



LEHRSTUHL FÜR METALLURGIE
MONTANUNIVERSITÄT



Dissertation

**Die Charakterisierung hoch Al_2O_3 - und MgO -
haltiger Pfannenschlacken und deren Einfluss
auf das Auflösungsverhalten nichtmetallischer
Einschlüsse**

Kurzfassung

Mittels der vorliegenden Arbeit wurden die Eigenschaften möglicher sekundärmetallurgischer Prozessschlacken für die Produktion von Vergütungsstählen hinsichtlich zu erwartender Phasengleichgewichte mit den Schwerpunkt auf hoch Al_2O_3 - und MgO -haltiger Pfannenschlacken durch thermodynamischen Berechnungen und entsprechender Sättigungsexperimente sowie deren Auswirkung auf das Auflösungsverhalten produktkritischer oxydischer Einschlüsse des Typus Al_2O_3 und MA-Spinell bei entsprechender Prozesstemperatur mittels In-situ Hochtemperatur-Laser-Scanning-Konfokal-Mikroskop Auflösungsversuchen untersucht. Mit Hilfe der verifizierten Pfannenschlackengleichgewichte konnte nachgewiesen werden, dass die Zusammensetzung der untersuchten Prozessschlacken hinsichtlich der Ausbildung eines homogen schmelzflüssigen Aufbaus kritisch anzusehen ist. Während der sekundärmetallurgischen Prozessroute betrifft dies hauptsächlich die Ausscheidung fester MA-Spinell-Phasen. Das resultierende Ausscheidungsgleichgewicht wurde in Abhängigkeit von Temperatur und Schlackenzusammensetzung, sowie hinsichtlich des Einfluss von FeO und MnO untersucht, wobei sich zeigte, dass die Nebenphasenbestandteile für die untersuchten Betriebsschlacken in der Praxis de facto vernachlässigbar sind. Um den Einfluss dieser heterogenen, MA-Spinell-haltigen Schlacken auf die Ausbildung exogener Einschlüsse zu studieren zu können, wurde die Wirksamkeit unterschiedlicher Tracer-Materialien als Vorarbeit für einen großindustriellen Einsatz erprobt. Hierbei wird der Einsatz von Strontiumoxid als vorteilhaft erachtet. Anhand den Ergebnissen aus den durchgeführten In-situ Auflösungsversuchen kann der Schluss gezogen werden, dass die Differenz der jeweiligen Schlackenzusammensetzung zur korrespondierenden Sättigungskonzentration in Kombination mit der Schlackenviskosität maßgeblich für das Auflösungsverhalten von Al_2O_3 und MA-Spinell Partikeln in sekundärmetallurgischen Pfannenschlacken verantwortlich ist. Hinsichtlich des Auflösungsmechanismus konnte festgestellt werden, dass dieser von MA-Spinellen und Al_2O_3 -Partikeln differenziert betrachtet werden muss. So zeigte dieser im Falle von MA-Spinell für sämtliche untersuchten Schlacken eine typische S-förmige Ausprägung, was auf ein sich zeitlich aufbauendes Konzentrationsprofil schließen lässt. Bei Al_2O_3 -Partikeln konnte eine Abhängigkeit des Mechanismus von der jeweiligen Schlackenviskosität beobachtet werden, wobei mit steigender Schlackenviskosität der Auflösungsmechanismus sich von rein grenzschichtdiffusionskontrolliert in Richtung Kontrolle durch „Massentransport

im umgebenden Fluid“ oder eine entsprechende Mischform ändert. Summa summarum kann festgehalten werden, dass durch eine Erhöhung des CaO-Gehalts in der untersuchten Pfannenschlacke zum einem eine enorme Verminderung der jeweiligen Auflösungszeit von Al_2O_3 - und MA-Spinell-Partikeln und zum anderen ein homogener schmelzflüssiger Schlackenaufbau erreicht werden kann.

Abstract

The object of the present work was to clarify the properties of different secondary metallurgy ladle slag compositions for the production of heat-treated steels by investigating the phase equilibria with thermodynamic calculations and corresponding saturation experiments with the focus on high Al_2O_3 - and MgO - bearing slags. Their impact on the dissolution behavior of product-critical oxidic inclusions of the type Al_2O_3 and MA-spinel was studied by In-situ High-Temperature-Laser-Scanning- Confocal-Microscope investigations at corresponding process temperature. The investigated ladle slag compositions showed a critical behavior in terms of a homogeneous liquid slag build up. This mainly concerns the participation of solid MA-spinel out of the liquid slag phase. For this participation, the corresponding equilibrium concentrations were investigated as a function of temperature and FeO and MnO concentration of the slag. The result showed that these components have little influence for industrial used ladle slag compositions. To investigate the influence of such solid MA-spinel bearing slags on the formation of exogenous nonmetallic inclusions in steels, different tracer materials were tested in laboratory scale. In this case, strontium oxide showed good results. In-situ dissolution experiments showed a great dependence between slag viscosities combined with corresponding saturation concentration of the slag to the associated dissolution times. The dissolution mechanism of MA-spinel and Al_2O_3 showed a different behavior. In the case of MA-spinel the dissolution mechanism showed a typical S-shaped form. The dissolution mechanism of Al_2O_3 particles was strongly depending on the slag viscosity. In this case the mechanism changed with increasing slag viscosity from “boundary layer controlled” to “diffusion in a stagnant fluid controlled” or an appropriate mixture of it. All in all, the results showed an enormous reduction of dissolution time and a homogeneous liquid slag formation by raising the CaO content of the investigated slags.

Wissenschaftlicher Beitrag

- Mit Hilfe der vorliegenden Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass die zum Zwecke des Feuerfestschutzes zugegebene Menge an MgO in den Pfannenschlacken bei gewissen sekundärmetallurgischen Prozessrouten zur Ausbildung heterogener Phasenbestandteile des Typus MA-Spinell in den Schlacken führt. Anhand thermodynamischer Berechnungen und experimenteller Verifikation konnte gezeigt werden, dass sich diese in Abhängigkeit der vorherrschenden Temperatur und Schlackenzusammensetzung direkt aus der schmelzflüssigen Schlacke ausscheiden und nicht durch die Auflösung der Pfannenzustellung bilden. Ein Vergleich mit entsprechenden Schlackenproben verdeutlicht, dass sich mit Hilfe der aus den Untersuchungen hervorgegangenen Ergebnisse der Zustand der Pfannenschlacke während des Prozesses sich in Abhängigkeit von Temperatur und Schlackenzusammensetzung eindeutig beschreiben lässt. Damit wird durch diese Arbeit ein Beitrag zu einer wesentlichen Erweiterung der grundlegenden Kenntnis über sekundärmetallurgische Pfannenschlacken erbracht.
- Weiters wurde mittels In-situ Auflösungsversuchen der Einfluss solcher hoch MgO- und Al₂O₃-haltigen Pfannenschlacken auf das Auflösungsverhalten von Al₂O₃ und MA-Spinell Einschlüssen sowie deren Mechanismus weitgehend abgeklärt. Durch die daraus abgeleiteten Ergebnisse wurden eindeutige praxisrelevante Verbesserungspotentiale abgeleitet. Darüber hinaus eignen sich die gewonnenen Daten für eine Implementierung in thermo-chemische Datenbanken und könnten diese sinnvoll ergänzen.
- Zur Bestimmung des Einflusses der vorgefundenen heterogenen Schlackenzusammensetzungen auf die Ausbildung exogener Einschlüsse wurden als Vorarbeit für eine großindustrielle Versuchskampagne die Wirkungsweise möglicher Schlackentracer untersucht und entsprechende Auswahlkriterien festgelegt.

Eidesstattliche Erklärung

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

Leoben, am 4.03.2015



.....
Jürgen Goriupp

Widmung

*Kurt Gindl, Schwiegervater, Freund und Vorbild, der seine Enkelin
leider nicht mehr sehen durfte.*

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Wissenschaftlicher Beitrag	IV
Eidesstattliche Erklärung	V
Widmung	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Allgemeine Formelzeichen	1
Akronyme	2
1. Problemstellung	3
2. Grundlegender Literaturverweis	4
3. Phasengleichgewichte MgO-gesättigter Pfanenschlacken	5
3.1 Das quaternäre CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-System bei 1600°C.....	5
3.1.1 Einfluss von FeO _n und MnO auf die MgO-Sättigung des CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO-Systems.....	13
3.2 Thermodynamische Berechnungen	16
3.2.1 Berechnung des quaternären CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-Systems.....	16
3.2.1.1 Berechnung des CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO-Systems für unterschiedliche Temperaturen.....	19
3.2.1.2 Berechnung des Einflusses von FeO _n und MnO auf die MgO Löslichkeit und MA-Spinellgleichgewicht von Pfanenschlacken	22
3.3 Vergleich der berechneten Daten mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur	27
3.4 Experimentelle Gleichgewichtsversuche.....	29
3.4.1 Experimentelle Untersuchung des quaternären CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-Systems bei 1600°C.....	31
3.4.2 Experimentelle Untersuchung des Einfluss von FeO _n und MnO auf die MgO-Sättigung und des MA-Spinell-Gleichgewichts von Pfanenschlacken.	34
3.4.2.1 Untersuchung von FeO _n -hältigen Schlacken.....	34

3.4.2.2	Untersuchung von MnO-hältigen Schlacken	38
3.4.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	43
4.	Prozessschlackenanalyse	44
5.	Untersuchung der Auflösungskinetik von MA- und Al₂O₃-Einschlüssen	49
5.1	Theoretische Grundlagen der Auflösungskinetik.....	50
5.2	Experimenteller Aufbau sowie Beschreibung der Versuchs-kampagne.....	58
5.3	Ergebnisse aus den kinetischen Auflösungsversuchen.....	60
5.3.1	Korrelation der Gesamtauflösungszeiten mit physikalischen und chemischen Schlackeneigenschaften.....	67
5.3.2	Bestimmung des Auflösungsmechanismus.....	73
5.3.2.1	Bestimmung des Auflösungsmechanismus für MA-Spinell-Partikel.....	73
5.3.2.2	Bestimmung des Auflösungsmechanismus für Al ₂ O ₃ -Partikel.....	75
5.3.3	Berechnung der Diffusionskoeffizienten.....	80
5.4	Fehlerbetrachtung zur Untersuchung der Auflösungskinetik	84
6.	Tracer-Versuche	85
6.1	Möglichkeiten zur Anwendung von Tracern in der Metallurgie	85
6.2	Laborversuche zur Untersuchung der Wirksamkeit von Tracern in Pfanenschlacken	89
6.3	Erkenntnisse aus den Tracer-Versuchen.....	94
	Literaturverzeichnis.....	95
	Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	99

Allgemeine Formelzeichen

{ }	Gasphase
[]	Metallschmelze
()	Schlackenphase
<>	Feuerfestmaterial, nichtmetallische Einschlüsse
$a_{(x)}$	Aktivität des Reaktionspartners x
C_0	Anfangskonzentration in Schlacke
C_{Part}	Konzentration im Partikel
C_{\dots}	Sättigungskonzentration der Schlacke
D	Diffusionskoeffizient
$\frac{dC}{dx}$	Konzentrationsgradient in Abhängigkeit des Abstandes zur Auflösungsfront
$f_{(x)}$	Aktivitätskoeffizient des Reaktionspartners X
J	Teilchenstromdichte
K	Gleichgewichtskonstante
k	Dimensionslose Sättigung
r_0	Anfangsradius
T	Temperatur
t_0	Gesamtauflösungszeit
wt	Gewichtsprozent
x	Massenprozent der Komponente x
η	dynamische Viskosität
ρ_{incl}	Dichte des Einschlusses

Akronyme

A	Al_2O_3
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
B2, B3, B4	Basizitäten der Schlacke
C	CaO
HT-LSCM	Hochtemperatur-Laser-Scanning-Confocal-Mikroskop
LfM	Lehrstuhl für Metallurgie
M	MgO
MA	MgO- Al_2O_3
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSt	Schienenstahl
S	SiO_2

1. Problemstellung

Aufgrund der erhöhten Anforderungen an den oxidischen Reinheitsgrad ist eine kontrollierte sekundärmetallurgische Prozessroute für die Produktion von hochqualitativen Vergütungsstählen unverzichtbar. Die dabei in Verwendung befindliche Pfannenschlacke dient als Aufnahmephase für nichtmetallische Einschlüsse, wodurch tieferes Verständnis bezüglich deren Eigenschaften unabdingbar wird. Daraus abgeleitet ergeben sich hinsichtlich einer Kenntniserweiterung sekundärmetallurgischer Pfannenschlacken folgende grundlegende Fragestellungen:

a.) Welche Schlackenzusammensetzungen können prinzipiell während der sekundärmetallurgischen Prozessroute für die zu untersuchende Stahlsorte in der Praxis auftreten?



b.) Welche grundlegenden Eigenschaften und Zustände sind diesen Schlacken daraus resultierend unter Prozessbedingungen zuzuschreiben?



c.) Wie wirken sich diese auf das Auflösungsverhalten von oxidischen Einschlüssen aus?



d.) Gibt es daraus abgeleitet etwaige in der Praxis umzusetzende Optimierungsmöglichkeiten?

Da die dabei auftretenden Pfannenschlacken Multikomponentensysteme der Oxide CaO, Al₂O₃, SiO₂ und MgO darstellen, ist ein Studium dieses quaternären Systems CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO hinsichtlich auftretender Phasengleichgewichte als Basis für die durchgeführten kinetischen Auflösungsversuche von übergeordneter Bedeutung und ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit.

2. Grundlegender Literaturverweis

In der vorliegenden Dissertation wird entsprechende grundlegende Sachkenntnis der untersuchten Thematik vorausgesetzt und lediglich auf vertiefende Spezialliteratur eingegangen. Für den Laien wird empfohlen sich vor dem Studium der vorliegenden Arbeit mit folgender grundlegenden Fachliteratur vertraut zu machen:

- **Sekundärmetallurgie in der Eisen- und Stahlgewinnung:**

„Secondary Metallurgy“ [1] von Gerd Stolte ist als Standardwerk auf diesem Gebiet zu sehen. Dieses inkludiert die Beschreibung fundamentaler Grundlagen, sowie unterschiedliche Prozessrouten und deren Anwendung innerhalb der Pfannenmetallurgie. Weitere Informationen können u.a. aus dem Vorlesungsskriptum des Lehrstuhls der Eisen- und Stahl-Metallurgie an der Montanuniversität Leoben [2] und der Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie des Institutes für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen [3] gewonnen werden.

- **Schlacken allgemein:**

Der Schlackenatlas [4] beinhaltet eine umfassende Sammlung von Phasendiagrammen sowie unterschiedlichster praxisrelevanter Schlackendaten. Darüber hinaus sind hier die bedeutendsten Schlackentheorien beschrieben. Der Schlackenatlas stellt mit Abstand das wichtigste Hilfsmittel hinsichtlich Schlackenmetallurgie dar.

- **Nichtmetallische Einschlüsse:**

Bezüglich nichtmetallischer Einschlüsse sind die Bücher von Kissling [5] als fundamentale Standardwerke zu sehen. In diesen werden sowohl die Genese, die Klassifizierung und der Einfluss nichtmetallischer Einschlüsse auf die Stahlqualität umfassend beschrieben und erläutert.

3. Phasengleichgewichte MgO-gesättigter Pfannenschlacken

Um die entsprechenden in der Praxis vorherrschenden Phasengleichgewichte von Betriebsschlacken vorhersagen zu können, wurde im Zuge dieser Arbeit das quaternäre CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-System für unterschiedliche betriebsrelevante Temperaturen thermodynamisch berechnet und experimentell verifiziert. Hierbei wurde der Schwerpunkt auf die Bestimmung der MgO-Sättigungskonzentrationen selbst, sowie der Lage des MA-Spinell-Gleichgewichts gelegt. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Nebenphasenbestandteile FeO und MnO auf das Periklas-Spinell-Gleichgewicht untersucht.

3.1 Das quaternäre CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-System bei 1600°C

Zur Bestimmung der MgO-Sättigung und des MA-Spinell-Gleichgewichts von Pfannenschlacken wurde vorab eine Literaturrecherche mittels dem am Lehrstuhl für Eisen und Stahlmetallurgie zur Verfügung stehenden Literaturdatenbanken durchgeführt. Zu den verwendeten Datenbanken zählen:

- BUGL,
- SCOPUS,
- METADEX,

sowie zusätzlich noch eine herkömmliche Internet-Recherche mittels der „google“ Suchmaschine, welche vor allem den Vorteil bietet auf eine Vielzahl von „Open-Source“-Quellen zugreifen zu können.

Die aktuellsten und bedeutendsten Arbeiten zu diesem Gebiet sind die Ergebnisse aus den experimentellen Sättigungsversuche nach *Park und Lee* [6], sowie die thermodynamische Berechnungen von *Brüggmann* [7]. Darüber hinaus lässt sich die Thematik durch ein Studium von ausgewählten Phasendiagrammen grob abklären.

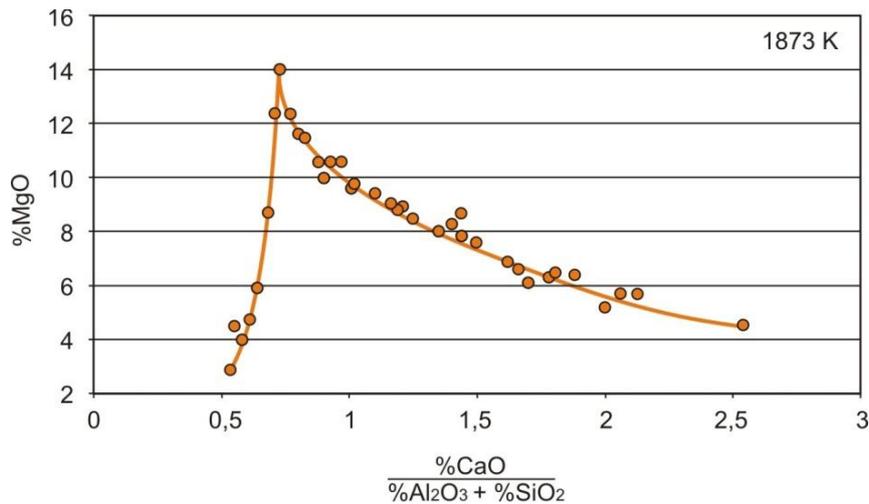


Abbildung 3-1: Experimentelle Ergebnisse nach Park und Lee [6].

In **Abbildung 3-1** sind die Ergebnisse aus den experimentellen Sättigungsversuchen von Park und Lee dargestellt. Hierbei konnte eine direkte Abhängigkeit der MgO-Sättigung sowie des MA-Spinell-Gleichgewichts in $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO$ -Schlacken von der Basizität B_3 (siehe **Gleichung 3-2**) für den Bereich von 0 bis 13 % SiO_2 nachgewiesen werden.

$$B_2 = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (\text{Einsatz jeweils in Gewichts\%}) \quad (3-1)$$

$$B_3 = \frac{\%CaO}{\%Al_2O_3 + \%SiO_2} \quad (3-2)$$

$$B_4 = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%Al_2O_3 + \%SiO_2} \quad (3-3)$$

Es zeigte sich, dass eine Verminderung der B_3 bei basischen Schlacken zu einem raschen Anstieg der MgO-Löslichkeit führt, wobei ein Maximum bei einer B_3 von ca. 0.7 auftritt. Darunter fällt die MgO-Sättigung sehr rasch ab, was auf eine Ausscheidung von MA-Spinell rückzuführen ist [6].

In **Abbildung 3-2** und **3-3** sind die Ergebnisse aus den thermochemischen Berechnungen von Brüggemann dargestellt. In diesem Fall wurde mit Hilfe von *Fact-Sage6.2*, bei Verwendung der OXIDE-Datenbank, die MgO-Sättigung für den Bereich der sekundärmetallurgischen Kalzium-Aluminat-Schlacken so wie separat für die Kalzium-Silikat-Schlacken bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt. Des Weiteren wurden jeweils die Bereiche mit einer möglichen Doppelsättigung untersucht. Für den Fall der Kalzium-Aluminat-Schlacken betrifft dies den heterogenen Bereich der kalkübersättigten Schlacken. Eine mögliche

Dikalziumsilikatsättigung wurde für den Bereich der Kalzium-Silikat-Schlacken berücksichtigt [7].

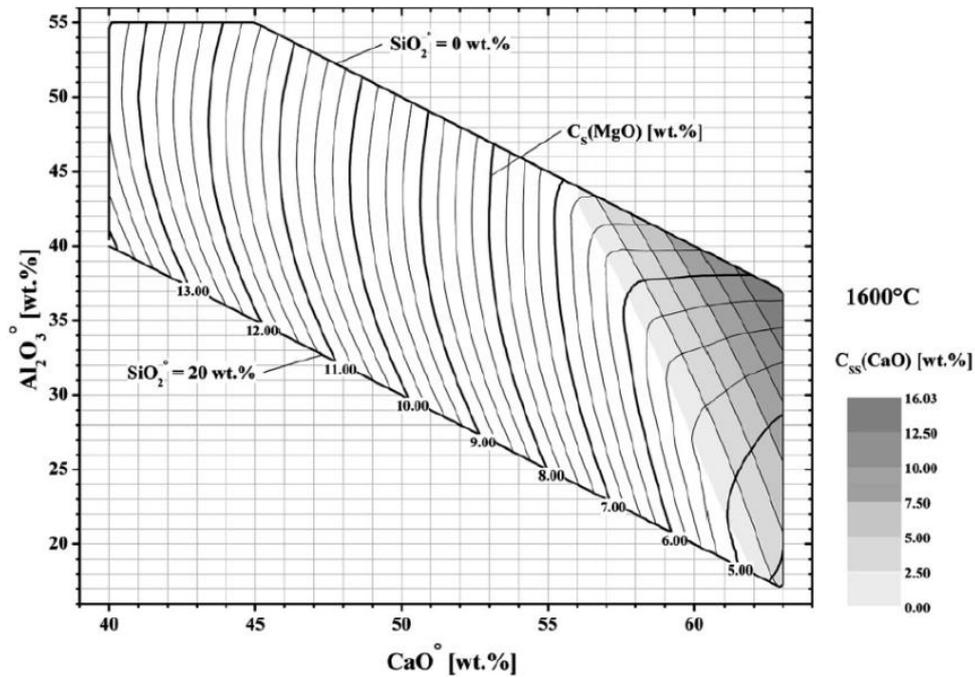


Abbildung 3-2: Thermochemisch berechnete MgO-Sättigung in Kalzium-Aluminat-Schlacken nach Brüggmann [7].

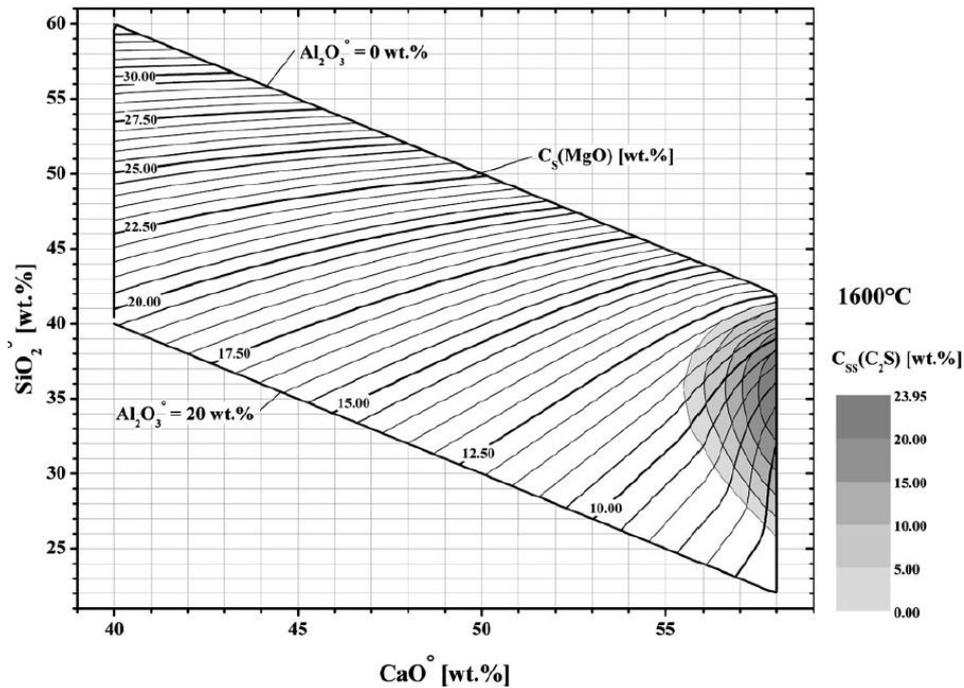


Abbildung 3-3: Thermochemisch berechnete MgO-Sättigung in Kalzium-Silikat-Schlacken nach Brüggmann [7].

Ein wesentlicher Nachteil solcher Modelle stellen die schwer bis kaum nachvollziehbaren Hintergründe für das jeweilige Verhalten der MgO-Sättigungsverläufe dar. Dies ist hauptsächlich in den abgeleiteten Berechnungsformeln begründet, welche einen möglichst vereinfachten Zusammenhang anstreben und somit die wahren Hintergründe oft verschleiern.

Aus diesem Grund ist das Studium geeigneter Phasendiagramme zur ganzheitlichen Verständniserweiterung für das System der Pfannenschlacken unabdingbar. So verwiesen zum Beispiel einige Veröffentlichungen von *Lee* und *Zhang* auf die Anwendung von Phasendiagrammen zur Vorhersage des Feuerfestverschleißes (siehe [8], [9]). Im Wesentlichen sollte für den vorliegenden Fall das quaternäre System CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO herangezogen werden, wobei eine sehr gute Sammlung unterschiedlicher, zu diesem Zweck geeigneter Phasendiagramme der s.g. „Schlackenatlas“ des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute darstellt (siehe [4]). So lässt sich zum Beispiel durch Vergleich unterschiedlicher quaternärer Systeme mit konstantem MgO-Gehalt der Verlauf der isothermen MgO-Sättigung sowie des MA-Spinell-Gleichgewichtes einigermaßen gut vorhersagen. Aus **Abbildung 3-4** kann man diesen Sättigungsverlauf erkennen, wenn man die einzelnen, für die Magnesiumoxidsättigung relevanten, isothermen Phasengrenzlinien bei unterschiedlichen MgO-Gehalten miteinander vergleicht (rot eingezeichnete Linien für 1600°C).

Die in **Abbildung 3-4** gekennzeichneten Isothermen kennzeichnen im Wesentlichen die MgO-Sättigungsverläufe für technisch relevante sekundärmetallurgische Stahlwerksschlacken. Wie man daraus erkennen kann, betrifft dies für Schlacken im Kalksättigungsbereich die Isotherme für die Periklassättigung sowie für Al₂O₃-reiche Schlacken die des MA-Spinells. Beide Isothermen bewegen sich bei Erhöhung des MgO-Gehaltes aufeinander zu, wobei die Linien bei SiO₂-Gehalten von kleiner als 20% annähernd parallel zur Al₂O₃-SiO₂-Achse verlaufen. Dies ist insofern von Bedeutung, da sich daraus ableiten lässt, dass in diesem Bereich die MgO-Sättigung unabhängig vom Verhältnis SiO₂ zu Al₂O₃ sein sollte, was sich einwandfrei mit den Untersuchungsergebnissen von *Park und Lee* [6] deckt. Bei Vergleich dieser beiden unterschiedlichen Herangehensweisen erkennt man jedoch, dass sich das Studium von Phasendiagrammen wesentlich effizienter zur ganzheitlichen Verständniserweiterung eignet, wobei das Modell nach *Park und Lee* [6] für eine Anwendung in der betriebliche Praxis aufgrund dessen einfacheren Darstellung eher herangezogen wird.

