



# **Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens einer Gießschlacke und zugehöriger Schlackenfilme**

Diplomarbeit

am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde

vorgelegt von

Martina Johanna Christina Dobrowsky

Leoben, Mai 2012

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Leoben, Mai 2012

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn O.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Harald Harmuth, dem Leiter des Lehrstuhls für Gesteinshüttenkunde an der Montanuniversität Leoben, für seine Unterstützung und die Ermöglichung meiner Diplomarbeit durch Bereitstellung dieses Themas.

Weiters möchte ich mich herzlich bei meiner wissenschaftlichen Betreuerin Frau Dipl.-Ing. Dr.mont. Nathalie Kölbl bedanken, die mir zu jeder Zeit mit Rat und Tat zur Seite stand.

Danke auch an alle Mitarbeiter des Instituts für Gesteinshüttenkunde, die mich so tatkräftig während der letzten Monate unterstützt haben, um diese Arbeit zum Abschluss zu bringen.

Mein Studium und diese Arbeit wären nicht ohne meine Eltern, meine Familie und Freunde möglich gewesen, die mich all die Jahre in jeglicher Hinsicht unterstützt haben. Ich bedauere zutiefst, dass mein Vater, selbst Absolvent des Studiums der Gesteinshüttenkunde im Jahr 1973, diesen Moment nicht mehr miterleben kann.

Danke!

## Kurzfassung

Beim Strangguss von Stahl kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Feuerfestmaterial, flüssigem Stahl und Gießschlacke. Durch die Aufnahme von Fremdoxiden aus dem Feuerfestmaterial und dem flüssigen Stahl verändert sich die chemische Zusammensetzung der Schlacke. Deshalb wurde in dieser Arbeit das Kristallisationsverhalten eines Gießpulvers mit der internen Bezeichnung E-2011-015GP im Originalzustand und nach Zusätzen von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu je 1%, 2%, 5% und 10% und das der zugehörigen Schlackenfilme mit den internen Bezeichnungen E-2011-015SF, E-2011-016SF und E-2011-017SF untersucht. Dafür standen Heitzschmikroskopie (HTM), Simultanthermoanalyse (STA), Tiegelkristallisationsversuche (TKV), Auflichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgendiffraktometrie (RDA) zur Verfügung. Die Originalschlacke und die Schlacke mit einem Zusatz von 1% bzw. 2%  $\text{TiO}_2$  wurden außerdem mittels Single Hot Thermocouple Technique (SHTT) zur Bestimmung des kristallinen Anteils in Abhängigkeit der Zeit analysiert.

Durch in-situ Beobachtungen mit dem HTM und der SHTT konnten nicht nur die Temperaturen der ersten Kristallisation bestimmt werden, sondern auch die Kristallform. Es zeigte sich, dass sowohl Originalschlacke als auch die Schlacke mit den Zusätzen großteils nadelig und in weiterer Folge dendritisch kristallisierten. Unterschiede ließen sich vor allem bei höheren Gehalten feststellen. Proben mit Zusätzen von 10%  $\text{ZrO}_2$  und 10%  $\text{MnO}$  wurden nicht mit dem HTM untersucht, da sich das  $\text{ZrO}_2$  nicht mehr auflösen ließ, weil es über der Löslichkeitsgrenze lag. Durch steigende Gehalte an  $\text{MnO}$  verlor die Schlacke an Transparenz. Im Fall von  $\text{TiO}_2$ -Zusatz bildeten sich zapfenförmige Kristalle aus, während  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eher kubisch und säulenförmig kristallisierte. Diese kubische und zapfenförmige Kristallisation konnte auch bei den Schlackenfilmen beobachtet werden, wobei sich anschließend – wie bei allen Proben – dendritisches Wachstum zeigte. Mineralogische Untersuchungen bestätigten diese Ergebnisse und ermöglichten die Bestimmung der Phasenparagenese, wobei als Hauptphasen dendritischer Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ) und glasig erstarrte Restschmelze identifiziert wurden. Zusätzlich bildeten sich noch Pyrolusit ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) bei 5%  $\text{MnO}$ -Zusatz, Perovskit ( $\text{CaTiO}_3$ ) bei 10%  $\text{TiO}_2$ -Zusatz und Orthoklas ( $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) ab 2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zusatz aus. Die Untersuchungen mittels Simultanthermoanalyse und Tiegelkristallisationsversuchen zeigten tendenziell eine gute Übereinstimmung, auch wenn das teilweise Abdampfen von Alkalien und Fluoriden aufgrund des gewählten Temperaturprogramms in der STA zu höheren Kristallisationstemperaturen führte. Sowohl  $\text{MnO}$  als auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  wiesen mit steigenden Gehalten ein Absinken der Kristallisationstemperatur auf, während  $\text{ZrO}_2$  eine Erhöhung bewirkte. Die Bestimmung des kristallinen Anteils in Abhängigkeit der Zeit erfolgte für die Originalschlacke und Proben mit 1% bzw. 2%  $\text{TiO}_2$  in TTT- und CCT-Versuchen und resultierte in einer längeren Kristallisationsdauer mit steigendem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt.

Die Schlackenfilme wurden mit dem Heitzschmikroskop, der Simultanthermoanalyse und den Tiegelkristallisationsversuchen untersucht. Es zeigten sich sowohl ein ähnliches Kristallisationsverhalten als auch nur geringe Unterschiede der Kristallisationstemperaturen innerhalb dieser Schlackenfilm-Serie. Allerdings unterschieden sie sich signifikant von der Originalschlacke in der Ausbildung der ersten Kristalle, da die Schlackenfilme kubisch und zapfenförmig kristallisierten, während die Originalschlacke Säulen und Nadeln ausbildete. Außerdem wiesen die Schlackenfilme geringere Kristallisationstemperaturen auf. Zusammen mit der chemischen Analyse zeigen diese Ergebnisse, dass sich die Schlacken-zusammensetzung durch Reaktionen mit dem Stahlbad und dem Feuerfestmaterial veränderte, was die Bedeutung dieser Untersuchungen unterstreicht.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>2 STAND DES WISSENS .....</b>	<b>4</b>
2.1 Gießpulver und Gießschlacken im Strangguss von Stahl .....	4
2.1.1 Chemische und mineralogische Zusammensetzung .....	4
2.1.2 Eigenschaften und Funktionen von Gießpulvern und Gießschlacken .....	6
2.2 Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens von Gießschlacken .....	9
2.2.1 Differentialthermoanalyse / Simultanthermoanalyse .....	9
2.2.2 Heitztischmikroskopie .....	10
2.2.3 Single/Double Hot Thermocouple Technique .....	11
2.2.4 Confocal Scanning Laser Microscope .....	12
2.2.5 RDA mit Heizkammer .....	13
2.2.6 Viskosimeter .....	14
<b>3 DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE .....</b>	<b>15</b>
3.1 Probencharakterisierung .....	15
3.2 Probenvorbereitung .....	15
3.3 Heitztischmikroskopie .....	16
3.3.1 Durchführung der Untersuchungen .....	16
3.3.2 Ergebnisse .....	16
3.4 Simultanthermoanalyse .....	24
3.4.1 Durchführung der Untersuchungen .....	24
3.4.2 Ergebnisse .....	24
3.5 Tiegelkristallisationsversuche .....	27
3.5.1 Aufbau und Durchführung der Untersuchungen .....	27
3.5.2 Ergebnisse .....	27
3.6 Mineralogische Untersuchung .....	29
3.6.1 Durchführung der Untersuchungen .....	29
3.6.2 Ergebnisse .....	31
3.7 Single Hot Thermocouple Technique .....	35
3.7.1 Durchführung der Untersuchungen .....	35
3.7.2 Ergebnisse .....	37
<b>4 INTERPRETATION DER ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN .....</b>	<b>41</b>
<b>5 RESUMEE .....</b>	<b>I</b>
<b>6 LITERATUR .....</b>	<b>II</b>

## **Abkürzungsverzeichnis**

DHTT	Double Hot Thermocouple Technique
DTA	Differentialthermoanalyse
HTM	Heiztischmikroskopie
RDA	Röntgendiffraktometer
REM	Rasterelektronenmikroskop
SHTT	Single Hot Thermocouple Technique
STA	Simultanthermoanalyse
TKV	Tiegelkristallisationsversuche

# 1 Problemstellung

Während des Stranggießens kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Stahl, Feuerfestmaterial und Schlacke, was zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Schlacke im Vergleich zur Originalschlacke führt. Dies hat Auswirkungen auf das Kristallisationsverhalten und in weiterer Folge auf den Wärmeübergang vom Strang an die Kokille.

Aus diesem Grund werden Schlackenfilme aus dem Betrieb (mit den internen Bezeichnungen E-2011-015SF, E-2011-016SF und E-2011-017SF) im Vergleich zur Originalschlacke (E-2011-015GP) hinsichtlich Kristallisationsverhaltens untersucht. In weiterer Folge sollen die Auswirkungen betriebsrelevanter Oxide ( $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) auf das Erstarrungsverhalten ermittelt werden.

Zur Verfügung stehen folgende Untersuchungsmethoden: Simultanthermoanalyse (STA), Heitzschmikroskopie (HTM), Single Hot Thermocouple Technique (SHTT) und Tiegelkristallisationsversuche (TKV).

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Gießpulver und Gießschlacken im Strangguss von Stahl

Gießpulver spielen eine bedeutende Rolle im Strangguss von Stahl und sind nicht nur für den Prozess, sondern auch für die Oberflächenqualität des Endproduktes von großer Bedeutung, was eine ständige Verbesserung der Gießpulverzusammensetzung erfordert. Ursprüngliche Gießpulver basierten vor allem auf Flugasche, einem Abfallprodukt aus der Stromerzeugung [1]. Steigende Ansprüche in Hinsicht auf Verbrauch und Qualität der Gießpulver führten zur Entwicklung von synthetischen Produkten, die hauptsächlich eine Mischung aus unterschiedlichen Rohstoffen (siehe 2.1.1) im System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2$  darstellen.

Grundanforderungen an ein Gießpulver sind ihre geringe Reaktionsfähigkeit mit Stahl, ihre Stabilität bei  $1550^\circ\text{C}$  und die Beständigkeit einer homogenen Schmelzphase unter  $1200^\circ\text{C}$  [2].

#### 2.1.1 Chemische und mineralogische Zusammensetzung

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung eines Gießpulvers ist von großer Bedeutung, da auch bei derselben chemischen Zusammensetzung zweier Gießpulver ihre Eigenschaften variieren können. Ein Beispiel hierfür wäre das Schmelzverhalten, das stark von der Mineralparagenese abhängt [3].

Gießpulver können in vier Kategorien eingeteilt werden [4]:

- Auf Nebenprodukten verschiedener Industriebereiche basierende Gießpulver mit Aschen und Hochofenschlacken als Hauptkomponenten  
Die unterschiedliche Zusammensetzung und daraus resultierende Veränderungen der Eigenschaften garantieren allerdings keine gleichmäßige Qualität.
- Synthetische Gießpulver  
Diese bestehen aus einer Mischung aus Rohstoffen im  $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System. Beim Einbringen in die Kokille entstehen Verluste durch Staub, Kohlenstoffabbau und Dekarbonisierung und es kommt zur Bildung neuer Phasen durch chemische Reaktionen der Rohstoffe beim Aufschmelzen, was sich negativ auf die Produktqualität auswirken kann.
- Gießpulver aus vorgeschmolzenen Rohstoffen  
Dieses Material zeigt im Vergleich zu den vorher beschriebenen eine höhere Homogenität und verbessertes Betriebsverhalten. Durch das Vorschmelzen kommt es zu keinen Staubverlusten und zu einer Verringerung der Emissionen von  $\text{CO}_2$  aufgrund fehlender Dekarbonisierung für das Stahlwerk.
- Granulate  
Sie zeigen ein ähnlich gutes Betriebsverhalten wie vorgeschmolzene Gießpulver und bieten den Vorteil einer vereinfachten und automatisierten Aufgabe.

Die Hauptbestandteile von synthetischen Gießpulvern sind  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$ , die in etwa 60% des Gesamtgewichts ausmachen [5]. Alkalioxide und Fluoride werden als Flussmittel und Kohlenstoff zur besseren Regulierung der Schmelzrate und der Wärmeisolation zugesetzt [6]. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick typischer chemischer Zusammensetzungen von Gießpulvern [7]. Übliche Basizitäten liegen im Bereich von 0,7-1,3 und werden durch Einstellung der Hauptkomponenten  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  erreicht [8].

**Tabelle 1: Typische chemische Zusammensetzung (aus [7])**

<b>Oxide</b>	<b>Gew%</b>
<b>Glasbildner</b>	
SiO <sub>2</sub>	17-56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-13
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-6
<b>Alkalioxide</b>	
Na <sub>2</sub> O	0-25
Li <sub>2</sub> O	0-5
K <sub>2</sub> O	0-2
<b>Basische Oxide</b>	
CaO	22-45
MgO	0-10
BaO	0-10
SrO	0-5
<b>Flussmittel</b>	
F	2-15
MnO	0-5
<b>Kontrolle der Schmelzrate</b>	
C	2-20

Um eine optimale Zusammensetzung zu erhalten, werden sowohl natürliche als auch synthetische Rohstoffe eingesetzt. Zu den natürlichen zählen die natürlichen Silikate Feldspat (Na,K)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Wollastonit CaSiO<sub>3</sub>, Petalit LiAlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, Quarz SiO<sub>2</sub>, außerdem Calciumcarbonat (Calcit) CaCO<sub>3</sub>, Calciumfluorid (Flussspat) CaF<sub>2</sub>, Natriumcarbonat (Soda) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Borat (Colemanit) Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·5H<sub>2</sub>O. Synthetische Rohstoffe sind technische Silikate wie Flugaschen, synthetischer Wollastonit CaSiO<sub>3</sub>, Portlandzement und Hochofenschlacke [5]. Als Kohlenstoffträger werden Ruß, Koks, Graphit und Graphitstaub eingesetzt [9].

Während des betrieblichen Einsatzes ändert sich die chemische Zusammensetzung der Gießschlacke aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Stahl, Schlacke und Feuerfestmaterial, was zu einer Veränderung des Kristallisationsverhaltens und der Schlackeneigenschaften führt [8]. Soares et al. [6] detektierten sowohl im Originalpulver als auch in den Proben aus dem Betrieb Cuspidin (Ca<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>F<sub>2</sub>) und Nephelin (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) als Hauptphasen, während Dapiaggi et al. [10] außerdem Combeit (Ca<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>) und Gehlenit (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) nachwiesen, wobei Gehlenit vorallem bei hohen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten gefunden werden konnte. Weitere Phasen, die gebildet werden können, sind Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>) [10], Melilit ((Ca, Na)<sub>2</sub>(Al, Mg)(Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) und Na-Al-Silikate [11].

Generell sollen reduzierende Oxide wie FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vermieden und Fluoridgehalte unter 10% gehalten werden [9, 12]. Gründe hierfür sind folgende: FeO erleichtert nicht nur den Sauerstofftransport von der oxidierenden Atmosphäre durch die Schlackenschicht zur Metalloberfläche, sondern erhöht auch das Sauerstoffpotential in der Grenzschicht zwischen Schlacke und flüssigem Stahl, was wiederum Sauerstoff zurück ins Metall bringen würde [12]. MnO führt zu einem veränderten Kristallisationsverhalten und zu Schlacken mit verminderter Transparenz [13]. Abgesehen davon senkt MnO die Viskosität, den Erstarrungspunkt und den Schmelzpunkt [7]. Fluoridgehalte sollen 10% nicht überschreiten, um exzessiven Verschleiß des Feuerfestmaterials im Schlackenbandbereich des Tauchrohrs zu vermeiden [9].

Nachfolgend ist eine Übersicht dargestellt, die die Einflüsse der verschiedenen Komponenten auf Viskosität, Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt zeigt [7].

Tabelle 2: Einflüsse der Komponenten auf Viskosität, Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt (aus [7])

	Viskosität	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt
CaO	↓	↑	↑
SiO <sub>2</sub>	↑	↓	↓
C/S	↓	↑	↑
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	↑	↓	↑
Na <sub>2</sub> O	↓	↓	↓
F	↓	↑	↓
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	↓	↓	↓
MnO	↓	↓	↓
MgO	↓	↓	↓
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	↓	↓	↓
BaO	↓	↓	↓
Li <sub>2</sub> O	↓	↓	↓
TiO <sub>2</sub>	X	↑	↑
K <sub>2</sub> O	↓	↓	↓

### 2.1.2 Eigenschaften und Funktionen von Gießpulvern und Gießschlacken

Das Gießpulver wird auf die flüssige Stahloberfläche in der Kupferkokille aufgebracht, wo es aufschmilzt und die gesamte Oberfläche der Kokille mit einem etwa 25 mm dicken Film bedeckt [14]. Aufgrund der oszillatorischen Bewegung der Kokille gelangt die geschmolzene Gießschlacke in den Spalt zwischen Kupferkokille und Stahlstrang, wo die Schlacke an der wassergekühlten Kokillenwand erstarrt und einen etwa 2 mm dicken glasigen Schlackenfilm ausbildet, wobei die glasige Schicht in den heißeren Bereichen in eine kristalline übergehen kann. Dies ist damit zu begründen, dass bei längerem Einfluss von hohen Temperaturen eine Devitrifikation stattfindet. Eine dünnere, flüssige Schicht mit etwa 0,1 mm Dicke bleibt in Kontakt zum Stahlstrang bestehen und agiert als Schmiermittel [15-17].

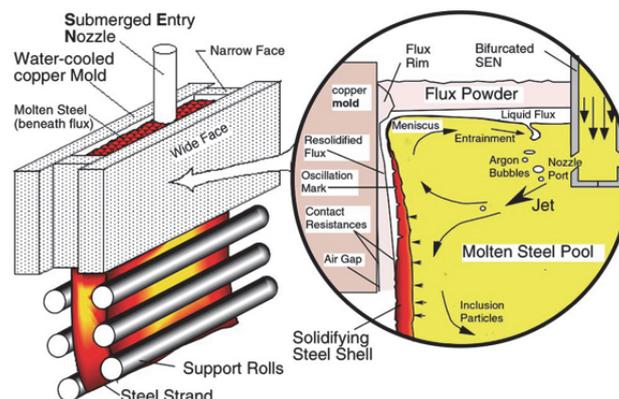


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Kokille (aus [18])

Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der Kokille, das Verhalten des Gießpulvers und der Gießschlacke in der Kokille und die Ausbildung unterschiedlicher Schichten aufgrund der Temperaturunterschiede zwischen dem flüssigen Stahlbad und der Atmosphäre bzw. der Kokillenwand. Das aufgegebenes Gießpulver bleibt vorerst in seiner

Pulverform bestehen, bevor es durch die hohen Temperaturen des Stahls [6] zu sintern beginnt. Dabei verbrennt der Kohlenstoff und bei Verwendung von nicht vorgeschmolzenen Gießpulverrohstoffen zersetzen sich die Karbonate, bis sich ein flüssiger Schlackenpool ausbildet, der in direktem Kontakt mit der flüssigen Stahloberfläche steht [15]. Die Ausbildung des Schlackenpools, der im Zentrum eine größere Tiefe als im Randbereich aufweist, wird durch die Gießgeschwindigkeit, die Schmelzrate und die Temperatur beeinflusst. Erhöhte Gießgeschwindigkeit und Schmelzrate sowie verringerte Schmelztemperatur resultieren in einem tieferen Schlackenpool [1]. Die Menge an Schlacke, die den Spalt zwischen Kokille und Stahlstrang speist, ist abhängig von der Gesamtmenge des aufgegebenen Gießpulvers und der Schmelzrate, die durch den Kohlenstoffgehalt, die Korngröße des Kohlenstoffs, der Gießpulverzusammensetzung und des Karbonatanteils beeinflusst wird. Durch das Abbrennen des Kohlenstoffs und der zusätzlichen Entstehung von Gasen durch den Sinter- und Schmelzprozess des Gießpulvers sowie das Aufsteigen von Gasen aus dem Stahlbad durch die Badbewegung kommt es zu einem erhöhten Wärmefluss in den horizontalen Schichten [16, 19]. Während der vertikale Wärmeübergang, der zwischen dem Stahlbad und der Atmosphäre stattfindet, gering gehalten werden soll, um die gewünschte Wärmeisolation zu erhalten, ist ein regelmäßiger horizontaler Wärmeübergang zwischen Stahlschale und Kokille von großer Bedeutung [16]. Um eine gleichmäßige Qualität des Endproduktes zu gewährleisten, müssen Gießpulver und Gießschlacken folgende Anforderungen erfüllen [12, 16, 19, 20]:

- 1.) Schutz der Metalloberfläche vor Oxidation  
Die geschmolzene Gießschlackenschicht bedeckt die gesamte Fläche des Stahlbades und schützt die Oberfläche auf diese Weise vor Oxidation durch die Atmosphäre. Wie in 2.1.1 beschrieben, erleichtern vor allem FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> den Sauerstofftransport von der Atmosphäre durch die Schlackenschicht zur Stahlbadoberfläche, weshalb ein Eisenoxidgehalt von <1% erwünscht ist.
- 2.) Wärmeisolation der Oberfläche  
Zusätzlich zu Punkt 1.) verhindert die Pulverschicht das vorzeitige Abkühlen des Stahls. Die Isolationswirkung verringert sich drastisch, wenn zu wenig frisches Gießpulver aufgegeben wird. Von besonderer Bedeutung ist die Pulverschicht in der Nähe der Kokillenwände, wo sie den Meniskus vor verfrühter Erstarrung schützt. Der Sinter- und Schmelzprozess wird außerdem durch den Kohlenstoffgehalt im Gießpulver reguliert. Eine optimale Kornverteilung gewährleistet, dass der Wärmeverlust gering gehalten wird. Die Wärmeisolation hängt daher nicht von den chemischen Eigenschaften der Rohstoffe ab, sondern von der Granulometrie und Art des Kohlenstoffträgers, als auch von dessen Gehalt.
- 3.) Absorption von nichtmetallischen Einschlüssen  
Die Aufnahme und Auflösung von nichtmetallischen Einschlüssen ist eine weitere wichtige Funktion, die von Gießpulvern übernommen werden muss. Durch die Badbewegung gelangen Verunreinigungen wie z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an die Metallbadoberfläche und werden dort von der Schlacke absorbiert. Ist dies nicht der Fall, erstarren diese Einschlüsse in der Strangschale und verursachen nicht nur gravierende Oberflächenfehler und eventuell auch Ausbrüche am Endprodukt, sondern beeinflussen im negativen Sinne auch die Schmierwirkung zwischen Kokille und Strang und den Wärmeübergang zur Kokille.  
Die Fähigkeit, nichtmetallische Einschlüsse zu absorbieren, hängt vor allem von der Viskosität der Gießschlacke und der Stranggussgeschwindigkeit ab. Es wurde herausgefunden, dass für Schlacken mit einer Basizität von etwa 1,5 und geringer Viskosität, die mit einer Geschwindigkeit von > 1,2 m/min gegossen wurden, die Auflösung von Einschlüssen so schnell vor sich ging, dass kein festes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Schlacke detektiert werden konnte. In Bezug auf die Absorption von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind

auch  $\text{Na}_2\text{O}$ - und  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalte von Bedeutung. Die Auflösengeschwindigkeit steigt mit steigenden Gehalten dieser Oxide.

4.) Schmierung zwischen Kokille und Strang

Die Schmierwirkung ist eine der wichtigsten Aufgaben, die eine Gießschlacke zu erfüllen hat. Sie wird durch die Gießgeschwindigkeit, die Stahlart, die Oszillation und allgemeinen Betriebsbedingungen beeinflusst.

Durch die Bewegung der Kokille fließt die flüssige Gießschlacke den Spalt zwischen Kokille und Stahlstrang und verhindert bei optimal eingestellter Viskosität ein Ankleben der Stahlschale an der Kokille, was wiederum zu Oberflächenfehlern auf dem Endprodukt oder Durchbrüchen führen würde.

