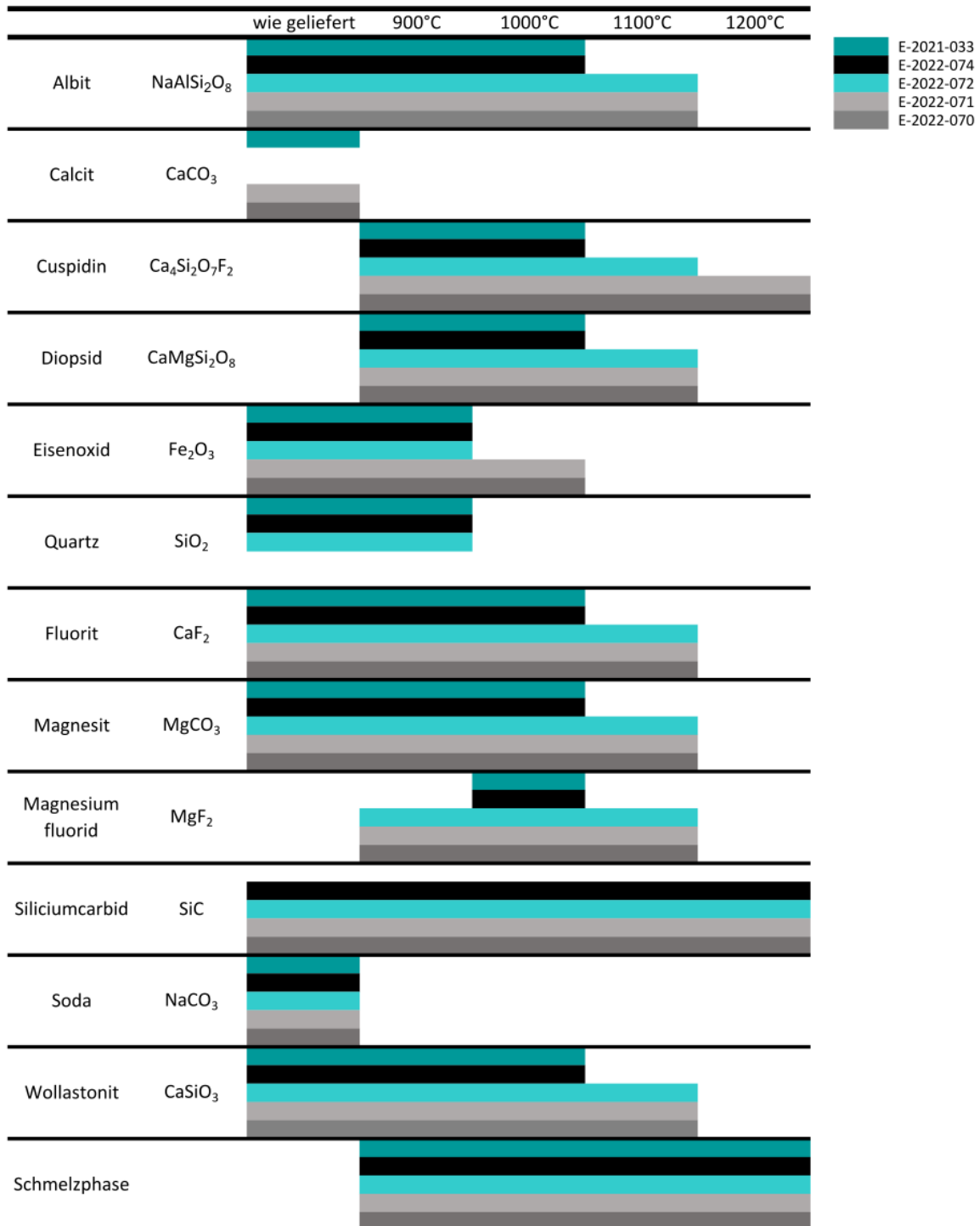
**Abbildung 16 - Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Gießpulverproben nach dem Stufenglühen bei 1100°C. (a) E-2021-033, (b) E-2022-074, (c) E-2022-072. (d) E-2022-071, (e) E-2022-070**

Bei allen Proben, die SiC enthalten (**Abbildung 16 b-e**), sind Reste von großen SiC-Partikeln vorhanden und eindeutig erkennbar. Abgesehen davon liegt bei allen Proben neben Eisentropfen, die sich durch die Reduktion von Hämatit bilden und an der Schmelzoberfläche sammeln, hauptsächlich Schmelzphase vor. Bei jenen Proben mit einem höheren SiC-Gehalt (>2 Gew.%) (**Abbildung 16 c,d,e**) kann bei der Phasenanalyse zusätzlich noch Cuspidin detektiert werden.