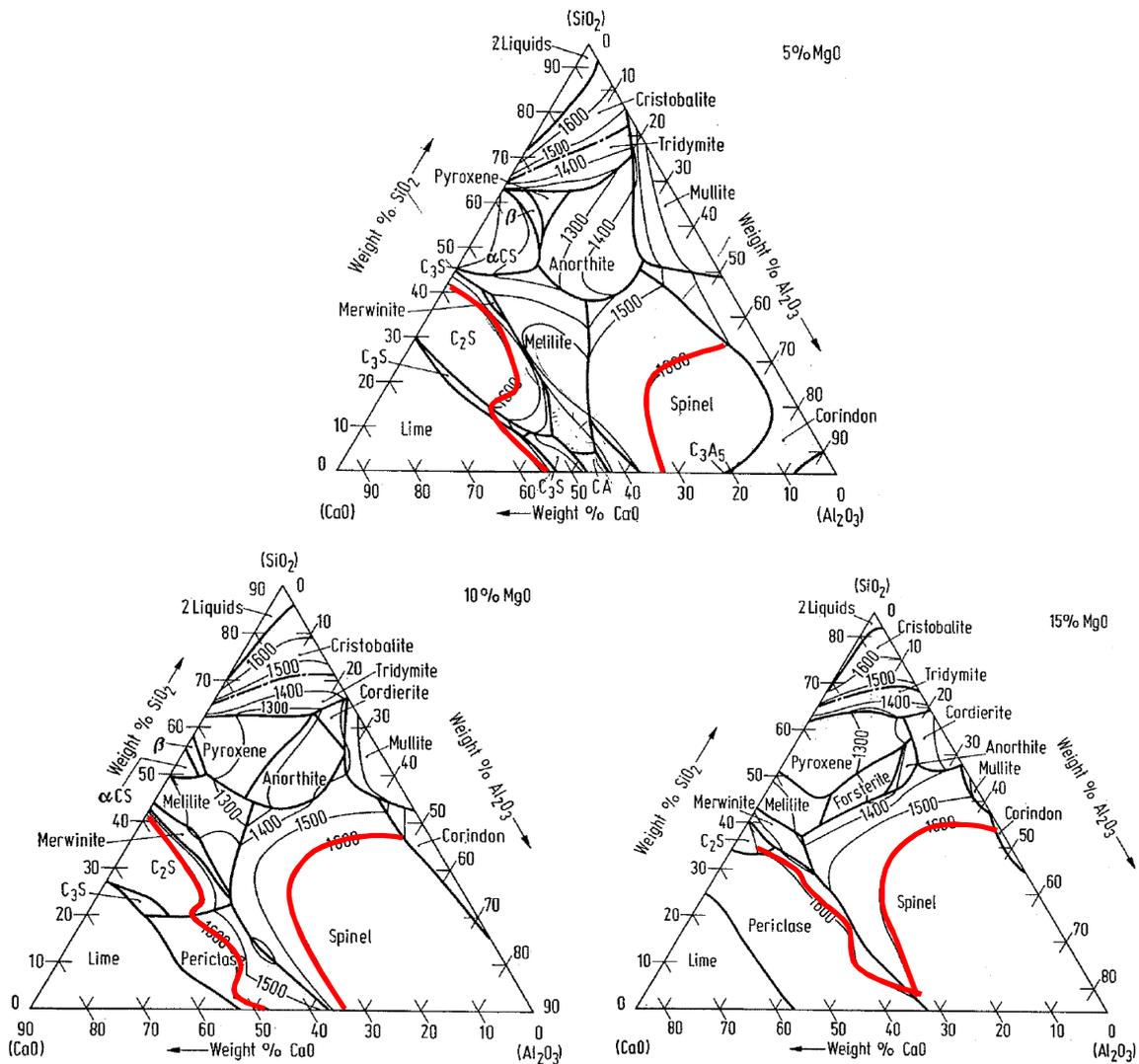


Abbildung 3-4: Vergleich unterschiedlicher quaternärer Systeme zur Vorhersage der MgO-Sättigungsverläufe und der MA-Spinell-Ausscheidung [10].

Eine Zusammenfassung von Ergebnissen aus weiteren unterschiedlichen Sättigungsversuchen ist in **Abbildung 3-5** dargestellt. In diesem Fall wurden die entsprechenden Sättigungsverläufe in einem quaternären CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO Diagramm von *Ohta und Suito* [11] zusammengefasst. Bei Vergleich der darin eingetragenen Daten muss man jedoch einräumen, dass diese Darstellung mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet ist und sich realistisch gesehen lediglich für qualitative Vorhersagen eignet.

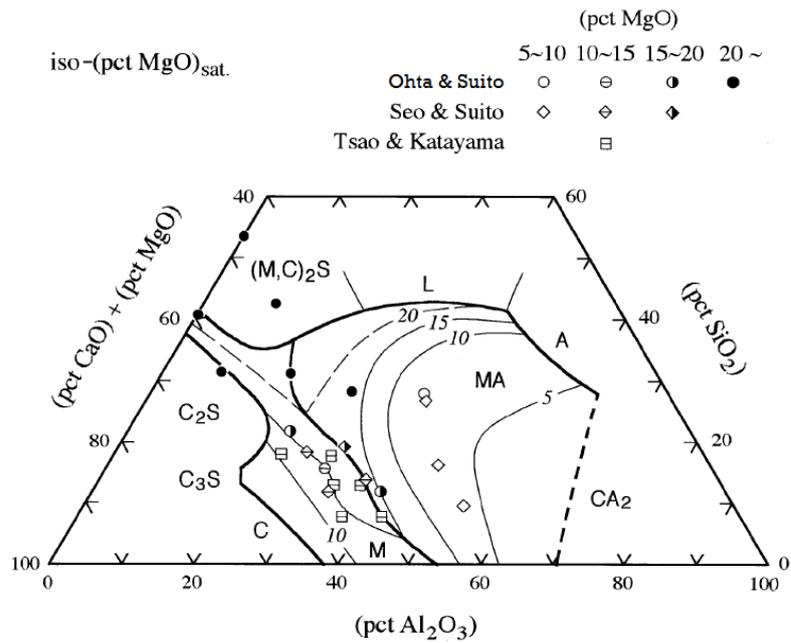


Abbildung 3-5: Zusammenfassung unterschiedlicher MgO-Sättigungsversuche, sowie des MA-Spinell-Gleichgewichts für 1600°C [11].

Die Temperaturabhängigkeit der MgO-Sättigung lässt sich für sekundärmetallurgische Pfannenschlacken nach **Abbildung 3-6** abschätzen.

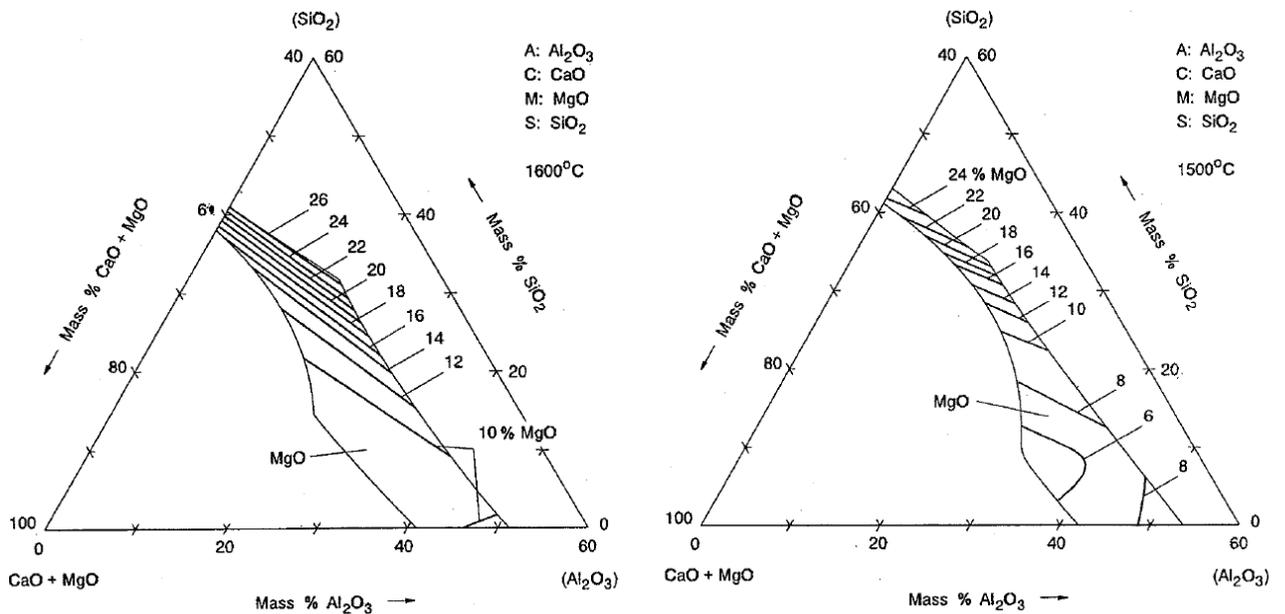


Abbildung 3-6: Vergleich der MgO-Sättigungslinien für sekundärmetallurgische Pfannenschlacken bei unterschiedlichen Temperaturen [12].

Wie man daraus erkennen kann, erhöht sich in den dargestellten Bereichen die MgO-Löslichkeit um ca. 1 Prozent pro 50°C Temperaturerhöhung. Dies trifft jedoch lediglich für die

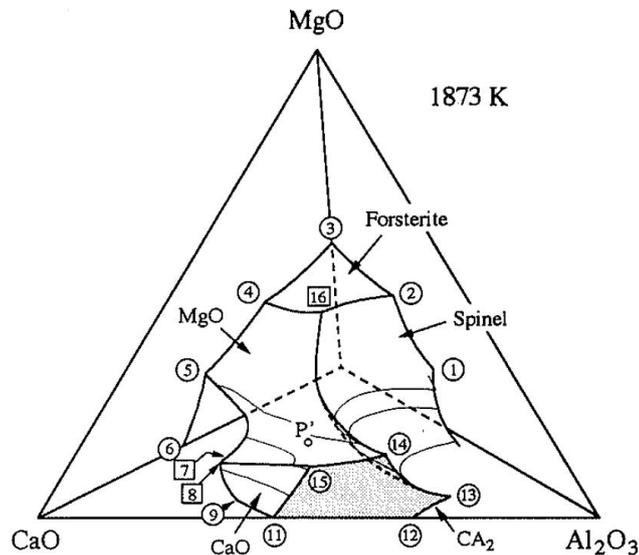


Abbildung 3-8: Das quaternäre CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO System für 1600°C nach Cavalier und Sandro-Dendon [10].

Bei Vergleich zwischen **Abbildung 3-7** und **3-8** erkennt man, wie wichtig es ist, eine bedachte Auswahl von richtigen Phasendiagrammen zu verwenden. So lässt sich bei fälschlicher Interpretation von **Abbildung 3-7** durchaus der Schluss ziehen, dass bei einem CaO zu Al₂O₃ Verhältnis von 1:1 bei niedrigen SiO₂-gehalten eine sehr niedrige MgO-Sättigung zu erwarten sei. In Wirklichkeit ist für diesen Fall jedoch ein Maximum zu erwarten, wie es eindeutig aus dem System von Cavalier und Sandro-Dendon [10] (**Abbildung 3-8**) vorherzusagen ist.

Die Basis für eine großräumige und nachvollziehbare Vorhersage der MgO-Sättigung bzw. der Phasengleichgewichte von Pfannenschlacken ist mit Sicherheit im quaternären CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-System nach Cavalier und Sandro-Dendon [10] zu suchen. Dennoch lässt sich dieses Phasendiagramm hauptsächlich zur qualitativen Aussagen heranziehen. Für etwaige, in der betrieblichen Praxis benötigte, quantitative Aussagen ist es nur bedingt geeignet.

3.1.1 Einfluss von FeO_n und MnO auf die MgO -Sättigung des $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ -Systems

Der Einfluss von FeO_n und MnO auf die MgO -Sättigung bzw. den Phasengleichgewichten von komplexen Pfannenschlacken wurde bis dato nur spärlich untersucht. Dies ist hauptsächlich durch die relativ geringen Konzentrationen dieser Schlackenkomponenten begründet, wodurch das Hauptaugenmerk überwiegend auf die Auswirkung von CaO , SiO_2 und Al_2O_3 gelegt wurde. Diverse Untersuchungen, wie z.B. von *Melcher* [13] oder *Jandl* [14] zeigten jedoch, dass für Spezialanwendungen durchaus FeO_n -Gehalte von rund 20 und MnO -Gehalte von etwa 10 Prozent erwartet werden können.

Die derzeitig verfügbaren Untersuchungsergebnisse bezüglich des Einflusses von FeO_n auf die MgO -Sättigung sekundärmetallurgischen Pfannenschlacken zeigen zum Teil ein sehr kontroverses Bild. So führen die Untersuchungsergebnisse von *Park und Lee* [6], welche in **Abbildung 3-9** dargestellt sind zur Erkenntnis, dass bei steigenden Eisenoxidkonzentrationen mit einer leichten Erhöhung der MgO -Löslichkeit zu rechnen ist.

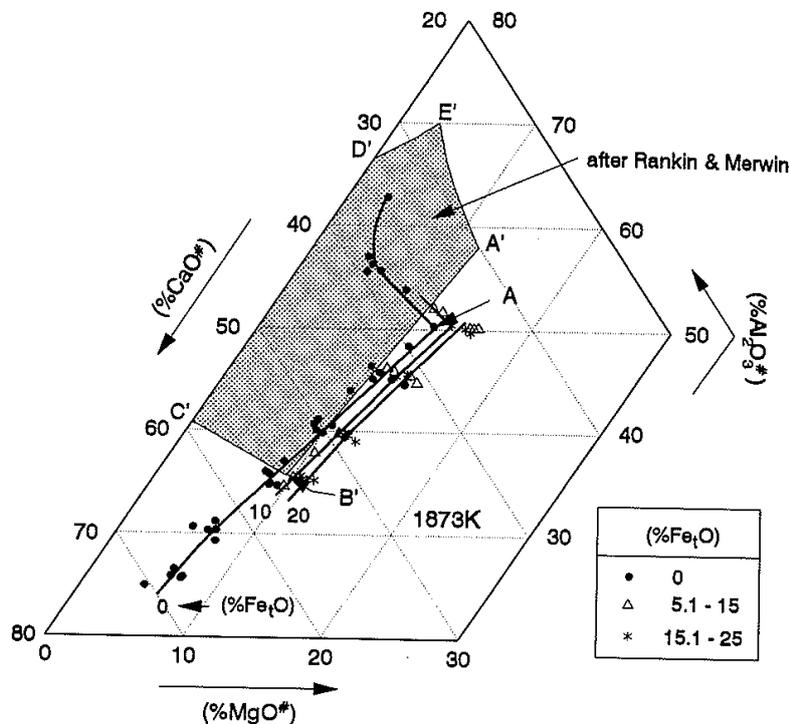


Abbildung 3-9: Untersuchungsergebnisse bzgl. Des Einflusses von FeO_n auf die MgO Sättigung von Pfannenschlacken bei 1600°C [6].

Dies widerspricht jedoch den Ergebnissen von *Reisinger et. al* [15], welche für Pfannenschlacken die Gültigkeit des MgO-Sättigungsmodells für LD-Schlacken von *Schürmann und Kolm* [16] experimentell mittels Tiegelversuchen überprüften. In diesem Fall wurde bei steigenden FeO-Gehalten eine Senkung der MgO-Löslichkeit durch Ausscheidung von Magnesiawüstit festgestellt, wobei diesbezüglich jedoch keine genaueren Daten aus der Studie vorhanden sind. Weitere Untersuchungen wurden von *Kim und Min* [17] durchgeführt, wobei deren Ergebnis in **Abbildung 3-10** dargestellt ist. In diesem Fall konnte für FeO_n-Konzentrationen von weniger als 10 Prozent in der Schlackenmatrix eine Senkung der MgO-Löslichkeit bei steigenden Eisenoxidgehalten festgestellt werden, wobei ab einer gewissen Al₂O₃-Konzentration mit einem starken Abfall der MgO-Löslichkeit durch Ausscheidung von MA-Spinell zu rechnen ist. Für FeO_n-Gehalte von größer als 10 Prozent konnte diese ausscheidungsbedingte Verminderung jedoch nicht festgestellt werden, da hierbei Magnesiawüstit als gleichgewichtsbestimmende Phase dominieren sollte [17].

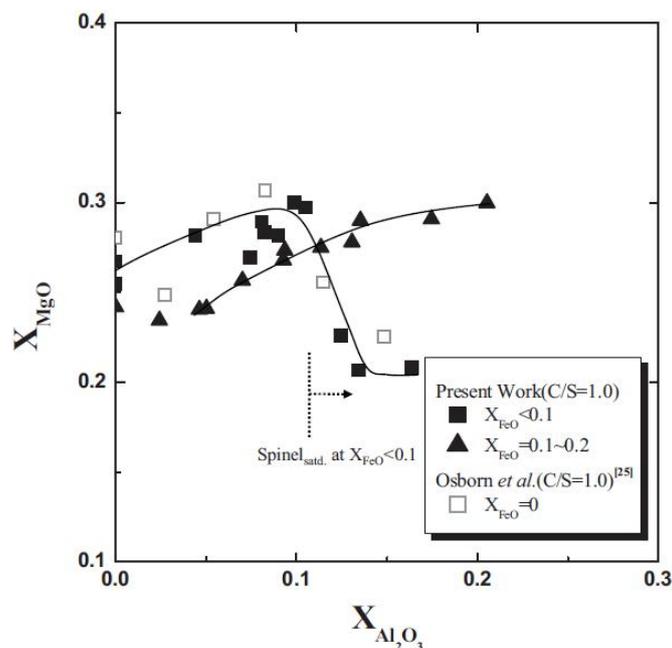


Abbildung 3-10: Einfluss des FeO-Gehaltes auf die MgO-Löslichkeit von CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Schlacken bei 1600°C nach *Kim und Min*, bei B2~1 [17].

Lui et. al [18] kombinierten ihre experimentellen Untersuchungsergebnisse mit denen von *Nassaralla* [19], wobei sie für Schlacken mit niedrigen Al₂O₃-Gehalten (<10%) zu dem in **Abbildung 3-11** dargestellten Ergebnis kamen.

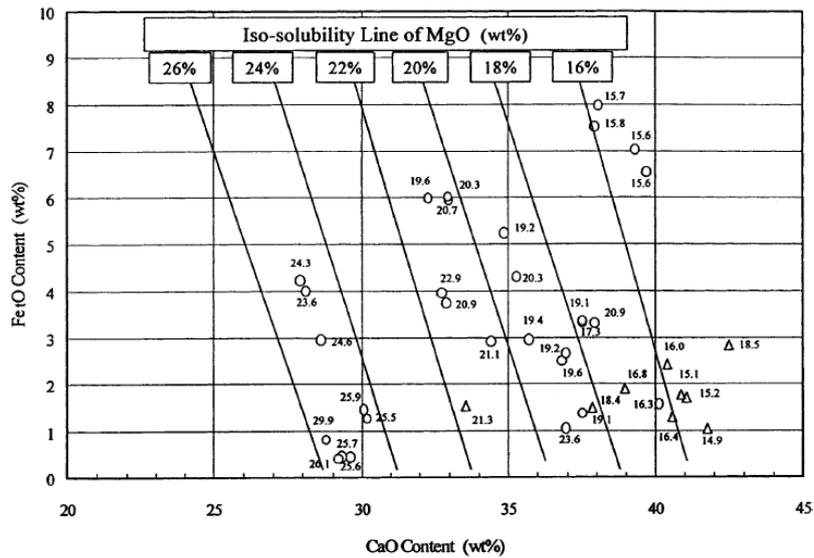


Abbildung 3-11: MgO-Sättigungslinien nach für diverse schmelzflüssige Schlacken bei 1600°C, zusammengefasst von *Lui et. al* [18].

Über den Einfluss von MnO auf die Löslichkeit von Magnesiumoxid in Stahlwerksschlacken ist bis dato nur wenig bekannt. Dies ist hauptsächlich in den geringen MnO-Konzentrationen der betrieblich verwendeten Schlackenzusammensetzungen begründet, wodurch der Klärung dieser Thematik eher akademisches Interesse zugeschrieben werden kann. Dennoch konnte mittels der angewandten Literaturrecherche einige Untersuchungsergebnisse von *Sung et.al* [20, 21] ausfindig gemacht werden. In **Abbildung 3-12** ist der Einfluss von MnO auf die MgO-Löslichkeit von unterschiedlichen Schlackensystemen dargestellt.

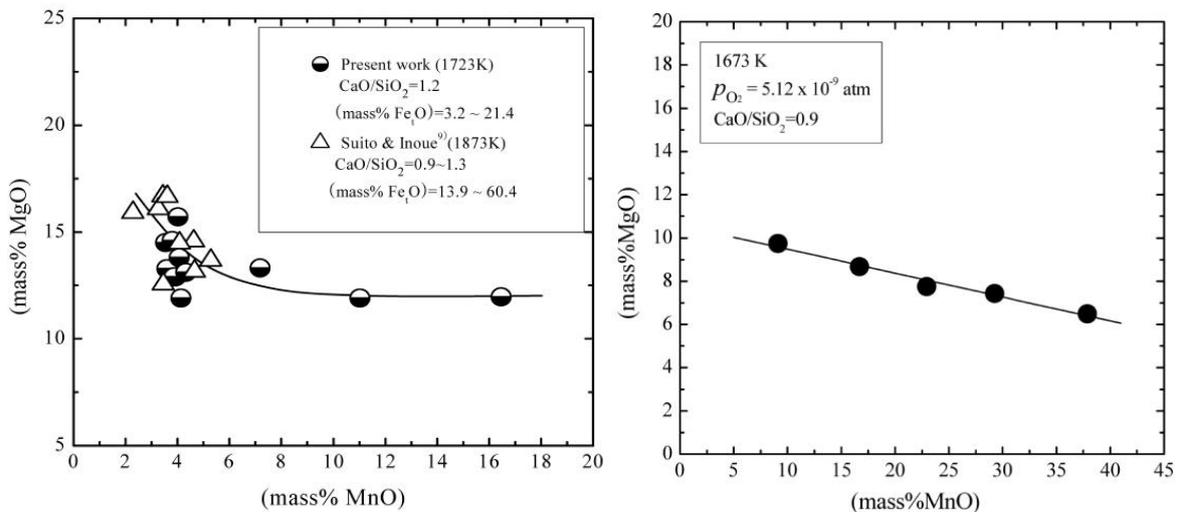


Abbildung 3-12: Einfluss von MnO auf die MgO-Löslichkeit von diversen Eisenhüttenschlacken nach *Sung et. al* [20, 21].

Wie sich daraus ableiten lässt, sollte bei steigenden MnO-Gehalten mit einer Abnahme der MgO-Löslichkeit gerechnet werden, wobei die in der Praxis üblichen Gehalte von etwa 0,5 bis maximal 10 % MnO sich nach diesen Ergebnissen kaum relevant auf die MgO-Löslichkeit auswirken sollten.

3.2 Thermodynamische Berechnungen

Im Zuge der Arbeit wurden umfangreiche thermodynamische Berechnungen zur Verifizierung des Einflusses unterschiedlicher Schlackenbestandteile, sowie definierter Temperaturen auf die MgO-Sättigung sowie auf das MA-Spinell-Gleichgewicht von Pfannenschlacken durchgeführt. Die Wahl des Berechnungsprogramms fiel hierbei in sämtlichen Fällen auf *FactSage* in der Version 6.2 da für dieses Programm optimierte Datenbanken zur Verfügung stehen, welche expliziert zur Berechnung von oxidischen Systemen und somit für Schlacken entwickelt wurden.

3.2.1 Berechnung des quaternären CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Systems

Wie bereits erläutert, ist die Basis für eine großräumige Vorhersage des quaternären CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Systems ist in den Studien von *Cavalier* und *Sandreo-Dendon* [10] zu suchen. Dennoch lässt sich dieses Phasendiagramm hauptsächlich zur qualitativen Aussagen heranziehen. Für etwaige quantitative Aussagen ist es nur bedingt geeignet. Aus diesem Grund wurde im Zuge dieser Arbeit eine exakte Bestimmung des quaternären Systems mittels thermodynamischen *FactSage*-Modellberechnungen durchgeführt.

Als Basis diene eine Berechnung und Studium der entsprechenden ternären Randsysteme des zu berechnenden Vierstoffsystems, um die sättigungsrelevanten Phasen und die Grundstruktur des entstehenden quaternären Körpers zu bestimmen. In **Abbildung 3-13** sind die mittels *FactSage* 6.2 berechneten isothermen Dreistoffsysteme für 1600°C dargestellt, wobei die von *Koch et. al* [12] und von *Cavalier, Sandreo-Dendon* [10] berücksichtigten Phasenausscheidungen farblich getrennt eingezeichnet wurden. Für den ersten genannten Fall handelt es sich hierbei rein um eine Darstellung des Kristallisationsraums von Magnesiumoxid, ohne die Berücksichtigung weiterer MgO-haltiger Phasen und dem flüssigen Schlackenfenster.

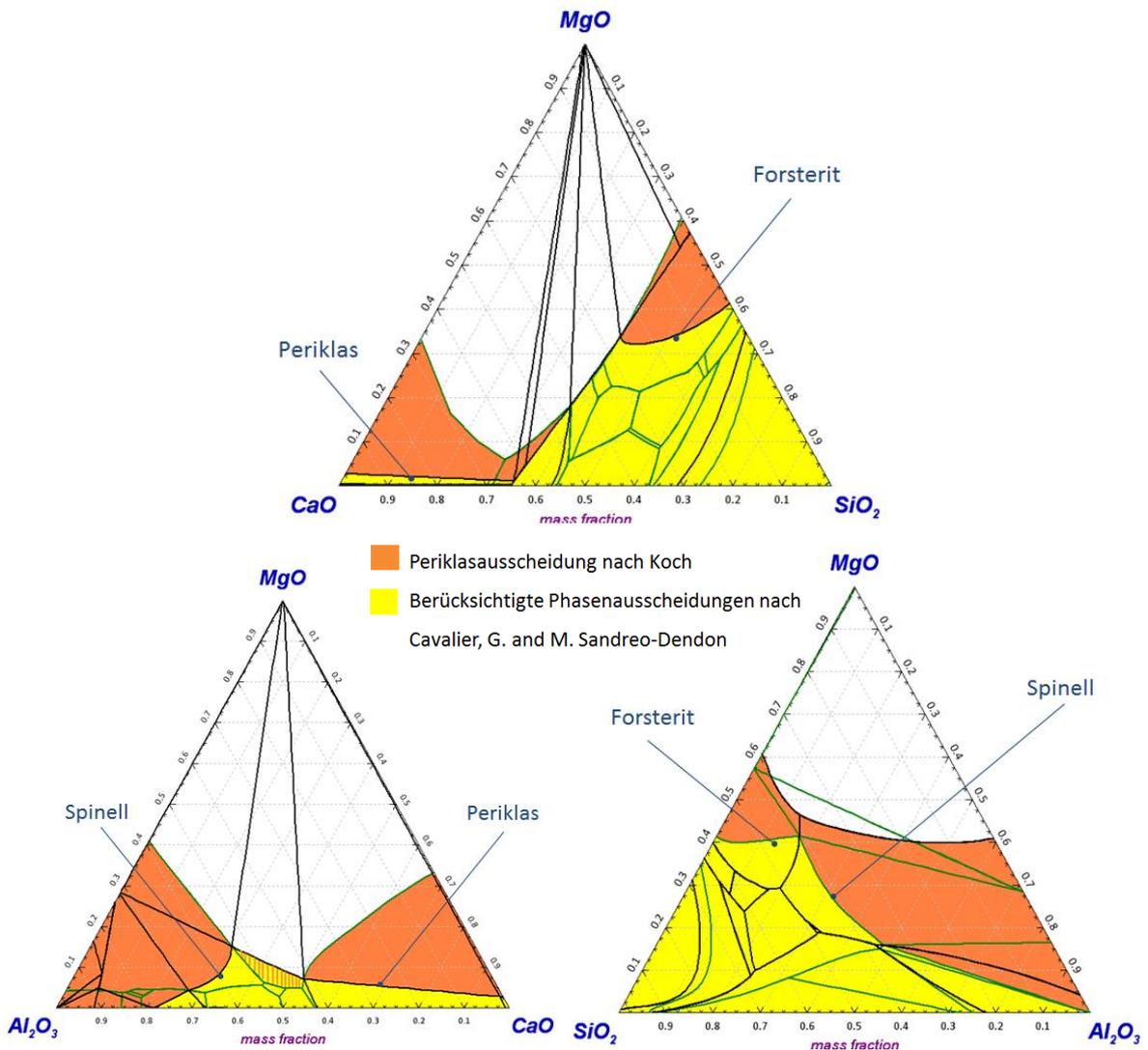


Abbildung 3-13: Mittels FactSage berechnete ternäre Systeme für 1600°C.