5.) Kontrolle des Wärmeübergangs zwischen Strang und Kokille

Eine weitere Funktion, die Gießschlacken erfüllen müssen, ist die Gewährleistung eines optimalen Wärmeübergangs zwischen dem Stahlstrang und der Kokille, da dieser großen Einfluss auf die Oberflächenqualität des Endproduktes hat. Durch zu hohe und unregelmäßige Wärmeabfuhr entstehen Spannungen und Längsrisse, wohingegen ein zu geringer Wärmeentzug zu einer dünneren Strangschale und zu Ausbrüchen führt.

Der Wärmeübergang läuft in mehreren Schritten vor allem durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung ab: Konvektion im flüssigen Stahlbad, Wärmeleitung durch die Strangschale, Wärmeübergang durch die Schlackenschicht, die sich in der Lücke zwischen Strang und Kokille befindet, Wärmeübergang durch eventuelle Luftschichten zwischen Strang und Kokille; Wärmeleitung durch die Kokillenwände und Konvektion an der Grenzfläche zwischen Kokille und Kühlwasser.

Die Viskosität und somit die Dicke des Schlackenfilms sowie der kristalline Anteil in der Schlacke haben zusätzlich zur Gießgeschwindigkeit, der Wasserkühlung, dem Metallfluss und der Oszillationscharakteristiken Einfluss auf den Wärmefluss. Während glasige Schlackenschichten, die sich an der Kokille ausbilden, den Wärmeübergang verbessern, reduzieren kristalline Schichten und Poren den Wärmefluss, was möglichst vermieden werden soll. Durch Erosion des Feuerfestmaterials und Verunreinigungen des Stahls, die durch die Gießschlacke aufgenommen werden, lässt sich eine verstärkte Kristallisationsneigung jedoch nicht verhindern.

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Gießpulvern ist die Viskosität, die vor allem großen Einfluss auf die Schmierwirkung, den Wärmetransport, die Tiefe der Oszillationsmarken, die Absorption von Einschlüssen und die Korrosion des Tauchrohres hat [7]. Charakteristische Kennzahlen für Gießschlacken sind die Viskosität bei  $1300^\circ\text{C}$  und die Break-Temperatur. Die Break-Temperatur ist jene Temperatur, bei der die Viskosität während des Abkühlens plötzlich stark ansteigt [21]. In vielen Fällen ist die Break-Temperatur von Gießschlacken ähnlich der Kristallisationstemperatur, in anderen Fällen gibt es einen Temperaturunterschied von  $70^\circ\text{C}$ . Mills et al. [22] fanden, dass die Break-Temperatur mit steigender Kühlrate sinkt, was deshalb von Bedeutung ist, da die Break-Temperatur ein Maßstab für die Dicke der erstarrten Schicht und daraus folgend den Wärmefluss ist, außerdem bestimmt sie die Dicke der flüssigen Schicht, was wiederum den Pulververbrauch und die Schmierwirkung beeinflusst. Weiters fanden Mills et al. heraus, dass glasige Schlacken mit hoher Viskosität keine Break-Temperatur aufwiesen, sondern gleich von der flüssigen Phase in eine unterkühlte Schmelze übergingen, bis der Glastransformationspunkt  $T_g$  erreicht war.

Einen großen Einfluss auf die Viskosität nehmen Oxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ , was in Tabelle 2 zusammengefasst ist, wobei noch zu erwähnen wäre, dass Gehalte von  $\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{ZrO}_2$  bis 10% die Viskosität verringern. Ab einem Gehalt von 10% erhöhen diese Zusätze allerdings die Viskosität, da sie sich nicht mehr zur Gänze auflösen lassen und als feste Partikel in der Schmelze verbleiben [7].

## 2.2 Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens von Gießschlacken

### 2.2.1 Differentialthermoanalyse / Simultanthermoanalyse

Die Differentialthermoanalyse ist eine der gebräuchlichsten Methoden, um die Aufschmelz- bzw. Kristallisationstemperatur zu bestimmen, wobei jedes thermische Ereignis während der Temperaturbehandlung durch exotherme oder endotherme Peaks dargestellt wird, woraus Rückschlüsse auf chemische Reaktionen und Phasenumwandlungen gezogen werden können. Die DTA besteht aus einem Ofenraum, in dem zwei Probenhalter für den Probeniegel und den Referenziegel positioniert sind und die mit zwei Thermoelementen (siehe Abb. 2) versehen sind. Diese sind mit einem Voltmeter verbunden, um die Temperaturen der Probe und des Referenzmaterials zu messen und aufzuzeichnen.

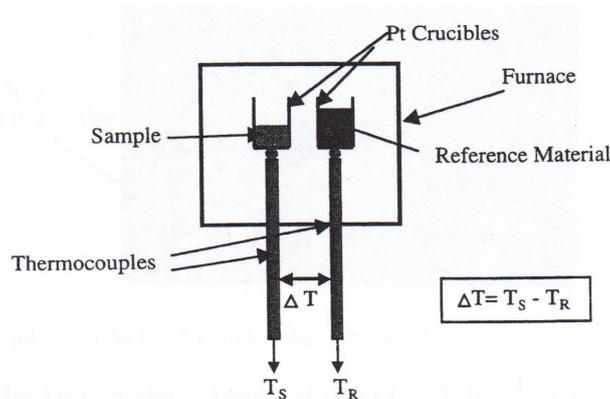


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer DTA (aus [23])

Die Probeniegel bestehen aus Platin. Als Referenz werden Materialien verwendet, die sich innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls inert verhält. Die Experimente werden üblicherweise unter Luft- oder Argonatmosphäre durchgeführt. Nach Erstellen einer Basislinie werden etwa 100 mg der zu untersuchenden Probe in Pulverform eingewogen und in den Ofen eingesetzt. Das Aufheizen und Abkühlen erfolgt mit einer Aufheizrate von 10°C/min bis zu einer Temperatur von 1450°C, einer Haltezeit von 30 min zur Homogenisierung und einer Abkühlrate von 10 °C/min [24].

Beim Aufheizen von Gießpulver laufen folgende Reaktionen ab: zuerst oxidiert der freie Kohlenstoff bei 400°C-500°C, dargestellt durch einen exothermen Peak; ab 800°C findet die Zersetzung der Karbonate statt, dargestellt durch einen endothermen Peak; der Sintervorgang bei 1100°C und das Schmelzen der Probe bei etwa 1200°C, dargestellt durch endotherme Peaks [25]. Soares et al. [6] fanden heraus, dass Originalschlacken nur einen Kristallisationspeak aufwiesen, während Proben aus dem Betrieb zwei Peaks aufwiesen, wobei diese Peaks sich mit steigender Aufnahme von Oxiden während des Gießprozesses durch die Schlacke zu höheren Temperaturen verschoben [6].

Eine Weiterentwicklung der Differentialthermoanalyse (DTA) ist die Simultanthermoanalyse (STA), die zusätzlich zu DTA-Messungen auch thermographische Untersuchungen durch die Integration einer Waage ermöglicht (siehe Abb. 3). Wie auch für herkömmliche DTA-Untersuchungen werden 100 mg einer Pulverprobe in einen Tiegel aus Platin eingewogen und zusammen mit einem leeren bzw. mit Korund gefülltem Referenztiegel mit einem bestimmten Temperaturprogramm aufgeheizt.

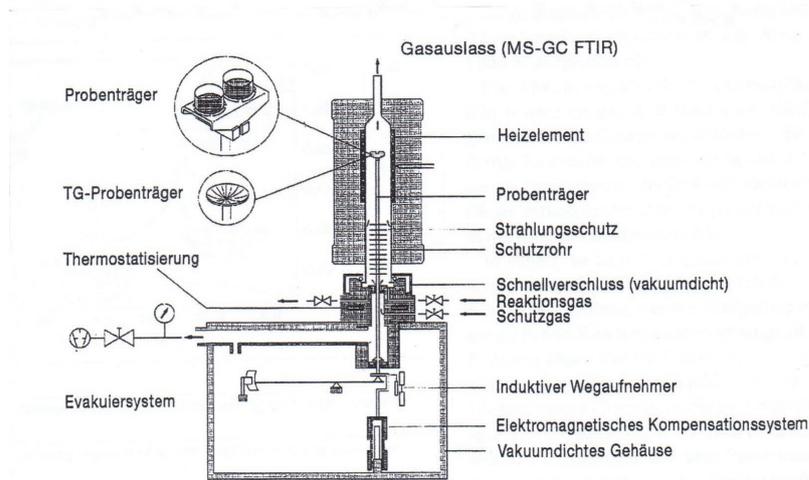


Abbildung 3: Schematischer Aufbau einer STA der Firma Netzsch (aus [8])

## 2.2.2 Heiztischmikroskopie

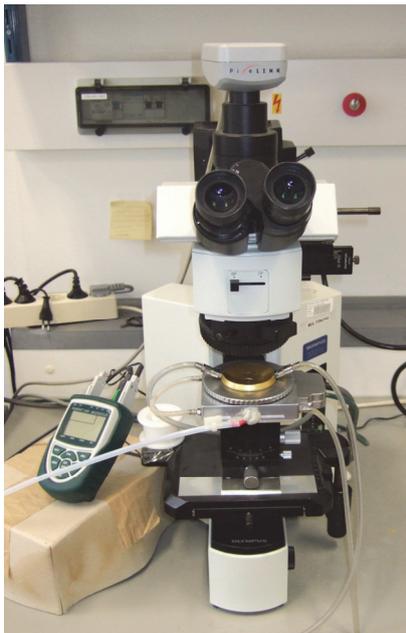


Abbildung 4: Aufbau des HTM

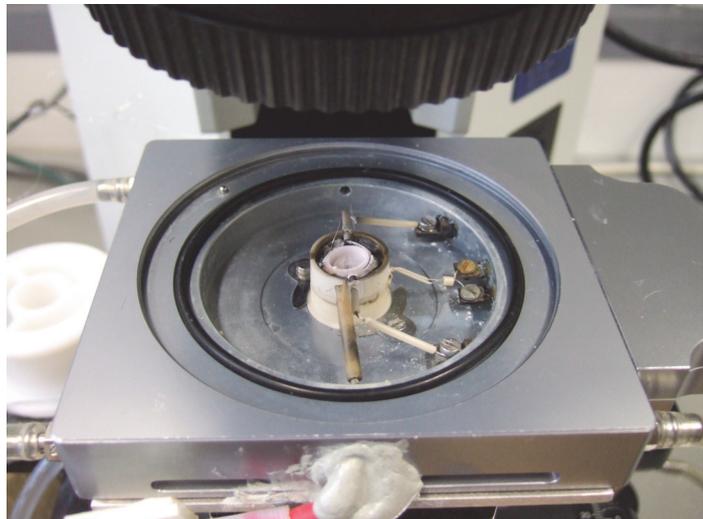


Abbildung 5: Korundofen

Mit dem Heiztischmikroskop kann das Aufschmelz- bzw Kristallisationsverhalten in-situ untersucht werden, wobei gepresste Gießpulverproben untersucht werden, die im Unterschied zu einer Pulverschüttung mit Ausnahme der Poren zur Gänze als scharfes Bild im Mikroskop dargestellt werden können. Um Reaktionen der Rohstoffe besser beobachten zu können, werden aus den gepressten Proben Anschliffe hergestellt, die anschließend im HTM untersucht werden. Durch die In-Situ-Beobachtung der Probe können nicht nur Reaktionen während des Aufheizens, sondern auch Kristallisationstemperatur und Kristallform ermittelt und in weiterer Folge das Kristallwachstum beurteilt werden.

Für die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens mittels Heiztischmikroskopie wurde, wie in Abbildung 4 dargestellt, folgender Aufbau verwendet: ein Auflichtmikroskop der Firma „Olympus“, Typ „BX51M“, ein auf einem Kardantisch gelagerter Heiztisch mit Heizkammer,

eine digitale Temperaturregelungseinheit und eine 1,3 Megapixel Fire Wire Kamera der Firma „PixeLINK“.

In der Heizkammer befindet sich ein 60 Watt-Korundofen (siehe Abb. 5), der bis zu einer maximalen Temperatur von 1500°C elektrisch aufgeheizt werden kann. Ein Deckel mit Quarzfenster verschließt die Heizkammer gasdicht, das die Beobachtung der Probe im Ofenraum ermöglicht. Sowohl Heizkammer als auch Deckel sind wassergekühlt. Über zwei Öffnungen kann die gewünschte Atmosphäre mit verschiedenen Gasen eingestellt und die Kammer gespült werden, üblicherweise wird synthetische Luft oder Argon verwendet.

Ein Saphirplättchen trennt den Boden des Korundofens vom Platinprobentiegel und verhindert, dass der Tiegel mit dem Thermoelement des Ofens bei hohen Temperaturen verschmilzt. Da Gießschlacken Platin gut benetzen, wird ein verdrilltes Thermopaar zu einer Schlaufe gebogen und in den Tiegel eingesetzt. Diese verhindert einerseits, dass die Schlacke an den Tiegelrand fließt und daran hoch kriecht, andererseits liefert es die Probentemperatur während des Versuchs [26].

Nach Aufbringen der Probe auf die Platinschlaufe wird der Korundofen mit einem Korundplättchen abgedeckt, um die Wärmestrahlung zu verringern. Eine 1 mm große Bohrung im Korundplättchen ermöglicht das Beobachten der Probe während des Aufheiz- und Abkühlvorganges. Die Datenaufzeichnung erfolgt mittels einer Kamera, die in bestimmten Abständen Fotos der Probe aufnimmt und diese mit der Software „Linksys32“ der Firma „Linkam“ zusammenführt.

### 2.2.3 Single/Double Hot Thermocouple Technique

Eine weitere Möglichkeit, die Kristallisation von Gießschlacken in-situ zu beobachten, bietet die Single bzw. Double Hot Thermocouple Technique. Während die SHTT für die Beobachtung des Erstarrungsverhaltens ohne Temperaturgradienten angewandt wird, wobei sowohl TTT (Time-Temperatur-Transformation)-Versuche als auch CCT (Continuous Cooling Transformation)-Versuche durchgeführt werden können, ist die DHTT für Experimente mit vorgegebenen Temperaturgradienten geeignet. Der Vorteil von Versuchen mittels DHTT ist, dass durch die Verwendung von zwei Thermoelementen beide Seiten unabhängig voneinander reguliert werden können.

Der Aufbau der SHTT, die auch als Double Hot Thermocouple Technique mit Verwendung von zwei Thermoelementen verwendet werden kann, besteht aus einem Ofenraum, in den die Thermoelemente zusammen mit der Probe eingebracht werden, einem Stereomikroskop mit CCD-Kamera, einer Stromquelle und einem Computer mit Datenerfassungssystem (siehe Abb. 6 und 7).

Eine Probe von etwa 12 mg wird auf den Spitzen des/der Thermoelemente(s) aufgeschmolzen, zur Homogenisierung gehalten und je nach Verfahren entweder auf die gewünschte Temperatur rapide heruntergekühlt (isotherme Versuche) und auf dieser Temperatur gehalten oder mit einer definierten Kühlrate (continuous cooling Versuche) gekühlt. Da die meisten Schlacken, außer bei hohen Gehalten an FeO und MnO, transparent sind, kann die Kristallisation gut beobachtet werden. Der Kristallisationsbeginn zeigt sich oft als undurchsichtige Wolke, bevor sich Kristallformen auszubilden beginnen, wobei das Thermoelement als Keim wirkt. Die CCD-Kamera zeichnet entweder einen Videostream oder Bilder auf, die mit Temperatur- und Zeitdaten versehen sind [27].

Prapakorn et al. [23] stellten fest, dass sich bei einer synthetischen Schlacke mit der Zusammensetzung von 39,5% SiO<sub>2</sub>, 33,4% CaO, 19,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 7,6% MgO die Kristallisationstemperatur mit steigender Kühlrate verringerte, sodass bei sehr hoher Kühlrate (25°C/min) keine Kristallisation mehr zu beobachten war und die Schlacke glasig erstarrte.



Abbildung 6: Aufbau der SHTT/DHTT

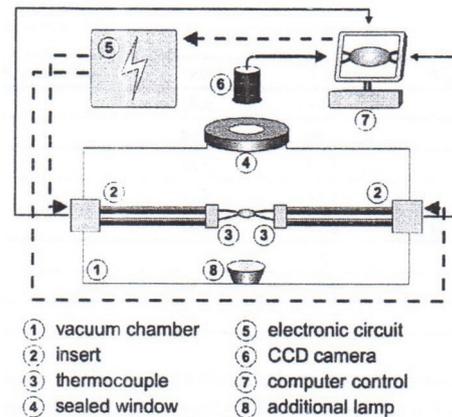


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der DHTT (aus [27])

## 2.2.4 Confocal Scanning Laser Microscope

Das CSLM ist eine weitere in-situ Methode, um das Kristallisationsverhalten von Gießschlacken zu beobachten und vereint die Vorteile eines konfokalen Mikroskops mit einem He-Ne-Laser. Dadurch können Proben bei höherer Temperatur unter höherer Auflösung beobachtet werden. Durch Scannen der Probenoberfläche mit unterschiedlichen Fokustiefen entsteht ein 3D Bild, wobei die Auflösung zwischen den Ebenen durch die Erhöhung der Beleuchtungsstärke durch den Laser erzeugt wird [28].

Für die Untersuchung mittels CSLM wird eine Probe von ca. 7-12 mg in einen Platintiegel von 5 mm Durchmesser und 5 mm Höhe platziert, der sich in einer Heizkammer befindet. Eine Halogenlampe erhitzt die Probe und ein Thermoelement misst die Temperatur der Probe an der Wand des Platintiegels. Wie auch beim HTM und SHTT werden die Fotos zusammen mit der Zeit und der Temperatur aufgezeichnet. Die Kristallisationstemperatur gilt als jene Temperatur, bei der der erste Kristall beobachtet wird. Da durch die starke Vergrößerung allerdings nur ein Teil der Probe betrachtet werden kann, ist die Auffindung des ersten Kristalls von der Kristallgröße und der Bewegung der Mikroskoplinse abhängig [23].

Das CSLM ist vorallem für transparente Schlacken geeignet, die u.a. mit Zusätzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{ZrO}_2$  als Impfkristalle versehen werden, um das Aufschmelzen und die Kristallisation zu beobachten [28]. Orrling et al. [28] führten Experimente mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Keimbildner durch, wobei sie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Partikel auf die Schlackenprobe aufbrachten und aufschmolzen. Die Heizrate betrug  $15^\circ\text{C/s}$  bis  $1420^\circ\text{C}$  unter Argon Atmosphäre und die Kühlrate  $5^\circ\text{C/s}$ . Die Untersuchung und Aufzeichnung fand zwischen  $1350^\circ\text{C}$  und  $1050^\circ\text{C}$  statt und es wurde beobachtet, dass sich nahe der Liquidustemperatur kubische Kristalle auf der Oberfläche der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Einschlüsse ausbildeten, die kaum Wachstum zeigten und sich in manchen Fällen von den  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Partikeln lösten. Bei weiterer Kühlung veränderte sich die Morphologie der kubischen Kristalle durch Ausbildung von dendritischen und zum Teil nadeligen Kristallen.

Prapakorn et al. [23] beobachteten, dass sich bei hohen Kühlraten ( $25^\circ\text{C/min}$  und  $20^\circ\text{C/min}$ ) viele Kristalle vorallem an der Wand des Platintiegels bildeten, die allerdings aufgrund der schnellen Kühlung nur geringes Wachstum zeigten. Mittlere Kühlraten ( $5^\circ\text{C/min}$ ,  $10^\circ\text{C/min}$  und  $15^\circ\text{C/min}$ ) resultierten in vielen Kristallen, die ins Zentrum des Tiegels wuchsen und geringe Kühlraten ( $1^\circ\text{C/min}$ ) führten zu einem geringen Anteil an Kristallen.

## 2.2.5 RDA mit Heizkammer

Röntgendiffraktometer dienen zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Phasenzusammensetzungen, Oberflächenrauigkeiten, Gitterkonstanten und Schichtdicken [29] und basieren auf der Beugung von Röntgenstrahlung. Diese Untersuchungsmethode ist nicht destruktiv, was vorallem bei geringen Probenmengen von Vorteil ist. Eine Weiterentwicklung stellt die RDA mit Heizkammer dar, die die Bestimmung der Mineralparagenese in Abhängigkeit der Temperatur ermöglicht. Dabei werden Spektren während der Haltezeiten im 2-Theta Bereich von 20-60° erstellt, wobei die Temperatur in Stufen von 500°C bis 1350°C mit Heiz- bzw. Kühlraten von 200°C/min untersucht wird. Die Spektren werden in Schritten von 50°C und in einem zweiten Schritt mit 25°C-Abständen aufgenommen. Der Kristallisationspfad wird in einem dritten Schritt durch direktes Aufheizen mit einer Rate von 300°C/min bis zu einer Temperatur von 1250°C und dem Abkühlen in Stufen auf 500°C ermittelt. Durch Kombination aller drei Schritte können Phasenbeziehungen hergestellt und in ein 3D Bild transformiert werden, das Aufschluss sowohl über die chemischen Reaktionen, die beim Aufheizen stattfinden, wie auch über die Phasenparagenese beim Abkühlen gibt [29]. Kromhout et al. [29] ermittelten, dass sich bereits beim Aufheizen Cuspidin als sekundäre Phase bildete, die sich nahe der Liquidustemperatur wieder auflöste und beim Abkühlen als erste Phase wieder auskristallisierte (siehe Abb. 8).

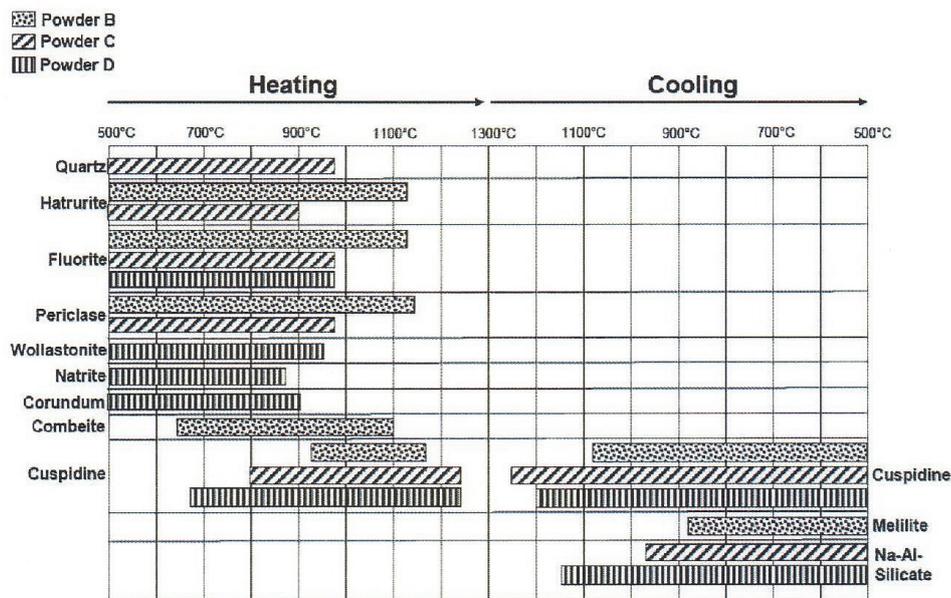
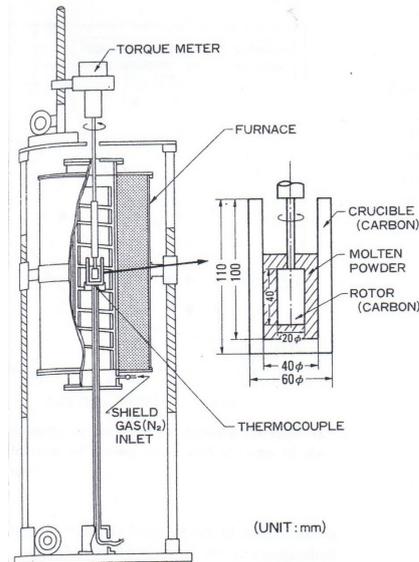


Abbildung 8: Phasenanalyse einer RDA-Untersuchung mit Heizkammer von drei unterschiedlichen Gießpulvern beim Aufheizen und Abkühlen (aus [29])

## 2.2.6 Viskosimeter

Viskosimeter dienen zur Bestimmung der Viskosität einer Flüssigkeit, wobei unterschiedliche Modelle erhältlich sind. Eines der gebräuchlichsten ist das Rotationsviskosimeter, wobei Mills et al. [22] fanden, dass das Modell Lida am besten für die Untersuchung von Gießpulver geeignet war.