## 4.5 Überblick über den Phasenbestand

Die während der jeweiligen Stufenglühung gebildeten Phasen hängen im Wesentlichen von der Rohstoffzusammensetzung der Gießpulvermischung im Originalzustand ab. In **Tabelle VI** ist verdeutlicht, welche Phasen in Abhängigkeit der Temperatur beständig sind.

**Tabelle VI – Phasenparagenese der untersuchten Proben in Abhängigkeit von der Temperatur**

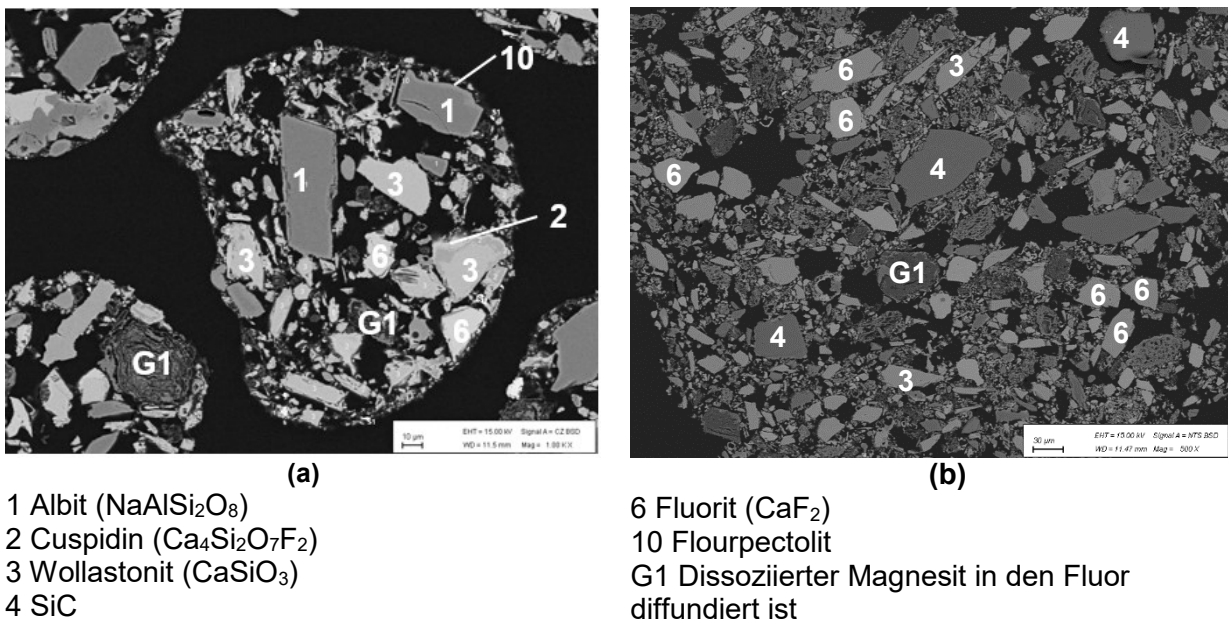


**Tabelle VI** veranschaulicht die Tatsache, dass die Menge an zugesetztem SiC das Aufschmelzverhalten der Gießpulver wesentlich beeinflusst. Bei jenen Proben, die einen SiC-

Gehalt von >2 Gew.% an SiC aufweisen, sind sowohl die Rohstoffkomponenten als auch intermediären Phasen bis zu höheren Temperaturen beständig. Dies deutet darauf hin, dass die Feststoffdiffusion mit steigendem SiC-Gehalt weiter verringert wird. SiC ist neben Cuspidin die einzige feste Phase, die in allen Proben bis inklusive 1200°C stabil ist. Der Grund dafür ist die träge Reaktionsfähigkeit von SiC und die damit verbundene, langsame Oxidation des SiC, was in weiterer Folge zu einer Reduktion des C/S-Verhältnisses mit steigender Temperatur führt. Im Gegensatz dazu ist besonders deutlich zu sehen, dass bei den Gießpulvern mit sehr geringem SiC-Gehalt oder gar keinem SiC bereits ab einer Temperatur von 1100°C nahezu keine festen Phasen mehr beständig sind, sondern lediglich Schmelzphase vorliegt.