Wenn das quaternäre System zur Vorhersage der MgO-Sättigung oder der MA-Spinell-Ausscheidung herangezogen werden soll, müssen diese aber sehr wohl berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde in den folgenden Berechnungen die Ausscheidung folgender Phasen miteinbezogen:

- Periklas (MgO) → CaO-Ecke
- Spinell (MgO*Al₂O₃) → Al₂O₂-Ecke
- Forsterit (Mg₂SiO₂) → SiO₂-Ecke

Als nächsten Schritt wurden innerhalb des quaternären Körpers unterschiedliche Schnittebenen entlang der MgO-Achse bei konstanter Temperatur berechnet, wobei als

Basis das ternäre $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System diene. Die Abstände der Schnittebenen betrug jeweils 1 Massenprozent MgO, was eine entsprechende Genauigkeit gewährleistet. Aus den so entstandenen Schnittebenen wurde, unter Einbeziehung der sättigungsrelevanten Phasen, der jeweilige MgO-ungesättigte Phasenraum (siehe am Beispiel **Abbildung 3-14**) bestimmt und in ein Postprocessing-Programm zur Weiterverarbeitung extrahiert.

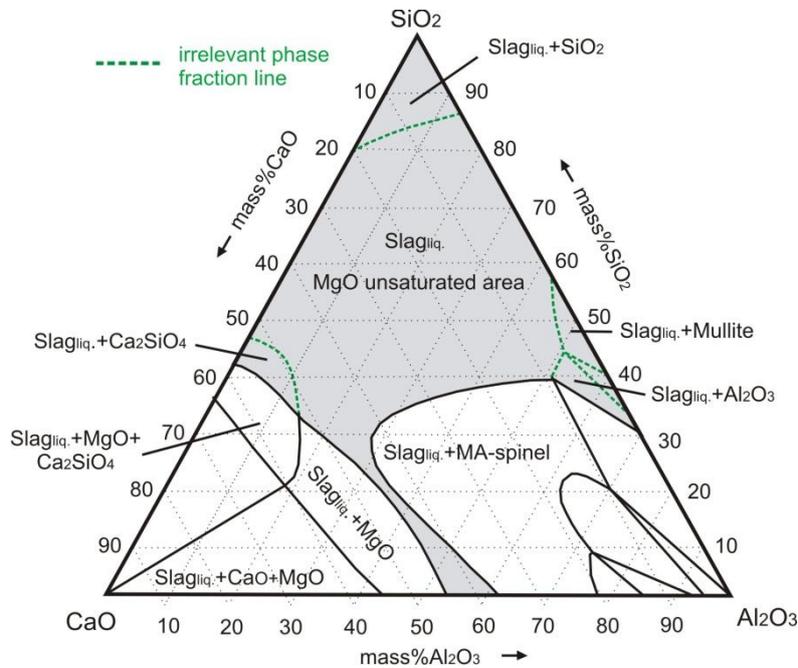


Abbildung 3-14: Eine mittels *FactSage6.2* berechnete Schnittebene des $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Systems mit 13% MgO für 1600°C.

Die so entstandenen Schnittebenen wurden, wie in **Abbildung 3-15** dargestellt, mit steigendem MgO-Gehalt gestapelt, wodurch der sättigungsbeschreibende Körper dreidimensional konstruiert werden konnte.

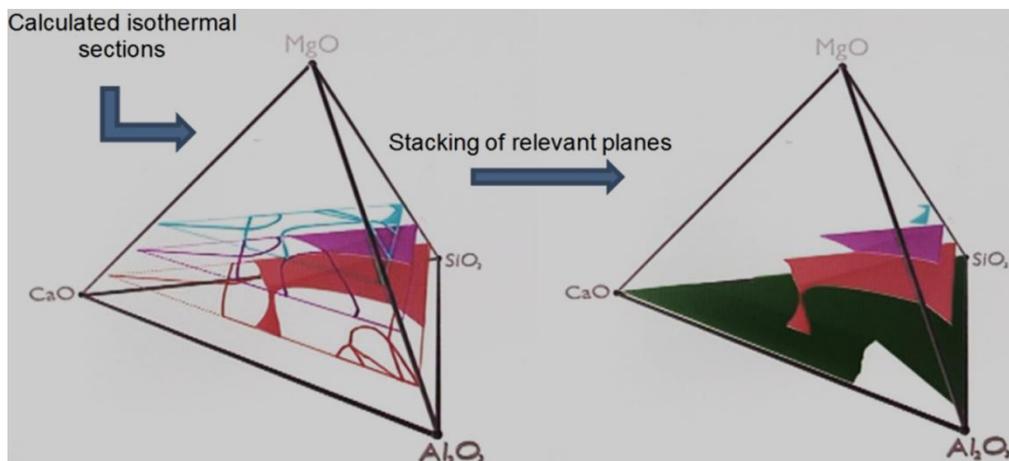


Abbildung 3-15: Stapelung unterschiedlicher Schnittebenen im quaternären System.

In **Abbildung 3-16** ist das auf diesem Weg konstruierte Phasendiagramm für 1600°C dargestellt. Für sämtliche Berechnungen wurde das Programm FactSage6.2 im Phase Diagramm-Mode mit Auswahl der für Schlackensysteme optimierten FToxide Datenbank verwendet.

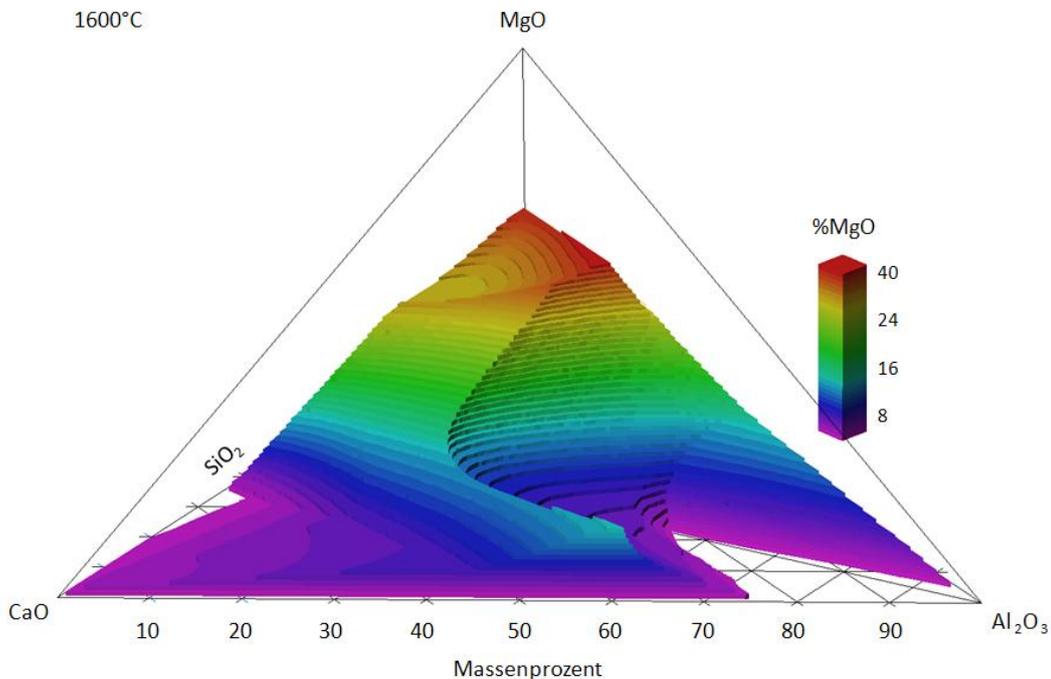


Abbildung 3-16: Das berechnete quaternäre System für 1600°C

3.2.1.1 Berechnung des CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-Systems für unterschiedliche Temperaturen

Das in **Abbildung 3-16** dargestellte Phasendiagramm ergänzt sich ausgezeichnet mit dem projizierenden System von *Cavalier, Sandreo-Dendon* [10] und sollte, bei entsprechender Genauigkeit der verwendeten thermodynamischen Daten, nun einwandfrei zur Bestimmung der MgO-Sättigung sowie zur Vorhersage des MA-Spinell-Gleichgewichts herangezogen werden können. Eine zusätzliche, wesentliche Erweiterung ist vor allem die so erhaltene Ergänzung der MgO-Löslichkeit für die doppelgesättigten Gebiete, wie z.B. im Dikalziumsilikatgebiet oder im Gebiet der CaO-Sättigung, da betriebliche Schlackenzusammensetzungen in diesen Bereichen durchaus vorkommen. Weiter Berechnungen für unterschiedliche Temperaturen, führten zu dem in **Abbildung 3-17** dargestellten Ergebnis. Hierbei wurden aufgrund der Darstellbarkeit lediglich die MgO-Sättigungen eingetragen. Die Einzeichnung weiterer Phasen wäre in diesem Fall zu komplex um eine Übersichtliche Darstellung zu erhalten. (Siehe beispielhaft dazu *Abbildung 3-14*)

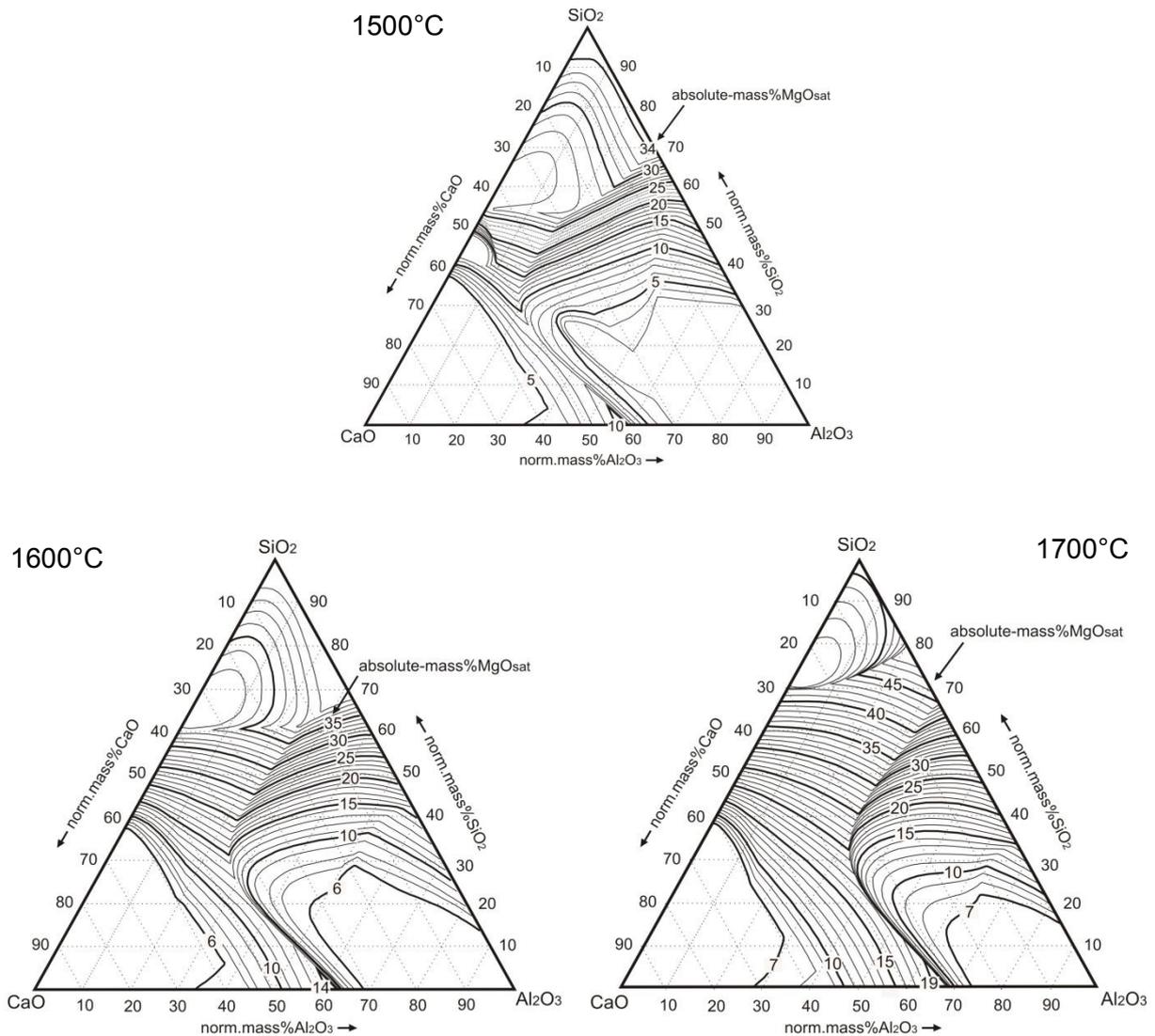


Abbildung 3-17: Berechnungsergebnisse bezüglich der MgO-Löslichkeit von Pfannenschlacken für unterschiedliche Temperaturen.

Der entsprechende MgO-Sättigungsgehalt ist hierbei jeweils als Absolutwert abzulesen wodurch sich die Summe der Hauptphasenbestandteile CaO, SiO₂ und Al₂O₃ bei gleichbleibendem Verhältnis zueinander entsprechend wie in **Gleichung 3-4** beschrieben ändert.

$$\sum \text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 100 - \text{MgO} \quad (3-4)$$

Wie sich aus **Abbildung 3-17** ableiten lässt, führt eine Temperaturerhöhung im Allgemeinen zu einer steigenden MgO-Löslichkeit in diesen Schlackensystemen, wobei überschlagsmäßig mit einer Zunahme um etwa 2 Prozent pro 100°C Temperaturerhöhung

gerechnet werden kann. Dies aber nur für Bereiche, in denen sich die Schlacke für sämtlich zu betrachtende Temperaturen im homogenen schmelzflüssigen Bereich befindet, da eine Temperaturveränderung auch immer eine Verschiebung der einzelnen Phasengleichgewichte mit sich bringt, welche zusätzlich berücksichtigt werden muss. Für die betrieblich relevanten Schlackenzusammensetzungen betrifft dies unter anderem eine Veränderung der Lage des Periklas-Spinell-Gleichgewichts, welche in Abbildung 3-18 und 3-19 dargestellt ist.

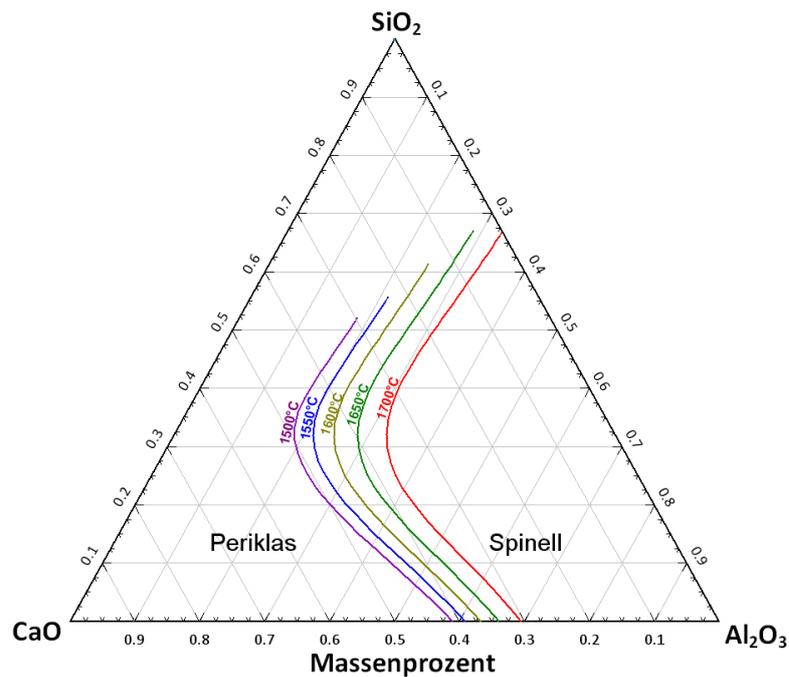


Abbildung 3-18: Berechnete Temperaturabhängigkeit des Periklas-Spinellgleichgewichtes 1.

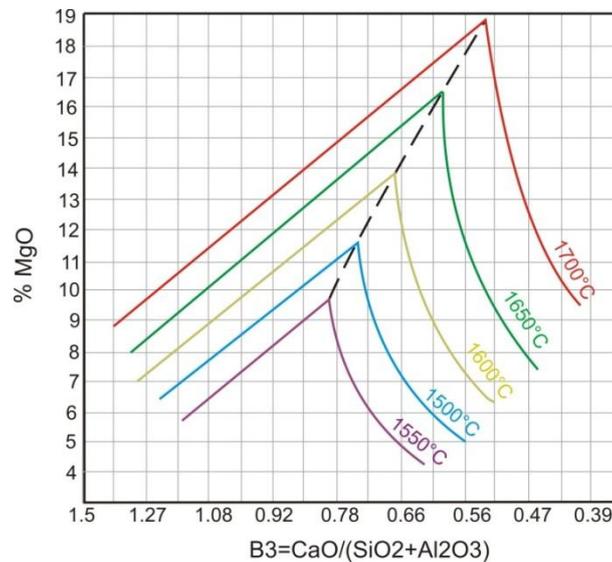


Abbildung 3-19: Berechnete Temperaturabhängigkeit des Periklas-Spinellgleichgewichtes 2.

Wie sich daraus ableiten lässt, kann eine Temperaturveränderung zu einer nicht unwesentlichen Verschiebung des Periklas-Spinellgleichgewichtes führen, was für eine Verifizierung der MgO-Sättigung in diesem Bereich von übergeordneter Bedeutung ist. Im Allgemeinen verschiebt sich die Lage der MA-Spinellausscheidung bei einer Temperaturminimierung in Richtung höherer B_3 , wodurch Schlacken mit niedriger Temperatur eher zu MA-Spinellausscheidung neigen.

3.2.1.2 Berechnung des Einflusses von FeO_n und MnO auf die MgO Löslichkeit und MA-Spinellgleichgewicht von Pfannenschlacken

Die dabei durchgeführten thermodynamischen Berechnungen basieren auf dem modelliertem quaternäre $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ -System, wobei die Sättigungskonzentrationen für Schnittebenen mit unterschiedlichen SiO_2 Konzentrationen, welche in **Abbildung 3-20** dargestellt sind, berechnet wurden.

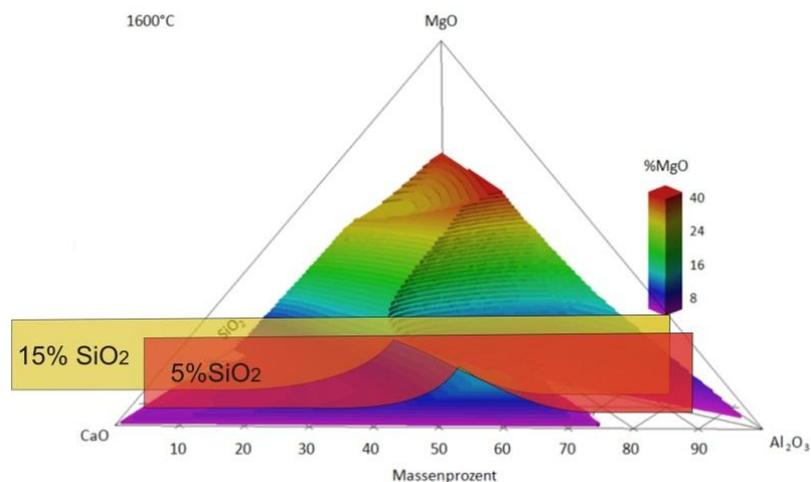


Abbildung 3-20: Ausgewählte Schnittebenen des quaternären Systems zur Bestimmung des FeO_n und MnO Einflusses.

Für diese Schnittebenen wurde der Verlauf der MgO-Sättigungskurven abermals nach dem Modell von *Park und Lee* [6] bestimmt und deren Veränderung bei Variation der FeO_n bzw. MnO Konzentration berechnet, wodurch die betrachteten Teilausschnitte des quaternären Körpers in ein 5- bzw. 6-Stoffsystem übergeführt wurden. Für die Berechnung selbst wurde wiederum *FactSage6.2* mit der für Schlacken optimierten *FToxide* Datenbank verwendet. Um den polyvalenten Charakter von Eisen und Mangan in dem Schlackensystem berücksichtigen zu können, wurde bei den Berechnungen eine sekundäre Datenbank *Fact53* hinzugezogen und so der gewünschte Sauerstoffpartialdruck miteinbezogen. Da erste

Berechnungsversuche mit fünf oder mehr Komponenten bei Verwendung des „Phase-Diagram-Mode“ zu keinem befriedigenden Ergebnis führten wurden die Verläufe mittels punktuellen „Equilib-Mode“-Berechnungen durchgeführt.

Zur Erläuterung der anschließend beschriebenen Ergebnisse dient **Abbildung 3-21**. In dieser ist schematisch ein Ausschnitt der beschriebenen Schnittebenen dargestellt. Wie daraus ersichtlich ist, stellen die abgebildeten Sättigungskurven Phasengrenzlinien dar, wobei schwerpunktmäßig zwischen der Periklas- und der Spinell-Ausscheidung unterschieden werden muss.

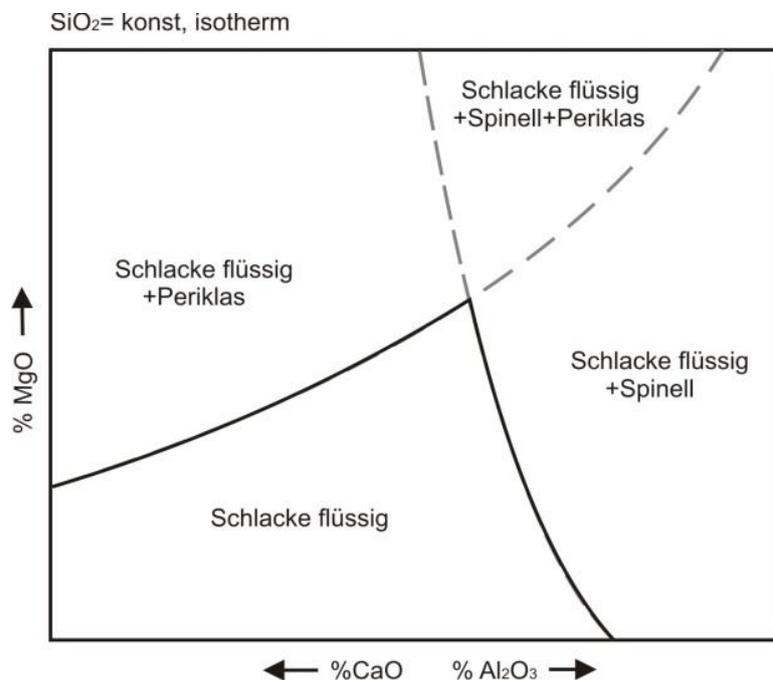


Abbildung 3-21: Schematische Erläuterung der berechneten Sättigungskurven.

Die aus den Berechnungen gewonnenen Ergebnisse für die 5 und 15 Prozent SiO_2 Schnittebenen sind in **Abbildung 3-22** und **3-23** dargestellt, wobei sich der dabei gewählte normierte Al_2O_3 -Gehalt aus der Summe $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ergibt. Wie man daraus erkennen kann, sollte bei kleinen SiO_2 Konzentrationen mit einer Zunahme der MgO -Löslichkeit bei steigenden Eisenoxidkonzentrationen sowie mit einer Verschiebung des Periklas-Spinell-Gleichgewichts zu niedrigeren Al_2O_3 -Gehalten gerechnet werden. Steigende MnO -Gehalte sollten hingegen zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung höherer Al_2O_3 -Gehalte führen, wodurch im Bereich der Periklasausscheidung eine Verminderung der MgO -Löslichkeit auftritt.

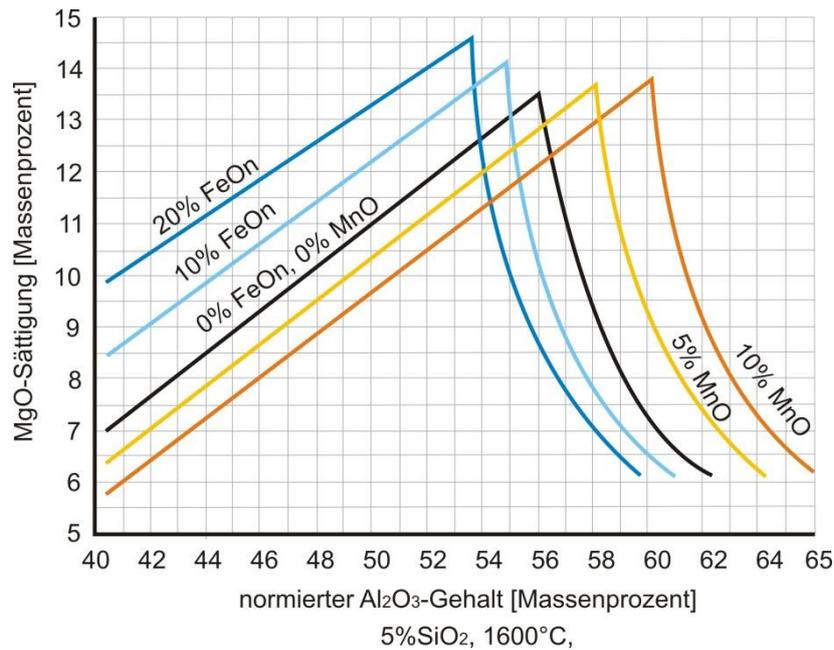


Abbildung 3-22: Berechnete Auswirkung von FeO_n und MnO auf die MgO -Löslichkeit von Pfannenschlacken bei 1600°C und $5\% \text{SiO}_2$, $p_{\text{O}_2}=0,21$ bar.

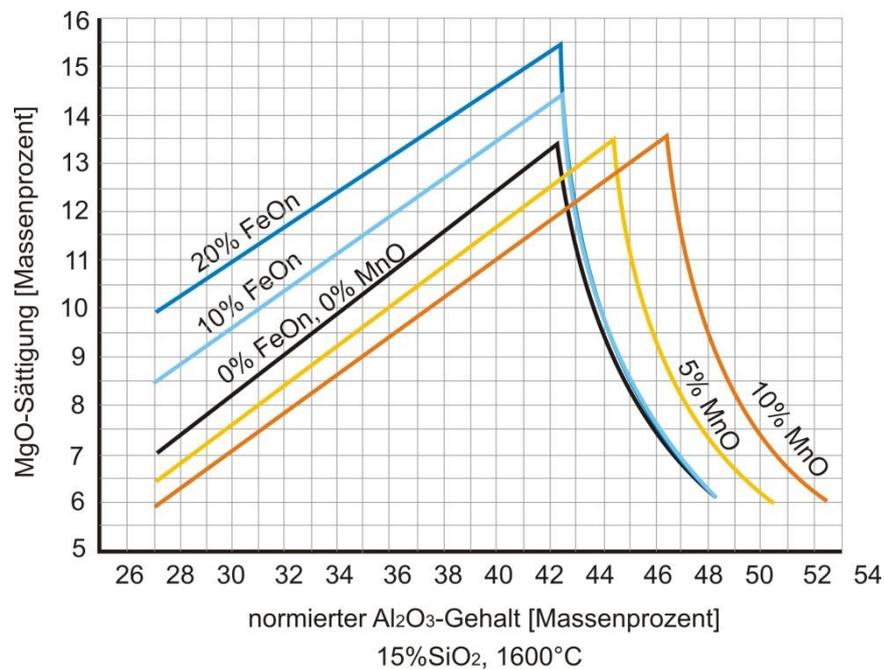


Abbildung 3-23: Berechnete Auswirkung von FeO_n und MnO auf die MgO -Löslichkeit von Pfannenschlacken bei 1600°C und $15\% \text{SiO}_2$, $p_{\text{O}_2}=0,21$ bar.

In weiterer Folge wurde auf gleicher Weise der kombinierte Effekt von FeO_n und MnO berechnet, wobei die Ergebnisse für Schlacken mit $20\% \text{FeO}_n$ und $10\% \text{MnO}$ in **Abbildung 3-24** und **3-25** dargestellt sind. Wie man daraus erkennen kann, sollte sich die Lage der entstehenden 6-komponentigen Sättigungskurve durch den Verlauf der unterschiedlichen,

zuvor berechneten FeO_n - bzw. MnO -haltigen Systeme ergeben. Die für die MgO-Sättigung relevanten Phasengleichgewichte der in der betrieblichen Praxis vorherrschenden Multikomponentensysteme sollten sich nach den Ergebnissen der thermodynamischen Berechnungen daher durch die einzelnen Phasengleichgewichte von Systemen mit niedrigerer Anzahl der Komponenten qualitativ beschreiben lassen.