Der Aufbau eines Rotationsviskosimeters ist in folgender Abbildung dargestellt:



**Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Viskosimeters (aus [30])**

Hauptbestandteile sind ein zylinderförmiger, elektrisch betriebener Ofen, ein Motor, an dem eine Spindel mit dem Rotor befestigt wird und ein Probenträger mit Thermoelement, das die Temperatur am Boden des Tiegels misst. Sowohl Rotor als auch Tiegel sind üblicherweise aufgrund der Reaktionsträgheit aus Platin.

Zur Untersuchung werden je nach Viskosimetertyp zwischen 75 und 400g Pulverprobe in den Platintiegel eingewogen und in den Ofen eingesetzt. Der Ofen wird verschlossen und je nach Probenmaterial entweder mit Luft oder Argon gespült. Damit keine zu großen Verluste durch Verdampfen von flüchtigeren Bestandteilen entstehen, wird im Fall von Gießpulvern zuerst schnell bis zu einer Temperatur von 1300°C aufgeheizt, bevor mit einer Rate von 20°C/min weiter aufgeheizt wird. Sobald eine Temperatur von 1400°C erreicht ist, wird die Probe für fünf Minuten zur Homogenisierung gehalten und der Rotor in die nun flüssige Probe getaucht, bis er vollständig davon bedeckt ist. Die übliche Abkühlrate beträgt 10°C/min. Je nach Modell und Programm wird der Rotor mit etwa 200 Umdrehungen/min gedreht und sowohl die Temperatur des Thermoelements als auch die Zeit und das benötigte Drehmoment aufgezeichnet. Je zäher die Probe durch die sinkende Temperatur wird, desto größer ist das Drehmoment, das aufgebracht werden muss, um den Rotor zu bewegen. Aus diesen Daten wird ein Diagramm erstellt, das die Viskosität über der Temperatur darstellt. Daraus kann die Break-Temperatur ermittelt werden [31].

### 3 Durchführung der Untersuchungen und Ergebnisse

#### 3.1 Probencharakterisierung

Die chemische Analyse des Originalgießpulvers E-2011-015GP und der Schlackenfilme E-2011-015SF, E-2011-016SF und E-2011-017SF sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

**Tabelle 3: Chemische Analysen des Originalpulvers und der zugehörigen Schlackenfilme**

		E-2011-015GP	E-2011-015SF	E-2011-016SF	E-2011-017SF
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Gew%	40,03	36,10	36,68	34,95
<b>CaO</b>	Gew%	38,74	34,83	36,96	37,23
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	Gew%	8,09	10,20	8,77	10,60
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Gew%	6,26	10,37	7,35	9,37
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Gew%	1,42	0,92	1,25	0,79
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Gew%	0,19	1,42	1,01	1,34
<b>MgO</b>	Gew%	0,74	0,65	1,46	0,80
<b>K<sub>2</sub>O</b>	Gew%	0,10	0,15	0,21	0,16
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Gew%	0,08	0,30	0,19	0,38
<b>BaO</b>	Gew%	0,13	0,12	0,12	0,06
<b>HfO<sub>2</sub></b>	Gew%	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	Gew%	0,02	0,02	0,02	0,02
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Gew%	0,02	0,05	0,05	0,04
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Gew%	0,03	0,01	0,01	0,01
<b>MnO</b>	Gew%	0,01	0,33	0,51	0,26
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Gew%	0,06	0,01	0,04	0,01
<b>SO<sub>3</sub></b>	Gew%	0,36	0,15	0,21	0,21
<b>F</b>	Gew%	3,71	4,38	5,15	3,77
		100	100	100	100
<b>C/S</b>		0,97	0,96	1,01	1,07

Vergleicht man die chemische Zusammensetzung von Originalschlacke und Schlackenfilmen, ist ersichtlich, dass es während des Einsatzes zu einer Reduktion des SiO<sub>2</sub>-Gehalts [32] kommt, wodurch ein geringer Anstieg des C/S-Verhältnisses bei E-2011-016SF und E-2011-017SF erfolgt. Außerdem weisen die Schlackenfilme aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Tauchrohr und dem flüssigen Stahl höhere Gehalte an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> und MnO auf.

#### 3.2 Probenvorbereitung

Das Originalgießpulver wurde bei 700°C in einem Kammerofen für 12 Stunden entkohlt. Anschließend wurden zu je 100g entkohltem Gießpulver 1%, 2%, 5% bzw. 10% der Zusätze TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MnO bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additiv hinzugegeben und in der Scheibenschwingmühle homogenisiert. Von den Schlackenfilmen aus dem Betrieb wurde ebenfalls eine repräsentative Probe in der Scheibenschwingmühle aufgemahlen.

Während für die Untersuchung mittels STA und Tiegelkristallisationsversuch Pulverproben zum Einsatz kommen, werden für HTM und SHTT gepresste Proben benötigt. Aus diesem

Grund wurden aus dem Originalpulver, dem Originalpulver mit den Zusätzen und den Schlackenfilmen Tabletten mit einer Höhe von ca. 1-2 mm verpresst.

Für die weitere Untersuchung mittels Auflicht- und Rasterelektronenmikroskop wurden die erstarrten Proben der Tiegelkristallisationsversuche aus den Platintiegeln gelöst, geschnitten und Anschliffe hergestellt. Für die Einbettung wurde ein Zweikomponentenharz (Araldit F und Aradur HY905) verwendet.

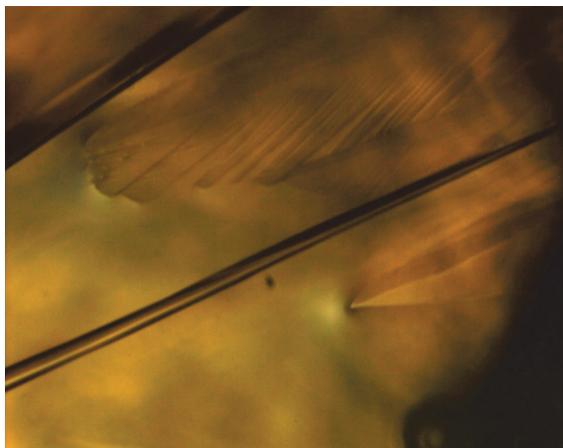
### 3.3 Heiztischmikroskopie

#### 3.3.1 Durchführung der Untersuchungen

Für die Durchführung der Untersuchungen an den entkohlten Gießpulverproben E-2011-015GP ohne und inklusive der Zusätze MnO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde synthetische Luft als Spülgas verwendet, wohingegen für die Schlackenfilme E-2011-015SF, E-2011-016SF und E-2011-017SF Argon verwendet wurde, um die Oxidation von metallischen Einschlüssen und in weiterer Folge die Verringerung der Transparenz der Schlacke zu verhindern. Die Aufheizrate betrug 20°C/min bis zu einer Temperatur, bei der eine homogene Schmelze vorlag. Bei dieser Temperatur wurde die Probe 1 Minute zur Homogenisierung der Schmelze gehalten und anschließend mit 10°C/min abgekühlt. Zur Auswertung der Temperaturdaten wurden die Ergebnisse des Datenloggers (Probentemperatur) mit denen des Linksys32 Programmes (Ofenraumtemperatur) in einem Diagramm gegenübergestellt. Dies war vor allem deshalb notwendig, um die vom Linksys32 aufgezeichneten Bilder der tatsächlichen Probentemperatur zuzuordnen und so akkurate Ergebnisse zu erhalten.

#### 3.3.2 Ergebnisse

Die Untersuchung der Originalschlacke mit der internen Bezeichnung E-2011-015GP zeigte, dass die erste Kristallisation bei einer Temperatur von 1145°C in Kontakt zum Platindraht stattfand. Bei dieser Temperatur bildeten sich vor allem nadelige und säulenartige Kristalle aus, die mit fortschreitender Kühlung größer wurden und ins Zentrum der Schlaufe wuchsen (siehe Abb. 10a). Ab einer Temperatur von 1080°C konnten kleine Dendriten am Platindraht und an den bereits gebildeten säulenförmigen Kristallen beobachtet werden (siehe Abb. 10b). Diese zeigten dendritisches Wachstum bis die Probe ab 1050°C zumindest in einer Ebene vollständig kristallisiert war.



(a)



(b)

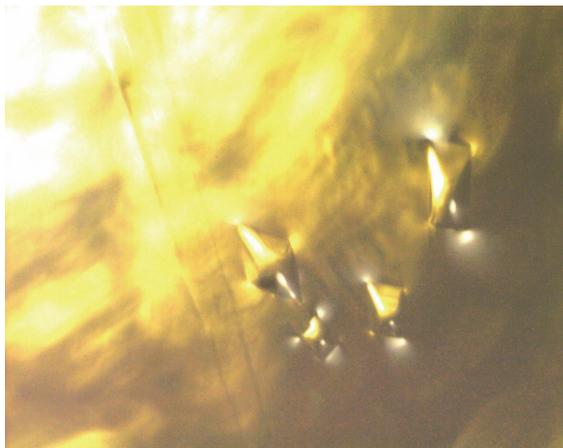
Abbildung 10: Originalgießschlacke bei (a) 1095°C und bei (b) 1080°C

Nachfolgende Tabelle zeigt eine Temperaturübersicht der ermittelten Kristallisationstemperaturen.

**Tabelle 4: Zusammenfassung der Kristallisationstemperaturen aus der HTM**

	0%	1%	2%	5%	10%
Kristallisationstemperatur TiO <sub>2</sub> -Zusatz	1145	1120	1190	1150	1235
Kristallisationstemperatur ZrO <sub>2</sub> -Zusatz	1145	1185	1190	1270	
Kristallisationstemperatur MnO-Zusatz	1145	1105	1190	1100	
Kristallisationstemperatur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zusatz	1145	1145	1115	1120	1205

Die Untersuchungen nach der Zugabe betriebsrelevanter Oxide zeigte, dass vorallem bei hohen Gehalten große Unterschiede in der Kristallisationstemperatur zu beobachten waren. Untersuchungen von Originalpulvern mit den Zusätzen mit 10% ZrO<sub>2</sub> bzw. MnO konnten aus folgenden Gründen nicht durchgeführt werden: Im Falle von ZrO<sub>2</sub> reichte die Leistung des Heiztisches nicht aus, eine genügend hohe Temperatur zu erreichen, um das ZrO<sub>2</sub> vollständig aufzulösen, was sich teilweise bereits bei 5% ZrO<sub>2</sub>-Zusatz schwierig gestaltete. Der Zusatz von MnO resultierte in der Ausbildung einer metallisch schimmernden Schlacke, die mit steigendem MnO-Gehalt an Transparenz verlor und die Beobachtung der Kristallisation zunächst erschwerte und bei der Zugabe von 10% unmöglich machte.



(a)

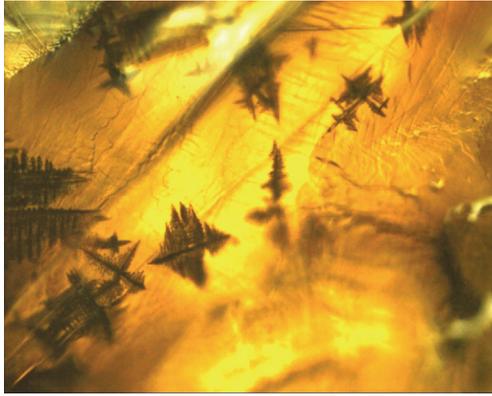


(b)

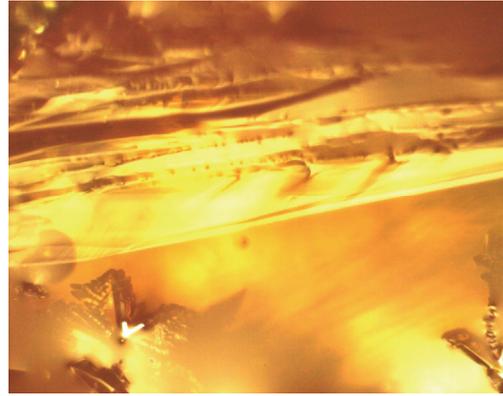
**Abbildung 11: Originalschlacke mit Zusatz von (a) 1% TiO<sub>2</sub> bei 1070°C und mit (b) 2% TiO<sub>2</sub> bei 1110°C**

Die Probe mit 1% TiO<sub>2</sub>-Zusatz kristallisierte zuerst vorallem nadelig und säulenförmig am Platindraht (siehe Abb. 11a), wobei ein eher langsames Kristallwachstum zu beobachten war. Ab einer Temperatur von 1045°C bildeten sich Dendriten an den Säulen aus, die sich bei weiterer Kühlung in spitze Kristalle ausbildeten. Bei 1000°C konnte kein Wachstum mehr beobachtet werden.

Durch Erhöhung des Gehaltes von TiO<sub>2</sub> auf 2% konnten bei der Kristallisationstemperatur vorallem Nadeln am Platindraht beobachtet werden, die schnell zu langen Nadeln und breiten Säulen weiterwuchsen. Ab einer Temperatur von 1130°C konnten Dendriten an den breiten Nadeln und Säulen beobachtet werden (siehe Abb. 11b). Bei weiterer Kühlung entwickelten sich bei 1040°C sehr feine Dendriten in den unteren Ebenen und am Platindraht, die langsam weiterwuchsen, bis ab etwa 950°C keine offensichtliche Kristallisation mehr zu beobachten war.



(a)



(b)

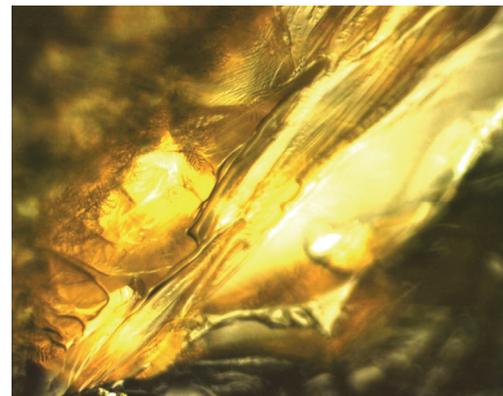
**Abbildung 12: Originalschlacke mit Zusatz von (a) 5% TiO<sub>2</sub> bei 1040°C und (b) 10% TiO<sub>2</sub> bei 1160°C**

Bei der Probe mit 5% TiO<sub>2</sub>-Zusatz bildeten sich bei einer Temperatur von 1150°C zuerst säulenförmige Kristalle am Platindraht aus, die ein schnelles Wachstum zeigten, bevor wesentlich langsamer feine Nadeln kristallisierten. Ab einer Temperatur von 1100°C konnten erste Dendriten am Platindraht beobachtet werden, die langsam wuchsen und eine ausgeprägte sternförmige Struktur ausbildeten. Bei weiterer Kühlung begannen sternförmige Dendriten auch in der Mitte der Schmelze zu kristallisieren (siehe Abb. 12a), die langsam weiterwuchsen, bis bei 960°C zumindest an der Oberfläche keine Kristallisation mehr zu beobachten war.

Der Zusatz von 10% TiO<sub>2</sub> zum Originalpulver zeigte nicht nur eine deutlich höhere Kristallisationstemperatur von 1235°C, sondern auch eine Änderung der Kristallisationsform. Es bildeten sich zapfenförmige Kristalle, die bereits bei Temperaturen um 1200°C langsam zu Dendriten weiterwuchsen. Gleichzeitig kristallisierten feine Nadeln beim und in der Nähe des Platindrahts, die ein wesentlich schnelleres Wachstum aufwiesen und spitze Säulen ausbildeten. Langsames dendritisches Wachstum konnte bis zu einer Temperatur von 1050°C beobachtet werden. Abbildung 12b zeigt ausgeprägte Dendriten im linken unteren und breite Säulen im oberen Bildbereich.



(a)

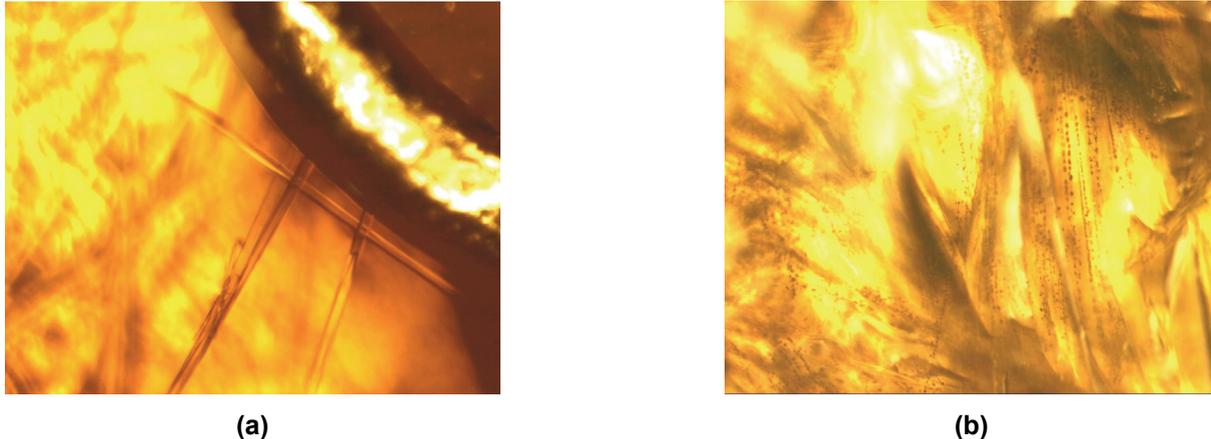


(b)

**Abbildung 13: Originalschlacke mit Zusatz von (a) 1% ZrO<sub>2</sub> bei 1130°C und (b) 2% ZrO<sub>2</sub> bei 910°C**

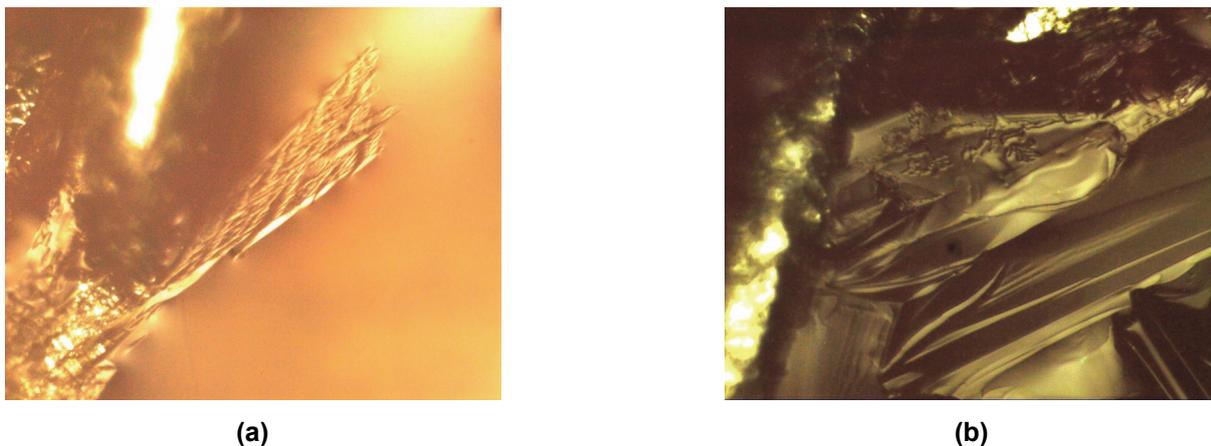
Die Bildung der ersten Kristalle der Probe mit 1% ZrO<sub>2</sub> fand bei 1185°C in Form von feinen Nadeln im Kontakt mit dem Platindraht statt, die schnell zu langen Nadeln weiterwuchsen. Bei einer Temperatur von 1160°C bildeten sich breite Kristalle mit nadelförmiger Struktur aus, auf denen sich bei weiterer Kühlung winzige Unebenheiten ausbildeten (siehe Abb. 13a). Erste, beinahe transparente Dendriten konnten bei einer Temperatur von 1100°C am Platindraht in einer Ebene unterhalb der bereits kristallisierenden Ebene beobachtet werden,

bevor sich bei Temperaturen um 1060°C ausgeprägtere Dendriten ausbildeten, die langsames Wachstum bis zur vollständigen Kristallisation bei 800°C zeigten. Die Zugabe von 2%  $ZrO_2$  zeigte nur eine geringfügige Erhöhung der Kristallisationstemperatur. Es bildeten sich zuerst schnell wachsende Nadeln im Kontakt mit dem Platindraht aus, die nach kurzer Zeit streifenartige Unebenheiten zeigten. Bei 1120°C bildete sich eine schuppenartige Struktur auf den großen Kristallen aus, bevor bei weiterer Kühlung erste Dendriten am Platindraht ab einer Temperatur von 1100°C beobachtet werden konnten, die ein sehr langsames Wachstum aufwiesen. Bei 1080°C kristallisierten auch winzige Dendriten in der Schmelze, die ebenfalls nur eine geringe Kristallwachstumsgeschwindigkeit zeigten, bis bei 900°C die Kristallisation abgeschlossen war (siehe Abb. 13b).



**Abbildung 14: Originalschlacke mit Zusatz von 5%  $ZrO_2$  bei (a) 1250°C und bei (b) 1140°C**

Die Probe mit 5%  $ZrO_2$ -Zusatz kristallisierte bereits bei einer durchschnittlichen Temperatur von 1270°C mit der Ausbildung von Nadeln und winzigen spitzen Kristallen in Kontakt mit dem Platindraht. Charakteristisch für diese Zusammensetzung war das ungerichtete Wachstum der feinen Nadeln bei weiterer Kühlung (siehe Abb. 14a). Das Entstehen von schuppen- und streifenartigen Unebenheiten auf den größeren Kristallen konnte bei Temperaturen zwischen 1200°C und 1180°C beobachtet werden, bevor sich bei 1150°C schwarze Pünktchen in der Schmelze und auf den großen Nadeln ausbildeten (siehe Abb. 14b), wobei es sich eventuell um Poren handeln könnte.



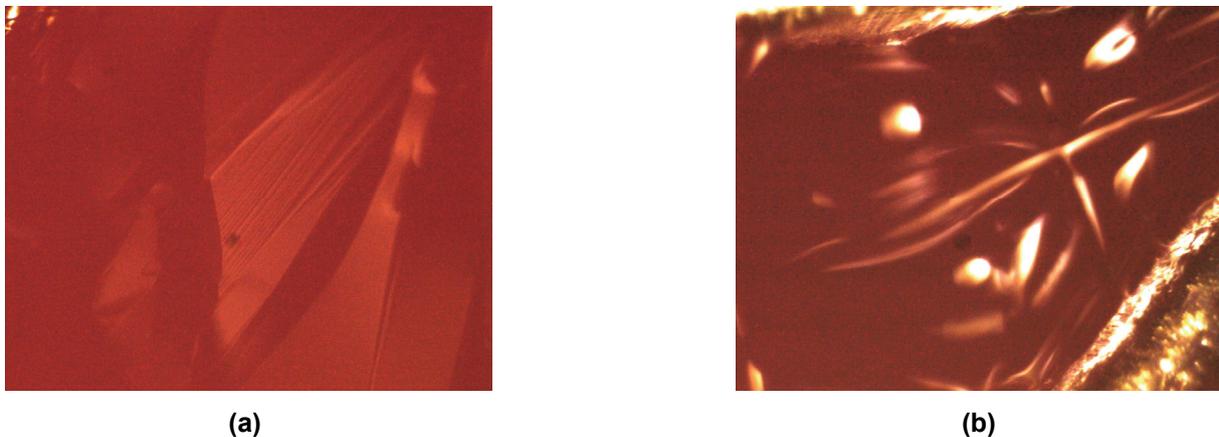
**Abbildung 15: Originalschlacke mit Zusatz von (a) 1%  $MnO$  bei 1030°C und (b) 2%  $MnO$  bei 1025°C**

Wie bereits zuvor erwähnt, bildete sich beim Aufschmelzen der Originalschlacke mit  $MnO$ -Zusätzen eine Schlacke mit metallischem Schimmer aus, die es erschwerte, den Zeitpunkt der ersten Kristallisation definitiv festzustellen. Während beim Zusatz von 1%  $MnO$  dieser

Effekt noch nicht gravierend war, bereitete es mit zunehmendem Gehalt aufgrund sinkender Transparenz der Schlacke größere Probleme, sodass die Kristallisation vermutlich schon zu einem früheren Zeitpunkt in einer Ebene unterhalb der Schlackenoberfläche stattfand.