## 5 Vergleich zwischen dem konventionell eingesetzten und dem kohlenstofffreien Gießpulver

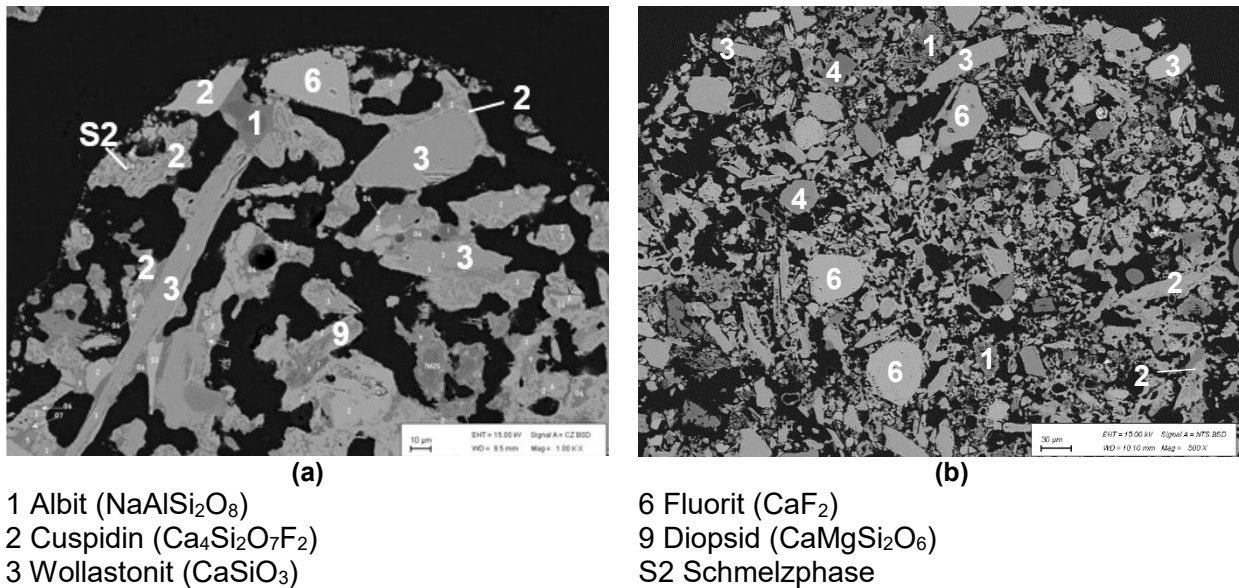
Im ersten Schritt hat ein Vergleich des Aufschmelzverhaltens der SiC-haltigen Gießpulver in Hinblick auf die Auswirkung unterschiedlicher SiC-Gehalte stattgefunden. Im folgenden Schritt wird nun jene Probe mit dem niedrigsten SiC-Gehalt dieser Untersuchung, bei der jedoch ein deutlich verzögertes Aufschmelzen im Vergleich zu E-2021-033 beobachtet worden ist, mit dem herkömmlichen, kohlenstoffhaltigen Gießpulver verglichen. Die Ergebnisse für diesen Vergleich werden der Masterarbeit von Schweighofer [12] entnommen, wobei die Versuchsdurchführung dem gleichen Ablauf wie in der vorliegenden Arbeit folgte. Die Gegenüberstellung erfolgt mit dem Versuchspulver E-2022-072 mit einem SiC-Gehalt von 2.84 Gew.%, da es von den getesteten Pulvern jenes ist, das bei möglichst geringem SiC-Gehalt denselben Anforderungen hinsichtlich des Aufschmelzverhaltens entsprechen könnte.