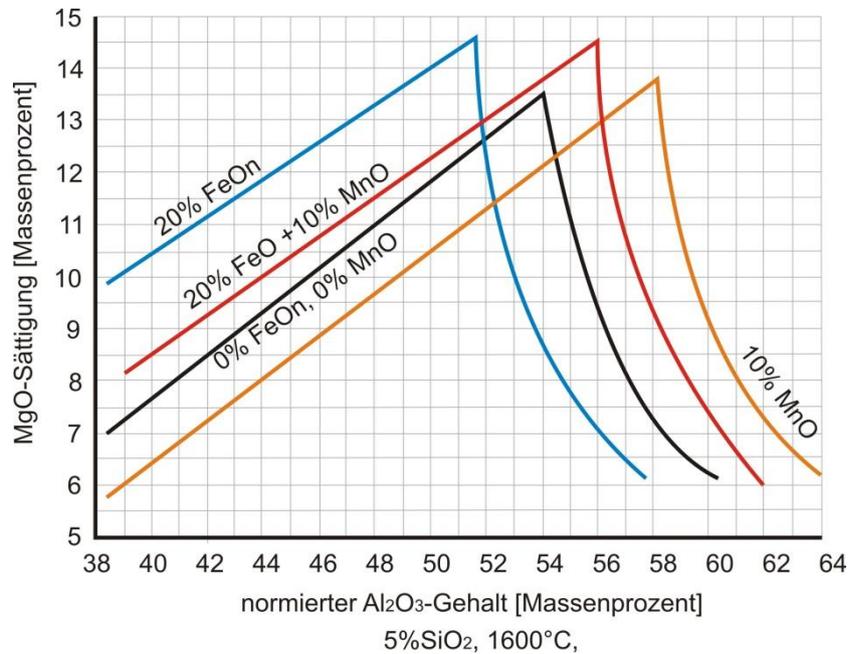


Abbildung 3-24: Berechnete kombinierte Auswirkung von FeO_n und MnO auf die MgO-Löslichkeit von Pfannenschlacken, $p_{\text{O}_2}=0,21$ bar.

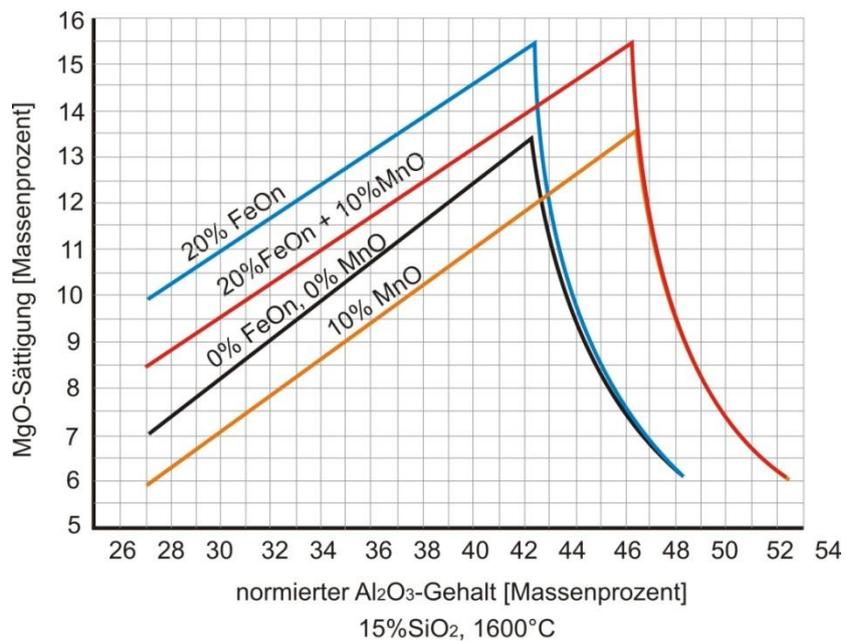


Abbildung 3-25: Berechnete kombinierte Auswirkung von FeO_n und MnO auf die MgO-Löslichkeit von Pfannenschlacken, $p_{\text{O}_2}=0,21$ bar.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt betrifft den polyvalenten Charakter der Schlackenkomponenten FeO_n und MnO . Nach Untersuchungen von *Schürmann und Kolm* [22] stellt sich abhängig vom Sauerstoffpartialdruck ein entsprechendes Verhältnis von Fe^{2+} zu Fe^{3+} in der zu betrachtenden Schlacke ein. Eine entsprechende Darstellung für eine Schlacke mit einer B_2 von 1 ist **Abbildung 3-26** wiedergegeben. Hierbei stellt S die schmelzflüssige Phase, MW das Ausscheidungsgebiet von Magnesiawüstit dar.

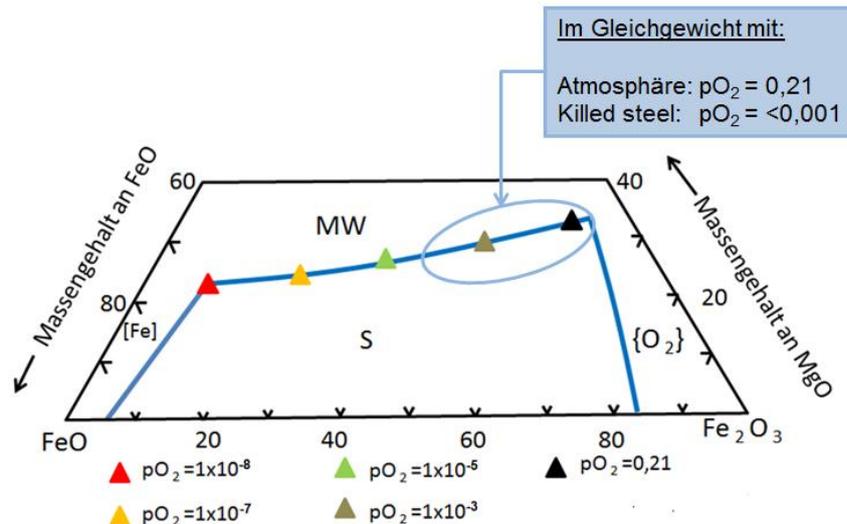


Abbildung 3-26: Auswirkung unterschiedlicher Sauerstoffpartialdrücke (in bar) auf das Verhältnis von Fe^{2+} und Fe^{3+} in einer $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ -Schlacke bei 1600°C . [22].

Für sekundärmetallurgische Schlackensysteme stellt sich nun die Frage nach dem entsprechenden Sauerstoffpartialdruck des umgebenden Systems. Im Falle von reinen Gleichgewichtsuntersuchungen wird dieser der umgebenden Gasphase (Luft) entsprechen. Für den betrieblichen Fall ist hierbei aus kinetischen Gründen der Sauerstoffpartialdruck des mit der Schlackenphase kommunizierenden Stahlbades zu wählen. Die sich daraus ergebende unterschiedliche Auswirkung auf die MgO-Sättigung sowie der Lage des MA-Spinell-Gleichgewichts von Pfannenschlacken ist in **Abbildung 3-27** dargestellt. Wie sich daraus ableiten lässt, begünstigen niedrige Sauerstoffpartialdrücke die Bildung von Fe^{2+} anstelle von Fe^{3+} , wodurch die Ausscheidung von Magnesiawüstit begünstigt wird. In weiterer Folge führt dies zu einer Verminderung der MgO-Löslichkeit bei steigenden Fe^{2+} Konzentrationen (siehe dazu [22], [23]). Im Falle von höheren Sauerstoffpartialdrücken kann entsprechend den eigenen Mittels *FactSage6.2* durchgeführten Berechnungen mit einer Erhöhung der MgO-Löslichkeit gerechnet werden.

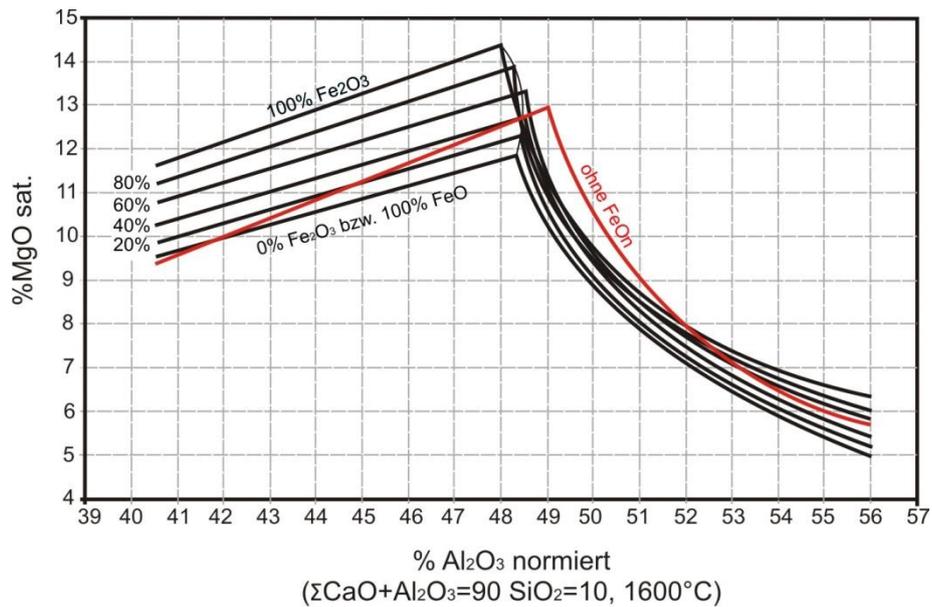


Abbildung 3-27: Berechneter Einfluss des Fe^{2+}/Fe^{3+} Verhältnisses auf die MgO-Löslichkeit von Pfannenschlacken für 15 Massenprozent Fe^{2+}/Fe^{3+} .

3.3 Vergleich der berechneten Daten mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur

Vergleicht man generell die experimentell gewonnenen Daten von *Park und Lee* [6] mit den eigenen durchgeführten *FactSage6.2* Berechnungen bei 1600°C, ergibt sich das in **Abbildung 3-28** dargestellte Ergebnis. Hierbei korrelieren die unterschiedlich gewonnenen Analysedaten vor allem im Bereich des flüssigen Schlackenfensters befriedigend miteinander. Im Bereich der Kalksättigung weichen die Lagen der zu vergleichenden ISO-MgO-Sättigungslinien zum Teil eklatant voneinander ab, wobei in diesem Bereich eine repräsentative Vorhersage mittels experimentellen Sättigungsversuchen vermutlich eine höhere Anzahl an Analysedaten benötigt hätte. Vergleicht man den Bereich der MA-Spinellausscheidung erkennt man, dass das experimentell ermittelte Ausscheidungsgleichgewicht bei höheren CaO-Gehalten einsetzt als dies bei den thermodynamisch berechneten Daten der Fall ist.

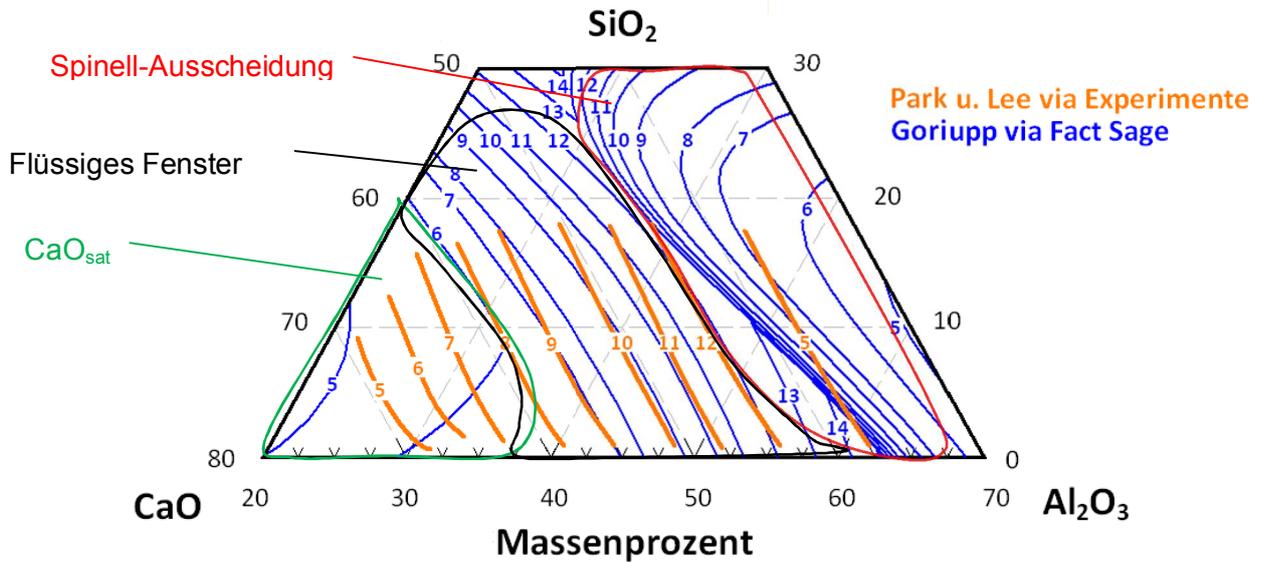


Abbildung 3-28: Vergleich der FactSage6.2 Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen von *Park und Lee*. [6].

Dennoch stimmt das thermodynamisch berechnete Phasegleichgewicht der MA-Spinellausscheidung sehr gut mit den entsprechenden Phasendiagrammen von *Cavalier, Sandro-Dendon* [10] überein, wie es zum Vergleich in **Abbildung 3-29** dargestellt ist.

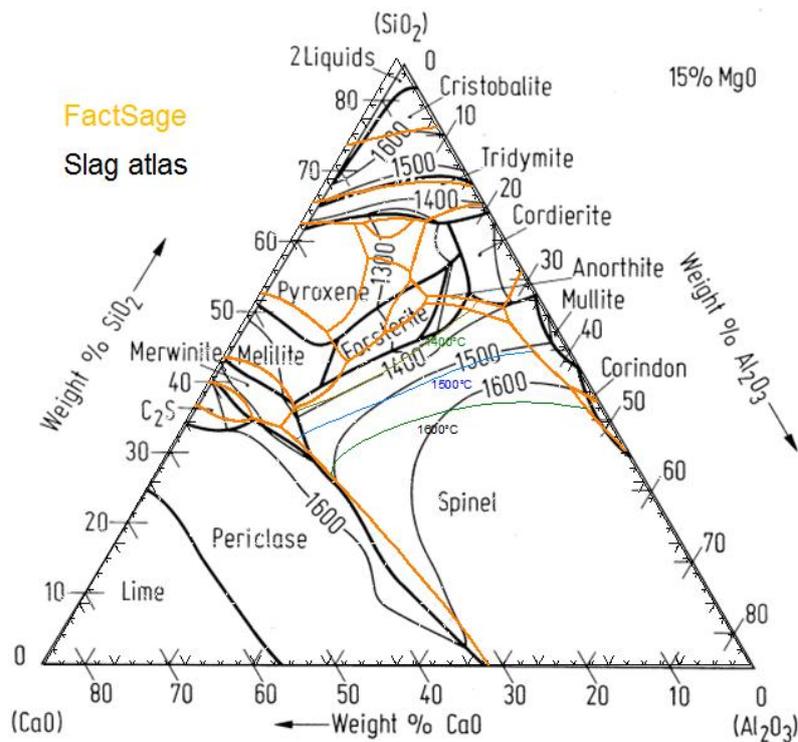


Abbildung 3-29: Vergleich der FactSage6.2 Berechnung mit einem entsprechenden Phasendiagramm nach [10].

Es stellt sich nun die Frage, welcher der beiden unterschiedlichen Ergebnisse der Realität entsprechen und so zur Bestimmung der MgO-Sättigung herangezogen werden kann. Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurde im Zuge dieser Arbeit eine unterstützende experimentelle Versuchskampagne durchgeführt.

3.4 Experimentelle Gleichgewichtsversuche

Die experimentellen Sättigungsversuche dienten zur Verifizierung der aus den thermodynamischen Berechnungen gewonnenen Ergebnisse. Das dabei verwendete Versuchslayout ähnelt dem von *Reiter* [25], welches hierbei zur Bestimmung der MgO-Löslichkeit von fayalitischen Schlacken aus der Nichteisenmetallindustrie herangezogen wurde. Das entsprechende Versuchslayout selbst ist in **Abbildung 3-30** dargestellt.

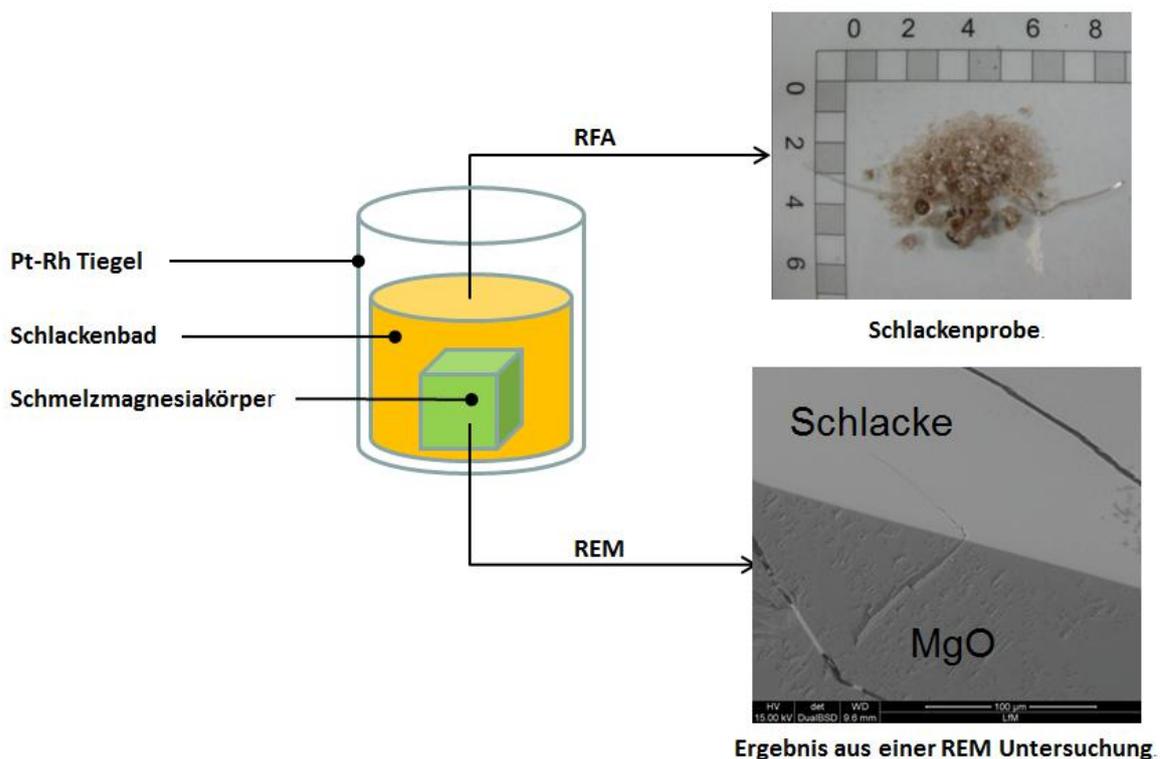


Abbildung 3-30: Verwendetes Versuchslayout für die experimentellen Gleichgewichtsversuche

Wie man aus **Abbildung 3-30** erkennen kann, wurde für die Sättigungsversuche ein inerter Platintiegel verwendet. Die zu untersuchenden Schlackenzusammensetzungen wurden aus hochreinen Laborchemikalien (*Fa. Alfa Aesar*) zu je 10 Gramm vorgemischt und mit einem

Schmelzmagnesiawürfel zu ca. 5 Gramm der Fa. RHI-AG, welcher als MgO-Quelle diente, im kalten Zustand in den Tiegel chargiert. Als Laborofen fand ein modifizierter Hochtemperaturrohrföfen der Fa.-Gero Anwendung. Mittels Vorversuchen wurde die Temperaturverteilung im verwendeten Ofen gemessen und entsprechend der gewünschten Versuchstemperatur angepasst. Die benötigte Versuchszeit wurde ebenfalls mittels Vorversuchen ermittelt, wobei sich eine Haltezeit von 6 Stunden als ausreichend herausstellte. Zusätzlich wurde die Versuchsschlacke bei der Kampagne mit jeweils 4 Prozent MgO vorgesättigt. Als Versuchstemperatur wurde in sämtlichen Fällen 1600 °C bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar gewählt. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde die Schlacke mitsamt dem Rückstand des Schmelzmagnesiawürfels in einem Wasserbad abgeschreckt und der Schlackenrückstand ohne MgO-Würfel der Analytik zugeführt. Im Anschluss wurden die Schlackenproben mittels Schlagmörser zu Pulver zerkleinert und der Elementanalyse zugeführt. Die Schmelzmagnesiarrückstände wurden parallel dazu für rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen präpariert. Zur Bestimmung der Sättigungskonzentration wurden die Schlackenproben mittels einer Röntgenfluoreszenzanalyse der Hütte Donawitz untersucht. Diese wurde mittels Vorversuchen auf deren Tauglichkeit überprüft, wobei sich herausstellte, dass die zu erwartenden Analysenabweichungen innerhalb tolerierbarer Grenzen liegen. Zusammenfassend lassen sich die Versuchsparameter wie folgt beschreiben:

Versuchsparameter:

- Schlackenmenge: 10g
- Vorsättigung: 4% MgO
- Magnesiummenge: ~4g
- Tiegel: Pt-Rh (ÖGUSSA)
- Atmosphäre: Luft ($p_{O_2} = 0,21$ bar)
- Temperatur: 1600°C
- Haltezeit: 6h
- Abschreckung: Wasserbad

3.4.1 Experimentelle Untersuchung des quaternären CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Systems bei 1600°C

Zur experimentellen Bestimmung von ausgewählten Phasengleichgewichten wurden unter Anwendung der in Kapitel 3.4 erläuterten Versuchsparmeter sowie analog zu den in Kapitel 3.2 beschriebenen thermodynamischen Berechnungen aus dem quaternären CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-System ausgewählte Schnittebenen mit konstanten SiO₂-Konzentrationen untersucht. Sämtliche Ergebnisse aus der zugehörigen Röntgenfluoreszenzanalyse sind dem Anhang zu entnehmen.

In **Abbildung 3-31** sind die Ergebnisse für die 5 Prozent SiO₂-Schnittebene dargestellt. In diesem Diagramm wurden zusätzlich einige Werte, welche mittels des Modells von *Park und Lee* [6] ermittelt wurden, sowie die durch FactSage6.2 berechnete Kurve eingetragen. Auf den eingetragenen Punkt P1 wird erst mit **Abbildung 3-33** näher eingegangen.

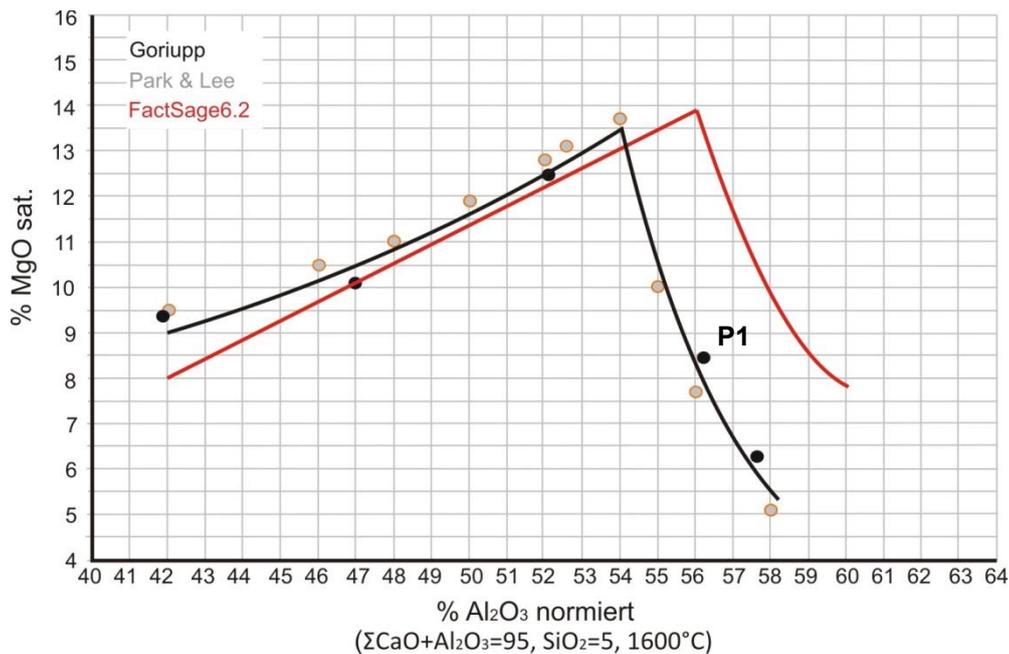


Abbildung 3-31: Experimentelle Ergebnisse zur Verifizierung der thermodynamisch berechneten Daten bei 5% SiO₂ bei 1600°C.

Wie man daraus erkennen kann, ergänzen sich die eigenen experimentellen Ergebnisse einwandfrei mit denen von *Park und Lee* [6]. Die thermodynamisch berechnete Ausscheidungslinie weicht im Vergleich dazu zum Teil sehr eklatant von den experimentellen Ergebnissen ab. Dies betrifft vor allem die Lage der zu erwartenden MA-Spinellausscheidung (siehe zur Erläuterung **Abbildung 3-21**), wodurch eine Vorhersage der MgO-Sättigung durch

FactSage6.2 bis dato in diesem Bereich kritisch zu hinterfragen ist. Die Ergebnisse für die 15% SiO₂-Schnittebene ist in **Abbildung 4-32** dargestellt. Auch hier ergänzen sich die unterschiedlichen experimentellen Ergebnisse hervorragend, wobei sich wiederum eine Abweichung zu den thermodynamisch berechneten Daten feststellen lässt.

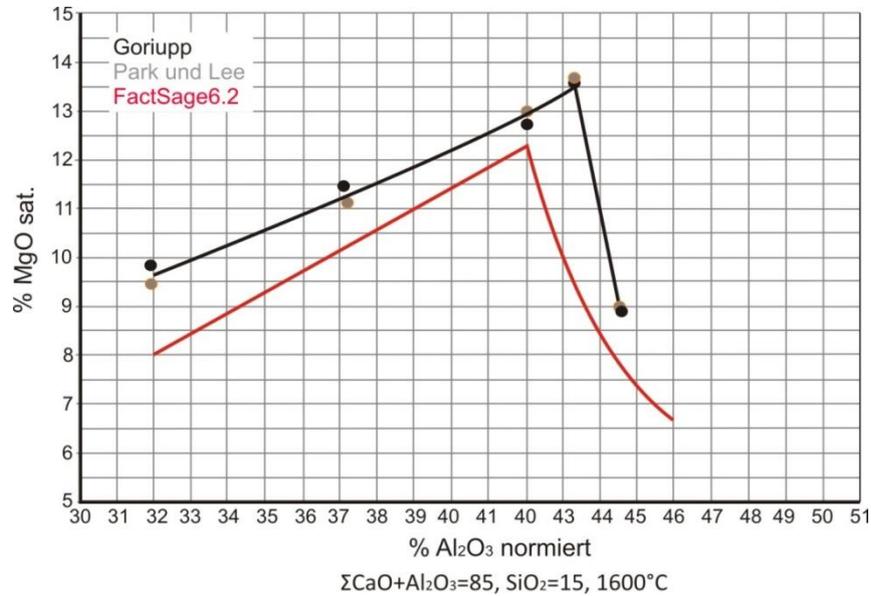


Abbildung 3-32: Experimentelle Ergebnisse zur Verifizierung der thermodynamisch Berechneten Daten bei 15% SiO₂ bei 1600°C

Abbildung 3-33 gibt eine rasterelektronenmikroskopische Gefügaufnahme der Versuchsschlacke P1, deren Zusammensetzung in **Abbildung 3-32** eingetragen wurde, aus dem MA-Spinellbereich wieder.