Bei einem Zusatz von 1% MnO zeigten sich bei einer Temperatur von 1105°C zuerst feine, relativ schnell wachsende Nadeln am Platindraht, bevor sich ab 1090°C auch säulenförmige Kristalle ausbildeten, die ein langsames Kristallwachstum aufwiesen. Bei 1030°C kristallisierten die ersten Dendriten zusammen mit weiteren feinen Nadeln in Kontakt mit dem Platindraht, zwischen denen sich bei weiterer Kühlung winzige Kristalle bildeten (siehe Abb. 15a). Ab 1000°C kristallisierten zusätzlich spitze Kristalle mit dendritischem Wachstum vom Platindraht aus, bis die Probe bei 800°C fast vollständig auskristalliert war.

Auch die Proben mit 2% MnO-Zusatz zeigten im ersten Stadium der Kristallisation feine, schnell wachsende Nadeln bei einer Temperatur von 1190°C, die zu großen Kristallen weiterwuchsen. Bei weiterer Kühlung bildeten sich winzige Dendriten auf den großen Kristallen ab einer Temperatur von 1100°C aus, die ein langsames Wachstum zeigten. Ab 1000°C konnten neben weiterem dendritischem Wachstum (siehe Abb. 15b) außerdem V-förmige Kristalle in der Schmelze beobachtet werden, bis bei 950°C kein offensichtliches Kristallwachstum mehr beobachtet werden konnte.



**Abbildung 16: Originalschlacke mit Zusatz von 5% MnO bei (a) 1110°C und (b) 1050°C**

Die Kristallisationstemperatur der Probe mit einem Zusatz von 5% MnO lag bei 1150°C. Bis 1090°C kam es zur Ausbildung feiner Nadeln in Kontakt mit dem Platindraht, die relativ schnell zu langen und breiten Nadeln weiterwuchsen (siehe Abb. 16a). Ab 1080°C kristallisierten V-förmige Kristalle, bevor sich feine, langsam wachsende Dendriten auf den großen Kristallen ausbildeten, bis ab einer Temperatur von 800°C keine Kristallisation mehr beobachtbar war. Abbildung 16b verdeutlicht die starke Abnahme der Transparenz und die Zunahme der Reflexionseffekte, die für den metallischen Schimmer verantwortlich sind, mit steigendem MnO-Gehalt.



**Abbildung 17: Originalschlacke mit Zusatz von (a) 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1040°C und (b) 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1020°C**

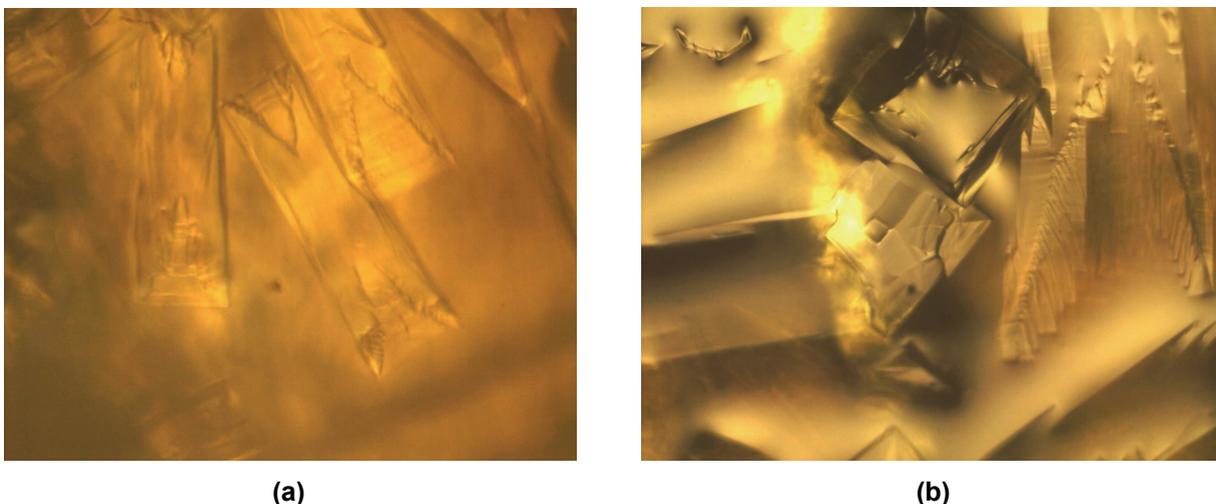
Die Zugabe von 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Originalschlacke zeigte keine nennenswerten Veränderungen bezüglich der Kristallisationstemperatur. Bei  $1145^\circ\text{C}$  kam es zur Ausbildung von feinen Nadeln in Kontakt mit dem Platindraht mit anschließendem säulenförmigen Kristallwachstum. Bei weiterer Abkühlung der Schmelze kristallisierten Dendriten am Platindraht ab  $1095^\circ\text{C}$  in den unteren Ebenen, bevor sich auch an der Oberfläche bei  $1050^\circ\text{C}$  Dendriten ausbildeten (siehe Abb. 17a). Ein Ende des dendritischen Wachstums konnte ab einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  beobachtet werden.

Die Probe mit 2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigte die erste Kristallisation bei einer Temperatur von  $1115^\circ\text{C}$  in Form von Säulen und Nadeln in Kontakt mit dem Platindraht, die zu großflächigen Kristallen weiterwuchsen. Ab  $1070^\circ\text{C}$  konnten Dendriten auf den großflächigen Kristallen beobachtet werden und ab  $1050^\circ\text{C}$  kristallisierten längliche Dendriten in darunterliegenden Ebenen am Platindraht, die in Richtung Mitte des Platinrings wuchsen. Abbildung 17b zeigt die Bildung von feinen Dendriten an der Oberfläche bei  $1020^\circ\text{C}$ . Diese zeigten langsames Wachstum, bis die Probe vollständig kristallisiert war.



**Abbildung 18: Originalschlacke mit Zusatz von 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei (a)  $1085^\circ\text{C}$  und (b)  $1050^\circ\text{C}$**

Der Zusatz von 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  führte gegenüber der Originalschlacke zu einem Anstieg der Kristallisationstemperatur auf  $1120^\circ\text{C}$ , bei der pyramidenförmige Kristalle in Kontakt mit dem Platindraht beobachtet werden konnten (siehe Abb.18a). Ab einer Temperatur von  $1080^\circ\text{C}$  bildeten sich Dendriten auf den großen Kristallen aus, die weiter auskristallisierten (siehe Abb. 18b), bevor sich bei  $1020^\circ\text{C}$  auch längliche Dendriten in den darunterliegenden Ebenen auszubilden begannen und bis zur vollständigen Kristallisation um  $800^\circ\text{C}$  weiterwuchsen.



**Abbildung 19: Originalschlacke mit Zusatz von 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei (a)  $1150^\circ\text{C}$  und (b)  $1095^\circ\text{C}$**

Die Originalschlacke mit einem Zusatz von 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kristallisierte bei  $1205^\circ\text{C}$  zuerst in Form von kubischen Kristallen und kleinen Säulen. Die kleinen Säulen bildeten sich zuerst in der Schmelze aus und bewegten sich anschließend in Richtung Platindraht. Bereits ab einer Temperatur von  $1180^\circ\text{C}$  bildeten sich treppenförmige Unebenheiten an den Enden der Säulen aus, an denen Dendriten kristallisierten (siehe Abb. 19a und 19b). Das dendritische Wachstum setzte sich fort, bis sich auch feine Dendriten an der Oberfläche ausbildeten und die Kristallisation zumindest in oberster Ebene bei  $950^\circ\text{C}$  abgeschlossen war.

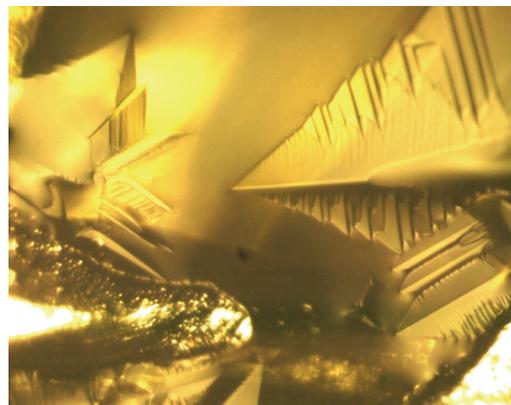
Alle drei Schlackenfilme zeigten im Vergleich zueinander teilweise nur geringe Unterschiede in der Kristallisationstemperatur; diese lagen allerdings deutlich unter der der Originalschlacke (siehe Tab. 5).

**Tabelle 5: Übersicht der Kristallisationstemperatur von Originalschlacke und den zugehörigen Schlackenfilmen**

	GP	E-2011-015SF	E-2011-016SF	E-2011-017SF
Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	1145	1125	1130	1115



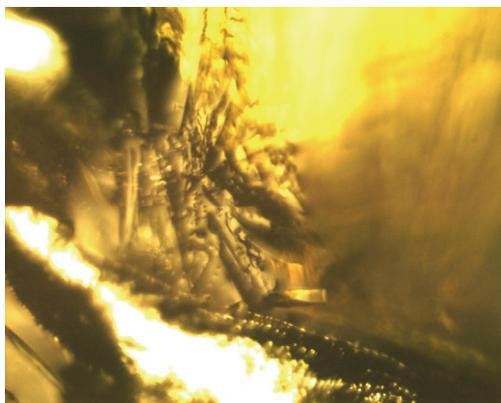
(a)



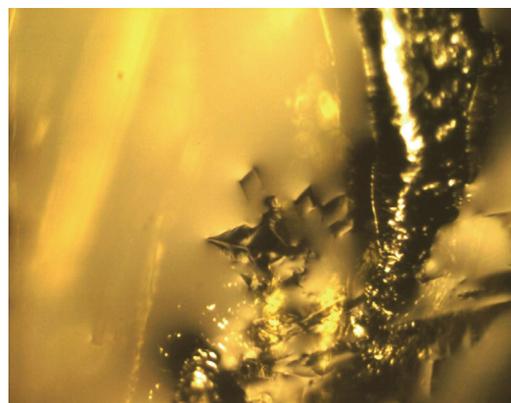
(b)

**Abbildung 20: Schlackenfilm E-2011-015SF bei  $1030^\circ\text{C}$**

Der Schlackenfilm mit der internen Bezeichnung E-2011-015SF kristallisierte bei einer Temperatur von  $1125^\circ\text{C}$  in Form von zapfenförmigen Kristallen in Kontakt mit dem Platindraht, die teilweise zu kubischen Kristallen weiterwuchsen. Ab  $1090^\circ\text{C}$  konnten vereinzelt Nadeln und Säulen beobachtet werden. Bei fortschreitender Kühlung bildeten sich lange Zapfen mit dendritischem Wachstum (siehe Abb. 20a und 20b). Das dendritische Wachstum setzte sich fort, bis die Kristallisation bei einer Temperatur von  $950^\circ\text{C}$  zum größten Teil abgeschlossen war.



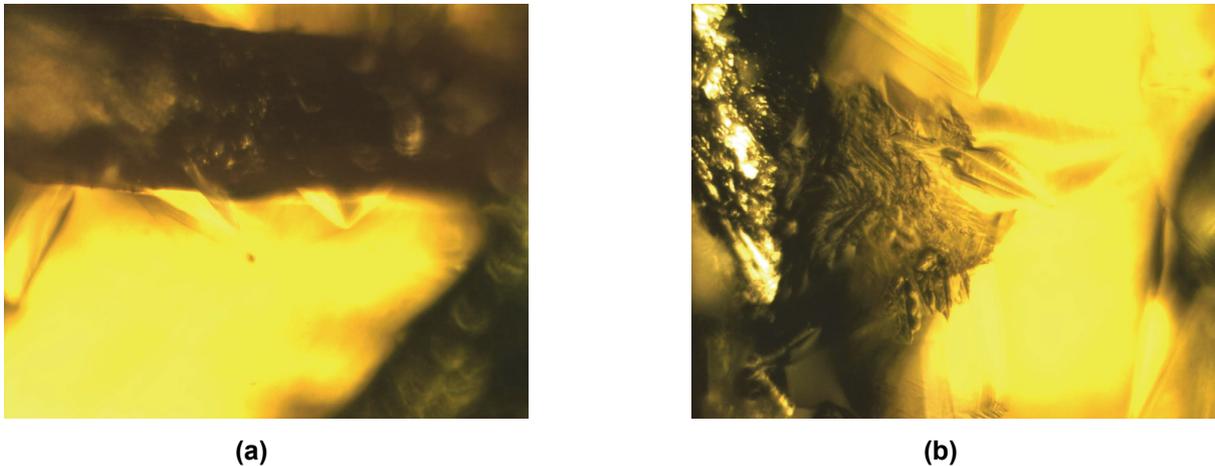
(a)



(b)

**Abbildung 21: Schlackenfilm E-2011-016SF bei (a)  $1060^\circ\text{C}$  und bei (b)  $1050^\circ\text{C}$**

Bei einer Temperatur von 1130°C kristallisierten bei E-2011-016SF zuerst Zapfen am Platindraht, bevor sich bei 1110°C auch kubische Kristalle und Nadeln ausbildeten, die langsam zu langen und breiten Nadeln weiterwuchsen. Ab einer Temperatur von 1080°C waren dendritische Ansätze auf den breiten Nadeln zu sehen. Bei weiterer Kühlung wuchsen zapfenförmige Kristalle mit ausgeprägten Dendriten an den kubischen Kristallen, zusätzlich kristallisierten feine Dendriten an der Oberfläche von Nadeln und Zapfen (Abb. 21a und 21b). Bei einer Temperatur von 900°C war kein weiteres Kristallwachstum mehr zu beobachten.



**Abbildung 22: Schlackenfilm E-2011-017SF bei (a) 1080°C und bei (b) 1030°C**

Die Kristallisation von E-2011-017SF verhielt sich ähnlich wie die der beiden anderen Schlackenfilme. Auffällig war hier vor allem, dass die Kristallisation hauptsächlich am Platindraht und nicht in der Schmelze stattfand. Die erste Kristallisation stellte sich bei 1115°C in Form von kubischen und zapfenförmigen Kristalle ein, die ein relativ langsames Wachstum zeigten (siehe Abb. 22a). Wie auch bei E-2011-016SF bildeten sich zapfenförmige Kristalle mit Dendriten an den kubischen ab einer Temperatur von 1070°C. Anschließend fand die Ausbildung feiner Dendriten an der Oberfläche auf den kubischen und zapfenförmigen Kristallen (siehe Abb. 22b) statt, bis das Kristallwachstum bei 900°C fast vollständig beendet war.

## 3.4 Simultanthermoanalyse

### 3.4.1 Durchführung der Untersuchungen

Die Simultanthermoanalyse ist eine weitere Methode, um das Aufschmelz- und Kristallisationsverhalten zu bestimmen. Das verwendete Analysegerät Labsys Evo Analyzer stammt von der Firma SETARAM Instrumentation und bietet im Gegensatz zu einer herkömmlichen Differential Thermo Analyse die Möglichkeit, eine DTA Messung mit einer thermogravimetrischen Messung zu kombinieren.



Abbildung 23: Aufbau der STA

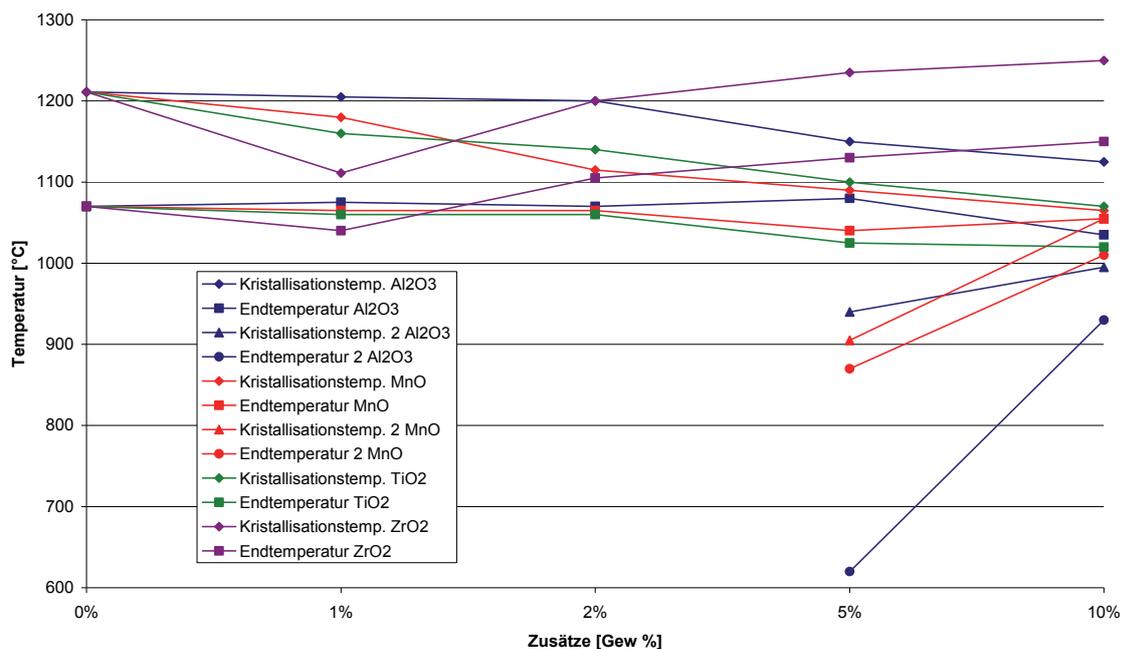
Für die Messung mittels STA wurden etwa 100 mg der Pulverprobe in einen Platintiegel eingewogen, zusammen mit einem Referenztiegel in die Probenhalter der STA eingesetzt und in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft erhitzt. Die Temperaturbehandlung erfolgte mit einer Heizrate von 20°C/min, zur Homogenisierung wurde die Temperatur bei Erreichen von 1300°C zwei Minuten gehalten und anschließend mit einer Rate von 10°C/min gekühlt. Thermoelemente messen während des Aufheiz- und Abkühlprozesses die Temperatur an den Tiegeln. Temperaturunterschiede zwischen den beiden Tiegeln und Gewichtsänderungen werden anschließend in einem Diagramm über der Temperatur dargestellt, wobei jedes thermische Ereignis in Form von endothermen und exothermen Peaks dargestellt wird. Die Auswertung erfolgt durch Auslesen der Anfangs- und Endtemperaturen der exothermen Peaks beim Abkühlen.

### 3.4.2 Ergebnisse

Die Simultanthermoanalyse wurde sowohl für das entkohlte Gießpulver E-2011-015GP ohne und mit Zusätzen von TiO<sub>2</sub>, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub> zu je 1%, 2%, 5% bzw. 10%, als auch für die Schlackenfilme E-2011-015SF, E-2011-016SF und E-2011-017SF durchgeführt. Nachfolgende Tabelle und Diagramme zeigen eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

**Tabelle 6: Übersicht über die Kristallisationstemperaturen ermittelt mit der STA**

	0%	1%	2%	5%	10%
Kristallisationstemp. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1210	1205	1200	1150	1125
Ende der Kristallisationstemp. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1070	1075	1070	1080	1035
Kristallisationstemp. 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				940	995
Ende der Kristallisationstemp. 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				620	930
Kristallisationstemp. MnO	1210	1180	1115	1090	1065
Ende der Kristallisationstemp. MnO	1070	1065	1065	1040	1055
Kristallisationstemp. 2 MnO				905	1055
Ende der Kristallisationstemp. 2 MnO				870	1010
Kristallisationstemp. TiO <sub>2</sub>	1210	1160	1140	1100	1070
Ende der Kristallisationstemp. TiO <sub>2</sub>	1070	1060	1060	1025	1020
Kristallisationstemp. ZrO <sub>2</sub>	1210	1110	1200	1235	1250
Ende der Kristallisationstemp. ZrO <sub>2</sub>	1070	1040	1105	1130	1150



**Abbildung 24: Diagramm der Kristallisationstemperaturen der Originalschlacke mit Zusätzen ermittelt mit der STA**

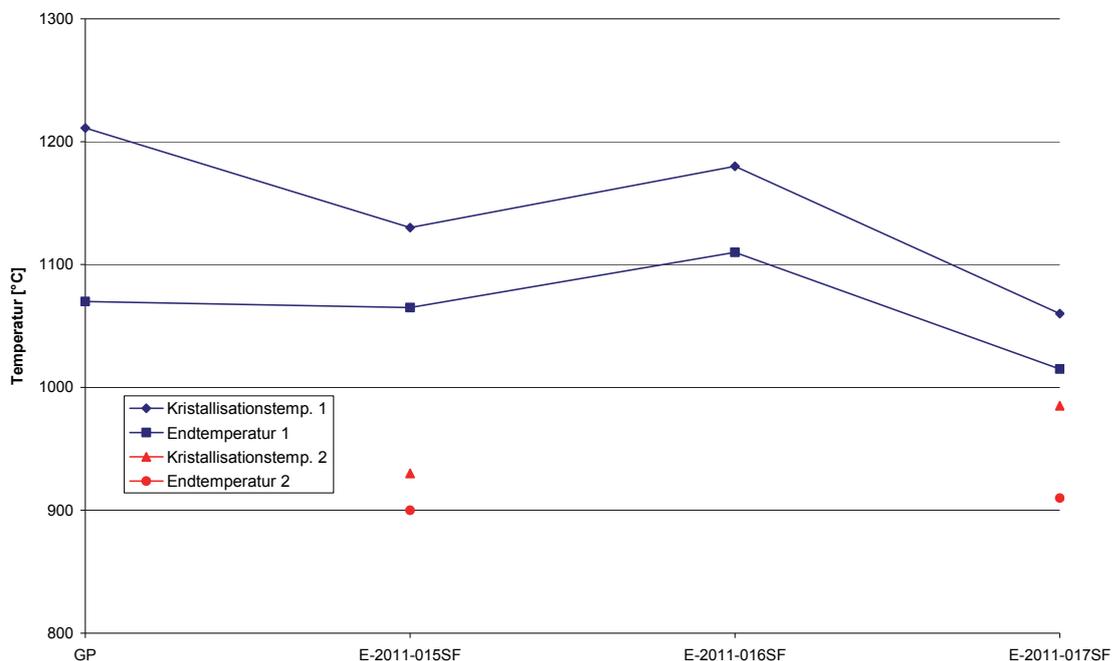
Der Zusatz von 1% bzw. 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte keine nennenswerten Unterschiede der Kristallisationstemperatur im Vergleich zur Originalschlacke. Mit steigendem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt sank die Kristallisationstemperatur und die Ausbildung von einem weiteren exothermen Peak ließ auf die Ausbildung einer zusätzlichen Phase schließen. Die Proben mit steigenden MnO Gehalten wiesen schon ab 1% Zusatz eine geringere Kristallisationstemperatur als die Originalprobe auf und zeigte bei 10% die geringste aller untersuchten Proben, mit nur geringem Unterschied zur Schlacke mit 10%-igem TiO<sub>2</sub>-Zusatz. Bei Zusätzen von 5% und 10% MnO waren ebenfalls zweite Peaks zu beobachten, was jeweils auf die Ausbildung einer weiteren Phase hindeutete. Der Zusatz von TiO<sub>2</sub> resultierte in einer konstanten Verringerung der Kristallisationstemperatur und folgte somit demselben Trend wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und

MnO. Durch die Zugabe von 1% ZrO<sub>2</sub> zur Originalschlacke erfolgte zuerst ein Absinken der Kristallisationstemperatur unter die der Originalschlacke, dann stieg sie wiederum bis auf 1250°C für die Probe mit 10% ZrO<sub>2</sub>-Zusatz.