**Abbildung 17 – Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des (a) kohlenstoffhaltigen Gießpulvers und (b) E-2022-072 nach der Temperaturbehandlung bei 900°C**

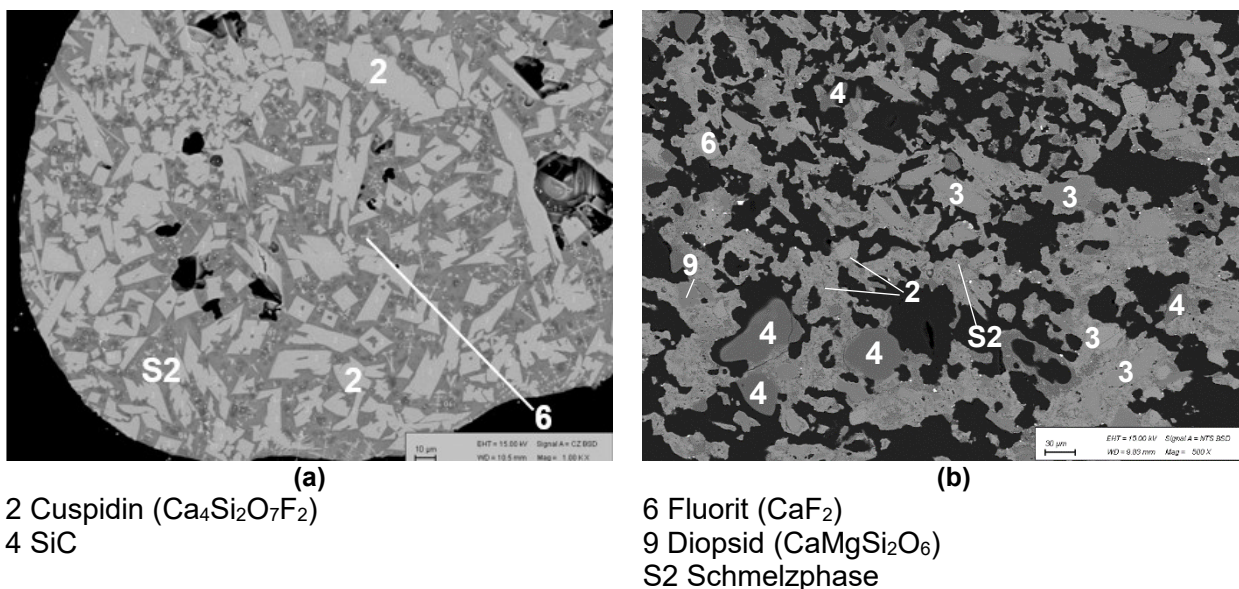
Nach der Temperaturbehandlung bei 900°C lassen sich zwischen dem kohlenstoffhaltigen Pulver und dem SiC-haltigen Pulver nahezu keine Unterschiede feststellen (**Abbildung 17**). Auch die ablaufenden Reaktionen der beiden Gießpulver sind vergleichbar. In beiden Fällen findet bei dieser Temperatur nach der Dissoziation des Magnesits die Diffusion von Fluor statt. Außerdem kommt es zur ersten Bildung von Cuspidin. Weitere Reaktionen sind bei dieser Temperatur bei der C-hältigen Probe nicht ersichtlich, während sich bei der kohlenstofffreien Probe bereits eine sehr geringe Menge an Schmelzphase ausbildet.





**Abbildung 18 - Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des (a) kohlenstoffhaltigen Gießpulvers und (b) E-2022-072 nach der Temperaturbehandlung bei 1000°C**