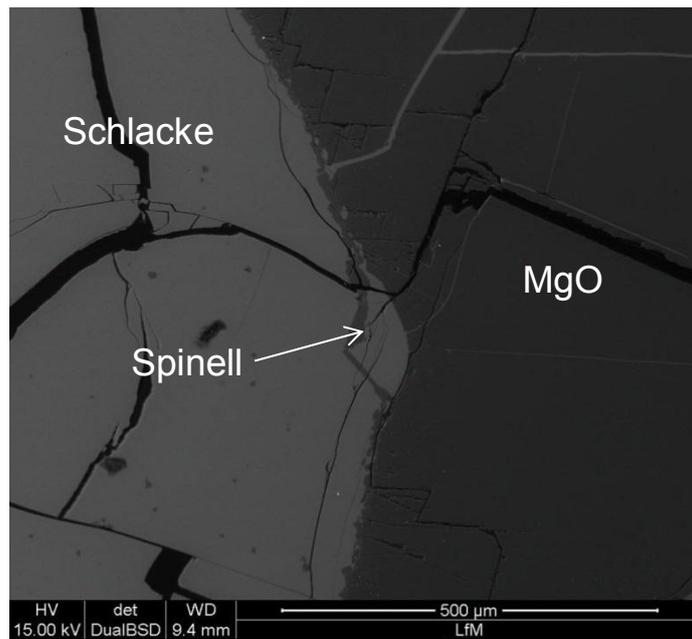


Abbildung 3-33: REM-Aufnahme der Versuchsschlacke P1.

Wie man daraus erkennen kann, konnte für diese Schlacke eindeutig eine Spinellschicht entlang des Schmelzmagnesiakorns nachgewiesen werden, was nach den thermodynamisch berechneten Daten aber nicht der Fall sein dürfte. Diese Spinellschicht bestätigt somit weitgehend die Richtigkeit der experimentellen Ergebnisse. Vergleicht man weiteres das thermodynamisch berechnete Periklas-Spinell-Ausscheidungs-gleichgewicht mit den experimentell gewonnenen Daten so erkennt man, dass bei niedrigen SiO_2 -Konzentrationen die Bildung von MA-Spinellen experimentell ab einer B_3 von kleiner 0.7 auftritt, und dies nach den thermodynamisch berechneten Daten ab einer B_3 von kleiner 0.6 der Fall sein sollte. Dieser Unterschied führt im Bereich der Spinellausscheidung zu eklatanten Unterschieden über die Aussage betreffend der MgO-Sättigungskonzentrationen in diesem Bereich, wie sich aus **Abbildung 3-32** eindeutig ableiten lässt. Durch diesen Umstand wird die Vorhersage der MgO-Löslichkeit in mittels thermodynamischer Berechnung für den Bereich der MA-Spinellausscheidung nur unbefriedigend erfüllt. Für den Bereich höherer SiO_2 Konzentrationen (~15%) konnte ein gegenläufiges Verhalten festgestellt werden. In diesem Fall tritt das experimentell ermittelte Periklas-Spinellgleichgewicht bei einer niedrigeren B_3 als das thermodynamisch berechnete auf. Zusammenfassend lassen sich die festgestellten Unterschiede wie in **Abbildung 3-34** dargestellt festhalten. Hierbei handelt es sich um eine Projektion der Ausscheidungs-gleichgewichte im quaternären $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -System bei 1600°C .

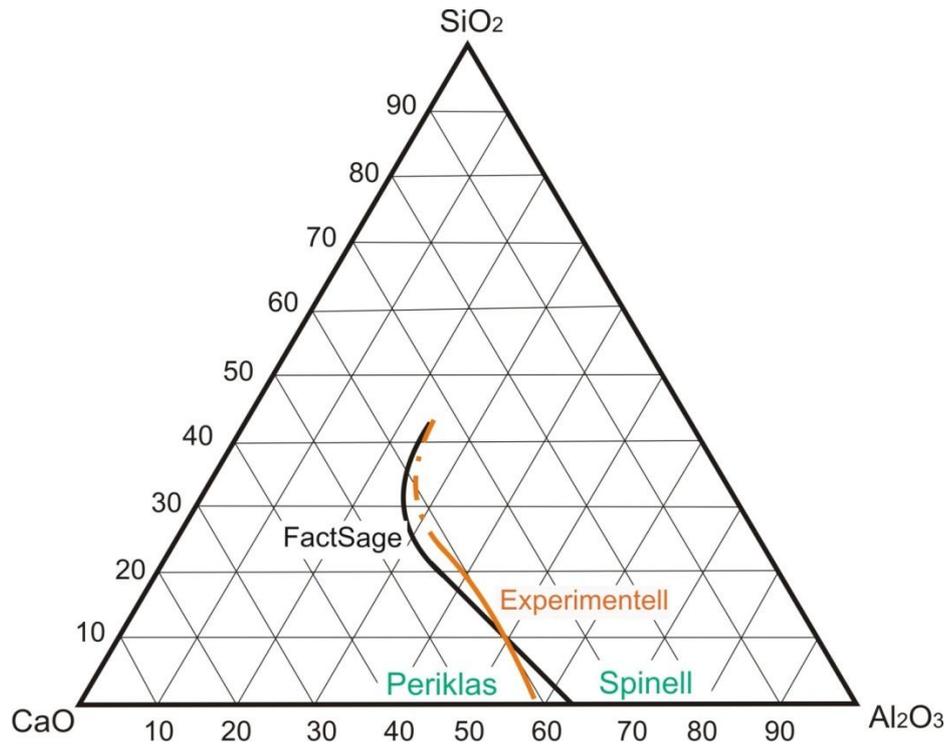


Abbildung 3-34: Vergleich zwischen thermodynamisch- und experimentell berechneten Periklas-Spinell-Ausscheidungsgleichgewicht bei 1600°C.

3.4.2 Experimentelle Untersuchung des Einfluss von FeO_n und MnO auf die MgO-Sättigung und des MA-Spinell-Gleichgewichts von Pfannenschlacken.

Zur experimentellen Bestimmung des Einfluss von FeO_n und MnO auf die MgO-Sättigung und des MA-Spinell-Gleichgewichts von Pfannenschlacken wurden wiederum unter Anwendung der in Kapitel 3.4 erläuterten Versuchsparemeter sowie analog zu den in Kapitel 3.2 beschriebenen thermodynamischen Berechnungen aus dem quaternären $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ System ausgewählte Schnittebenen mit konstanten SiO_2 -Konzentrationen untersucht. Unterstützend zu Abklärung dieser Thematik wurde des Weiteren eine Bakkalaureatsarbeit durchgeführt [24], deren Ergebnisse die eigenen Untersuchungen sinnvoll ergänzen und entsprechen implementiert wurden.

3.4.2.1 Untersuchung von FeO_n -hältigen Schlacken

In **Abbildung 3-35** ist das experimentelle Ergebnis bezüglich des Einflusses von FeO_n auf die Lage der Phasengleichgewichte (siehe zur Erläuterung **Abbildung 3-21**), von Pfannenschlacken mit niedrigem SiO_2 -Gehalt dargestellt. Des Weiteren wurde in diesem

Diagramm der zu erwartende Verlauf aus den thermodynamischen Berechnungen, sowie der experimentell ermittelte, FeO_n freie eingetragen.

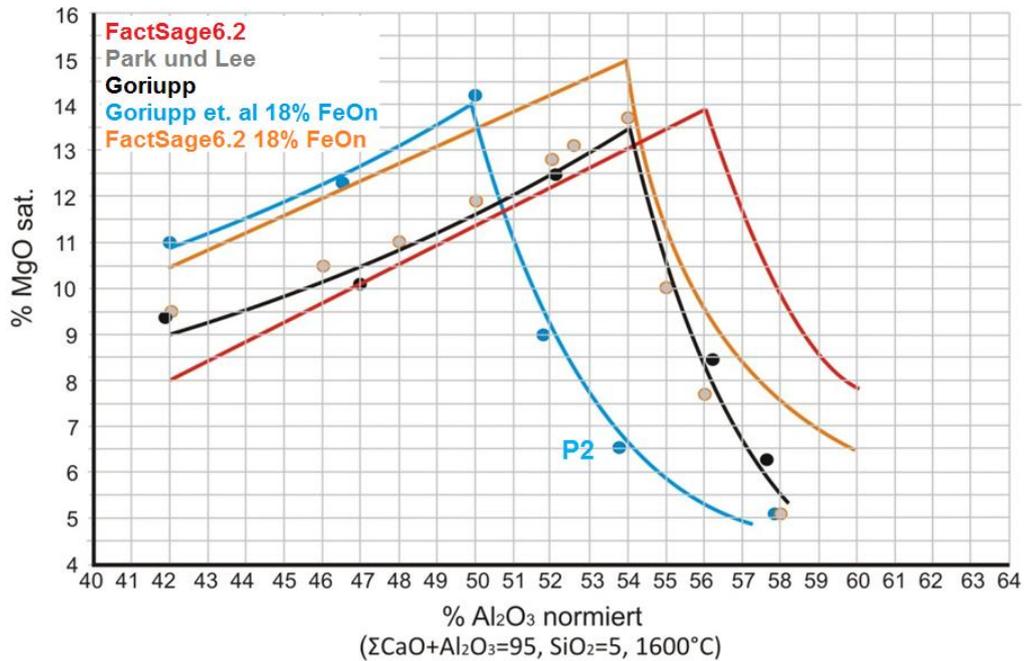


Abbildung 3-35: Einfluss von FeO_n auf die MgO Sättigung und die Lage des MA-Spinell-Gleichgewichts von Pfannenschlacken bei niedriger SiO₂-Konzentration (p_{O2}=0.21 bar) mit Teilergebnissen aus [24].

Wie sich daraus ableiten lässt, führt eine Anhebung der FeO_n Konzentrationen im Bereich der Periklasausscheidung zu einer Erhöhung der MgO-Sättigung (p_{O2}=0.21bar), wobei sich in diesem Fall die thermodynamisch berechneten Werte einwandfrei mit den experimentellen Daten decken. Des Weiteren erkennt man, dass die Lage des Periklas-Spinell-Gleichgewichtes zu höheren CaO-Konzentrationen verschoben wird. Die thermodynamischen Daten bestätigen diesen Trend, weichen aber dennoch sehr stark von experimentellen Ergebnissen ab. **Abbildung 3-36** gibt eine rasterelektronenmikroskopische Gefügebildung der Versuchsschlacke P2 (siehe **Abbildung 3-35**) aus dem MA-Spinellbereich wieder.

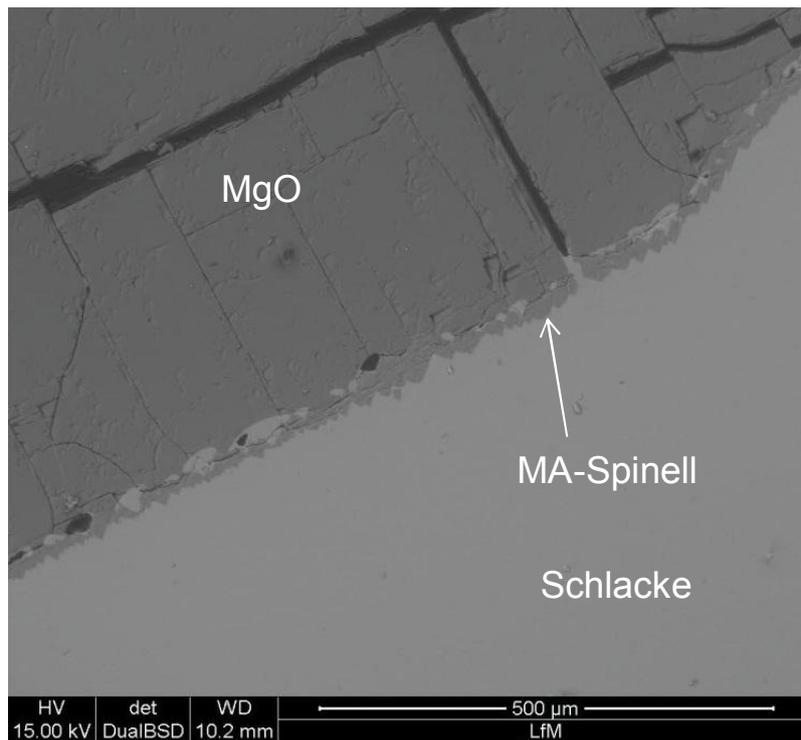


Abbildung 3-36: Ausbildung einer Spinellschicht bei der Versuchsschlacke P2.

Hier konnte eindeutig eine MA-Spinellschicht entlang des Schmelzmagnesiakorns nachgewiesen werden, was nach den thermodynamisch berechneten Daten aber nicht der Fall sein dürfte. Diese MA-Spinellschicht bestätigt somit wiederum die Richtigkeit der experimentellen Ergebnisse. Eine mittels Rasterelektronenmikroskop gemessene typische Zusammensetzung der Spinellschicht ist in **Tabelle 3-1** wiedergegeben.

Tabelle 3-1: REM-Analyse einer Spinellschicht bei Verwendung einer 18wt% FeOn-hältigen Schlacke

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeOn
4.85	44.65	2.11	32.88	15.51

Betrachtet man die Analyse der untersuchten Spinellschicht so erkennt man, dass in dieser größere Mengen an FeOn vorzufinden sind und sich somit Eisenoxid in der Spinellstruktur einlagert. Durch Vergleich mit einer „konventionellen“ MA-Spinellzusammensetzung, welche sich im Allgemeinen aus ~60 Prozent Al₂O₃ und ~40% MgO zusammensetzt, kann der Schluss gezogen werden, dass das eingelagerte Eisenoxid den Anteil an Aluminiumoxid substituiert und somit zu einer Verschiebung des Periklas-Spinellgleichgewichts zu niedrigeren Al₂O₃-Konzentrationen führt. Dies ist hauptsächlich im hohen Sauerstoffpartialdruck des Systems begründet. Würde dieser wesentlich tiefer liegen so

würde MgO durch FeO substituiert werden. Das Ergebnis für Schlacken mit höherer SiO₂-Konzentration ist in **Abbildung 3-37** dargestellt. Auch in diesem Fall lässt sich ein Trend analog zu Schlacken mit niedrigen SiO₂-Konzentrationen erkennen, wobei in diesem Fall die thermodynamisch berechneten Phasengleichgewichte bereits im Bereich der Periklasausscheidung (siehe zur Erläuterung **Abbildung 3-21**) eklatante Abweichungen aufweisen. Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen bestätigten wiederum das Vorhandensein und den zuvor beschriebenen Charakter diverser untersuchter MA-Spinellschichten.

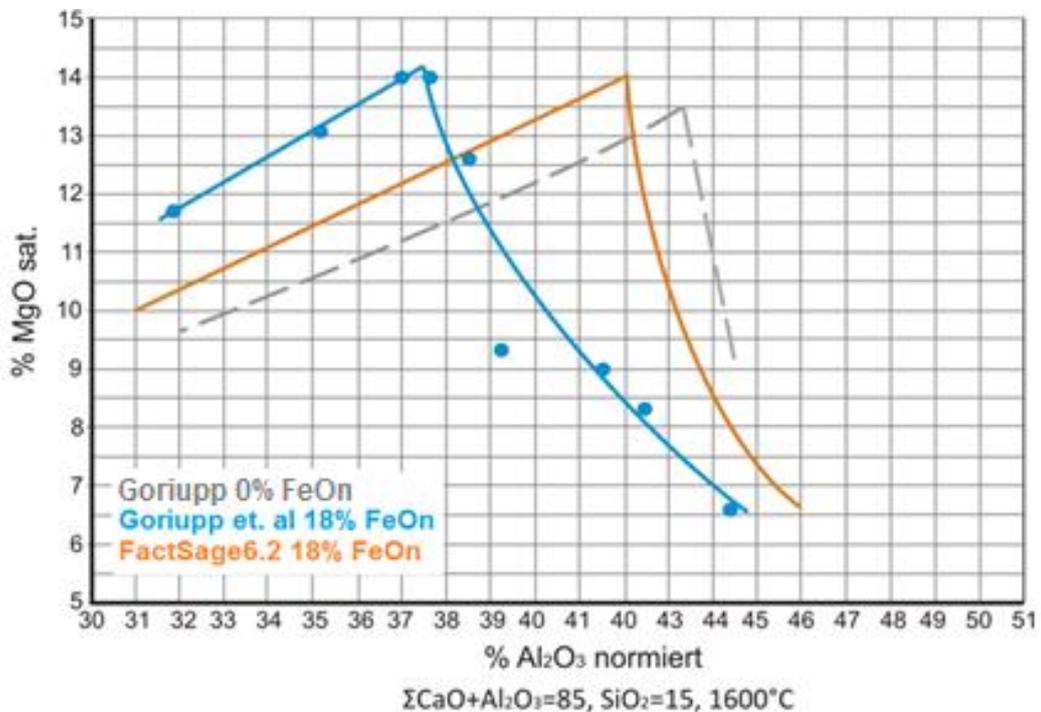


Abbildung 3-37: Einfluss von FeO_n auf die MgO Sättigung von Pfannenschlacken bei höheren SiO₂-Konzentrationen (pO₂=0,21 bar) mit Teilergebnissen aus [24].

Um den Einfluss von unterschiedlichen FeO_n-Konzentrationen auf die Phasengleichgewichte der betrachtenden Schlackensysteme zu verifizieren, wurde in weiterer Folge die jeweils zugegebene FeO_n-Gesamtmenge variiert, wobei das entsprechende Ergebnis in **Abbildung 3-38** dargestellt ist. Vergleicht man in diesem Diagramm die sich ergebenden Verläufe mit den zugehörigen Eisenoxidkonzentrationen, so erkennt man die unterschiedliche Verschiebung des Periklas-Spinellgleichgewichtes, wodurch eine eindeutige Aussage bezüglich der Einflusses von variablen FeO_n-Konzentrationen auf die Lage der Phasengleichgewichte (siehe zur Erläuterung **Abbildung 3-21**), von Pfannenschlacken bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar und 1600°C möglich wird.

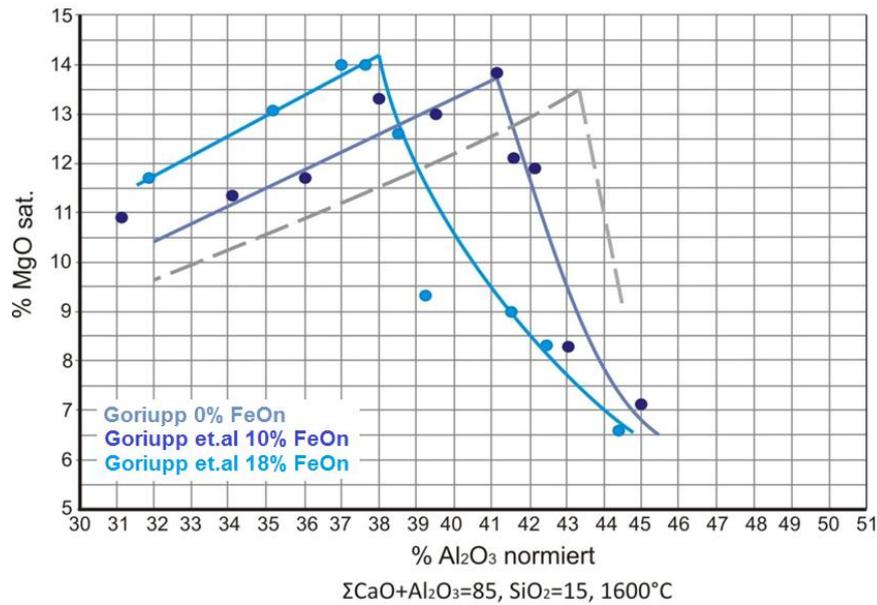


Abbildung 3-38: Einfluss von unterschiedlichen FeO-Konzentrationen auf die Phasengleichgewichte von Pfannenschlacken bei höheren SiO₂- Gehalten (p_{O₂}=0.21 bar) mit Teilergebnissen aus [24].

3.4.2.2 Untersuchung von MnO-hältigen Schlacken

In **Abbildung 3-39** ist das experimentelle Ergebnis bezüglich des Einflusses von MnO auf die Lage der Phasengleichgewichte (siehe zur Erläuterung **Abbildung 3-21**) von Pfannenschlacken mit niedrigem SiO₂-Gehalt dargestellt. Des Weiteren wurde in diesem Diagramm die zu erwartende Sättigungskurve aus den thermodynamischen Berechnungen sowie experimentell ermittelte MnO-freie Sättigungskurve eingetragen. Wie sich daraus ableiten lässt, führt eine Anhebung der MnO Konzentrationen nur zu einer marginalen Veränderung der Sättigungskurve (p_{O₂}=0.21 bar), wobei sich in diesem Fall die thermodynamisch berechneten Werte horrende Abweichungen zu den experimentell ermittelten Daten aufweisen.

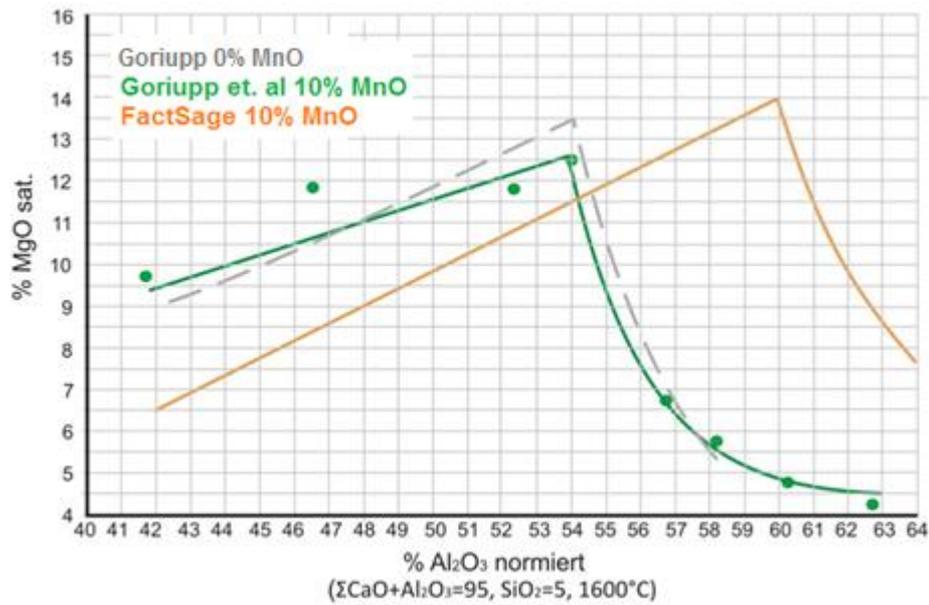


Abbildung 3-39: Einfluss von MnO auf die MgO Sättigung von Pfannenschlacken bei niedrigen SiO₂-Gehalten (pO₂=0.21 bar) mit Teilergebnissen aus [24].

Des Weiteren konnte für den Bereich der MA-Spinellausscheidung keine gravierende Beeinflussung des Phasengleichgewichtes, zumindest bis 10 Prozent MnO in der Schlacke, festgestellt werden. In **Abbildung 3-40** ist eine typische rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchung einer MnO-hältigen Schlacke im MA-Spinellbereich dargestellt.

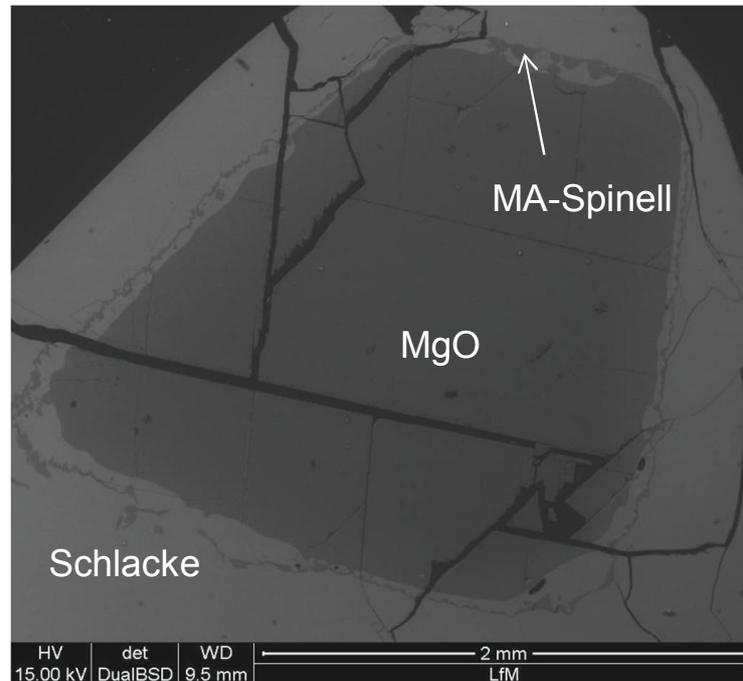


Abbildung 3-40: Typische Ausbildung einer Spinellschicht bei MnO-hältigen Schlacken

Wie man aus **Abbildung 3-40** erkennen kann, umschließt die ausgebildete MA-Spinellstruktur das MgO-Korn ringförmig, wobei diese Großteils nicht direkt am Korn aufliegt. Im Bereich zwischen MA-Spinell und MgO-Korn konnte eine zweite schmelzflüssige Schlackenschicht nachgewiesen werden. Dieses Verhalten konnte für die meisten post mortem untersuchten Versuchsmaterialien nachgewiesen werden und kann daher als charakteristisch angesehen werden. In **Abbildung 3-41** ist eine typische vorgefundene Ausprägung einer solchen Ringstruktur dargestellt. Bei Vergleich des eingetragenen Linienspektrums erkennt man die unterschiedliche Zusammensetzung der inneren und äußeren Schlacke, wobei die Innere wesentlich höhere MgO-Konzentrationen aufweist. Diese Untersuchungen wurden von *Romankiewicz und Bolitschek* [24] im Zuge einer die vorliegende Dissertation unterstützenden Bakkalaureatsarbeit an der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

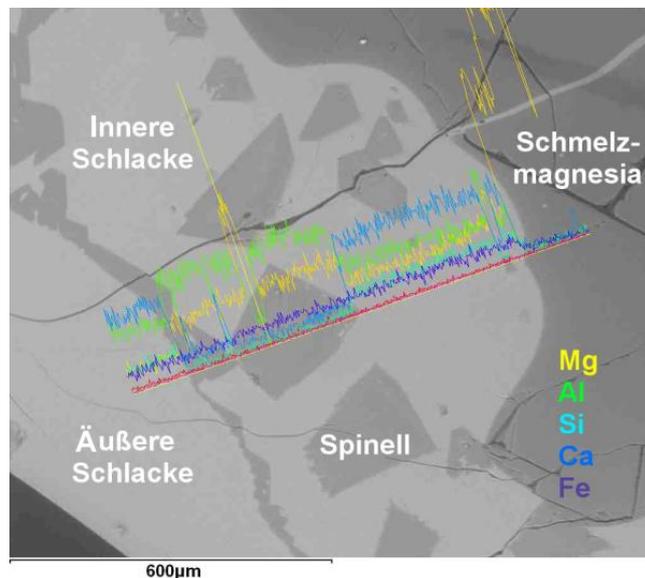


Abbildung 3-41: Linienspektrum einer typischen MA-Spinell Ringstruktur [24].

Ein Vergleich der sich ausbildenden schmelzflüssigen Schlackenzusammensetzungen ist beispielhaft in **Tabelle 3-2** gegenübergestellt. Die Ausbildung der ringförmigen Struktur sowie den unterschiedlichen schmelzflüssigen Schlackenphasen wurde unter anderem von Park et al. [26] untersucht. Hierbei wurde nachgewiesen, dass bei der inneren Schlacke eine Doppelsättigung an MgO und MA-Spinell auftritt. Hierbei wird durch die Bildung von MA-Spinell der schmelzflüssigen Schlacke lokal Al_2O_3 entzogen. Diese sättigt sich nun mehr mit MgO aus dem auflösenden Magnesiakorn wodurch eine Doppelsättigung an MA-Spinell und MgO erreicht wird. Für dynamische Sättigungsversuche ist an dieser Stelle auf die Untersuchungsergebnisse von Goriupp [27] verwiesen. Die in diesen Studien durchgeführten Untersuchungen mit rotierenden MgO-C Prüfkörpern zeigten überwiegend die Ausbildung

einer fest anpackenden MA-Spinellschicht, ohne die Ausprägung einer sekundären schmelzflüssigen Schlackenphase.

Tabelle 3-2: Gegenüberstellung ausgebildeter Schlackenphasen bei der Ausbildung ringförmiger MA-Spinellstrukturen [24].