Die folgende Tabelle und das zugehörige Diagramm (siehe Abb. 25) zeigen die Kristallisationstemperaturen der Schlackenfilme im Vergleich zur Originalschlacke.

**Tabelle 7: Kristallisationstemperaturen der Originalschlacke und zugehöriger Schlackenfilme ermittelt mit der STA**

	GP	E-2011-015SF	E-2011-016SF	E-2011-017SF
<b>Kristallisationstemperatur 1</b>	1210°C	1130°C	1180°C	1060°C
<b>Ende der Kristallisationstemp.1</b>	1070°C	1065°C	1110°C	1015°C
<b>Kristallisationstemperatur 2</b>		930°C		985°C
<b>Ende der Kristallisationstemp.2</b>		900°C		910°C



**Abbildung 25: Diagramm der Kristallisationstemperaturen der Originalschlacke und zugehöriger Schlackenfilme ermittelt mit der STA**

Die Schlackenfilme E-2011-015SF und E-2011-017SF zeigten nicht nur eine deutlich geringere Kristallisationstemperatur gegenüber der Originalschlacke und E-2011-016SF, sondern wiesen durch Ausbildung eines zweiten Peaks auf die Kristallisation einer zusätzliche Phase hin. Die im Vergleich zu den beiden anderen Schlackenfilmen höher liegende Kristallisationstemperatur von E-2011-016SF, die dennoch deutlich unter der der Originalschlacke lag, ließe sich aus der chemischen Zusammensetzung erklären (siehe 3.1), da dieser Schlackenfilm in Bezug auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> und MnO geringere Gehalte aufwies als E-2011-015SF und E-2011-017SF.

## 3.5 Tiegelkristallisationsversuche

### 3.5.1 Aufbau und Durchführung der Untersuchungen

Im Gegensatz zur STA erlauben die Tiegelkristallisationsversuche die Untersuchung einer größeren Probenmenge. Dazu wurden einige Gramm der Pulverprobe in einen konischen Platintiegel eingewogen und in eine mit Korundkugeln gefüllte Keramiktaße gestellt, die in der von der Firma Carbolite hergestellten Kammerofen „RHF 1600“ positioniert wird (siehe Abb. 26). Die Verwendung von Platintiegel wird aufgrund ihrer geringen Reaktionsfähigkeit mit der Probe bevorzugt. Über den Kamin des Ofens werden zwei zusätzliche Thermoelemente vom Typ S in den Tiegel eingeführt (siehe Abb. 27). Mit dem einen wird die Proben-temperatur gemessen, während das zweite nahe dem Tiegel angebracht wird. Auf diese Weise ist es möglich, die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Ofen zu erfassen und stattfindende Reaktionen in Abhängigkeit von der Ofenraumtemperatur zu detektieren.



Abbildung 26: Carbolite Ofen



Abbildung 27: Versuchsaufbau im Ofenraum des Carbolite Ofens

Das Aufheizen erfolgte mit einer Rate von  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bis  $1350^{\circ}\text{C}$ , nach einer fünfminütigen Haltezeit wurde mit einer Rate von  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  abgekühlt.

Die Temperaturaufzeichnung wurde mittels eines Datenloggers der Firma Almemo durchgeführt, wobei nach Auslesen der Daten die Differenz aus Ofenraum- und Proben-temperatur ermittelt wurde. Die Differenz der Temperaturen wurden gemeinsam mit der Proben-/Ofenraumtemperatur in einem Diagramm über die Versuchsdauer aufgetragen. Als Kristallisationsbeginn wurde wie bei der STA (siehe 3.4) der Beginn des exothermen Peaks, als Kristallisationsende dessen Ende definiert.

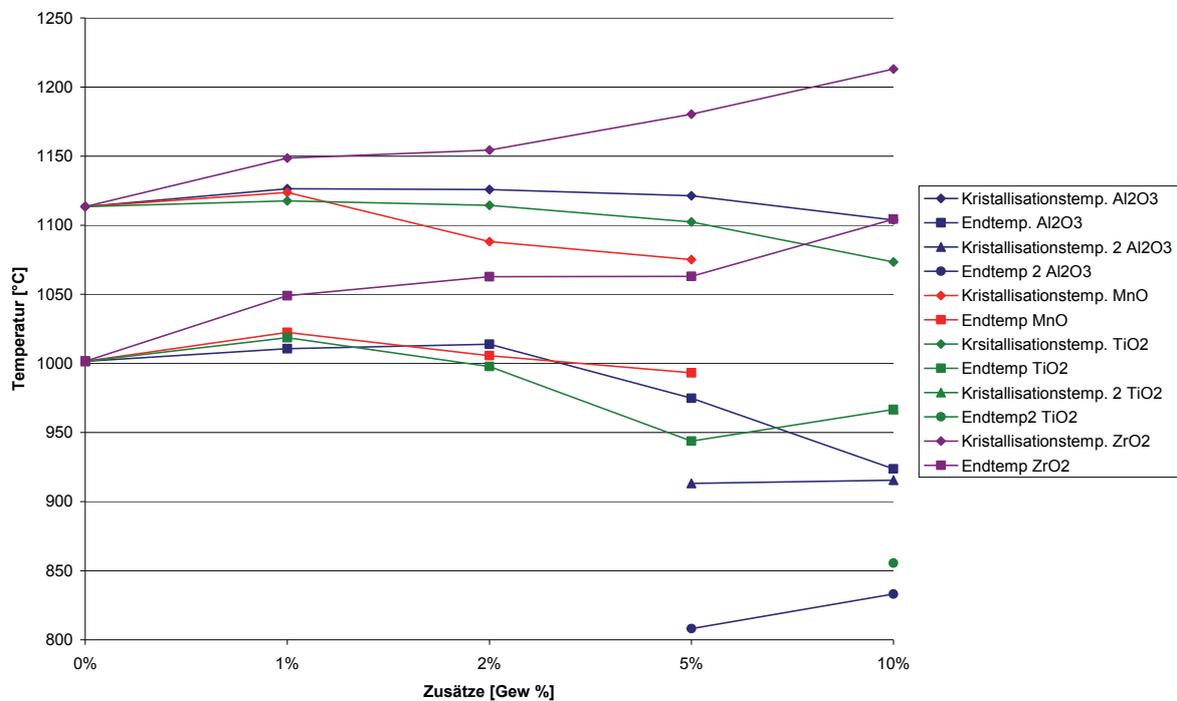
Da sich die Proben nach dem Abkühlen fast immer, mit Ausnahme der Probe mit 10%  $\text{ZrO}_2$ -Zusatz, ohne Probleme aus den Tiegeln lösten, wurden sie für mikroskopische Untersuchungen vorbereitet, um die Mineralparagenese zu bestimmen.

### 3.5.2 Ergebnisse

Nachstehend sind die Ergebnisse der Tiegelkristallisationsversuche zusammengefasst (siehe Tab. 8 und Abb. 28). Einige der untersuchten Proben zeigten bis zu drei voneinander unabhängige Peaks, was auf die Kristallisation mehrerer Mineralphasen hindeutet (siehe 3.6).

**Tabelle 8: Kristallisationstemperaturen der Originalschlacke und der Proben mit verschiedenen Zusätzen ermittelt mit den Tiegelkristallisationsversuchen**

	0%	1%	2%	5%	10%
Kristallisationstemperatur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1115	1125	1125	1120	1105
Endtemperatur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	1010	1015	975	925
Kristallisationstemp. 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				915	915
Endtemperatur 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				810	835
Kristallisationstemperatur MnO	1115	1125	1090	1075	
Endtemperatur MnO	1000	1020	1005	995	
Kristallisationstemperatur TiO <sub>2</sub>	1115	1120	1115	1100	1075
Endtemperatur TiO <sub>2</sub>	1000	1020	1000	945	965
Kristallisationstemp. 2 TiO <sub>2</sub>					965
Endtemperatur 2 TiO <sub>2</sub>					855
Kristallisationstemperatur ZrO <sub>2</sub>	1115	1150	1155	1180	1215
Endtemperatur ZrO <sub>2</sub>	1000	1050	1060	1065	1105



**Abbildung 28: Vergleich der Kristallisationstemperaturen von Originalschlacke und der Proben mit den Zusätzen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MnO und TiO<sub>2</sub>**

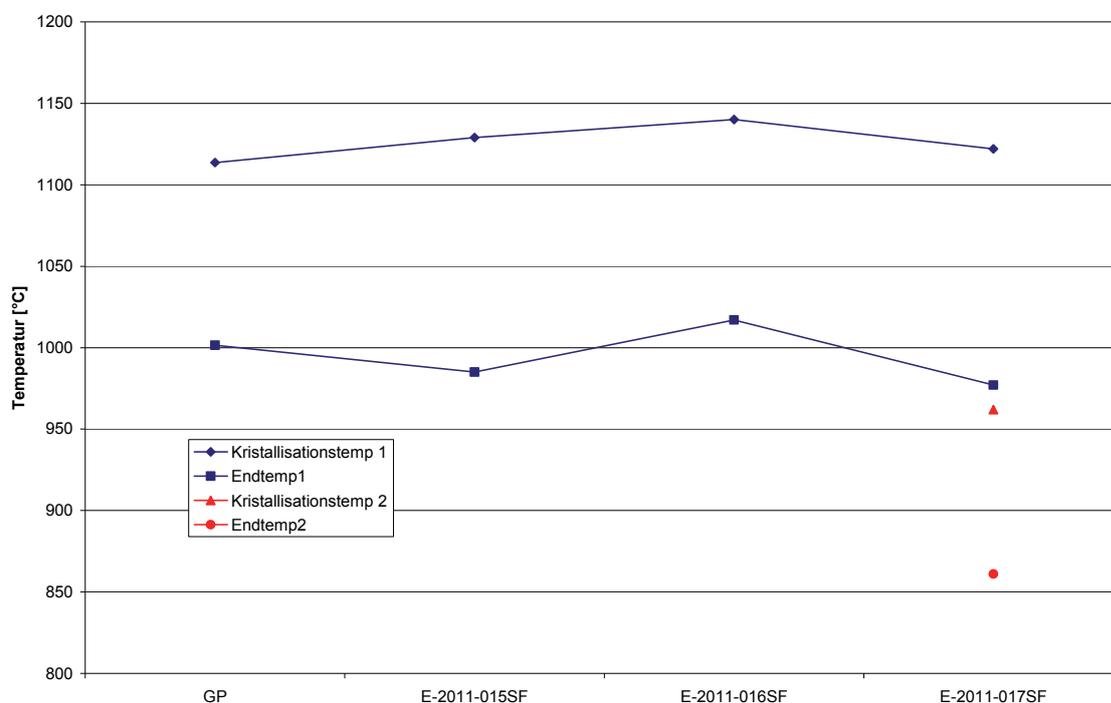
Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass nach Zusatz von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum entkohlten Gießpulver erst bei einem Gehalt von 10% eine deutlich verringerte Kristallisationstemperatur zu beobachten war. Die Bildung weiterer Phasen konnte nur bei den Proben mit 5% und 10% Zusatz detektiert werden. Die Probe mit 1% MnO Zusatz zeigte in etwa dieselbe Kristallisationstemperatur wie jene mit 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Diese sank aber bei einem Zusatz von 2% deutlich ab, was sich auch bei 5% fortsetzte. Es wurde keine Untersuchung für 10% MnO durchgeführt, da bereits bei 5% ein verstärktes Kriechen der Schlacke an den Wänden des Platintiegels zu beobachten war und bei 10% kein aussagekräftiges Temperaturprofil mehr erstellt werden hätte können. Der Zusatz von TiO<sub>2</sub> zeigte ebenfalls ein Sinken der Kristallisationstemperatur bei höheren Zusätzen, während bei 1% bzw. 2% TiO<sub>2</sub> kaum ein Einfluss zu beobachten war.

Bereits ein Zusatz von 1% ZrO<sub>2</sub> zum Originalpulver führte zu einer deutlich höheren Kristallisationstemperatur, was sich mit steigender Zugabe noch verstärkte, sodass eine Kristallisation im Falle von 10% ZrO<sub>2</sub> schon ab 1215°C stattfand.

Tabelle 9 und das zugehörige Diagramm (siehe Abb. 29) fassen die Ergebnisse der Kristallisationstemperaturen der Schlackenfilme im Vergleich zur Originalschlacke zusammen.

**Tabelle 9: Vergleich der Kristallisationstemperaturen von Originalschlacke und zugehöriger Schlackenfilme**

	GP	E-2011-015SF	E-2011-016SF	E-2011-017SF
<b>Kristallisationstemperatur 1</b>	1115	1130	1140	1120
<b>Ende der Kristallisationstemp.1</b>	1000	985	1015	975
<b>Kristallisationstemperatur 2</b>				960
<b>Ende der Kristallisationstemp.2</b>				860



**Abbildung 29: Vergleich der Kristallisationstemperaturen von Originalschlacke und zugehöriger Schlackenfilme**

Alle drei Schlackenfilme mit den internen Bezeichnungen E-2011-015SF, E-2011-016SF und E-2011-017SF zeigten eine geringfügig erhöhte Kristallisationstemperatur im Vergleich zur Originalschlacke. Bei der Probe E-2011-016SF konnte die Bildung einer weiteren Mineralphase beobachtet werden.

## 3.6 Mineralogische Untersuchung

### 3.6.1 Durchführung der Untersuchungen

Die mineralogischen Untersuchungen der Proben aus den Tiegelkristallisationsversuchen wurden mittels Auflichtmikroskop, Rasterelektronenmikroskop und Röntgendiffraktometer durchgeführt.



**Abbildung 30: Auflichtmikroskop**



**Abbildung 31: REM**

Das hier verwendete Auflichtmikroskop, Typ AX70, der Firma Olympus wurde zusätzlich mit einem Olympus U-CMAD-2 Adapter und einer Olympus 5 Mega Pixel Farbdigitalkamera Color View III ausgestattet (siehe Abb. 30). Mit dem Programm „analySIS“ konnten Fotos aufgenommen und hinsichtlich Farbe, Kontrast und Schärfe für beste Ergebnisse bearbeitet werden.

Es wurden je zwei Stellen pro Anschliffprobe mikroskopisch untersucht und mit einer 25-, 50-100-, 200- und 500-fachen Vergrößerung fotografiert. Die auflichtmikroskopische Untersuchung diente vor allem dem Auffinden von repräsentativen Stellen.

Für die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop, Typ EVO MA 15 von Zeiss (siehe Abb. 31) inklusive energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), wurden die Anschliffe mit Kohlenstoff bedampft. Das REM verfügt über eine integrierte Elektronenstrahlmikroanalyse, mit deren Hilfe die chemischen Zusammensetzungen der gebildeten Phasen ermittelt werden kann. Die Auswertung wurde mit Hilfe der Software INCA durchgeführt und diese Ergebnisse in eine Excel-Tabelle übertragen, wo sie in Mol-Prozent umgerechnet wurden, woraus Rückschlüsse auf die vorhandenen Phasen gezogen werden konnten.

Zur weiteren Phasenanalyse wurden Untersuchungen mit der RDA durchgeführt, wobei das Gerät Bruker AXS D8 Advance X-Ray Diffractometer verwendet wurde (siehe Abb. 32). Die Probe wurde in Pulverform auf den Probenhalter aufgebracht, analysiert und mit Hilfe der Software ausgewertet.



**Abbildung 32: RDA**

### 3.6.2 Ergebnisse

Es stellte sich heraus, dass die Gießschlacken hauptsächlich zu Cuspidin kristallisierten. Die Probe mit einem Zusatz von 10% TiO<sub>2</sub> wies zusätzlich auch Perovskit (CaTiO<sub>3</sub>) auf. Nach der Zugabe von 5% MnO zur entkohlten Probe wurde nach dem Erstarren eine Mn-hältige Phase detektiert, die jedoch aufgrund ihrer geringen Größe mit dem REM nicht bestimmt werden konnte. Eine weitere Analyse mittels RDA zeigte, dass es sich bei der Mn-hältigen Phase um Pyrolusit (β-MnO<sub>2</sub>) handelte.

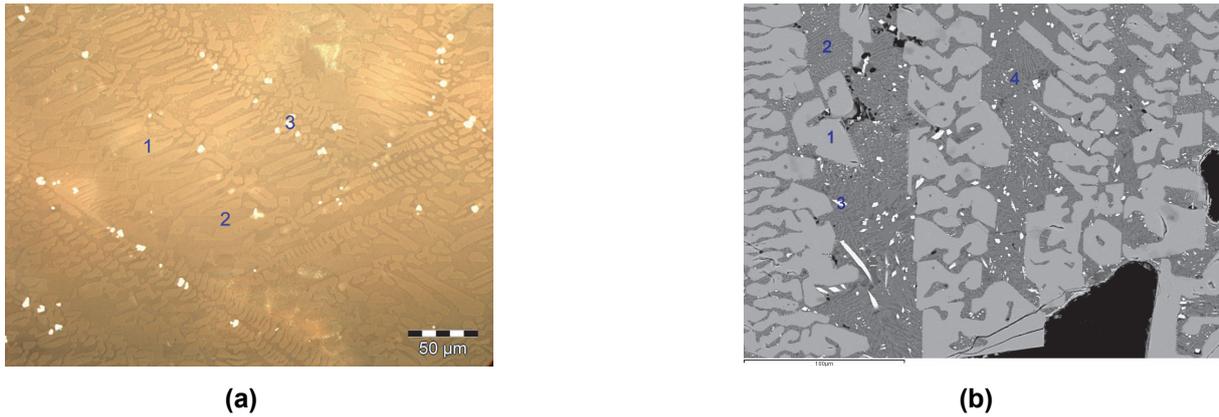
Von den Originalschlacken mit 10% MnO- bzw. 10% ZrO<sub>2</sub>-Zusatz konnten keine Anschliffe zur weiteren mikroskopischen Untersuchung hergestellt werden, da bei der Probe mit 10% ZrO<sub>2</sub>-Zusatz ein zerstörungsfreies Herauslösen aus dem Platintiegel nach den Tiegelkristallisationsversuchen nicht möglich war und für die Probe mit 10% MnO-Zusatz keine Untersuchung aufgrund extremen „Kriechens“ der Schlacke an der Tiegelwand durchgeführt werden konnte.

**Tabelle 10: Phasenparagenese der Proben mit den Zusätzen MnO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ermittelt mit dem REM inklusive energiedispersiver Röntgenspektroskopie**

		Cuspidin	glasig erstarrte Restschmelze	unbestimmbare Mineralphase	Perovskit	Pyrolusit
<b>MnO</b>	1%	x	x			
	2%	x	x			
	5%	x	x	x		x
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	1%	x	x			
	2%	x	x			
	5%	x	x			
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1%	x	x			
	2%	x	x			
	5%	x	x	x		
	10%	x	x		x	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1%	x	x			
	2%	x	x	x		
	5%	x	x	x		
	10%	x	x	x		



**Abbildung 33: Probe mit 5% MnO-Zusatz nach Durchführung der Tiegelkristallisationsversuche**

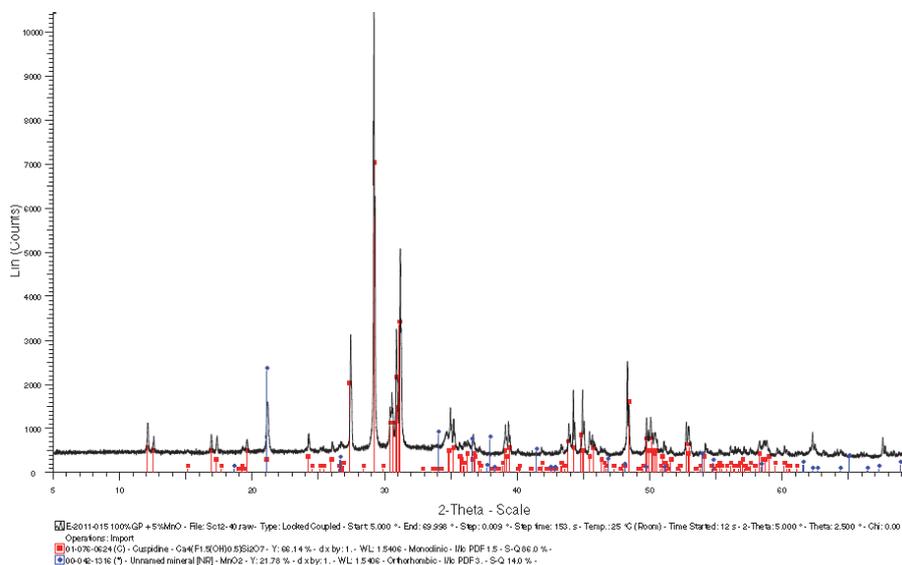


**Abbildung 34: Auflichtmikroskopische Darstellung bei (a) 500-facher Vergrößerung und (b) Rasterelektronisches Rückstreuerelektronenbild der Gießschlacke mit 5% MnO-Zusatz**

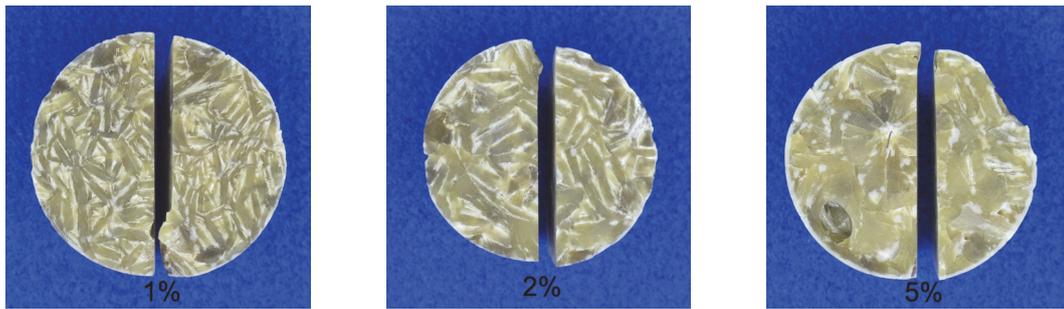
**1 Cuspidin, 2 kristalline, unbestimmbare Phase, 3 Pyrolusit, 4 glasig erstarrte Restschmelze**

Abbildung 33 zeigt die Probe mit einem Zusatz von 5% MnO nach dem Aufschmelzen und Erstarren im Kammerofen. Wie auch unter dem Heitzschmikroskop zu beobachten war (siehe 3.3), weist die Probe einen metallischen Schimmer auf. In Abb. 34a ist ein Ausschnitt bei 500-facher Vergrößerung unter dem Auflichtmikroskop zu sehen, der anschließend mit dem Rasterelektronenmikroskop hinsichtlich der Phasenparagenese genauer untersucht wurde (siehe Abb. 34b). Die hellen Phasen sind Cuspidin (1), die dunkleren Bereiche glasig erstarrte Restschmelze (4), in der sich eine weitere kristalline Phase bildete. Aufgrund ihrer geringen Größe konnte sie jedoch mit der EDX nicht bestimmt werden. Bei der weiß erscheinenden Phase handelt es sich um Pyrolusit (3). Für alle Gießschlacken mit MnO-Zusatz war deutlich zu erkennen, dass zuerst Cuspidin in Form von Dendriten auskristallisierte, bevor sich zwischen den Cuspidinkristallen eine weitere kristalline Phase bildete und die Restschmelze glasig erstarrte. Bei Zugabe von 5% MnO zur Originalschlacke bildete sich Pyrolusit noch vor der Kristallisation der Mineralphase mit der geringen Kristallgröße aus.