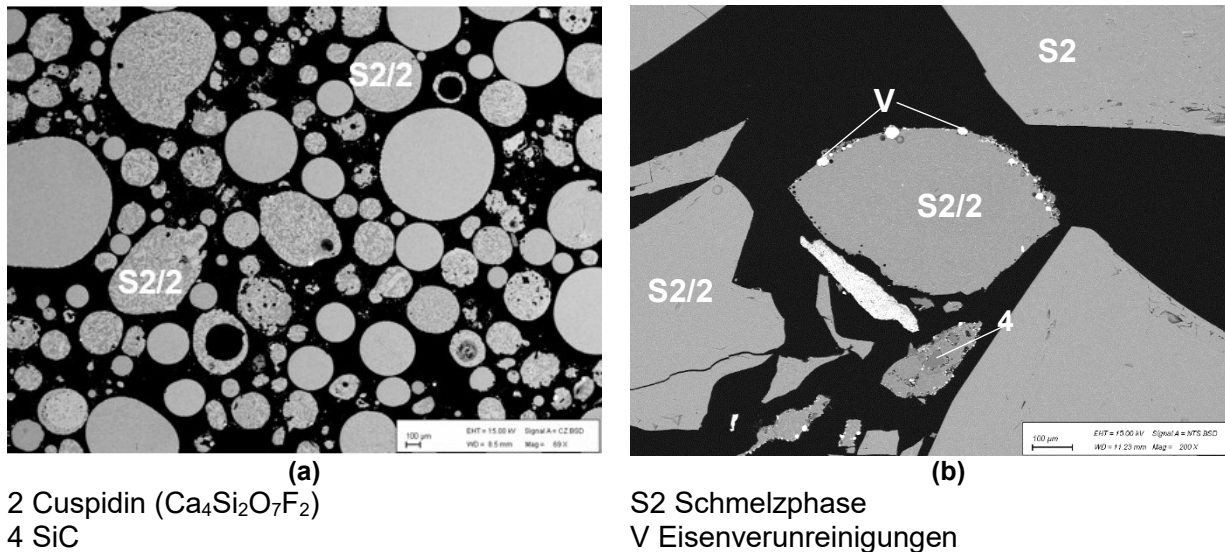
Größere Unterschiede zwischen den beiden Gießpulvern lassen sich nach einer Temperaturbehandlung bei 1000°C feststellen (**Abbildung 18**). Während das herkömmliche Pulver bereits einen größeren Anteil an Schmelzphase aufweist und ein Großteil der kleineren Phasen durch Reaktionen bereits neue Phasen gebildet hat, weist das SiC-haltige Pulver Phasenumwandlungen erst an den Partikelrändern sowie eine geringe Schmelzphasenmenge auf. Bei beiden Proben sind vor allem Cuspidin- und Diopsidbildung zu beobachten.



**Abbildung 19 - Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des (a) kohlenstoffhaltigen Gießpulvers und (b) E-2022-072 nach der Temperaturbehandlung bei 1100°C**

Beim Vergleich beider Proben nach Temperaturbehandlung bei 1100°C sind bereits deutliche Unterschiede im Schmelzverhalten zu beobachten (**Abbildung 19**). Die großen Cuspidinkristalle, die bei der Probe des industriell eingesetzten Pulvers (**Abbildung 19 a**) weitgehend zu sehen sind, treten bei der SiC-haltigen Probe (**Abbildung 19 b**) nur vereinzelt auf. Beide Proben weisen bereits einen hohen Anteil an Schmelzphase auf, allerdings sind bei der SiC-haltigen Probe die großen Wollastonit-, Fluorit- und SiC-Partikel in Form von Residuen noch vorhanden, was beim herkömmlichen Gießpulver nicht der Fall ist. Das Erscheinungsbild

des kohlenstofffreien Gießpulvers bei 1100°C entspricht eher jenem des konventionellem bei 1000°C. Dies deutet darauf hin, dass eine weitere, geringfügige Reduktion des SiC-Gehalts vorgenommen werden kann, um dennoch ein ähnliches Aufschmelzverhalten wie das des konventionellen Pulvers zu erreichen.



**Abbildung 20 - Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des (a) kohlenstoffhaltigen Gießpulvers und (b) E-2022-072 nach der Temperaturbehandlung bei 1200°C**

Bei Betrachtung der Proben nach dem Stufenglühen bei 1200°C können nahezu keine Unterschiede hinsichtlich der Phasenparagenese mehr festgestellt werden (**Abbildung 20**), da beide Proben fast ausschließlich aus Schmelzphase und vereinzelt Cuspidinkristallen bestehen. Bei Probe E-2022-072 sind außerdem noch einige große SiC-Partikel vorhanden. Auffallend ist jedoch das unterschiedliche Schmelzverhalten der Granalien beider Proben. Im Fall des herkömmlichen Gießpulvers ist ein Aufschmelzen der einzelnen Granalien unabhängig voneinander zu beobachten. Dies ist beim Versuchspulver jedoch nicht der Fall. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten könnte im unterschiedlichen Herstellungsprozess der Granalien liegen.