Probe	Analyseart	MgO m%	Al ₂ O ₃ m%	SiO ₂ m%	CaO m%	MnO m%	Fe m%	B ₃
M2	RFA	11,89	36,63	4,16	38,06	9,25	-	0,93
	EDX	18,69	33,70	4,19	34,83	8,58	-	0,92
M12	RFA	6,23	40,48	12,70	30,81	10,21	-	0,58
	EDX außen	8,69	36,56	14,12	29,09	9,70	-	0,57
	EDX innen	18,62	29,20	15,68	26,98	9,52	-	0,60
M13	RFA	5,08	42,68	12,46	29,91	10,86	-	0,54
	EDX außen	10,48	38,80	13,68	28,45	8,59	-	0,54
	EDX innen	22,56	21,65	20,67	27,03	8,08	-	0,64
F12	RFA	9,34	28,85	13,55	31,17	-	12,64	0,74
	EDX außen	9,39	31,01	10,03	35,70	-	13,87	0,87
	EDX innen	18,06	21,97	15,83	31,77	-	12,38	0,84

Eine mittels Rasterelektronenmikroskop gemessene typische Zusammensetzung einer MA-Spinellschicht für eine MnO-haltigen Versuchsschlacke ist in **Tabelle 3-3** wiedergegeben. Wie sich daraus ableiten lässt, findet bei MnO-hältigen Schlacken eine Einlagerung von MnO in MA-Spinell statt. Dennoch sind die untersuchten MnO-Konzentrationen zu niedrig, um hierbei einen gravierenden Einfluss auf die Lage des Periklas-Spinellgleichgewichtes ausüben zu können.

Tabelle 3-3: REM-Analyse einer Spinellschicht bei Verwendung einer 10% MnO-hältigen Schlacke

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO
4.69	57.53	2.76	28.53	6.49

Das Ergebnis für Schlacken mit höheren SiO₂-Konzentrationen ist in **Abbildung 3-42** dargestellt. Auch in diesem Fall lässt sich ein Trend analog zu Schlacken mit niedrigen SiO₂-Konzentrationen erkennen wobei das thermodynamisch berechnete Phasengleichgewicht (siehe zur Erläuterung **Abbildung 3-21**) wiederum eklatante Abweichungen aufweist. Um den Einfluss von unterschiedlichen MnO-Konzentrationen auf die Phasengleichgewichte der betrachtenden Schlackensysteme zu verifizieren, wurde in weiterer Folge die jeweils

zugegebene MnO-Gesamtmenge variiert, wobei das entsprechende Ergebnis in **Abbildung 3-43** dargestellt ist. Vergleicht man in diesem Diagramm die sich aus den experimentellen Daten ergebenden Phasengleichgewichte, so erkennt man den Einfluss von steigenden MnO-Konzentrationen auf die MgO-Löslichkeit sowie der Auswirkung auf das MA-Spinell-Gleichgewichts von Pfannenschlacken bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar und 1600°C .

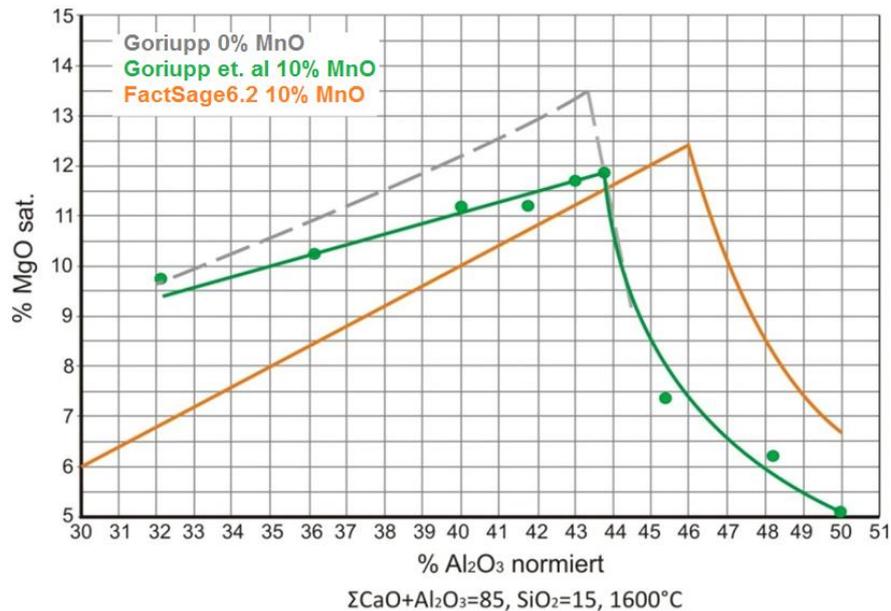


Abbildung 3-42: Einfluss von 10% MnO auf die MgO Sättigung von Pfannenschlacken bei höheren SiO₂-Gehalte ($p_{\text{O}_2} = 0,21$ bar) mit Teilergebnissen aus [24].

Hierbei kann im Allgemeinen mit einer Erniedrigung der MgO-Löslichkeit durch höhere MnO-Konzentrationen im Bereich der Periklasausscheidung gerechnet werden. Eine Verschiebung des MA-Spinell-Gleichgewichts in Abhängigkeit des MnO-Gehaltes der Schlacke konnte innerhalb der untersuchten Konzentrationen (5, 10% MnO) nicht festgestellt werden.

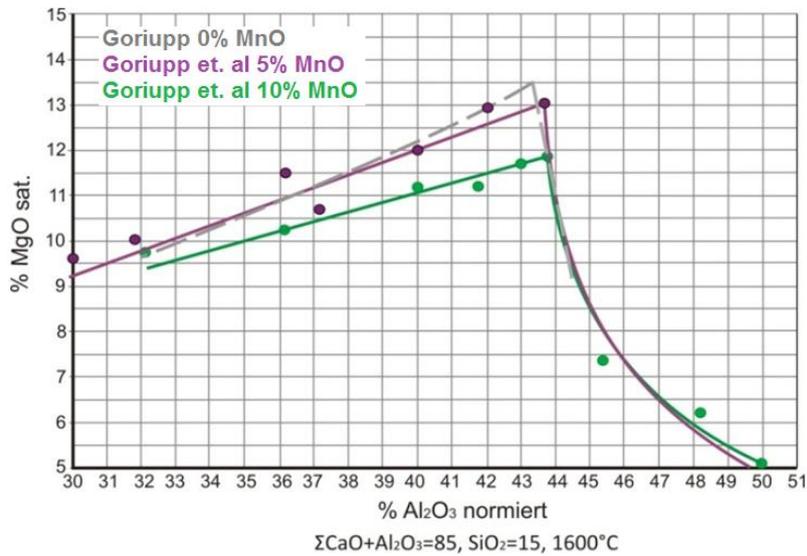


Abbildung 3-43: Einfluss von unterschiedlichen MnO-Konzentrationen auf die MgO Sättigung von Pfannenschlacken bei höheren SiO₂-Gehalte (pO₂=0.21 bar) mit Teilergebnissen aus [24].

3.4.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bezüglich des Einflusses von MnO und FeO_n auf die Phasengleichgewichte von MgO gesättigten Pfannenschlacken kann anhand der Versuchsergebnisse der Schluss gezogen werden, dass diese separat betrachtet werden müssen. Es konnte nachgewiesen werden, dass steigende FeO_n-Konzentrationen (pO₂ = 0,21) zu einer Verschiebung der Phasengleichgewichte in Richtung CaO-Ecke führen. Hierbei zeigte sich, dass sich Eisen in die MA-Spinellstruktur einbaut und Al₂O₃ substituiert. Im Falle von MnO_n konnte dieser Effekt innerhalb der untersuchten MnO-Konzentrationen (max. 10% MnO in Schlacke) nicht nachgewiesen werden, obwohl MnO ebenfalls in den MA-Spinellen vorgefunden werden konnte. Hierbei überwiegte die „verdünnende“ Wirkung auf die schmelzflüssige Schlacke, wodurch die MgO Sättigung entsprechend vermindert wird. Eine entsprechende Skizzierung der beschriebenen Auswirkung ist in **Abbildung 3-44** veranschaulicht.

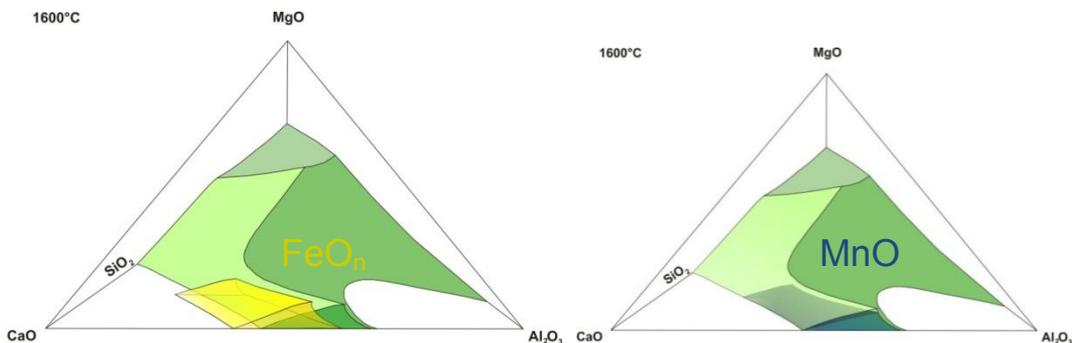


Abbildung 3-44: Schematische Darstellung der Auswirkung von MnO und FeO_n auf Phasengleichgewichte von MgO gesättigten Pfannenschlacken.

4. Prozessschlackenanalyse

Um die Praxisrelevanz der aus Kapitel 3 hervorgegangenen Phasengleichgewichte überprüfen zu können, wurden innerhalb einer kommerziellen sekundärmetallurgischen Stahlerzeugungsrouten Schlackenproben genommen und diese untersucht. Als Basis dienten hierbei bereits vorhandene Proben, welche aus der Diplomarbeit Werl [28] hervorgegangen sind. Der Schwerpunkt der Untersuchungen wurde auf die Klassifizierung der Schlacke während der Spülbehandlung im Pfannenofen gelegt, da bei dieser sporadisch MA-Spinell-Einschlüsse im Stahl vorgefunden wurden. In **Tabelle 4-1** sind die entsprechenden, mittels RFA analysierten, Schlackenzusammensetzungen gegenübergestellt. Hierbei handelt es sich in Summe um drei unterschiedliche 37CrS4-Vergütungsstahlchargen (A, B, C), welche jeweils zu Beginn der Pfannenstandsbehandlung (1) und etwa 10 bis 20 Minuten danach (2) beprobt wurden. Die zweite Probennahme fand vor der obligatorischen CaSi-Behandlung statt.

Tabelle 4-1: Schlackenzusammensetzungen der untersuchten Pfannenstandsproben.

Probe	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	SiO ₂	FeO
A1	23.28	39.68	11.37	2.18	18.42	1.73
A2	24.35	35.76	11.26	1.86	23.6	1.57
B1	23.64	41.34	11.28	1.81	19.6	1.58
B2	24.69	36.45	11.08	1.73	22	1.72
C1	30.5	30.2	15.23	2.41	17.71	1.57
C2	32.89	29.15	11.84	2.49	19.52	1.87

Die RFA-Analyse zeigte, dass in den untersuchten Proben höhere Mengen an Al₂O₃ vorzufinden sind. Dies ist hauptsächlich in der entsprechenden Desoxidationsart begründet. Daneben sind größere Konzentrationen an MgO vorzufinden, wobei diese bekanntlich für den Schutz der Pfannenzustellung zugegeben werden [29].

Die relativen „Lagen“ der unterschiedlichen Schlackenzusammensetzungen sind in **Abbildung 4-1** dargestellt. Hierbei wurde eine Darstellung im bereits berechneten quaternären C-A-S-M-System für 1600°C gewählt (siehe Kapitel 3). Anhand dieser Darstellung lässt sich ableiten, dass die Pfannenschlackenzusammensetzungen der

untersuchten Chargen sich in der Nähe des in Kapitel 3 beschriebenen Periklas-MA-Spinell-Gleichgewichts befinden. Des Weiteren ist ersichtlich, dass innerhalb der Spülzeit mit einem Anstieg der Al_2O_3 und SiO_2 Konzentration in den Schlacken zu rechnen ist (von Punkt 1 auf 2). Dieser ist vermutlich durch ein Abscheiden der Desoxidationsprodukte begründet. Der Anstieg selbst bewirkt innerhalb der Proben A und B eine Verlagerung der Schlackenzusammensetzung in den MA-Spinell-Raum, wohingegen Probe C sich bereits zu Beginn der Behandlung in diesem befindet.

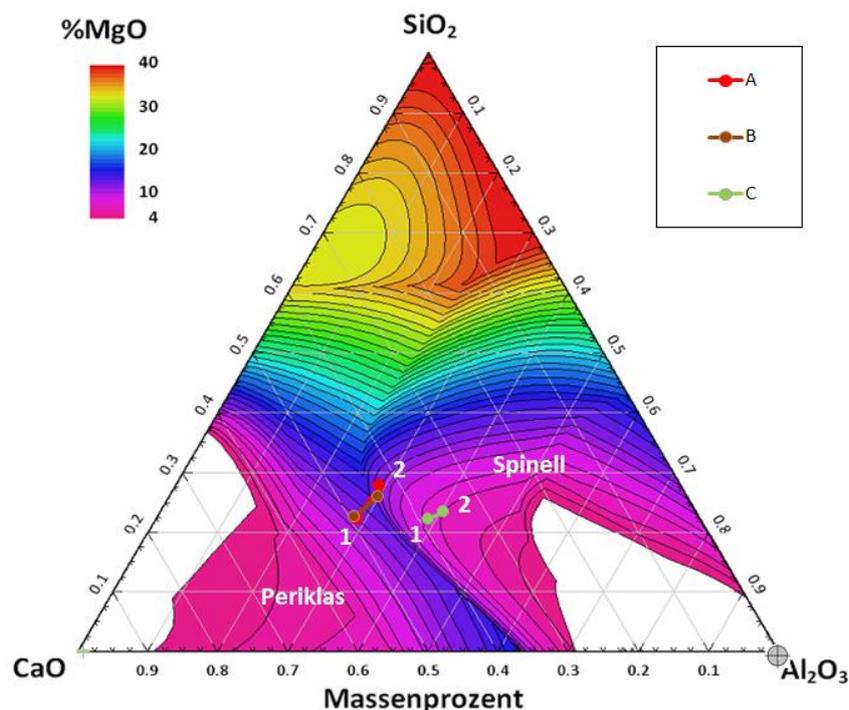


Abbildung 4-1: Darstellung der untersuchten Schlackenzusammensetzungen im C-A-S-M- System für 1600 °C.

Ein Vergleich mit den in Kapitel 3 ermittelten Gleichgewichtsdaten zeigt, dass die untersuchten Pfannenschlackenproben im MA-Spinell-Gebiet mit MgO übersättigt sind, wodurch ein entsprechender heterogener Schlackenaufbau ermöglicht wird. Dieser Tatsache zeigt eindeutig welche negative Auswirkungen eine zum Zwecke des Feuerfestschutzes maximierte MgO-Menge in Pfannenschlacken nach sich ziehen kann, da somit in gewissen Fällen die Ausscheidung von MA-Spinellen begünstigt wird.

Um diese Aussage verifizieren zu können, wurden mittels REM-EDX-Analyse mineralogische Untersuchungen an den Schlackenproben durchgeführt. Das entsprechende Ergebnis der Probe 2A ist in **Abbildung 4-2** dargestellt. Entsprechend der Gefügeanalyse ließ sich

nachweisen, dass innerhalb der Schlackenmatrix vereinzelt MA-Spinelle vorzufinden sind, was sich mit der Vorhersage durch die Phasengleichgewichtsbestimmung deckt.

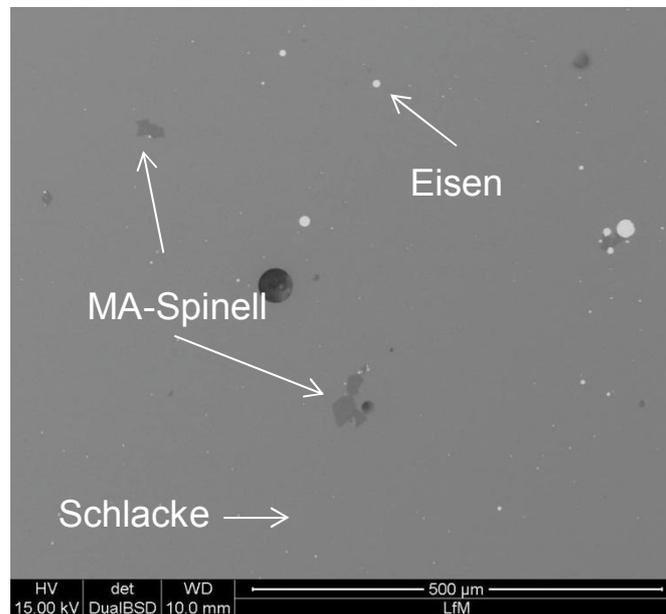


Abbildung 4-2: REM-Aufnahme der Probe A2.

Obwohl sich die Zusammensetzungen der Proben A2 und B2 sehr ähneln, konnte im Falle von der Probe B2 keine MA-Spinelle vorgefunden werden. Hierbei gilt jedoch zu beachten, dass beide Zusammensetzungen relativ genau auf dem MA-Spinell-Gleichgewicht liegen und somit eine konkrete Aussage relativ problematisch erscheint.

Eine typische Zusammensetzung der vorgefundenen MA-Spinell-Phasen ist in **Tabelle 4-2** dargestellt. Wie sich daraus ableiten lässt, handelt es sich hierbei keinesfalls um mineralogisch „reine“ MA-Phasen. Vielmehr weisen diese höhere Konzentrationen an CaO und Cr₂O₃ sowie geringere Mengen an weiteren Nebenbestandteilen auf. Dennoch spricht man hierbei in der metallurgischen Umgangssprache hinsichtlich der Klassifizierung von nichtmetallischen Einschlüssen generell von „MA-Spinell“.

Tabelle 4-2: Typische Zusammensetzung der vorgefundenen MA-Spinell-Phasen.

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	FeO	Cr ₂ O ₃
8.60	56.50	2.73	23.91	1.31	2.37	4.79

Etwaige dendritische Ausscheidungen, oder sonstige Phasen konnten mit Hilfe der Gefügeuntersuchungen hierbei nicht vorgefunden werden. Dies lässt den Schluss zu, dass

die Schlacke während der Probennahme schnell genug abgekühlt wurde, um glasig zu erstarren, wodurch die vorgefundenen Spinelle bereits im schmelzflüssigen Zustand der Schlacke vorhanden waren und sich nicht erst während der Abkühlung bildeten. Unterstützt wird diese These mittels Hochtemperatur-Laser-Scanning-Konfokal-Mikroskop Untersuchungen, wobei der Zustand der Schlacke bei Prozesstemperatur in-situ studiert wurde. Auch in diesem Fall konnte innerhalb der schmelzflüssigen Matrix das Vorhandensein fester MA-Spinell-Ausscheidungen beobachtet werden. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in **Abbildung 4-3** dargestellt.

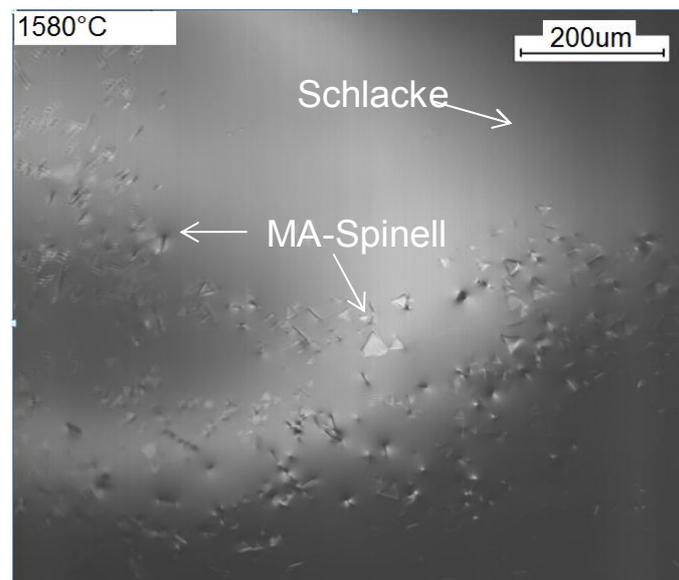


Abbildung 4-3: LCSM- Aufnahme der Schlackenprobe A2.

Die Gefügeanalyse der Schlackenprobe C1 ist in **Abbildung 4-4** dargestellt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Schlackenmatrix neben der schmelzflüssigen Schlacke überwiegend aus MA-Spinell sowie MgO-Körnern besteht und generell einen äußerst heterogenen Charakter besitzt. Des Weiteren besitzen einige MgO-Körner einen festen MA-Spinell-Ring aufgrund der in Kapitel 3 beschriebenen Reaktion mit der Al_2O_3 reichen Schlacke, wobei die Herkunft dieser MgO-Körner in unaufgelösten Schlackenzuschlagsstoffen zu suchen ist. Weitere, artgleiche sekundärmetallurgische Beprobungen dieser Stahlsorte zeigten, dass diese inhomogene Schlackenprobe als betrieblicher „Ausreißer“ angesehen werden kann.

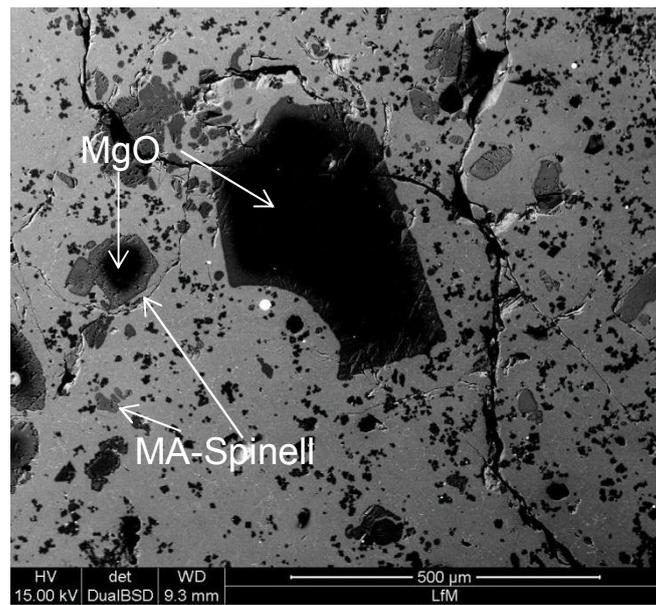


Abbildung 4-4: REM-Aufnahme der Probe C1.

5. Untersuchung der Auflösungskinetik von MA- und Al₂O₃-Einschlüssen

Anhand experimenteller Hochtemperatur- Auflösungsversuchen wurde die Frage geklärt, wie sich unterschiedliche sekundärmetallurgische Pfannenschlackenzusammensetzungen auf das Auflösungsverhalten von nichtmetallischen Einschlüssen des Typus Al₂O₃ und MA-Spinell auswirken. Darüber hinaus wurde der jeweilige auflösungsbestimmende Teilschritt anhand gängiger Modelle bestimmt, sowie die Korrelation zwischen grundlegenden physikalischen und chemischen Schlackeneigenschaften mit der gemessenen Auflösungskinetik untersucht. Als Basis für diese Experimente dienten die in Kapitel 4 untersuchten Prozessschlackenanalysen sowie die thermochemisch berechneten und experimentell verifizierten Pfannenschlackengleichgewichte aus Kapitel 3. Die Experimente selbst wurden mittels eines Hochtemperatur-Laser-Scanning-Konfokal-Mikroskops durchgeführt, wobei mit diesem global etablierten Verfahren zur aktuellen Thematik bereits eine Vielzahl von unterschiedlichen Studien durchgeführt wurden. Diese Studien beziehen sich schwerpunktmäßig auf s.g. Wollastonit-Pfannenschlacken mit vergleichsweise hohen SiO₂- und niedrigen MgO-Konzentrationen, wobei die Auflösungskinetik von MA-Spinell-Einschlüssen oder Al₂O₃- Partikeln vor allem für komplexe Pfannenschlackenzusammensetzungen mit hohen MgO-Konzentrationen noch weitgehend als ungeklärt [30] anzusehen ist. Eine von Feichtinger [31] aufgestellte Gegenüberstellung (Stand 2013) der bedeutendsten Untersuchungen mittels LCSM auf diesem Gebiet ist in **Tabelle 5-1** wiedergegeben, wobei diese mittels einer eigenen Literaturstudie nicht wesentlich ergänzt werden konnte. Generell lässt sich sagen, dass dem Auflösungsverhalten von nichtmetallischen Einschlüssen in sekundärmetallurgischen Pfannenschlacken aufgrund steigender Anforderungen bezüglich des Reinheitsgrades zunehmender Bedeutung zuzuschreiben ist.

T.....Versuchstemperatur

do...Partikeldurchmesser

to...Gesamtauflösungszeit

Tabelle 5-1: Zusammenfassung aktueller Untersuchungsergebnisse nach *Feichtinger* [31].

Typus	T	do	Schlackenzusammensetzung				to	Mechanismus	Ref.
	°C	µm	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	s		
MA-Spinell	1504	70	16.3	64.5	19.3	-	80	Massentransport SCM	[32]
MA-Spinell	1504	67	22.1	56.4	21.5	-	45	Massentransport SCM	[32]
MA-Spinell	1504	56	28	48.3	23.7	-	30	Massentransport SCM	[32]
Al ₂ O ₃	1430	138	33.4	39.5	19.5	7.3	2112	Massentransport SCM	[33]
Al ₂ O ₃	1480	132	33.4	39.5	19.5	7.3	954	Massentransport SCM	[33]
Al ₂ O ₃	1530	98	33.4	39.5	19.5	7.3	318	Massentransport SCM	[33]
Al ₂ O ₃	1550	96	33.4	39.5	19.5	7.3	203	Massentransport SCM	[33]
Al ₂ O ₃	1504	100	16.3	64.5	19.3	-	1750	Massentransport SCM	[34]
Al ₂ O ₃	1550	100	16.3	64.5	19.3	-	1100	Massentransport SCM	[34]
Al ₂ O ₃	1577	100	16.3	64.5	19.3	-	150	Massentransport SCM	[34]
Al ₂ O ₃	1477	100	28	48.3	23.7	-	550-700	Massentransport SCM	[34]
Al ₂ O ₃	1504	100	28	48.3	23.7	-	100-200	Massentransport SCM	[34]
Al ₂ O ₃	1550	100	28	48.3	23.7	-	50	Massentransport SCM	[34]
Al ₂ O ₃	1470	500	29.7	46.2	24.1	-	4300	Fluid Diff. LBM	[35]
Al ₂ O ₃	1500	500	29.7	46.2	24.1	-	3750	Fluid Diff. LBM	[35]
Al ₂ O ₃	1550	500	29.7	46.2	24.1	-	2000	Fluid Diff. LBM	[35]
Al ₂ O ₃	1600	500	29.7	46.2	24.1	-	1300	Fluid Diff. LBM	[35]
Al ₂ O ₃	1630	500	29.7	-	48.9	-	620	Fluid Diff. LBM	[35]
MgO	1450	200	48.4	-	48.9	0.52	570	reaktionskontrolliert SCM	[36]
MgO	1470	200	48.4	-	48.9	0.52	260	reaktionskontrolliert SCM	[36]
MgO	1500	200	48.4	-	49.9	0.52	175	reaktionskontrolliert SCM	[36]
MgO	1450	300	46.3	-	46.7	5.6	3000	reaktionskontrolliert SCM	[36]
MgO	1500	300	46.3	-	46.7	5.6	1000	reaktionskontrolliert SCM	[36]
MgO	1550	300	46.3	-	46.7	5.6	350	reaktionskontrolliert SCM	[36]
MgO	1500	700	29.7	46.2	24.1	<0.5	6000	reaktionskontrolliert SCM	[37]
MgO	1600	750	29.7	46.2	24.1	<0.5	3500	reaktionskontrolliert SCM	[37]

5.1 Theoretische Grundlagen der Auflösungskinetik

Eine der gängigsten Methode zur Untersuchung von auflösungsbestimmenden Mechanismen stellt eine Betrachtungsweise nach dem sogenannten „Shrinking-Core Model“ dar. Dieses stellt einen grundlegenden Eckpfeiler der modernen Verfahrenstechnik dar und lässt sich neben der klassischen Reaktortechnik auch einwandfrei für schmelzmetallurgische Zwecke verwenden bzw. modifizieren. Das Modell selbst basiert auf der Annahme von unterschiedlichen Teilmechanismen, welche jeweils für den resultierenden auflösungsbestimmenden Teilschritt in Frage kommen können [38]. Diese Teilmechanismen bestimmen weitgehend die Kinetik des sich etablierenden Auflösungs Vorganges und können wie folgt unterschieden werden:

- Reaktionskontrolliert
- Grenzschichtdiffusionskontrolliert
- „Massentransport im umgebenden Fluid“ kontrolliert

Nach dem „Shrinking-Core-Model“ führen diese unterschiedlichen Teilmechanismen zur Ausbildung örtlich unterschiedlicher Konzentrationsgradienten und lassen sich entsprechend dem aktuellen Anwendungsfall wie in **Abbildung 5-1** darstellen.