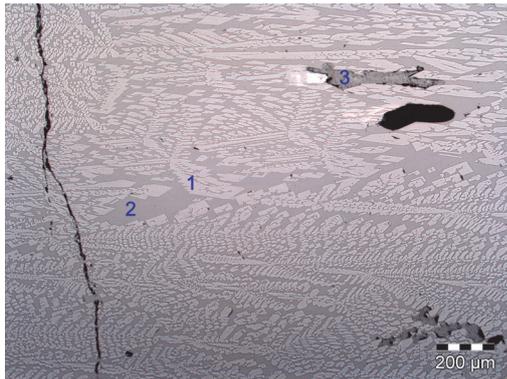
Nachfolgend ist das Diffraktogramm für die Probe mit 5% MnO-Zusatz dargestellt (siehe Abb. 35). Abgesehen von dem bereits ermittelten Cuspidin detektierte die RDA außerdem Pyrolusit ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>). Aufgrund des relativ geringen Volumsanteils der Mineralphase in der glasig erstarrten Restschmelze, konnte diese auch mit der RDA nicht identifiziert werden.



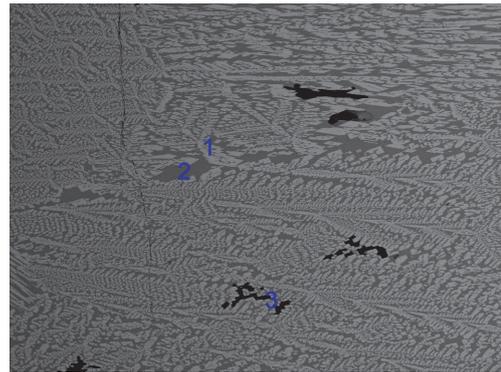
**Abbildung 35: Diffraktogramm der Originalschlacke mit 5% MnO**



**Abbildung 36: Proben mit 1%, 2% und 5%  $ZrO_2$ -Zusatz nach Durchführung der Tiegelkristallisationsversuche**



(a)



(b)

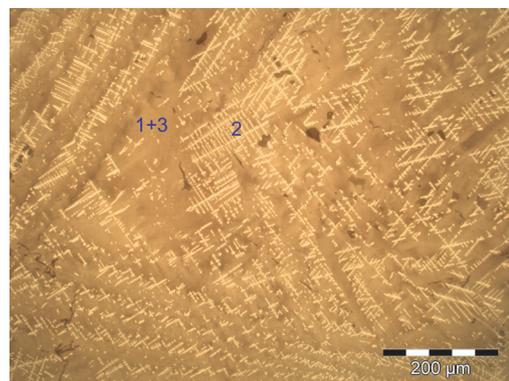
**Abbildung 37: Auflichtmikroskopische Darstellung bei (a) 100-facher Vergrößerung und (b) Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild der Gießschlacke mit 1%  $ZrO_2$ -Zusatz**

1 Cuspidin, 2 glasig erstarrte Restschlacke, 3 Ausbruch

Wie in Abbildung 36 deutlich zu sehen ist, bildeten sich mit steigenden  $ZrO_2$ -Zusätzen größere Kristalle aus. Der Zusatz von  $ZrO_2$  resultierte in allen Fällen ausschließlich in der Ausbildung von Cuspidin in der homogenen, glasig erstarrten Restschmelze, wobei auch hier Cuspidin in Form von Dendriten kristallisierte (siehe Abb. 37a und 37b). Mit steigendem  $ZrO_2$ -Gehalt veränderte sich jedoch die Form der Dendriten, die zunehmend länglicheres Wachstum zeigten.



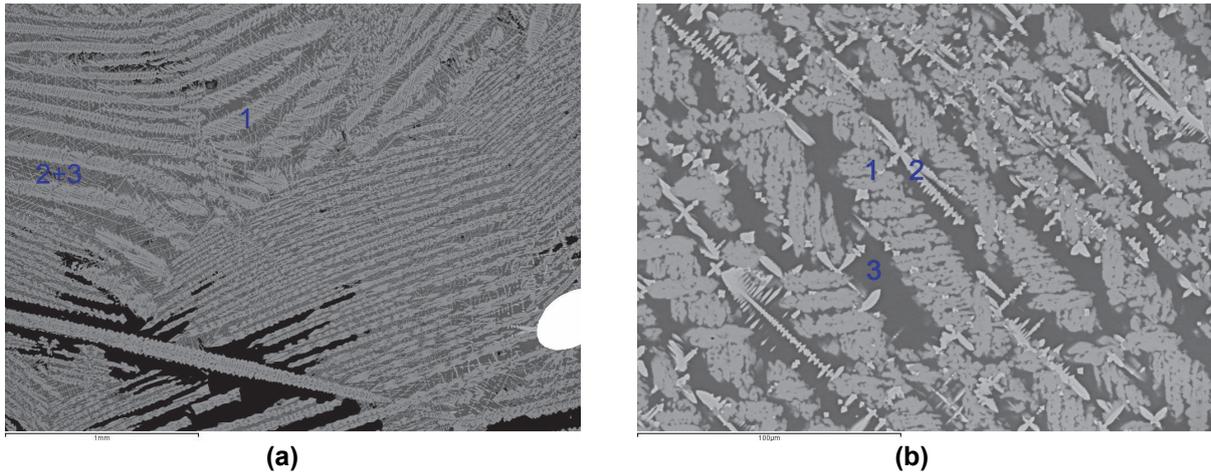
(a)



(b)

**Abbildung 38: Probe mit 10%  $TiO_2$ -Zusatz nach (a) Durchführung der Tiegelkristallisationsversuche und (b) auflichtmikroskopische Darstellung der Probe mit 10%  $TiO_2$ -Zusatz bei 200-facher Vergrößerung**

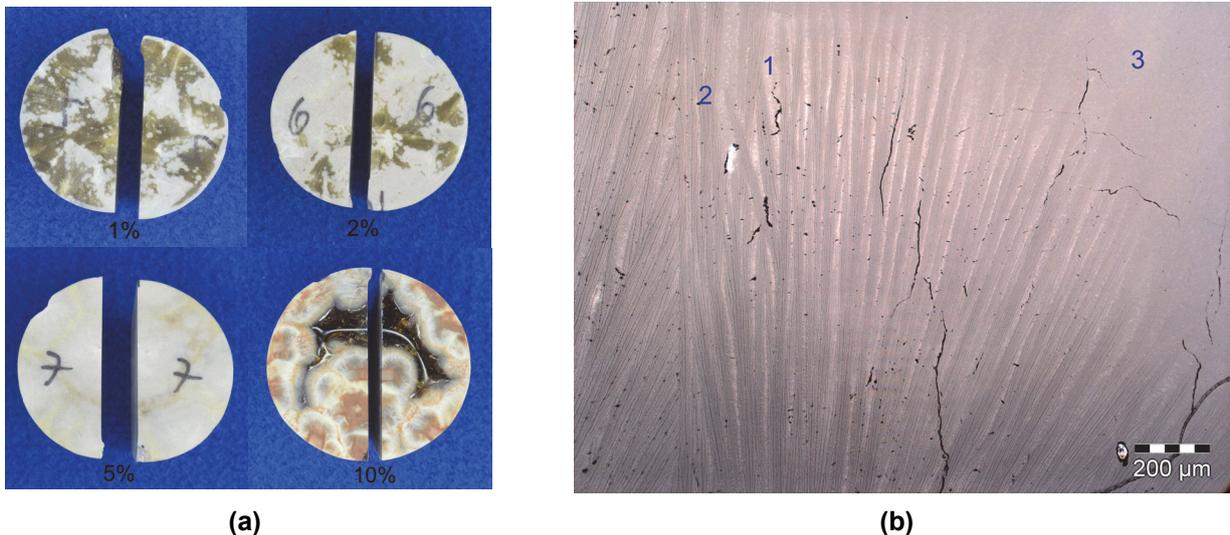
1 Cuspidin, 2 Perovskit, 3 glasig erstarrte Restschlacke



**Abbildung 39: Rasterelektronenmikroskopische Rückstreuelektronenbilder der Originalschlacke mit 10% TiO<sub>2</sub>-Zusatz (a) im Überblick und (b) im Detail**

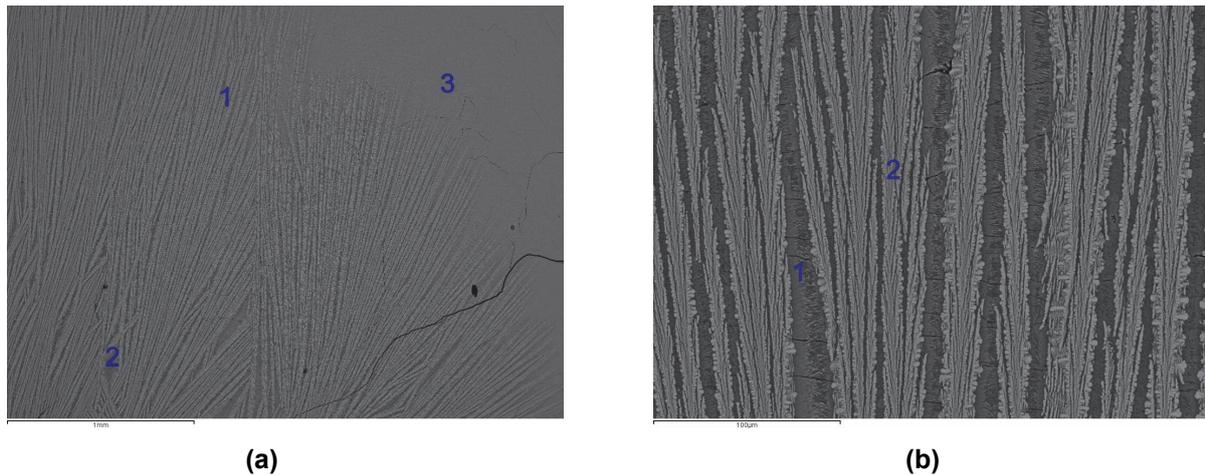
**1 Cuspidin, 2 Perovskit, 3 glasig erstarrte Restschlacke**

Die Proben mit TiO<sub>2</sub>-Zusatz zeigten alle als Hauptphase dendritisch kristallisierten Cuspidin mit länglichem Wachstum, was auch makroskopisch in Form von nadeligen Kristallen zu sehen war (siehe Abb. 38a), und eine glasig erstarrte Restschmelze mit geringem Porenanteil, der vor allem in der Nähe des Platindrahtes zu beobachten war. Bei 5% TiO<sub>2</sub>-Zusatz war zusätzlich eine kristalline Phase zu beobachten, die allerdings aufgrund der geringen Kristallgröße nicht näher bestimmt werden konnte. Ab einem Zusatz von 10% TiO<sub>2</sub> kristallisierte außerdem Perovskit. Wie deutlich in den Abbildungen 38b bis 39b zu sehen ist, fand zuerst großflächig die Kristallisation von Cuspidin statt, bevor sich an dessen Kristallgrenzen Perovskit und letztendlich eine homogene, glasig erstarrte Restschmelze ausbildeten.



**Abbildung 40: Proben mit 1%, 2%, 5% und 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz nach (a) Durchführung der Tiegelkristallisationsversuche und (b) auflichtmikroskopische Darstellung der Probe mit 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz bei 100-facher Vergrößerung**

**1 unbestimmbare Mineralphase + glasig erstarrte Restschlacke, 2 Cuspidin, 3 glasig erstarrte Restschlacke**



**Abbildung 41: Rasterelektronenmikroskopische Rückstreuelektronenbilder der Originalschlacke mit 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz (a) im Überblick und (b) im Detail**

- 1 unbestimmbare Mineralphase + glasig erstarrte Restschlacke, 2 Cuspidin  
3 glasig erstarrte Restschlacke**

Die Zugabe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Originalschlacke zeigte schon ab einem Zusatz von 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Ausbildung einer unbestimmbaren, fein kristallinen Mineralphase (siehe Abb. 40b), die zwischen den länglichen, dendritischen Cuspidinkristallen und der glasig erstarrten Restschmelze auftraten und mittels REM nicht weiter zu bestimmen war. Durch weitere Untersuchung mittels RDA wurde diese fein kristalline Mineralphase als Orthoklas (K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]) identifiziert. Weiters war auch hier Porenbildung zu beobachten, die vorallem im Bereich um den Platindraht stattfand und besonders bei Zusätzen von 5% und 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verstärkt und fein verteilt zu sehen war. Bei geringer Vergrößerung schien der Cuspidin in Form von Nadeln ausgebildet zu sein (siehe Abb. 41a), was sich allerdings bei höherer Vergrößerung nicht bestätigte. Es konnte ein feines, dendritisches Wachstum erkannt werden (siehe Abb. 41b). Eine weitere Auffälligkeit dieser Probe war, dass sie nicht vollständig auskristallisierte und ein Teil der Probe vollkommen glasig erstarrte wie in Abbildung 40a bis 42a zu sehen ist.

## 3.7 Single Hot Thermocouple Technique

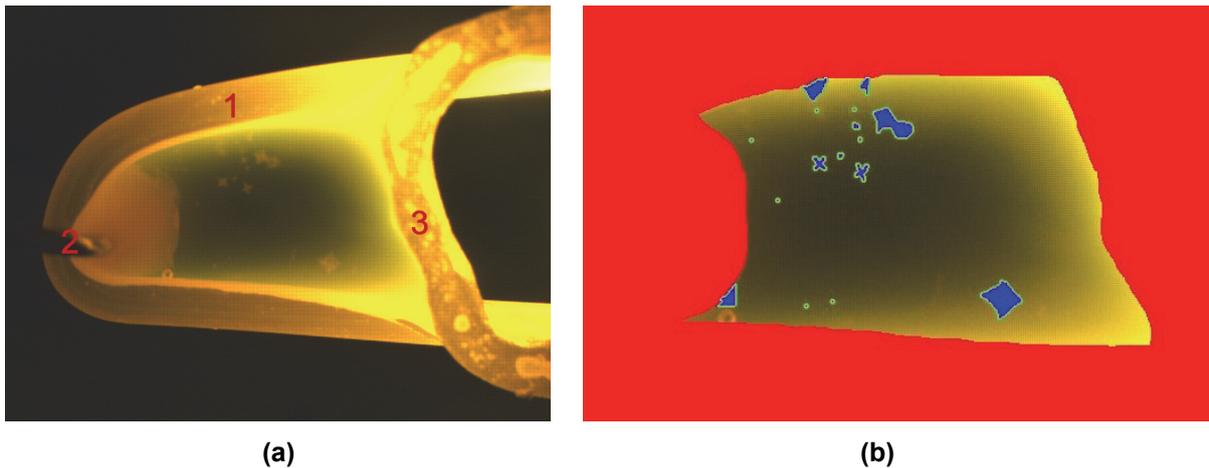
### 3.7.1 Durchführung der Untersuchungen

Bei der Versuchsdurchführung der SHTT werden zwei Verfahren angewendet: Continuous Cooling mit konstanter Kühlrate (CCT) und isotherme Versuche (TTT), bei denen ein Abschrecken auf eine bestimmte Temperatur und eine Haltezeit bis zur vollständigen Kristallisation erfolgte.

Ein Platindraht mit aufgeschweißtem Typ-S-Thermoelement wird in den Ofenraum eingespannt, an eine Stromquelle angeschlossen und auf 1300°C aufgeheizt. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, wird ein Teil der gepressten Probe aufgebracht und aufgeschmolzen. Mit einer Aufspannhilfe wird die schmelzflüssige Schlacke innerhalb der Platindrahtschleife aufgespannt, die Probe je nach Verfahren gekühlt und die Kristallisation beobachtet. Dabei spielt vorallem die Transparenz der Schlacke für die anschließende Auswertung eine große Rolle.

Mit Hilfe eines Computerprogramms können entweder ein Videostream und/oder Bilder aufgezeichnet werden, die für die spätere Auswertung herangezogen werden. Hierfür werden charakteristische Bilder ausgewählt, die anschließend in einem

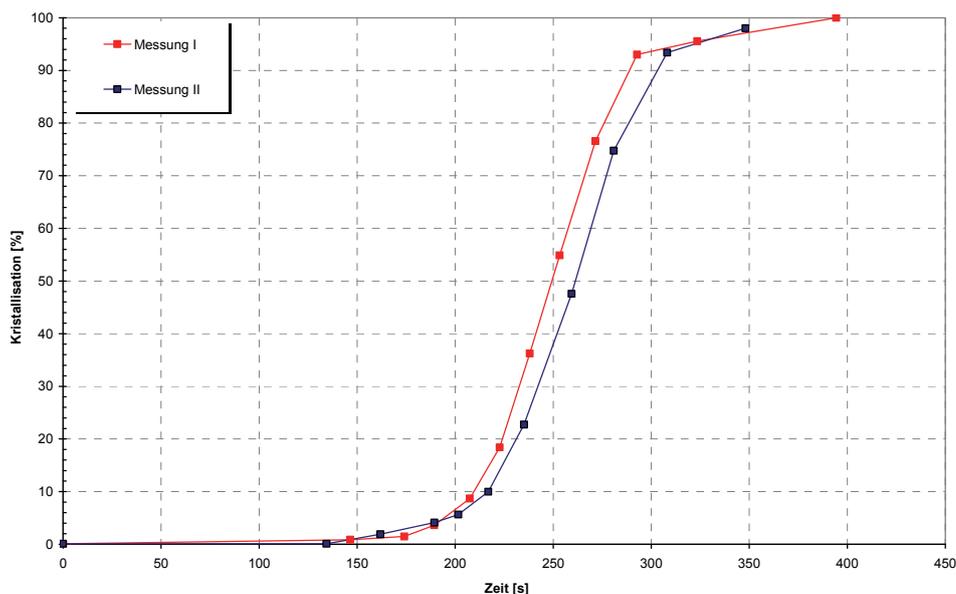
Bildbearbeitungsprogramm bearbeitet werden. Dort werden Kristalle blau eingefärbt, um eine Bestimmung der Fläche, des wachstumsfähigen Umfangs (grüne Linie) und in weiterer Folge die Berechnung des kristallinen Anteils in Abhängigkeit der Versuchszeit zu ermöglichen (siehe Abb. 43). Die erhaltenen Werte werden schließlich in einem Diagramm veranschaulicht dargestellt. Als Startbild gilt im Fall von TTT-Versuchen jenes, bei dem die gewünschte Temperatur erreicht wurde, alle weiteren Bilder werden je nach Fortschritt der Kristallisation ausgesucht, bis die Kristallisation abgeschlossen ist. Im Fall von CCT-Versuchen wird als erstes Bild jenes verwendet, das nach Erreichen der Liquidustemperatur eine homogene Schmelze zeigt, alle weiteren Bilder werden wie auch bei den TTT-Versuchen je nach Kristallisationsfortschritt ausgewählt.



**Abbildung 42: Kristallisation einer Probe mit 1% TiO<sub>2</sub>-Zusatz bei (a) 1015°C mit einer Kühlrate von 5°C/min und (b) zugehöriger Auswertung mit einem Bildbearbeitungsprogramm**

**1 Platindraht, 2 Thermoelement, 3 Aufspannhilfe**

Folgende graphische Darstellung zeigt als Beispiel den ermittelten kristallinen Anteil in Abhängigkeit der Versuchsdauer für zwei CCT-Messungen mit Kühlraten von 50°C/min.



**Abbildung 43: Graphische Darstellung des kristallinen Anteils in Abhängigkeit von der Zeit für die Originalschlacke mit 2% TiO<sub>2</sub>-Zusatz bei konstanter Kühlrate von 50°C/min**

### 3.7.2 Ergebnisse

Bei den TTT-Versuchen kristallisierte die Originalschlacke zwischen 900°C und 1100°C zuerst dendritisch, wobei Platindraht, Aufspannhilfe und Thermoelement als Keime fungierten und den Ort der ersten Kristallisation darstellten. Für die weitere Kristallisation zwischen 900°C und 1050°C konnte keine eindeutige Kristallform erkannt werden, da sich einzelne, sehr kleine Kristalle ausbildeten. Mit fortschreitender Kristallisation konnten sowohl das Wachstum dieser Kristalle zu geringfügig größeren, als auch die Bildung weiterer kleiner Kristalle im bereits kristallisierten Bereich beobachtet werden. Bei 1100°C setzte sich das dendritische Wachstum fort, bis die Probe vollständig kristallisiert war.

Bei den CCT-Versuchen der Originalschlacke ging die Kristallisation vorallem vom Thermoelement aus, wobei bei einer Kühlrate von 10°C/min nadeliges Wachstum und bei 50°C/min dendritisches und nadeliges Wachstum zu beobachten war.

Der Zusatz von 1% TiO<sub>2</sub> resultierte in dendritischer Kristallisation für die Temperaturen 900°C, 1000°C, 1100°C und 1150°C, wobei sich die ersten Kristalle zuerst vorallem am Platindraht und der Aufspannhilfe ausbildeten. Die weitere Kristallisation zeigte überwiegend dendritisches Wachstum mit zusätzlichen pyramidenförmigen Kristallen bei 900°C und nadeligen bei 1000°C und 1100°C. Bei 1150°C bildeten sich zusätzlich zu den Dendriten sternförmige Kristalle in der Schmelze aus. Die CCT-Versuche wurden mit Kühlraten von 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min und 50°C/min durchgeführt. Die erste Kristallisation bei 5°C/min fand in Form von pyramidenförmigen Kristallen am Thermoelement und in der Schmelze statt und setzte sich mit anschließendem dendritischen Wachstum fort. Bei 10°C/min waren Nadeln zu beobachten, die vom Thermoelement aus in die Schmelze wuchsen und sich bei weiterer Kühlung weiter ausprägten. Mit einer Kühlrate von 20°C/min konnten dendritische Kristalle an der Aufspannhilfe und dem Thermoelement beobachtet werden, bevor sich zusätzliche sternförmige Kristalle in der Schlacke und am Thermoelement ausbildeten. Bei 50°C/min kristallisierten zuerst sternförmige Kristalle in der Schmelze, anschließend bildeten sich auch Dendriten aus, die von der Aufspannhilfe und dem Platindraht aus in die Mitte der Schmelze wuchsen.

Die Proben mit 2% TiO<sub>2</sub>-Zusatz zeigten im Gegensatz zur Originalschlacke und den Proben mit 1% TiO<sub>2</sub> verändertes Kristallisationsverhalten. Bei 900°C kristallisierten zuerst feine Nadeln am Platindraht, anschließend bildeten sich winzige Kristalle, denen keine eindeutige Kristallform zuzuordnen war und die nur geringfügiges Wachstum zeigten. Sternförmige Kristalle mit dendritischem Wachstum bildeten sich zuerst in der Schmelze bei 1000°C aus, bevor nadelige Kristalle an der Aufspannhilfe zu beobachten waren. Die Kristallisation bei 1100°C war vorallem dendritisch und begann an der Aufspannhilfe und dem Thermoelement. Die weitere Kristallisation setzte sich in Form von Nadeln ebenfalls an der Aufspannhilfe und dem Thermoelement fort.

Für die CCT-Versuche war bei Kühlraten von 5°C/min, 10°C/min und 20°C/min zu Beginn ausschließlich nadelige Kristallisation zu beobachten, die vom Thermoelement und der Aufspannhilfe ausgingen. Bei 5°C/min bildeten sich in weiterer Folge Dendriten aus, während sich die nadelige Kristallisation bei 10°C/min und 20°C/min fortsetzte. Kühlraten von 50°C/min resultierten in dendritischem Wachstum mit anschließender Ausbildung von sternförmigen Kristallen in der Schmelze.