Untersuchungen haben gezeigt, dass sich  $\text{Na}_2\text{O}$  bei der Herstellung der Slurry in der Flüssigkeit löst und dadurch gleichmäßiger in der Mischung verteilt wird. Während des Versprühens zur Herstellung von hohlen Granalien kommt es zu einer Anreicherung von  $\text{Na}_2\text{O}$  und Ruß an der Granalienoberfläche [13]. Dies könnte dazu führen, dass jede Granalie von außen zu versintern beginnt und so die im Inneren befindlichen Feststoffkomponenten von anderen Granalien abkapselt. Da die Zusammensetzung der unterschiedlichen Granalien nur geringfügig variiert, ist auch die treibende Kraft zur Bildung einer zusammenhängenden, homogenen Schmelzphase zu gering. Im Gegensatz dazu findet bei der Herstellung von Granalien mittels Bottleroller keine Anreicherung von  $\text{Na}_2\text{O}$  an der Granalienoberfläche, da der Flüssigkeitsanteil wesentlich geringer ist und das zugegebene  $\text{Na}_2\text{O}$  nicht in Lösung gehen kann.

Aufgrund dieser Vergleiche zwischen dem kohlenstofffreien und dem kohlenstoffhaltigen ULC-Gießpulver kann davon ausgegangen werden, dass es möglich ist, den Kohlenstoff in der Probe E-2022-072 durch einen SiC-Gehalt von 2,84 Gew% zu ersetzen, ohne die Schmelzeigenschaften negativ zu beeinflussen. Die Ergebnisse legen viel mehr die Vermutung nahe, dass der SiC-Gehalt noch weiter gesenkt werden kann, ohne dass das Pulver dabei die nötigen Schmelzeigenschaften verliert.

Wird die  $\text{CO}_2$ -Bilanz bezogen auf die schmelzkontrollierenden Zusätze berücksichtigt, liegt diese bei dem kohlenstofffreien Gießpulver bei 31,36g  $\text{CO}_2$ /kg Gießpulver, bei dem Pulver mit

freiem Kohlenstoff 65,23g CO<sub>2</sub>/kg Gießpulver. Die CO<sub>2</sub>-Einsparung beim Einsatz von SiC als Ersatz für freien Kohlenstoff liegt somit bei mindestens 33,87g/kg Gießpulver. Eine weitere Reduktion des SiC-Gehalts im Gießpulver würde eine weitere Einsparung ermöglichen.

## 6 Schlussfolgerung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurden die Schmelzeigenschaften von kohlenstofffreien Gießpulvern untersucht, bei denen der freie Kohlenstoff mit definierten Mengen an SiC ersetzt wurde. Dabei sollte der minimale SiC-Gehalt, bei dem die Schmelzeigenschaften gerade noch nicht negativ beeinflusst werden, herausgefunden werden.

Die betrachteten Proben mit unterschiedlicher SiC-Konzentration unterschieden sich dabei wesentlich in ihrem Aufschmelzverhalten. Während bei geringeren Temperaturen noch keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben auftraten, lassen sich die untersuchten Gießpulver ab einer Prüftemperatur von 1000°C hinsichtlich ihres Aufschmelzverhaltens in zwei Gruppen einteilen.

Jene Proben mit einem SiC-Gehalt >2 Gew.% (E-2022-070, E-2022-071 und E-2022-072) weisen ein Aufschmelzverhalten auf, bei dem im Vergleich zum konventionellen Gießpulver bis zu einer Temperatur von 1200°C die Reaktionen zu höheren Temperaturen verschoben sind, und eignen sich damit für den Einsatz beim Stranggießen von ULC-Stählen. Der geringste untersuchte SiC-Gehalt, der sich dafür eignet, liegt bei 2,84 Gew.%. Durch den Ersatz von C durch SiC lassen sich die Probleme beim Einsatz konventioneller kohlenstoffhaltiger Gießpulver, wie Aufkohlung, der darauffolgenden Versprödung sowie der Beeinflussung der Stahleigenschaften, (größtenteils?) umgehen. Gleichzeitig können so die gießpulverspezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen um 52% reduziert werden.

Jenes Pulver mit einem SiC-Gehalt von 1,41 Gew.% weist dagegen ein Aufschmelzverhalten auf, das mit dem als Referenz untersuchten Pulver ohne schmelzkontrollierende Zusätze verglichen werden kann und daher für den Einsatz im Stranggießprozess nicht geeignet ist.