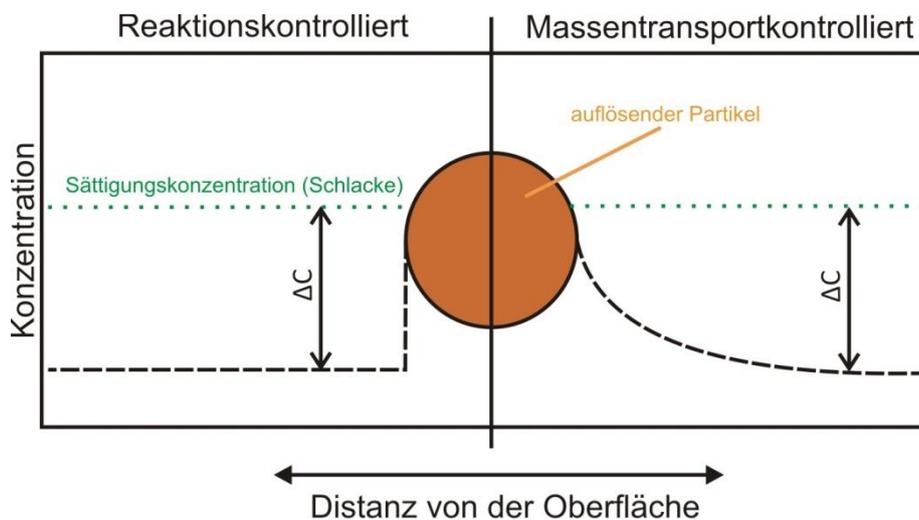


Abbildung 5-1: Unterschiedliche auflösungsbestimmende Teilmechanismen nach dem „Shrinking-Core Model [39]“ modifiziert für den aktuellen Anwendungsfall.

Entsprechend dem korrespondierenden Teilmechanismus lässt sich die Ausprägung unterschiedlicher Reaktionsprofile, welche in **Abbildung 5-2** dargestellt sind beobachten. Wie sich daraus erkennen lässt, besitzt ein durch „Massentransport im Fluid“ kontrollierter Auflösungsvorgang ein S-förmig ausgeprägtes Reaktionsprofil, welches vor allem in der Anfangs- und Endphase beschleunigt abläuft. Im Falle eines grenzschichtdiffusionskontrollierten Auflösungsvorganges wird die Reaktionsrate lediglich durch das sich über die Auflösungszeit verändernde Verhältnis zwischen Partikelvolumen und Oberfläche verändert, wodurch die charakteristische parabolische Form entsteht. Im Gegensatz dazu besitzt der reaktionskontrollierte Auflösungsvorgang durch zeitlich konstante Reaktionsraten die Form einer Geraden [38].

r_0 ...Anfangsradius

r ...Partikelradius zum Zeitpunkt t

tZeitpunkt

t_0Gesamtauflösungszeit

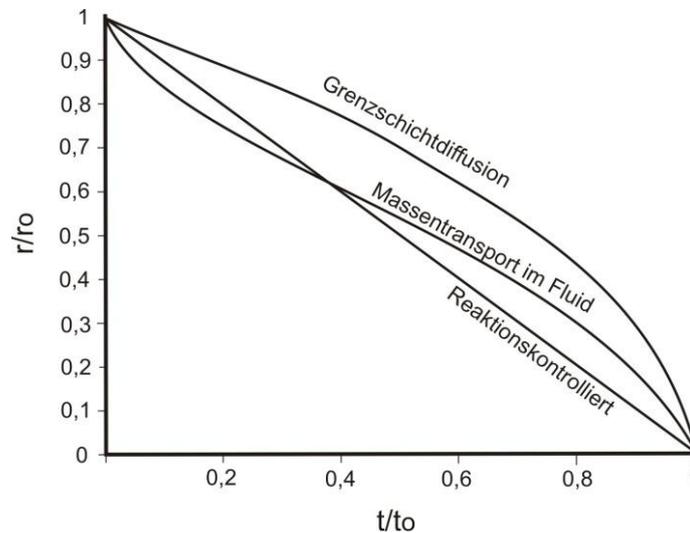


Abbildung 5-2: Sich ausbildende Reaktionsprofile in Abhängigkeit des auflösungsbestimmenden Teilschrittes [39].

Entsprechend den sich ausbildenden unterschiedlichen Kurvenformen lassen sich die Teilmechanismen mathematisch nach **Gleichung 5-1** bis **5-3** beschreiben, wobei die jeweiligen Zusammenhänge zwischen Partikel-Radii und Auflösungszeit dargestellt sind:

Massentransport im Fluid [38]:

$$\frac{t}{t_0} = 1 - 3 * \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + 2 * \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (5-1)$$

Grenzschichtdiffusion [38]:

$$\frac{t}{t_0} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (5-2)$$

Reaktionskontrolliert [38]:

$$\frac{t}{t_0} = 1 - \frac{r}{r_0} \quad (5-3)$$

Wie sich aus **Gleichung 5-3** ableiten lässt stellt ein reaktionskontrollierter Auflösungsprozess eine über die Zeit lineare Funktion dar wodurch die zugehörige Reaktionsrate unabhängig vom entsprechenden Partikelradius wird. Im Gegensatz dazu stellt ein Auflösungsprozess welcher durch Massentransport im umgebenden Fluid oder durch Grenzschichtdiffusion dominiert wird jeweils eine Potenzfunktion dar, wodurch die Schrumpfung des Partikels über die Zeit sehr wohl einen Einfluss auf die Reaktionsrate besitzt.

Die unterschiedlichen Formen der sich ausbildenden Reaktionsprofile lässt sich mit Hilfe von **Abbildung 5-3** erläutern. Bei einem grenzschichtdiffusionskontrollierten Auflösungsprozess besteht im umgebenden Fluid genügend starker Massentransport und somit ständiger Konzentrationsausgleich des sich auflösenden Stoffes, wodurch die Zusammensetzung der umgebenden Fluide bzw. in diesem Fall Schlacke, über die Auflösungszeit als konstant angesehen werden kann. Trifft der Fall ein, dass der zuvor beschriebene Abtransport des sich lösenden Stoffes in der umgebenden Schlacke nicht mehr ausreichend gegeben ist, so reichert sich diese in der Umgebung der Grenzschicht an, wodurch das Konzentrationsprofil in Abhängigkeit der Zeit nicht mehr als konstant angesehen werden kann. Dies stellt einen fundamentalen Unterschied zu einem grenzschichtdiffusionskontrollierten Auflösungsprozess dar, da bei diesem wie in **Abbildung 5-3** vergleichend dargestellt, das Konzentrationsprofil in der umgebenden Schlacke zeitlich konstant ist.

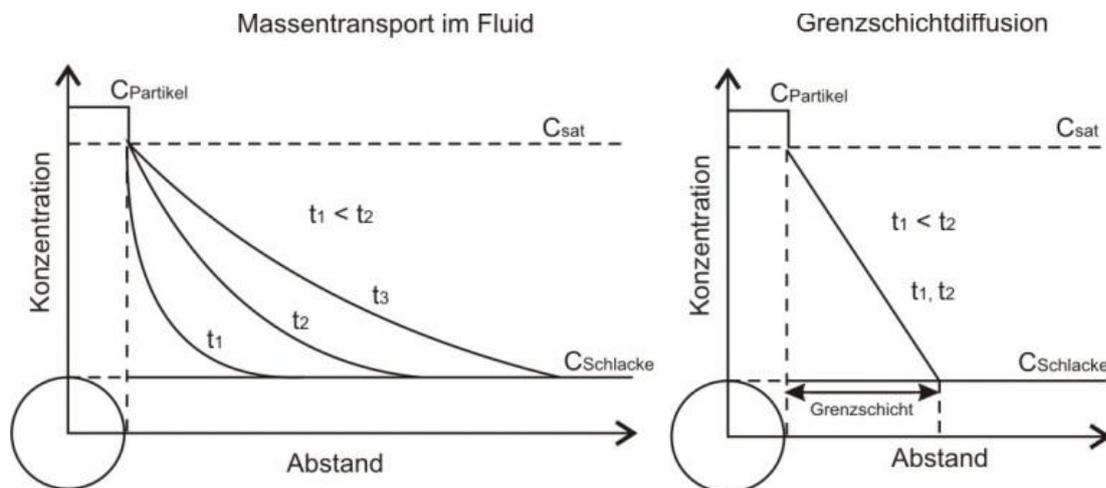


Abbildung 5-3: Konzentrationsprofile für unterschiedliche transportkontrollierte Auflösungsprozesse [31].

Sollte der Auflösungsprozess durch den Massentransport im umgebenden Fluid dominiert werden, so sind die größten Konzentrationsunterschiede zwischen auflösendem Partikel und

umgebender Schlacke am Anfang des Auflösungsprozesses zu suchen, wodurch auch die Lösungsrate in dieser Zeit beschleunigt abläuft (siehe **Abbildung 5-2**). Mit zunehmender Zeit reichert sich die Schlacke in der Umgebung des Partikels aufgrund des fehlenden Konzentrationsausgleiches zunehmend mit dem zu lösenden Stoffe an, wodurch die Lösungsrate stagniert. Zum Ende des Lösungsprozesses läuft diese jedoch wieder beschleunigt ab, da hierbei der Einfluss des sich verändernden Verhältnisses von Partikelvolumen zu Oberfläche günstig auswirkt, wodurch in Summe das in **Abbildung 5-2** dargestellte typische S-förmige Reaktionsprofil für massentransportkontrollierte Auflösungsprozesse entsteht. [31,38].

Einen weiteren Einfluss auf die Kurvenform des sich bei Massentransport im umgebenden Fluid kontrollierten ausbildenden Reaktionsprofils stellt die Sättigung der Schlacke mit dem zu lösenden Stoff dar. Dieser, von Brown [40] untersuchte und in **Abbildung 5-4** dargestellte Zusammenhang verdeutlicht, dass sich das beschleunigte Reaktionsprofil zu Anfang und Ende eines entsprechenden Auflösungsprozesses durch den jeweiligen Sättigungszustand der Schlacke an zu lösenden Stoff beeinflusst wird. Hierbei ist das Diagramm so zu lesen, dass die dabei eingetragenen Zahlenwerte dem Sättigungsgrad der Schlacke entsprechen, wobei der Wert "100%" einer absolut mit dem zu auflösenden Stoff gesättigten Schlacke entsprechen. So besitzt eine stark untersättigte Schlacke vor allem zu Auflösungsanfang eine beschleunigte Reaktionsrate und im Gegensatz dazu eine beinahe gesättigte zu Auflösungsende. Daraus resultierend verschiebt sich auch die relative Lage der stagnierenden Reaktionsraten entsprechend **Abbildung 5-4**.

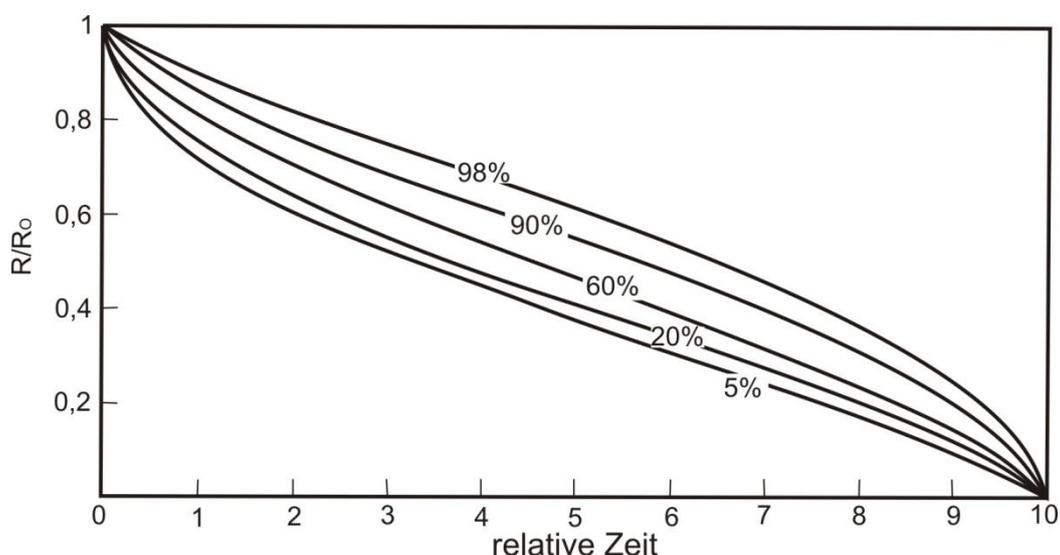


Abbildung 5-4: Abhängigkeit des sich ausbildenden Reaktionsprofils von der Sättigung der Schlacke mit dem zu lösenden Stoff [40].

Wie bereits erwähnt beziehen sich diese Annahmen hauptsächlich auf die klassische Reaktorkunde, wobei entsprechende Modifikationen für das Auflösungsverhalten von nichtmetallischen Einschlüssen in Schlacken u.a in den Gleichungen von *Whelan* [41] wiederzufinden sind. Für eine entsprechende Erläuterung wird an dieser Stelle näher auf allgemeine Diffusionsvorgänge und somit dem ersten Fick'schen Gesetz eingegangen. Nach dem ersten Fick'schen Gesetz, welches in **Gleichung 5-9** beschrieben ist, ist die Teilchenstromdichte eines Stoffes proportional zum entsprechenden Konzentrationsgradienten in Abhängigkeit der Diffusionskonstante, wobei die entsprechende Begründung u.a. im Bestreben eines Systems zur Entropie Zunahme und somit zum vollständigen Konzentrationsausgleich zu suchen ist [4].

$$J = -D \cdot \left(\frac{dc}{dx}\right) \quad (5-9)$$

J...Stoffstromdichte

D...Diffusionskoeffizient

$\frac{dc}{dx}$...Konzentrationsgradient in Abhängigkeit des Abstandes zur Auflösungsfront

Der entsprechende Ansatz von *Whelan* [41] beschreibt daraus die resultierende Massenbalance zwischen einem sich auflösenden Partikel und umgebender anreichernder Schmelze im eindimensionalen Fall nach **Gleichung 5-10**.

$$-(c_{incl} - c_{sat}) \cdot \frac{dR}{dt} = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right) \quad (5-10)$$

Wie in [31] beschrieben stellt im Falle einer Betrachtung der Auflösung eines nichtmetallischen Einschlusses in einer Schlacke der Parameter *r* hierbei die Distanz vom Partikelmittelpunkt, sowie *R* den korrespondierenden Radius des Einschlusses dar. Als Δc wird die Differenz der Konzentration an aufzulösendem Stoff im Einschluss zur Konzentration in der umgebenden Schlacke bezeichnet. Die Parameter *c_{incl}* sowie *c_{sat}* stellen die Konzentrationen des betrachtenden Stoffes im auflösenden Partikel sowie dessen

Sättigungskonzentration in der Schlacke dar. Das sich dabei zeitabhängig ausbildende Konzentrationsprofil ist in **Abbildung 5-5** wiedergegeben.

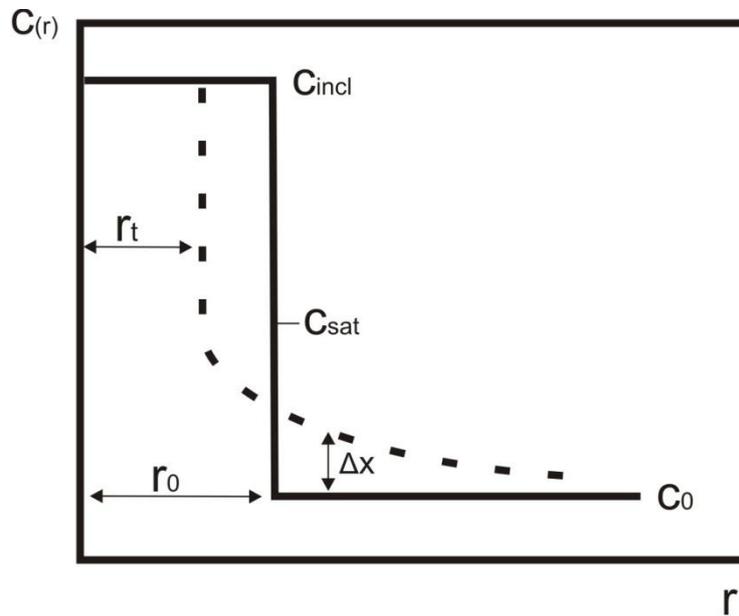


Abbildung 5-5: Schematische Skizzierung des sich zeitlich ausbildenden Konzentrationsprofils nach Gleichung (5-10) [41].

Für die Auflösung eines sphärischen Partikel resultiert daraus weiterführend **Gleichung 5-11**, wobei deren komplexe Herleitung in entsprechender Literatur (siehe [41]) nachzulesen ist.

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{k \cdot D}{R} - k * \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad (5-11)$$

$$k = \frac{c_{sat} - \bar{A}_0}{c_{incl} - c_{sat}} \quad (5-12)$$

Hierbei beschreibt der Parameter k die dimensionslose Sättigung wobei sich die entsprechenden Konzentrationen c aus **Gleichung 5-13** ergeben:

$$c = x * \rho \quad (5-13)$$

x ...Massengehalt des Stoffes

ρ ...Dichte des Stoffes

Eine weitere wesentliche Modifikation wurde durch die Arbeit von *Feichtinger* [31] geschaffen. Hierbei wurde der Einfluss der Schlackenviskosität η , durch einen zusätzlich implementierten Parameter f berücksichtigt. Die von *Whelan* [41] verwendete Gleichung für die Auflösung von sphärischen Partikeln geht somit zur folgenden Form über:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{k \cdot D}{R} - f \cdot k \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad (5-14)$$

Für einen f Wert von 1, welcher für unendlich hohe Schlackenviskositäten angenommen werden kann, geht die Gleichung in die von *Whelan* [41] vorgeschlagene Form eines „Massentransport im Fluid“ kontrollierten Auflösungs Vorganges mit der typischen S-Form über. Für kleine k und f Werte geht die S-Form zurück und der Graph wird zunehmend parabolisch [31]. Der beschriebene Effekt bei Verwendung unterschiedlicher f -Parameter ist in **Abbildung 5-6** dargestellt.

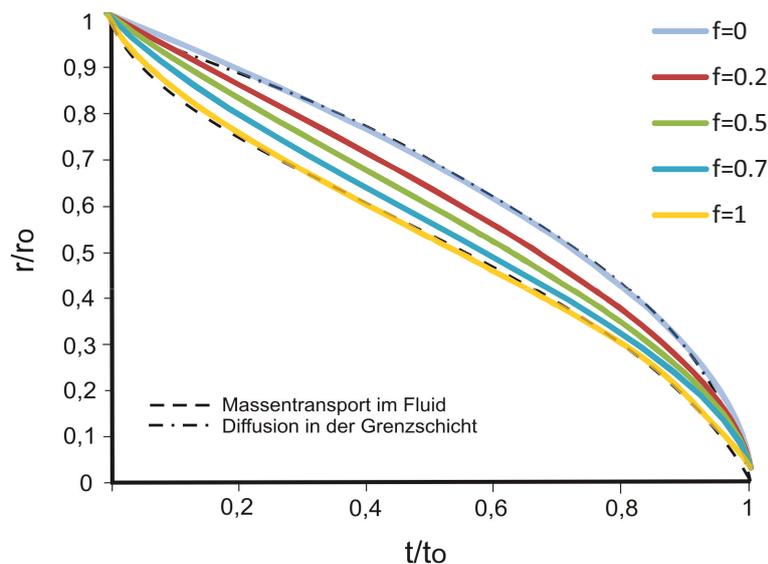


Abbildung 5-6: Abhängigkeit des sich ausbildenden Reaktionsprofils in Abhängigkeit des Parameters f nach *Feichtinger* [31].

Dies lässt sich dadurch begründen, dass hohe Schlackenviskositäten die Diffusion an aufzulösenden Stoff und somit dessen Abtransport in der Schlacke vermindern, wodurch dieser Effekt den gesamte Auflösungs Vorgang dominiert und die Diffusion am Übergang von Partikel zu Schlacke sekundäre Bedeutung erhält.

5.2 Experimenteller Aufbau sowie Beschreibung der Versuchskampagne

Zur experimentellen Untersuchung des Auflösungsverhaltens von nichtmetallischen Einschlüssen in Schlacken hat sich als zeitgemäße Methode vor allem der Einsatz eines Hochtemperatur-Laser-Scanning-Konfokal-Mikroskops (HT-LSCM) etabliert. Dieses Mikroskop gestattet es in-situ Experimente innerhalb betriebsrelevanter Temperaturbereiche durchzuführen, wobei durch die Einfachheit des Aufbaus eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht werden kann. Wie schon der Name erahnen lässt, wird durch die Verwendung eines Lasers die Kontrasterstellung von selbstleuchtenden Proben für Temperaturen bis 1700°C ermöglicht, da die Wellenlänge des Lasers mit 408 nm weit unter denen der strahlenden Probenkörper liegt. Einzige Limitierung treten hierbei bei der Verwendung von nicht transparenten Schlackentypen auf, wie sie zum Beispiel Konverterschlacken aufgrund ihres hohen FeO-Gehaltes darstellen. Die entsprechende Ofenkammer der verwendeten Apparatur ist in **Abbildung 5-7** dargestellt.

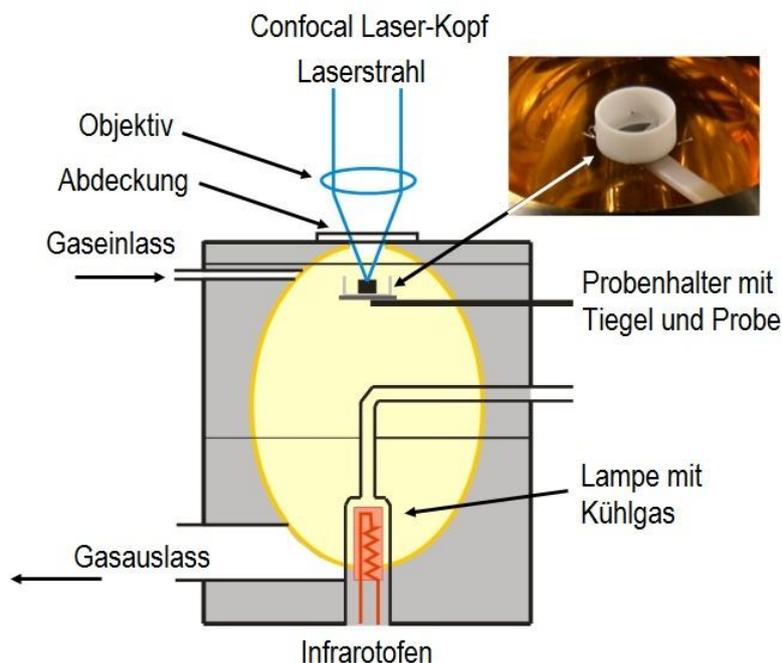


Abbildung 5-7: Ofenkammer des HT-LSCM's am Lehrstuhl für Metallurgie [42].

Wie in [43] erläutert, wurden bei der aktuellen experimentellen Versuchskampagne diverse, aus höchstreinen Labormaterialien vorgeschmolzene Schlackenproben, deren Zusammensetzung von einem akkreditierten Prüflabor mittels Röntgenfluoreszenzanalyse kontrolliert wurde, in einem Paltintiegel unter Standardatmosphäre mit einem Durchmesser

von ca. 10 mm aufgeschmolzen (1000 K/min) und mit einem festen Oxidpartikel mit einem Durchmesser von etwa 400 µm in Berührung gebracht. Wie in **Abbildung 5-8** dargestellt, sinkt die Oxidkugel während des Versuches aufgrund der höheren spezifischen Dichte auf den Tiegelboden und verbleibt dort bis zum Auflösungsende.

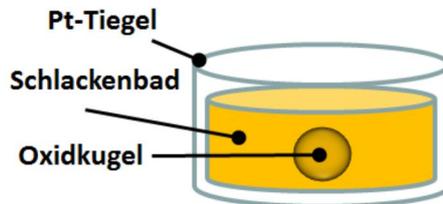


Abbildung 5-8: Skizzierung des Versuchsaufbaus zur Messung von Auflösungskinetik mittels HT-LSCM.

Durch mitlaufende Videoaufnahmen wurde der zeitliche Auflösungsprozess des Partikels beobachtet und anschließend post-mortem analysiert. Ein entsprechender zeitlicher Fortschritt eines solchen Experimentes ist schematisch in **Abbildung 5-9** dargestellt.

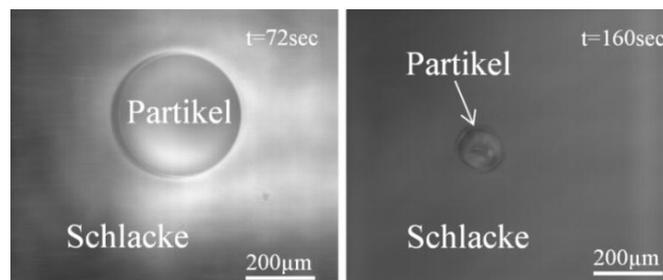


Abbildung 5-9: Schematische Darstellung des Versuchsfortschrittes [43].

Diese experimentelle Methode stellt, wie bereits erwähnt, ein bereits global verwendetes Standardverfahren dar und wird vielfach in der Literatur beschrieben (siehe **Tabelle 5-1**). Eine wesentliche Optimierung konnte am Institut für Eisen- und Stahlmetallurgie (Montanuniversität Leoben) durch Verwendung sphärischer Partikel und erhöhter Aufheizraten realisiert werden. Die Verwendung dieser artifiziell hergestellten sphärischen Partikel gewährleistet eine definierte Oberfläche, wodurch homogene Auflösungsbedingungen während der Experimente sichergestellt werden können. Eine weitere wesentliche Verbesserung betrifft die Möglichkeit zur Anwendung von Heizraten von etwa 1000 K/min, wodurch unerwünschte Reaktionen außerhalb des zu untersuchenden Temperaturintervalls minimiert werden. Im Zuge der experimentellen Kampagne selbst wurden auf diesem Weg das Auflösungsverhalten von Al₂O₃- und MA-Spinell-Kugeln bei 1600°C für 12 unterschiedliche Schlackenzusammensetzungen des Systems CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO mit MgO-Konzentrationen in der Nähe des Sättigungsbereiches untersucht.

5.3 Ergebnisse aus den kinetischen Auflösungsversuchen

Die Festlegung der Schlackenzusammensetzungen erfolgte nach dem Bestreben einen möglichst breiten Analysenbereich abzudecken um entsprechende betriebsrelevante Aussagen tätigen zu können. Um das Auflösungsverhalten von Schlacken im MA-Spinell-Gebiet untersuchen zu können, wurden in sämtlichen Fällen der MgO-Gehalt, durch die in Kapitel 3 hervorgegangen Ergebnisse, auf 80% der möglichen Sättigung eingestellt. Die sich daraus ergebenden Schlackenzusammensetzungen sind in **Tabelle 5-2** sowie vergleichend zur Übersicht in **Abbildung 5-10** dargestellt.

Tabelle 5-2: Schlackenzusammensetzungen der Auflösungsversuche.