Nachfolgende Tabelle zeigt eine Übersicht der durchgeführten Untersuchungen an der Originalschlacke und der Originalschlacke mit 1% bzw. 2% TiO<sub>2</sub>-Zusatz, dem Ort und der Form der ersten Kristallisation (Platindraht, Aufspannhilfe, Thermoelement, Schmelze) sowie der weiteren Kristallisation.

Tabelle 11: Überblick über die Kristallisation und Form der Kristallisation mittels SHTT

Originalgießschlacke	Kristallisationsbeginn		weitere Kristallisation	
900°C	P	dendritisch	S	feine Kristalle
950°C	A	dendritisch	P	feine Kristalle
1000°C	P + S	dendritisch	A + T	feine Kristalle
1050°C	A + T	dendritisch	P + S	feine Kristalle
1100°C	T	dendritisch	A	dendritisch
10°C/min	T	nadelig	T	ausgeprägte Nadeln
50°C/min	A	dendritisch	T	dendritisch + nadelig
<b>Zusatz von 1% TiO<sub>2</sub></b>				
900°C	P	dendritisch	A + T + S	pyramidenförmig + dendritisch
1000°C	A + P	dendritisch	T	dendritisch + nadelig
1100°C	A + T	dendritisch	A + T	dendritisch + nadelig
1150°C	A	dendritisch	T + S	sternförmig mit dendritischem Wachstum
5°C/min	T + S	pyramidenförmig	T + S	pyramidenförmig mit dendritischem Wachstum
10°C/min	T	nadelig	T	ausgeprägte Nadeln
20°C/min	A + T	dendritisch	T + S	sternförmig mit dendritischem Wachstum
50°C/min	S	sternförmig	A + P	sternförmig mit dendritischem Wachstum dendritisches Wachstum
<b>Zusatz von 2% TiO<sub>2</sub></b>				
900°C	P	fein nadelig	A	feine Kristalle
1000°C	S	sternförmig mit dendrit. Wachstum	A + P	nadelig
1100°C	A + T	dendritisch	A + T	nadelig
5°C/min	T	nadelig	A + T	dendritisch
10°C/min	A	nadelig	T	nadelig
20°C/min	T	nadelig	T	nadelig
50°C/min	T	dendritisch	S	sternförmig mit dendritischem Wachstum

A = Aufspannhilfe

S = Schmelze

P = Platindraht

T = Thermoelement

Die folgenden Diagramme (Abb. 45 und 46) veranschaulichen, dass sowohl bei 900°C als auch bei 1000°C die Gießschlacke im Originalzustand früher kristallisierte als die Gießschlacken mit den Zusätzen von 1% bzw. 2% TiO<sub>2</sub>, wobei die Probe mit 2% TiO<sub>2</sub> die längste Kristallisationsdauer aufwies.

Es zeigte sich, dass der Kristallisationsbeginn bei 900°C annähernd gleich war, während bei 1000°C mit steigendem TiO<sub>2</sub>-Zusatz der Kristallisationsbeginn früher eintrat als bei der Originalschlacke. Weiters war zu beobachten, dass die Kristallisation bei 1000°C langsamer vor sich ging als bei 900°C, wobei bei beiden Temperaturen die Proben mit 2% TiO<sub>2</sub> Zusatz am längsten benötigten, um vollständig auszukristallisieren.

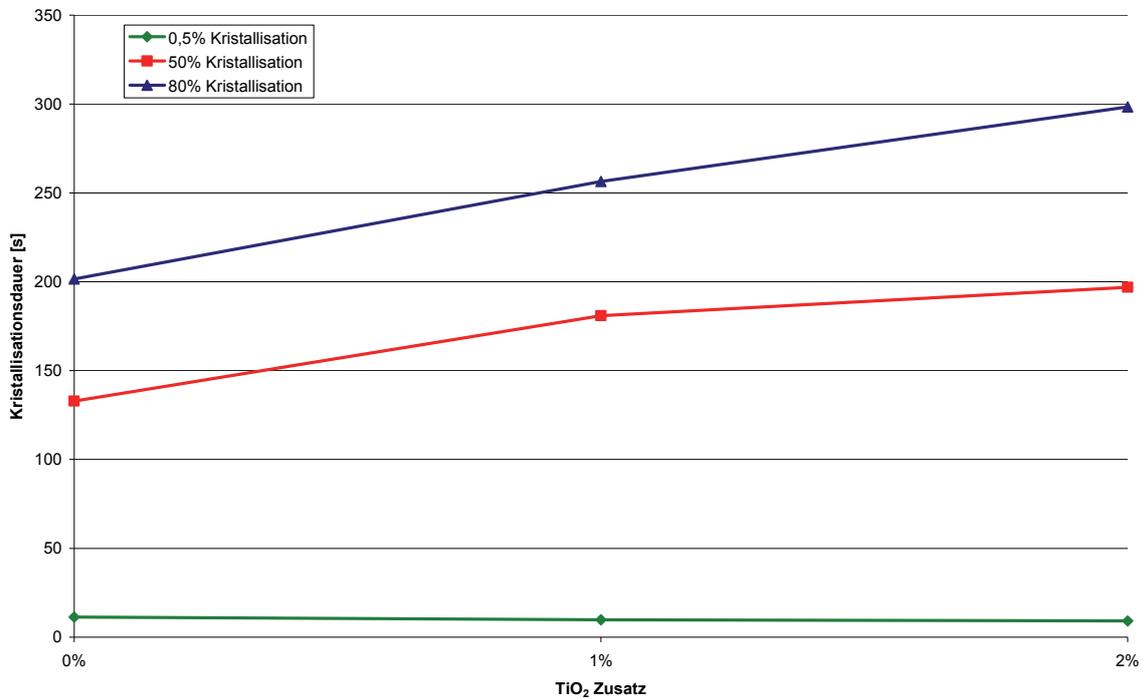


Abbildung 44: Gegenüberstellung der kristallinen Anteile von 0,5%, 50% und 80% für die Originalschlacke und die Gießschlacken mit 1% bzw. 2% TiO<sub>2</sub>-Zusatz in Abhängigkeit von der Kristallisationsdauer bei 900°C

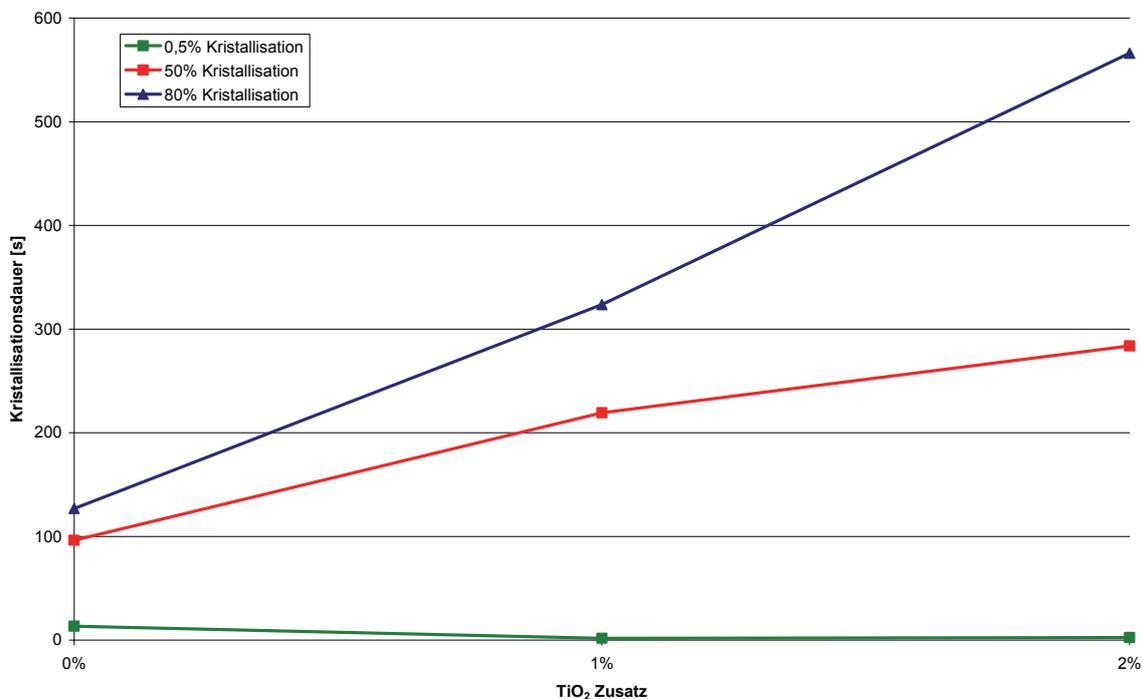
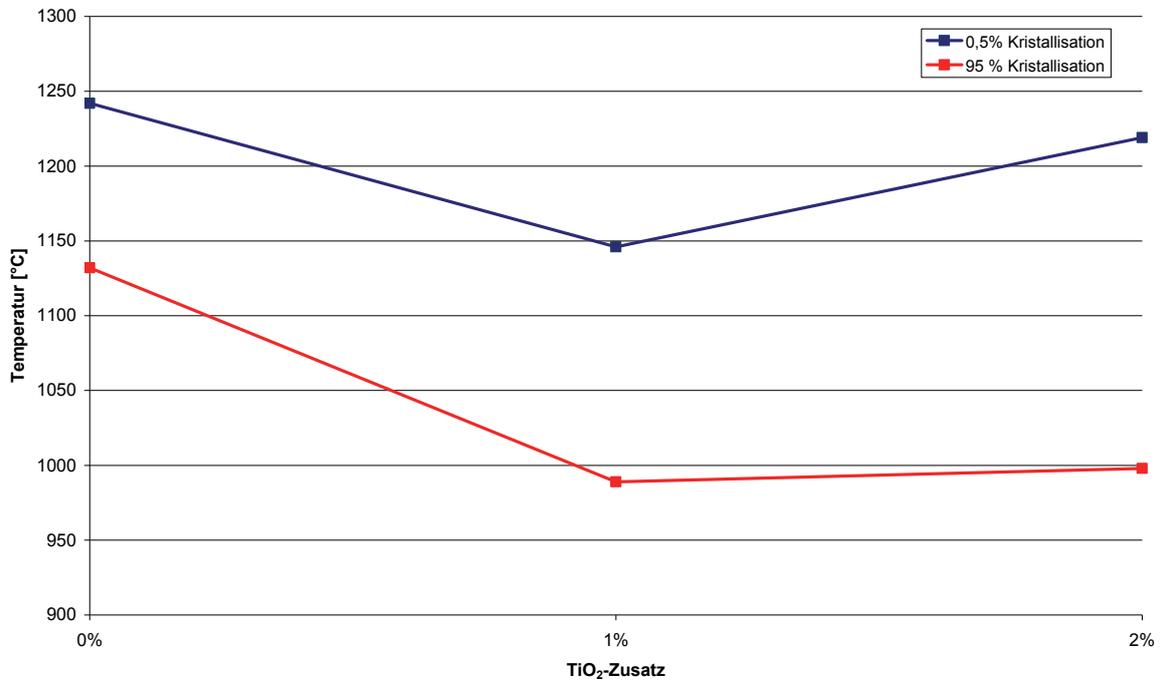
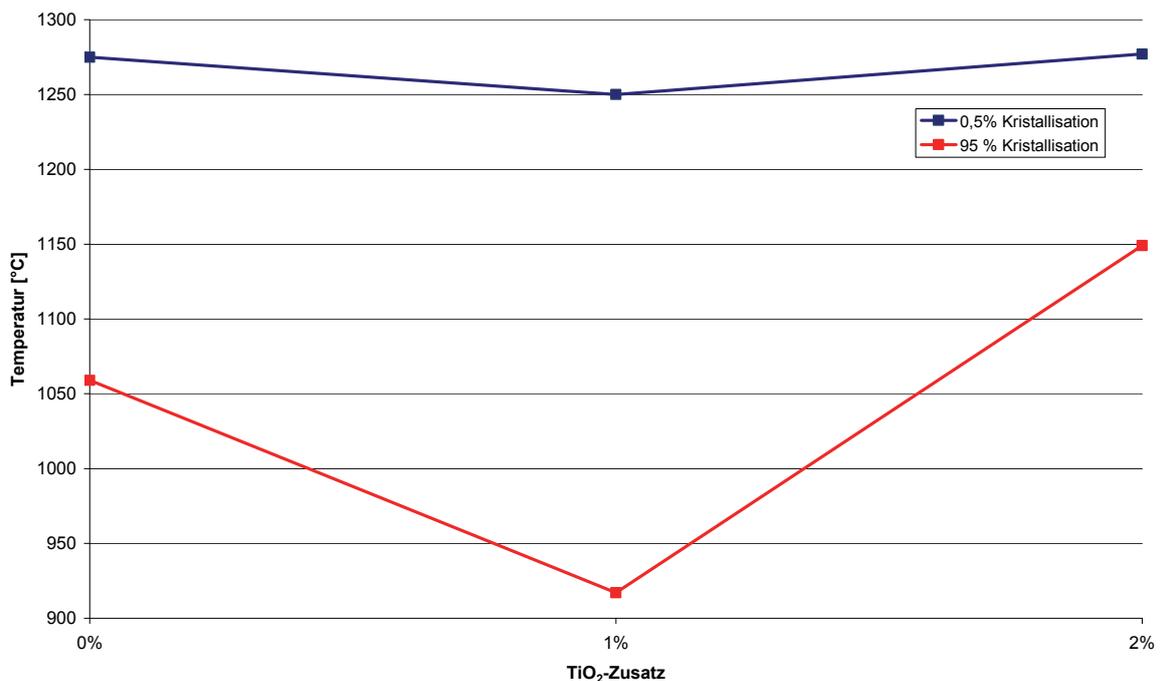


Abbildung 45: Gegenüberstellung der kristallinen Anteile von 0,5%, 50% und 80% für die Originalschlacke und die Gießschlacken mit 1% bzw. 2% TiO<sub>2</sub>-Zusatz in Abhängigkeit von der Kristallisationsdauer bei 1000°C

Die folgenden Diagramme stellen die Temperaturen des Kristallisationsbeginns und des Kristallisationsendes in Abhängigkeit vom  $\text{TiO}_2$ -Zusatz bei Kühlraten von  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  und  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  dar. Es konnte sowohl bei einer Kühlrate von  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  als auch bei  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  ein Minimum der Kristallisationstemperaturen für einen Zusatz von 1%  $\text{TiO}_2$  festgestellt werden. Wie auch bei anderen Temperaturen beobachtet werden konnte, stieg die Kristallisationsdauer mit steigendem Zusatz an  $\text{TiO}_2$ , wobei das Kristallisationsende bei einer Kühlrate von  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  schneller erreicht war als bei  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



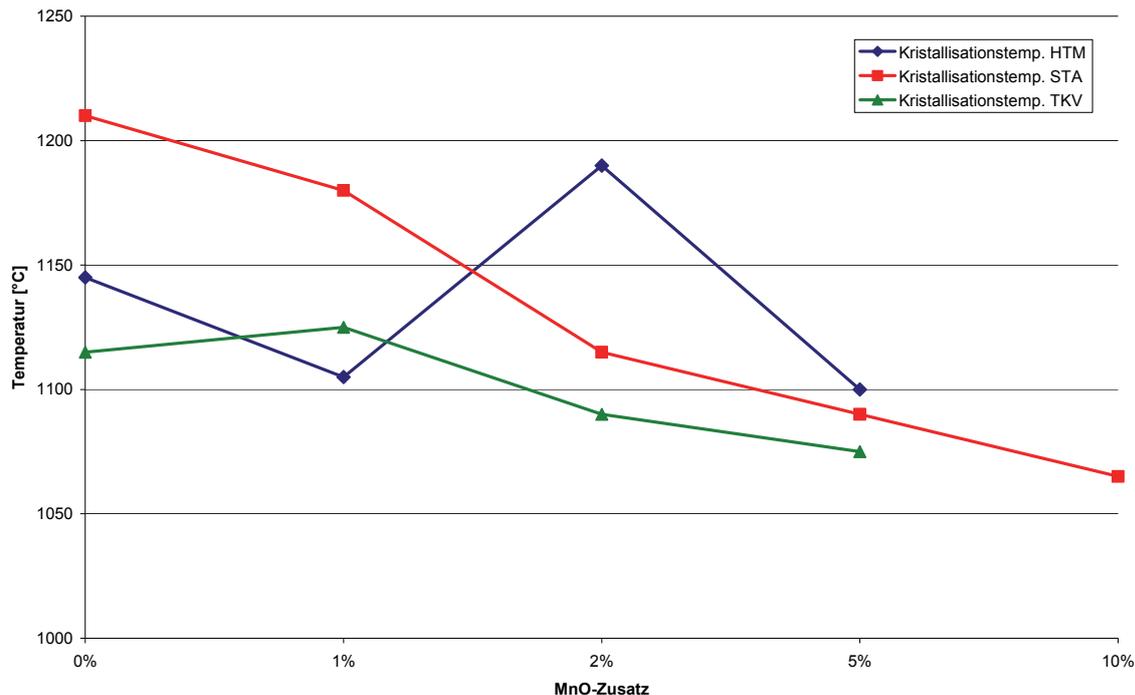
**Abbildung 46: Gegenüberstellung der kristallinen Anteile von 0,5% und 95% für die Originalschlacke und die Gießschlacken mit 1% bzw. 2%  $\text{TiO}_2$ -Zusatz in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Kühlrate von  $50^\circ\text{C}/\text{min}$**



**Abbildung 47: Gegenüberstellung der kristallinen Anteile von 0,5% und 95% für die Originalschlacke und die Gießschlacken mit 1% bzw. 2%  $\text{TiO}_2$ -Zusatz in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Kühlrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$**

## 4 Interpretation der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

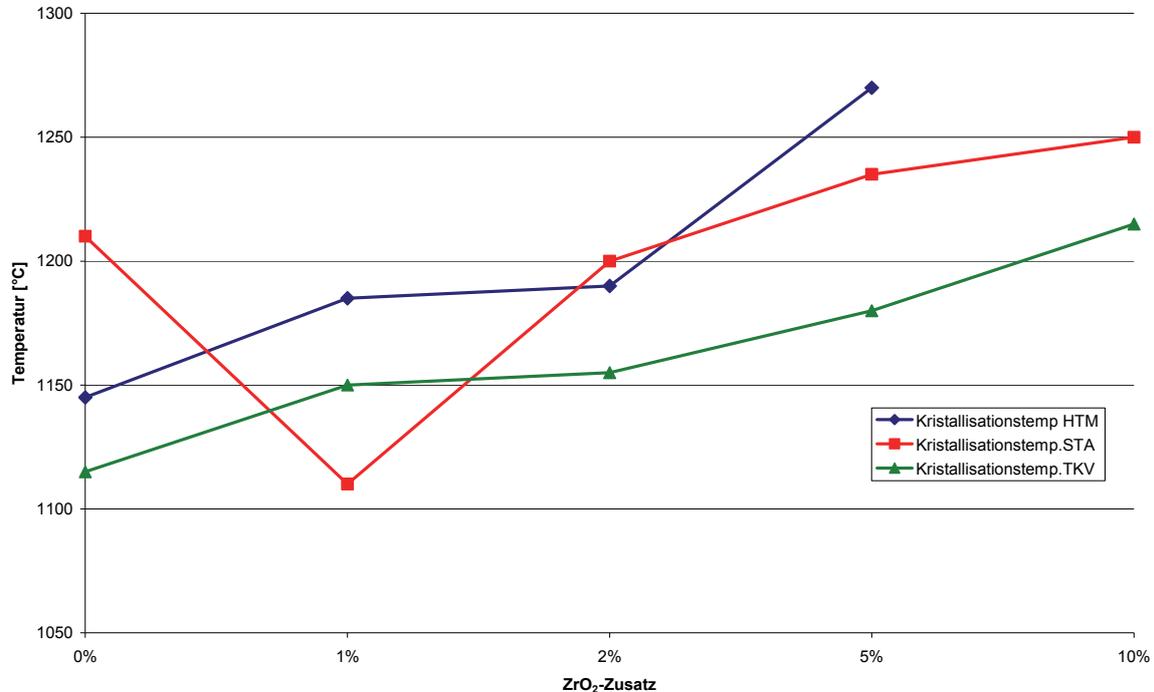
Die Untersuchungen der Originalschlacke mit dem HTM zeigten, dass die erste Kristallisation in Form von Nadeln und Säulen am Platindraht stattfand, was mit den Ergebnissen der SHTT übereinstimmt, da auch hier zuerst Nadeln am Thermoelement kristallisierten. Der Unterschied der Kristallisationstemperaturen der Originalschlacke zwischen HTM, STA und Tiegelkristallisationsversuchen liegt einerseits daran, dass die Probe in der STA bis zu höheren Temperaturen aufgeheizt wurde, um die Bildung einer homogenen Schmelze sicherzustellen, wodurch es zu einem vermehrten Abdampfen der flüchtigen Bestandteile in Form von Alkalien und Fluoriden kam.



**Abbildung 48: Übersicht der Kristallisationstemperaturen von HTM, STA und TKV der Originalschlacke und der Originalschlacke mit 1%, 2%, 5% und 10% MnO-Zusatz**

Die Zugabe von MnO zur Originalschlacke verursachte ein Absinken der Kristallisationstemperaturen, was vorallem die Untersuchungen mittels Tiegelkristallisationsversuchen und STA verdeutlichten. Eine Abweichung bei der Probe mit 2% MnO durch einen Anstieg der Kristallisationstemperatur im HTM hatte folgende Gründe: Während bei 1% bzw. 5% die Kristallisation innerhalb der Schlackenschicht stattfand, kristallisierte die Probe mit 2% MnO eher an der Oberfläche und konnte daher zu einem früheren Zeitpunkt detektiert werden. Aufgrund des gebildeten metallischen Schimmers konnte keine Kristallisation in den unteren Ebenen beobachtet werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen mittels STA und TKV erwiesen sich daher als aussagekräftiger. Generell war die Untersuchung mittels HTM bei höheren Gehalten von MnO nicht geeignet, um eine exakte Aussage über die Temperatur der ersten Kristallisation zu treffen, da die Detektion der ersten Kristalle durch die extrem verringerte Transparenz der Schlacke erschwert wurde. Allerdings gibt das HTM Aufschluss über die Kristallform. Durch Zugabe von MnO kristallisierten vorallem feine, schnell wachsende Nadeln, die jedoch nur einen geringen Volumsanteil der Schlacke einnahmen, bevor sich langsam wachsende Säulen großflächig ausbildeten, auf denen sich feine Dendriten bildeten. Die Wärmetönung bei der Kristallisation der feinen Nadeln dürfte zu gering gewesen sein, sodass sie in STA und TKV nicht erfasst werden konnte. Erst bei der Ausbildung der Säulen konnte die Kristallisation in TKV und STA detektiert werden. Dies erklärt auch den Temperaturunterschied zwischen dem HTM und den beiden anderen Methoden. Die mineralogische Untersuchung zeigte, dass MnO bei 1%

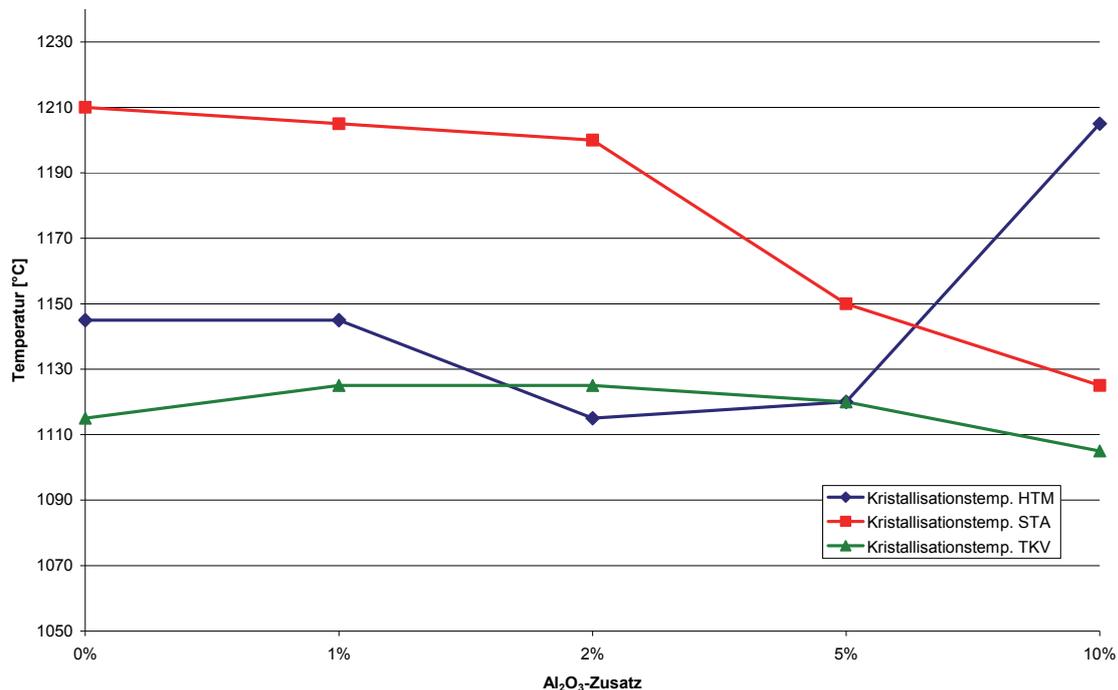
und 2% Zusatz in der glasig erstarrten Restschmelze gelöst blieb, während sich bei den Proben mit 5% und 10% MnO-Zusatz in den Diagrammen der STA und/bzw. der TKV zusätzlich zum Cuspidin weitere Peaks ausbildeten, die auf eine weitere Mineralphase hindeuteten. Die Analyse dieser Proben mit der RDA identifizierte diese Phase als Pyrolusit, der sich nach der Kristallisation von Cuspidin ausbildete. Sowohl die Beobachtungen mit dem HTM als auch die mineralogischen Untersuchungen zeigten die Ausbildung von Dendriten.