Generell konnte festgestellt werden, dass mit zunehmendem SiC-Gehalt im Gießpulver Reaktionen zwischen den einzelnen Mineralphasen bei immer höheren Temperaturen stattfinden und Residuen von Rohstoffkomponenten bis zu einer Temperatur von 1100°C detektiert werden können.

Basierend auf den Vergleichen der Ergebnisse der Phasenanalysen lässt sich schlussfolgern, dass der minimal nötige SiC-Gehalt im Bereich von 1,41-2,84 Gew.% liegt, da sich das Aufschmelzverhalten bei den Gießpulvern mit geringerem SiC-Gehalt wesentlich verschlechtert. Bei einem höheren SiC-Gehalt ergibt sich dagegen keine signifikante Verzögerung des Aufschmelzens.

Da eine weitere Reduktion des SiC-Gehalts bei äquivalenten bzw. sogar vorteilhafteren technischen Eigenschaften sowohl ökonomisch als auch bezogen auf die CO<sub>2</sub>-Emissionen sinnvoll scheint, sollte auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauend eine weitere Optimierung der Rohstoffzusammensetzung der Gießpulver durchgeführt werden.

## 7 Literatur

- [1] Mills, K. C.: Structure and Properties of Slags Used in the Continuous Casting of Steel: Part 1 Conventional Mould Powders. *ISIJ International* (2016) Vol. 56, No.1, pp. 1-13. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-231>
- [2] Lönnqvist, J., Eggertsson, C., Däcker, C.: Development of a Laboratory Method for Characterisation of Mould Powder melting rate, *MOLTEN* (2009), pp. 1112-1120.
- [3] Paganelli, M., Sighinolfi, D.: Study of the behaviour of mould powders for continuous casting by using the heating microscope, *IOP Conference Series, Mater. Sci. Eng.* (2011), <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/18/22/222007>
- [4] Marschall, I., et al.: Identification of secondary raw materials in mold powders and their melting behaviour. *J. Iron Steel Res. Int.* (2019), pp.403-411. <https://doi.org/10.1007/s42243-019-00254-6>
- [5] Marschall, I.: Die Phasenzusammensetzung von Stranggießpulvern und ihre Veränderung mit steigender Temperatur, *Dissertation am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde an der Montanuniversität Leoben* (2013), pp. 2-22.
- [6] Münch, S., et al: Simulation and experimental study of the chemical composition transformation and decarburization in mold powder layers in continuous casting. *ICS* (2018), pp. 208-217.
- [7] Kölb, N.: Melting Rate Determination of Mold Powders: Continuous Casting Process Versus Laboratory Conditions, *Frontiers in Materials* (2022), Vol. 9, pp. 1-8. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.881168>
- [8] Macho, J., Hecko, G., Golimowski, B., Frazee, M.; The development and evaluation of a new generation of no free carbon continuous casting fluxes, *33<sup>rd</sup> McMaster Symposium on iron and Steelmaking* (2003), pp. 132-140.
- [9] Mukunashi, K., Yanai, T., Nishida, T., Mori, H., Takeuchi, H.: Development of a carbon-free casting powder for continuous casting of steels, *Tetsu-to-Hagané* (1978), Vol.19, pp. 274-282.
- [10] Debiesme, B., et al.; Mould cover for continuous casting of steel, especially very-low carbon steels, *United States Patent 6328781* (2001), No. US 6,328,781 B1.
- [11] Li N., Jinghao C.; Study on SiC as the substitute of the Mold Fluxes in Continuous Casting of ULC Steel, *Journal of Shaoguan University* (1998), Vol. 19.
- [12] Schweighofer S.; Experimentelle Untersuchung der Auswirkung des Kohlenstoffgehalts auf das Aufschmelzen von Gießpulvern, *Masterarbeit am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde an der Montanuniversität Leoben* (2021)
- [13] Han, F., Yu, L., Wen, G., Wang, X., Zhang, F., Jia, J., Gu, S.: The effect of composition segregation of mold powder produced by spray granulation on the sintering performance, *J. Mat. Res. Techn.* (2022), Vol. 20, pp. 448-458.