**Abbildung 49: Übersicht der Kristallisationstemperaturen von HTM, STA und TKV der Originalschlacke und der Originalschlacke mit 1%, 2%, 5% und 10% ZrO<sub>2</sub>-Zusatz**

Der Zusatz von ZrO<sub>2</sub> resultierte in einem Anstieg der Kristallisationstemperatur mit steigendem Gehalt an ZrO<sub>2</sub>. Ein Vergleich der Ergebnisse von HTM, STA und Tiegelkristallisationsversuchen zeigte ähnliche Tendenzen. Die Differenz zwischen HTM und TKV bei 5% ZrO<sub>2</sub>-Zusatz könnte daher stammen, dass es eventuell in nicht einseharen Bereichen des Tiegels im HTM zu keiner vollständigen Auflösung der ZrO<sub>2</sub> Partikel kam. Diese ZrO<sub>2</sub>-Partikel könnten als Keime fungiert haben, was zu einer früheren Kristallisation führte. Die wesentlich geringere Kristallisationstemperatur, die mit der STA bei der Probe mit 1% ZrO<sub>2</sub> im Vergleich zu HTM und TKV detektiert wurde, ist auf den Unterschied der Temperaturprogramme zurückzuführen. Während die STA mit einem für alle Proben fixen Programm bis zu 1300°C aufheizte, um eine homogene Schmelzphase sicherzustellen, erfolgte die Ermittlung der Maximaltemperatur im HTM durch Beobachtung der Probe, sodass im Fall von 1% ZrO<sub>2</sub> eine homogene Schmelzphase bereits bei einer durchschnittlichen Temperatur von 1230°C beständig war. Ein geringfügiges Abdampfen von Alkalien und Fluoriden durch die höhere Temperatur in der STA dürfte zu einer höheren Kristallisationstemperatur geführt haben. Im Gegensatz dazu erfolgte das Aufheizen im HTM bei einem Zusatz von 2% ZrO<sub>2</sub> bis zu einer durchschnittlichen Temperatur von 1300°C. Die Proben mit ZrO<sub>2</sub>-Zusatz bildeten zuerst schnell wachsende Nadeln, wobei diese bei 5% ZrO<sub>2</sub>-Zusatz ungerichtetes Wachstum mit anschließender langsamen, dendritischen Kristallisation zeigten. Die Ausbildung von Nadeln konnte auch in den Proben der Tiegelkristallisationsversuche gut beobachtet werden, wobei die weitere mineralogische Untersuchung durch Auflichtmikroskop und REM die Ausbildung von großflächigen, länglichen Dendriten zeigte, was auch im HTM beobachtet werden konnte. Sowohl die Analyse mit dem REM als auch mit der RDA ergab eine Phasenzusammensetzung aus Cuspidin und glasig erstarrter Restschmelze. Es zeigte sich, dass das ZrO<sub>2</sub> vollständig in

den Cuspidin eingebaut wurde. Mit steigendem  $ZrO_2$ -Zusatz erhöhte sich auch der Gehalt des  $ZrO_2$  im Cuspidin.

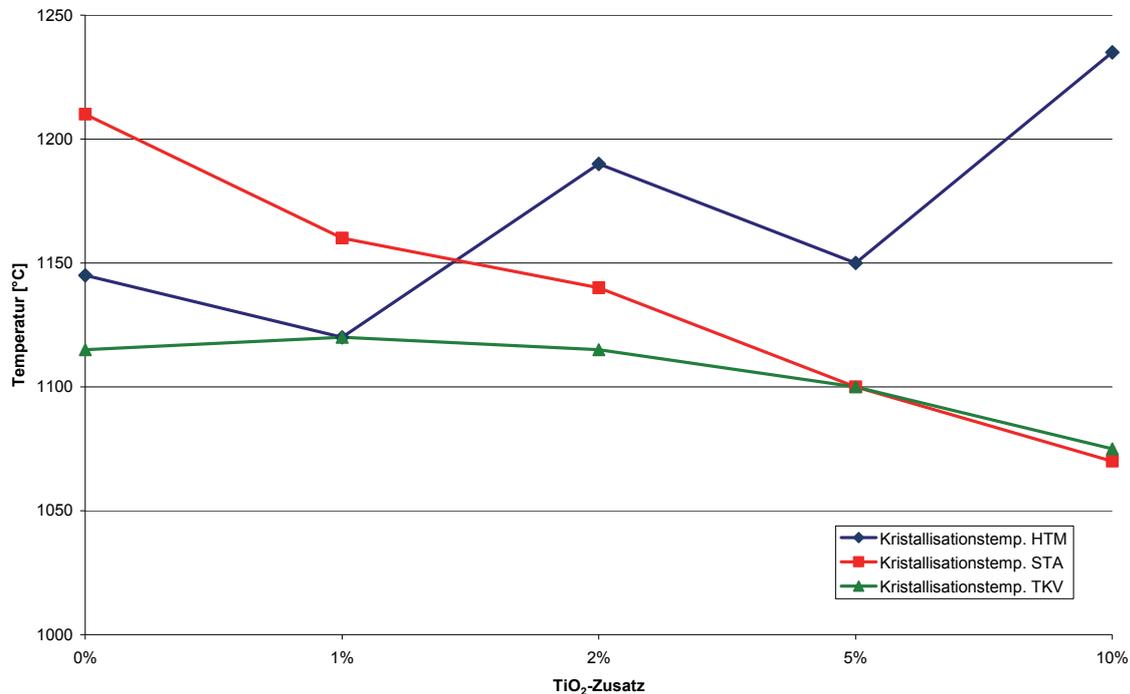


**Abbildung 50: Übersicht der Kristallisationstemperaturen von HTM, STA und TKV der Originalschlacke und der Originalschlacke mit 1%, 2%, 5% und 10%  $Al_2O_3$ -Zusatz**

Die Proben mit 1%  $Al_2O_3$ -Zusatz ergaben sowohl für HTM und STA als auch für die Tiegelkristallisationsversuche nur geringe Unterschiede der Kristallisationstemperatur im Vergleich zu der Originalschlacke. Im Gegensatz zur STA und dem HTM, die eine geringfügige Verringerung der Kristallisationstemperatur zeigten, konnte ein geringfügiger Anstieg bei den Tiegelkristallisationsversuchen bis 2%  $Al_2O_3$  beobachtet werden, bevor auch hier die Kristallisationstemperatur auf etwa dieselbe Temperatur wie beim HTM sank. Bei 10%  $Al_2O_3$ -Zusatz ergab sich eine Diskrepanz zwischen STA, Tiegelkristallisationsversuchen und HTM. Während sich die Kristallisationstemperatur bei STA und TKV weiter bis zu einer durchschnittlichen Temperatur von 1125°C bzw. 1105°C verringerte, wurden im HTM schon bei 1200°C die ersten kubischen Kristalle am Platindraht entdeckt. Grund für die spätere Detektion der Kristallisation mittels STA und TKV ist das eher langsame Wachstum dieser ersten Kristalle, was zu einer geringen Wärmetönung führte, die mit den beiden Methoden noch nicht erfasst werden konnte. Weiters zeigten STA und TKV bei 5% und 10%-Zusatz einen zweiten Peak, was auf die Ausbildung einer weiteren Phase hindeutete, die nach weiterer Analyse mit der RDA als Orthoklas identifiziert wurde.

Der erhöhte prozentuelle Zusatz von  $Al_2O_3$  resultierte auch in einer Veränderung der ersten Kristallisation, was vorallem unter dem HTM zu beobachten war. Ein Vergleich mit der Originalschlacke, die zuerst in Form von Säulen und Nadeln mit anschließendem dendritischem Wachstum kristallisierte, zeigte, dass Zusätze von 1% und 2% keinen großen Einfluss auf die Kristallisation hatten, da die Schlacken auch hier zuerst in Form von Nadeln und Säulen mit anschließendem dendritischem Wachstum kristallisierten, wobei sich eine leichte Veränderung bei 2%  $Al_2O_3$ -Zusatz durch die Kristallisation von eher länglichen Dendriten abzeichnete. Bei 5%  $Al_2O_3$ -Zusatz bildeten sich kubischen Kristalle und länglichen Dendriten aus. Die Probe mit 10%  $Al_2O_3$ -Zusatz bildete kleine Säulen direkt in der Schmelze mit treppenförmigen Unebenheiten aus, an denen sich feine Dendriten an der Oberfläche ausbildeten. Diese Veränderung in der Kristallisation konnte auch unter dem Auflichtmikroskop und dem REM beobachtet werden. Während sich bei 1%  $Al_2O_3$  großflächige Dendriten ausbildeten, war ein eher längliches Dendritenwachstum ab 2% zu beobachten, was sich mit steigendem  $Al_2O_3$ -Gehalt weiter ausprägte, bis lange, feine

Dendriten bei 10% kristallisierten. Zusätzlich zum dendritisch ausgebildeten Cuspidin kristallisierte ab 2% auch eine fein kristalline Mineralphase zwischen den Cuspidinkristallen, die als Orthoklas identifiziert wurde. Weiters war bei 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zusatz ein nicht auskristallisierter Bereich zu beobachten, der glasig erstarrt vorlag.



**Abbildung 51: Übersicht der Kristallisationstemperaturen von HTM, STA und TKV der Originalschlacke und der Originalschlacke mit 1%, 2%, 5% und 10%  $\text{TiO}_2$ -Zusatz**

Der Zusatz von  $\text{TiO}_2$  zeigte im Vergleich zur Originalschlacke eine sinkende Tendenz der Kristallisationstemperaturen für STA und Tiegelkristallisationsversuche, wobei kein großer Temperaturunterschied zwischen Originalschlacke und 1% bzw. 2%  $\text{TiO}_2$ -Zusatz bei den TKV zu beobachten war, wohingegen die Temperaturen mit der STA stärker sanken und bei 5% und 10%  $\text{TiO}_2$  annähernd gleiche Kristallisationstemperaturen wie bei den TKV zeigten. Die Temperaturdifferenz zwischen STA und TKV begründet sich aus dem Abdampfen von Alkalien und Fluoriden, was zu einer früheren Kristallisation führte. Im Gegensatz dazu zeigte die Untersuchung mit dem HTM zuerst sinkende und ab 1%  $\text{TiO}_2$ -Zusatz wiederum steigende Kristallisationstemperaturen mit 1235°C als maximale Temperatur bei 10%  $\text{TiO}_2$ -Zusatz. Diese Diskrepanz lässt sich durch die Art und Form der Kristallisation erklären: Die Proben mit  $\text{TiO}_2$ -Zusatz kristallisierten in Form von feinen Nadeln und zeigten bei 10% Zusatz zusätzlich die sehr langsame Ausbildung von zapfenförmigen Kristallen. Aufgrund der geringen Wachstumsgeschwindigkeit und der feinen Nadeln, die volumsmäßig einen sehr geringen Anteil im Vergleich zur Schlackenprobe ausmachten, erfolgte eine zu geringe Wärmetönung, um sofort von TKV und STA detektiert zu werden. Die Verringerung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit steigendem  $\text{TiO}_2$ -Zusatz konnte auch bei den Versuchen mit der SHTT beobachtet werden. Bereits geringe Zusätze von 1% bzw. 2% zeigten einen beträchtlichen Unterschied der Kristallisationsdauer im Vergleich zur Originalschlacke, was nicht nur bei den TTT-Versuchen, sondern auch bei den CCT-Versuchen zu beobachten war. Es stellte sich außerdem heraus, dass bei einer Kühlrate von 10°C/min die Kristallisation im Vergleich zu einer Kühlrate von 50°C/min langsamer vor sich ging. Der Grund dafür ist, dass bei rascherer Kühlung die Kristalle weiter vom Gleichgewichtszustand entfernt sind. Dadurch ist die treibende Kraft für die Kristallisation höher, weil dieses Gleichgewicht erreicht werden möchte. Aus welchem Grund sich bei 10°C/min ein steiler Anstieg des Kurvenverlaufes von 1% auf 2%  $\text{TiO}_2$ -Zusatz ausbildete (siehe Abb.47), konnte nicht geklärt werden.

Wie bereits erwähnt, kristallisierten die Proben mit  $\text{TiO}_2$ -Zusatz zu Beginn vor allem fein nadelig, wobei sich diese Nadeln in weiterer Folge zu langen Nadeln und Säulen mit dendritischem Wachstum in den Säulen und Nadeln ausbildeten. Zusätzlich kristallisierten langsam wachsende, feine Dendriten und bei 5%  $\text{TiO}_2$  auch sternförmige Dendriten. Ausschließlich nadeliges Wachstum vom Thermoelement ausgehend konnte auch bei den Versuchen mit der SHTT beobachtet werden, wobei als Vergleich nur die Ergebnisse der Kristallisation bei einer Kühlrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  herangezogen werden können, da auch die Kristallisation im HTM bei einer Kühlrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  stattfand.

Die mineralogischen Untersuchungen mittels Auflichtmikroskop, REM und RDA zeigten die Ausbildung von dendritisch kristallisiertem Cuspidin als Hauptphase, die Restschmelze erstarrte glasig. Bei 5%  $\text{TiO}_2$ -Zusatz war außerdem eine kristalline Phase zwischen den Cuspidinkristallen zu sehen, die aufgrund der geringen Kristallgröße nicht näher bestimmt werden konnte. Die Detektion eines zweiten Peaks bei 10%  $\text{TiO}_2$  mittels Tiegelkristallisationsversuchen ließ die Ausbildung einer weiteren Phase vermuten, was sich durch die mineralogische Analyse der Probe bestätigte, da sich zusätzlich zum Cuspidin an dessen Kristallgrenzen dendritischer Perovskit ausbildete und zusammen mit einer homogenen, glasigen Restschlacke vorlag.

Abgesehen von der Originalschlacke und der Originalschlacke mit den Zusätzen wurden auch Untersuchungen an den Schlackenfilmen durchgeführt. Die chemische Analyse zeigte unter anderem ein Ansteigen jener Oxide, die in dieser Arbeit als Zusatz zur Originalschlacke untersucht wurden. Diese stammen einerseits aus dem Feuerfestmaterial oder werden aufgrund chemischer Reaktionen mit dem Stahlbad von der Gießschlacke aufgenommen. Ein Vergleich der Schlackenfilme untereinander ergab nicht nur ähnliches Kristallisationsverhalten durch die Ausbildung von zapfenförmigen und kubischen Kristallen mit ausgeprägtem dendritischem Wachstum der Zapfen, sondern auch ähnliche Kristallisationstemperaturen. Das lässt sich dadurch erklären, dass die chemische Zusammensetzung der Schlackenfilme nur geringfügig voneinander abweicht. Dennoch kann ein Unterschied des Kristallisationsverhaltens gegenüber der Originalschlacke beobachtet werden.

Dies zeigt, welche Bedeutung die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von Gießschlacken und zugehöriger Schlackenfilme hat, da die Auswirkungen diverser Zusätze in unterschiedlichen Mengen auf die Kristallisation großen Einfluss nehmen können, was wiederum den Prozess und die Stahlqualität beeinflusst.

## 5 Resumee

In Bezug auf die angewendeten Methoden stellte sich heraus, dass das HTM für Proben mit höheren Gehalten an  $ZrO_2$  und  $MnO$  nicht geeignet war, um aussagekräftige Ergebnisse bezüglich der Kristallisationstemperatur zu erhalten, wohingegen die STA und die TKV wesentlich bessere Ergebnisse lieferten, was in den tendenziell ähnlichen Kurvenverläufen zu sehen war. Abgesehen von den mineralogischen Untersuchungen, die sowohl Aufschluss über die Phasenzusammensetzung als auch die Kristallisation gaben, erwies sich die SHTT als geeignete Methode, um die Kristallisationsgeschwindigkeit abschätzen zu können. SHTT Untersuchungen mit weiteren Zusätzen wären aus diesem Grund notwendig, um zusätzliche Informationen über Art und Dauer der Kristallisation zu erhalten.

## 6 Literatur

- [1] Mills K. C.: The performance of casting powders. *Steel Technol. Int*, pp. 161-162, 164-166 (1994).
- [2] Feldbauer S.; Jimbo I.; Sharan A.; Shimuzu K.; King W.; Stepanek J.; Harman J.; Cramb A. W.: Physical properties of mold slags that are relevant to clean steel manufacture. *Steelmaking conference proceedings* 655-667 (1995).
- [3] Pinheiro C. A.; Smarasekera I. V.; Brimacombe J. K.: Mold flux for continuous casting of steel. Part VI: Melting range. *Iron and Steelmaker* [Mar.], 76-77 (1995).
- [4] Fonseca M. C. A.; de Oliveira C. H.; Perruso C. R.; Perim C.; Nascimento A.: Mould powder slags in continuous casting (CC): characterization and evaluation of changes – a driving force for the development of new products.
- [5] Schwerdtfeger Klaus: *Metallurgie des Stranggießens (Gießen und Erstarren von Stahl)*. Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf 1992.
- [6] Soares R. W.; Fonseca M. V. A.; Neuman R.; Menezes V. J.; Lavinhas 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. *Thermochimica Acta* 318, 131-136 (1998).
- [7] <http://www.kempro.com/mould.htm>  
  
Kemprocast Mould Powders
- [8] Gronebaum R.-H.; Pischke J.: Untersuchungen an Gießpulvern mittels der thermischen Analyse. *Stahl und Eisen* Vol. 127, Nr. 11, 51-58 (2007).
- [9] Bommaraju R.: Optimum selection and application of mold fluxes for carbon steels. *Steelmaking conference proceedings*, 131-146 (1991).
- [10] Dapiaggi Monica; Artioli Gilberto; Righi Carlo; Carli Riccardo: High temperature reactions in mold flux slags: Kinetic versus composition control. *Journal of Non-Crystalline Solides* Vol. 353, 2852-2860 (2007).
- [11] Kromhout J.; Boom R.; Kawamoto M.; Hanao M.: Development of Mould Flux for High Speed Thin Slab Casting. *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, Santiago, Chile, 1041-1052, January 18-21 2009.
- [12] Heaslip L. J.; McLean A.; Sommerville I. D.: Properties and performance of mold powders. *Continuous casting*, Vol. 1, 113-122, (1983).

- [13] Wang W.; Cramb W.: The Effect of the Transition Metal Oxide Content of a Mold Flux on the Radiation Heat Transfer Rates. *Steel Research int.* 79 No. 4, 271-277 (2008).
- [14] Branion R. V.: Mold fluxes for continuous casting. *Iron & Steelmaker*, 41-50, Sept. (1986).
- [15] Pinheiro C. A.; Smarasekera I. V.; Brimacombe J. K.: Mold flux for continuous casting of steel. Part XI: Behavior of the flux in the mold. *Iron and Steelmaker* [Aug.], 41-43 (1995).
- [16] Mills K. C.; Fox A. B.: Review of mould Flux Performance and Properties. 4<sup>th</sup> European Continuous Casting Conference, Birmingham, UK, Vol. 1, 345-358, October 14-16 2002.
- [17] Hooli P.: Layers in the Slag Film between Steel Shell and Mould in Continuous Casting of Stainless Steel. *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, Santiago, Chile, 1029-1038, January 18-21 2009.
- [18] <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0612/Thomas/Thomas-0612.html>
- [19] Chavez J. F.; Rodriguez A.; Morales R.; Tapia V.: Laboratory and plant studies on thermal properties of mold powders. *Steelmaking Conference Proceedings*, 679-686 (1995).
- [20] Do Th. Th.; Lange K. W.: Aufnahme von Tonerde durch Stranggießpulver. *Steel Research* 57, 444-451 (1986).
- [21] Sridhar S.; Mills K. C.; Afrange O. D. C.; Lörz H. P.; Carli R.: Break temperatures of mould fluxes and their relevance to continuous casting. *Ironmaking and Steelmaking* Vol. 27, 238-243 (2000).
- [22] 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).
- [23] Prapakorn K.; Seetharaman S.; Cramb A. W.: A comparison of different techniques for determining the crystallization temperature of slags. *Steelmaking Conference Proceedings*, 357-368 (2001).
- [25] Gronebaum R.-H.; Pischke J.: The function of mould fluxes and the estimation of its properties by thermal analysis. 49. Internationales Feuerfest-Kolloquium 2006.
- [26] Kölbl N.; Harmuth H.: Hot Stage Microscopy for in situ Observations of the melting and crystallisation behaviour of mold powders. *Scanmet III 3<sup>rd</sup> International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking* (2008), Vol. 2, Lulea,

Sweden, 73-81, June 8-11 2008.

- [27] Lachmann S.; Scheller P.: Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaF}_2$  on the Solidification of Mould Slags and the Heat Transfer through Slag Films. Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Santiago, Chile, 1001-1110, January 18-21 2009.
- [28] Orrling C.; Sridhar S.; Cramb A. W.: "In situ" observations of inoculation and crystal growth in a synthetic slag. Conference on molten slags, fluxes & salts, Stockholm-Helsinki, June 12-17 2000 (CD Rom).
- [29] Kromhout J.; Boom R.; Kawamoto M.; Hanao M.: Development of Mould flux for high speed thin slab casting. Molten 2009, 1041-1052, Santiago, Chile (2009).
- [30] Nakano T.; Kishi T.; Koyama K.; Komai T.; Naitoh S.: Mold powder technology for continuous casting of aluminium-killed steel. Transactions ISIJ 34, 950-956 (1984).
- [31] Sandurkov B.: Untersuchungen zur Viskosität und Ersterstarrung von Hilfsmitteln für den Strangguss von Stahl, DA am Lehrstuhl für GHK der Montanuniversität Leoben, Leoben Dez. 2005.
- [32] Raman Sankaranarayanan S.: Evaluation of mold powder performance via crystallization analysis. Steelmaking conference proceedings, 607-625 (1992).