Schlacke Nr.	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂
1	27.4	36.5	8.8	27.4
2	27.6	46.0	8.0	18.4
3	28.6	57.3	4.5	9.5
4	37.0	37.0	7.5	18.5
5	36.9	46.1	7.9	9.2
6	37.4	28.1	6.4	28.1
7	19.1	57.2	4.6	19.1
8	18.1	45.2	9.6	27.1
9	26.2	26.2	12.8	34.9
10	16.8	33.6	16.0	33.6
11	8.8	44.0	12.0	35.2
12	9.6	57.6	12.0	37.2

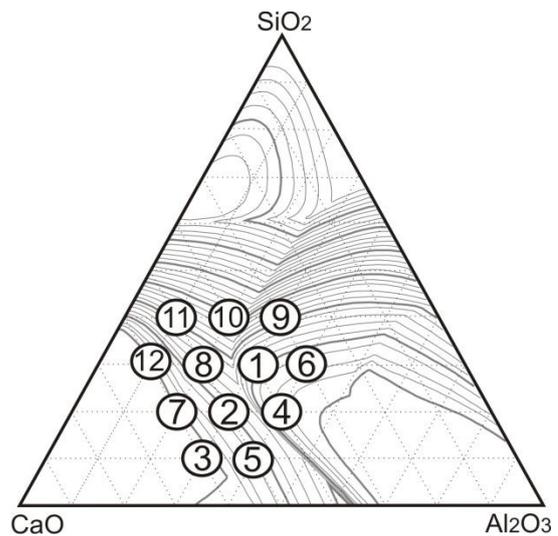


Abbildung 5-10: Schlackenzusammensetzungen der Auflösungsversuche, dargestellt im quaternären C-A-S-M-System für 1600°C.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde im Vorfeld der experimentellen Kampagne die Ofentemperatur mittels eines zusätzlich installierten sekundären Thermoelements überprüft und kalibriert. Des Weiteren wurde jeder Versuch mindestens zweimal wiederholt und die jeweiligen Ergebnisse miteinander verglichen. In **Abbildung 5-11** sind die Ergebnisse unterschiedlicher Versuchswiederholungen exemplarisch dargestellt. Hierbei wurde das Auflösungsverhalten von Al₂O₃ Kugeln in einer betrieblich entnommenen Schlacke (393764_1) dreimal, sowie das Auflösungsverhalten von

MA-Spinell Kugeln in der Versuchsschlacke 11 zweimal gemessen. In beiden Fällen weisen die unterschiedlichen Versuchsergebnisse nur marginale und somit weitgehend vernachlässigbare Unterschiede zueinander auf. Im Zuge der eigentlichen Versuchskampagne ließ sich generell eine ähnlich hohe Reproduzierbarkeit feststellen.

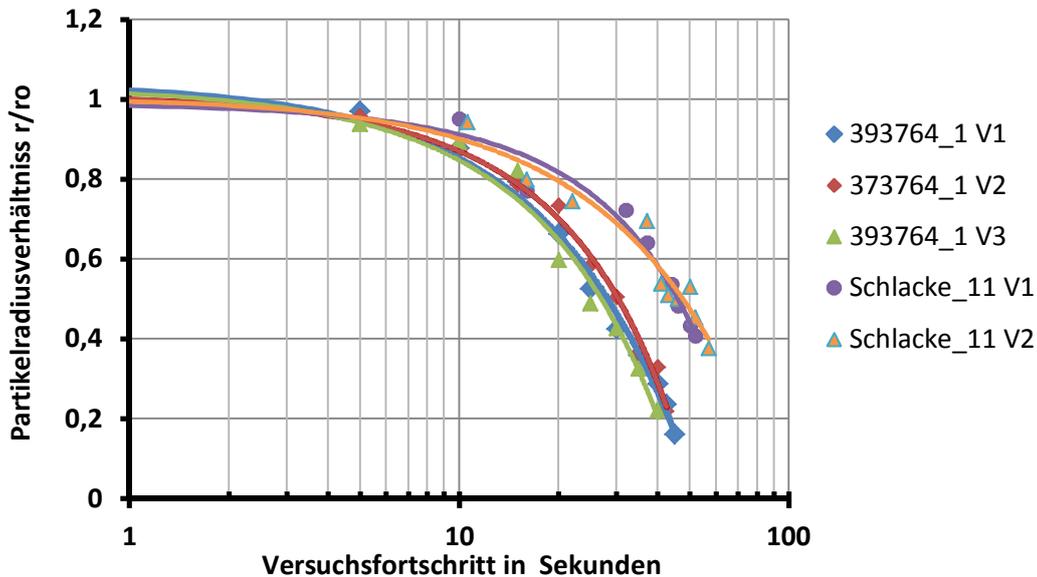


Abbildung 5-11: Beispielhafte Darstellung bezüglich der Reproduzierbarkeit von den kinetischen Auflösungsversuchen.

In weiterer Folge sind die gemessenen Auflösungscharakteristika für die einzelnen Versuchsschlacken in **Abbildung 5-12** bis **5-17** vergleichend dargestellt. In jedem dieser Diagramme ist sowohl das Auflösungsverhalten von Al₂O₃- als auch von den MA-Spinell-Kugeln eingetragen, wobei die zugehörigen Schlackenzusammensetzungen zu Übersichtszwecken nebenstehend in einem skizzierten C-A-S-M-Phasendiagramm für 1600°C eingetragen sind. Die Auswahl der jeweils in einem Diagramm vergleichend dargestellten Versuchsschlacken erfolgte nach logischen Gesichtspunkten, um entsprechende Trends erkennen zu können.

In **Abbildung 5-12** sind die Ergebnisse von Versuchsschlacken mit unterschiedlichen CaO-Konzentrationen vergleichend dargestellt. Als Resultat zeigte sich hierbei eine logarithmische Korrelation der Auflösungskinetik in Abhängigkeit der Schlackenzusammensetzung sowohl für Al₂O₃ als auch MA-Spinell. Die Auflösungskinetik der Schlacke 3 konnte nicht gemessen werden, da die Partikel in dieser Schlacke bereits vor Erreichen der Versuchstemperatur gänzlich aufgelöst wurden. Aus diesem Grund wurde die Auflösungszeit bei Verwendung

dieser Schlacke abgeschätzt und die Kinetik in dem Diagramm durch strichlierte Linien schematisch angedeutet. Die Genauigkeit dieser Abschätzung erwies sich aufgrund der gemessenen logarithmischen Unterschiede für weitere Betrachtungen als vollkommen ausreichend. Des Weiteren konnte in sämtlichen Fällen für MA-Spinell eine langsamere Auflösungsgeschwindigkeit als für Al₂O₃ beobachtet werden.

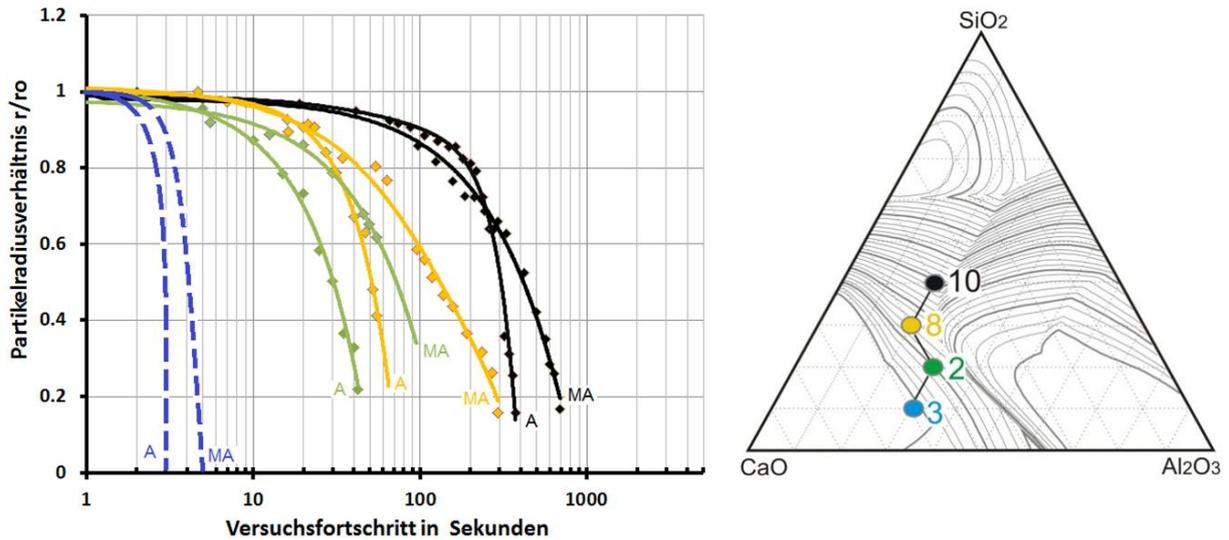


Abbildung 5-12: Vergleich unterschiedlicher Auflösungskurven 1.

Dieses Resultat ließ sich auch für Schlacken mit höheren Al₂O₃-Konzentrationen, wie sie in **Abbildung 5-13** dargestellt sind, nachgewiesen werden. Auch in diesem Fall konnte eine logarithmische Korrelation der Auflösungszeit in Abhängigkeit der Schlackenzusammensetzung sowohl für Al₂O₃ als auch für MA-Spinell festgestellt werden, wobei Gesamtauflösungszeiten für die Schlacke 5 bereits vor Erreichen der Versuchstemperatur erreicht wurden.

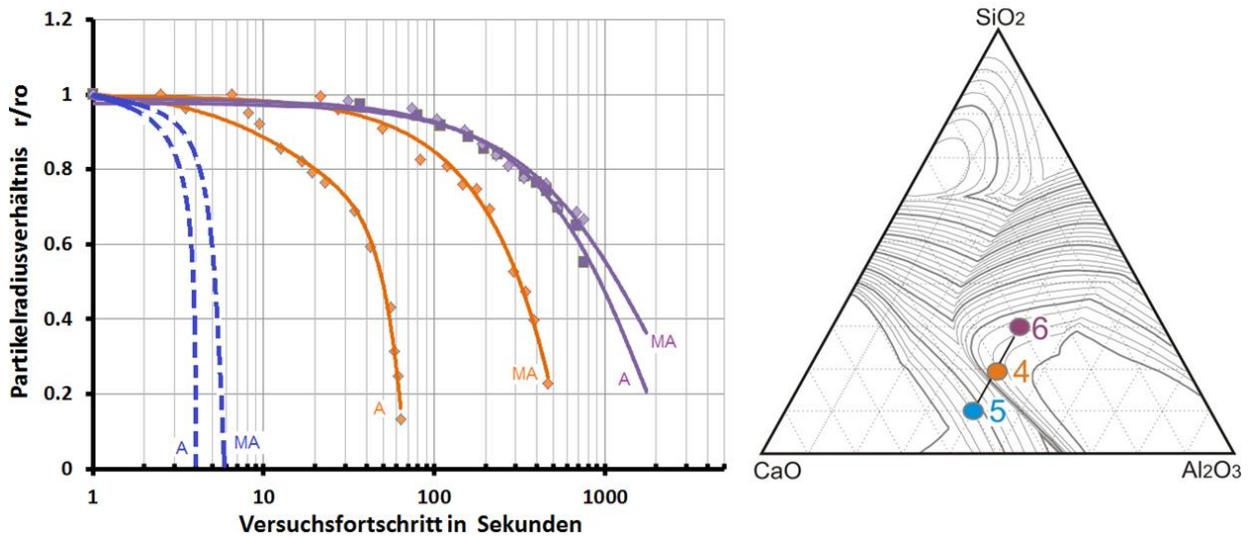


Abbildung 5-13: Vergleich unterschiedlicher Auflösungskurven 2.

In diesem Fall wurde ebenfalls eine entsprechende Auflösungszeit abgeschätzt und diese im Diagramm lediglich symbolisch angedeutet. Die Ergebnisse aus **Abbildung 5-13** ergänzen einwandfrei jene aus **Abbildung 5-12**, wobei das Auflösungsverhalten von Al₂O₃ bei Versuchsschlacke 4 im Vergleich zu dem zugehörigen Ergebnis von MA-Spinell überdurchschnittlich starke Unterschiede aufweist.

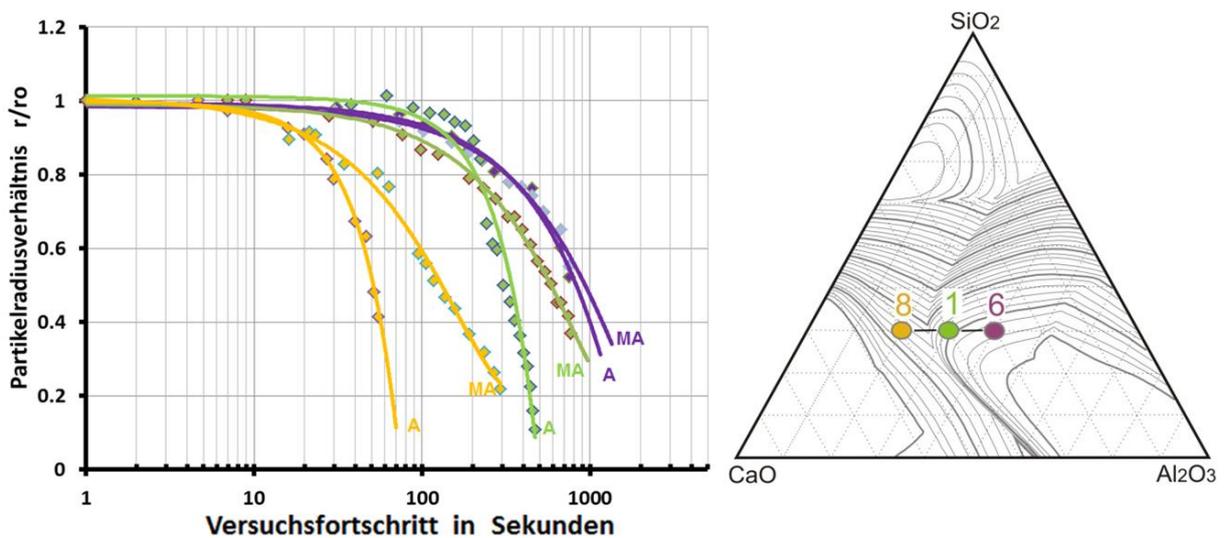


Abbildung 5-14: Vergleich unterschiedlicher Auflösungskurven 3.

In **Abbildung 5-14** werden Schlacken mit beinahe äquivalentem SiO₂-Gehalt verglichen. Auch in diesem Fall zeigte sich, dass steigende CaO-Konzentrationen die Gesamtauflösungszeiten stark reduzieren. Darüber hinaus konnten bei Untersuchung der Schlacke 6 relativ lange Auflösungszeiten jenseits von 1000 Sekunden beobachtet werden. Ein

Vergleich von Versuchsschlacken im MA-Spinell-Gebiet ist in **Abbildung 5-15** wiedergegeben.

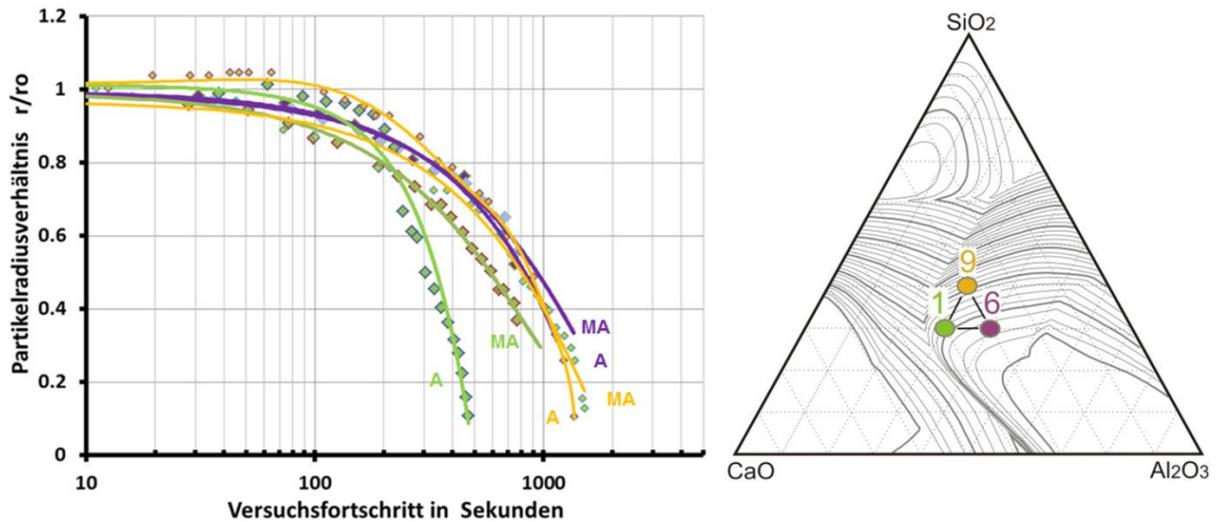


Abbildung 5-15: Vergleich unterschiedlicher Auflösungskurven 4.

Hierbei konnte in sämtlichen Fällen eine vergleichsweise sehr lange Gesamtauflösungszeit gemessen werden. Darüber hinaus zeigte sich, dass für solche Schlacken das Auflösungsverhalten von Al₂O₃ und MA-Spinell nur mehr geringe Unterschiede aufweist. Wie in **Abbildung 5-16** dargestellt, konnten im Vergleich dazu bei Schlacken abseits des MA-Spinell-Gebietes wesentlich schnellere Auflösungsgeschwindigkeiten gemessen werden.

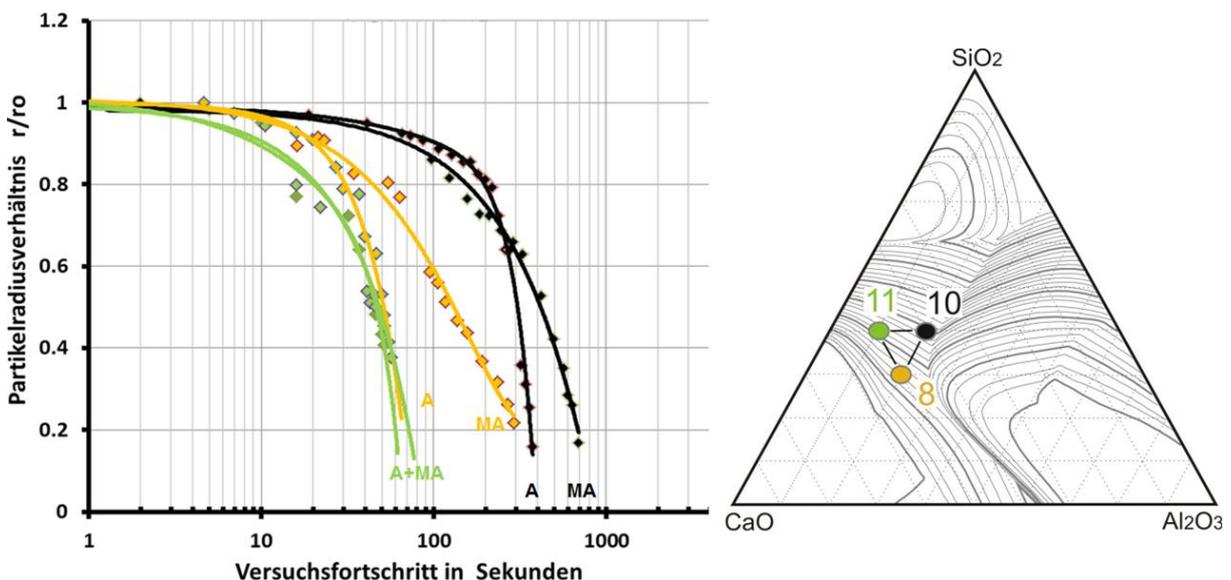


Abbildung 5-16: Vergleich unterschiedlicher Auflösungskurven 5.

In **Abbildung 5-17** wurden Messergebnisse für die Versuchsschlacken mit den höchsten CaO-Konzentrationen dargestellt, wobei für diese Schlackentypen innerhalb der gesamten

Versuchskampagne die vergleichsweise geringsten Auflösungszeiten gemessen werden konnten.

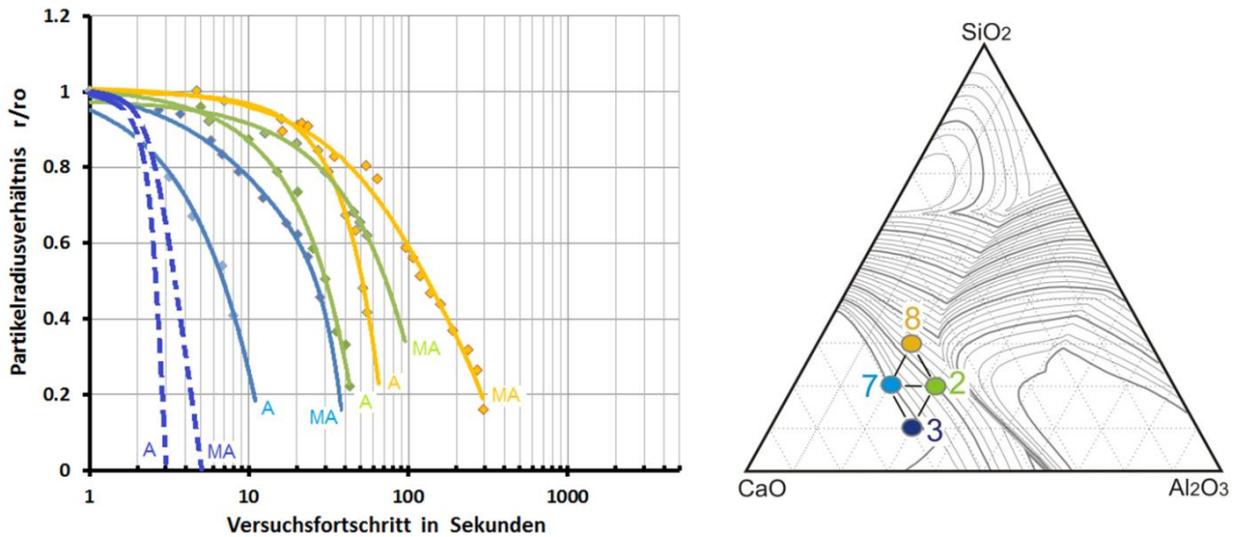


Abbildung 5-17: Vergleich unterschiedlicher Auflösungskurven 6.

Die Auflösungszeiten in Schlacke 3 wurden in diesem Fall wie bereits erläutert abgeschätzt und die Kinetik in dem Diagramm durch strichlierte Linien schematisch angedeutet.

Auf diese Ergebnisse aufbauend wurde das in **Abbildung 5-18** dargestellte Schaubild erstellt. Mit diesem wurde die Möglichkeit geschaffen, die Auflösungsgeschwindigkeiten von nichtmetallischen Einschlüssen des Typus Al₂O₃ und MA-Spinell in hoch MgO-hältigen sekundärmetallurgischen Pflannenschlacken für 1600°C in Abhängigkeit der Schlacken-zusammensetzung quantitativ zu vergleichen. Die dabei angegebenen Auflösungszeiten gelten für sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 400 µm.

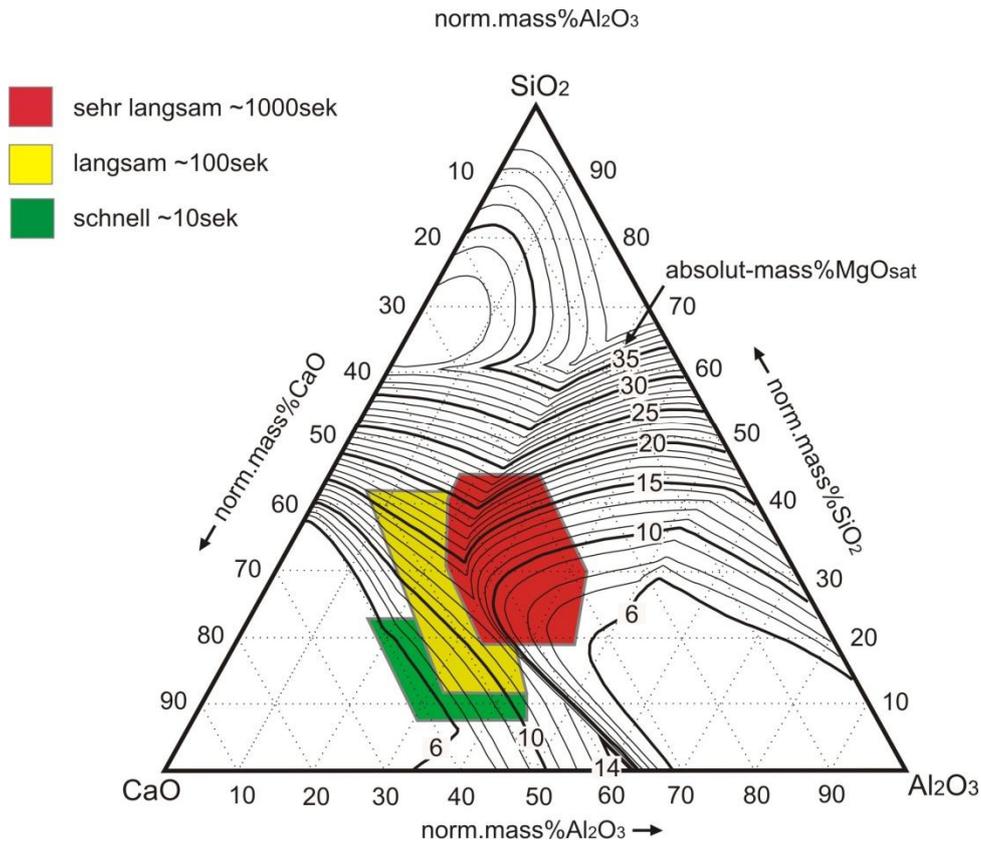


Abbildung 5-18: Auflöschungsschaubild auf Basis der kinetischen Versuche.

Als Basis für das Schaubild diente das in Kapitel 3 berechnete C-A-S-M-Phasendiagramm für 1600°C, wobei der entsprechende MgO-Sättigungsgehalt jeweils als Absolutwert abzulesen ist und sich dadurch die Summe der Hauptphasenbestandteile CaO, SiO₂ und Al₂O₃ bei gleichbleibendem Verhältnis zueinander entsprechend wie in **Gleichung 5-15** beschrieben ändert.

$$\Sigma \text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 100 - \text{MgO} \quad (5-15)$$

Anhand verschiedener Einfärbungen wurden Schlackenzusammensetzungen mit ähnlichen Auflösungsgeschwindigkeiten hervorgehoben. Diese sind aufgrund der relativ starken Unterschiede in der Auflösungskinetik auf drei repräsentative Felder, welche sowohl für Al₂O₃ als auch für MA-Spinell Gültigkeit aufweisen, begrenzt worden. Durch die in der Praxis auftretenden Streubreite in der Pfannenschlacken-zusammensetzung besitzt diese Auswahl eine ausreichend hohe betriebsrelevante Aussagekraft (siehe Kapitel 4). Entsprechend dem Ergebnis kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass sich steigende CaO-Konzentrationen günstig auf das Auflösungsverhalten der untersuchten nichtmetallischen

Einschlüsse auswirken. Das Resultat selbst deckt sich mit dem Untersuchungsergebnissen für das ternäre CaO-SiO₂-Al₂O₃ System von *Valdez et al.* [44], wobei in diesem Fall der Einfluss eines im folgenden Kapitel beschriebenen Parameters nachgewiesen wurde.

5.3.1 Korrelation der Gesamtauflösungszeiten mit physikalischen und chemischen Schlackeneigenschaften

Basierend auf in Kapitel 5.3 dargestellten Ergebnissen wurde eine Untersuchung der Korrelation von gemessenen Gesamtauflösungszeiten mit physikalischen und chemischen Schlackeneigenschaften durchgeführt. Konkret wurden folgende Einflussfaktoren untersucht:

- Aktivität
- Viskosität
- Differenz zur Sättigungskonzentration
- Basizität

Bezüglich der Basizität sollte erwähnt werden, dass diese eine in der Metallurgie oft verwendete klassische Schlackeneigenschaft darstellt, aber in diesem Fall, aufgrund ihres zeitunabhängigen Charakters nur untergeordneter Bedeutung zuzuschreiben ist. Dennoch stellt diese in der betrieblichen Praxis eine noch immer gängige und vor allem einfach zu berechnende Bestimmungsgröße für Stahlwerksschlacken dar. Um deren Einfluss überprüfen zu können, wurden die Basizitäten B_3 und B_4 nach **Gleichung 5-16** und **5-17** berechnet.

$$B_3 = \frac{\%CaO}{\%Al_2O_3 + \%SiO_2} \quad (5-16)$$

$$B_4 = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%Al_2O_3 + \%SiO_2} \quad (5-17)$$

Die Aktivitäten wurden mit Hilfe von *Fact-Sage 6.2* und der *OXIDE* Datenbank im Equilib-Mode für jede einzelne Komponente der Versuchsschlackenzusammensetzung, sowie für MA-Spinell berechnet. Die Viskosität wurde anhand vorhandener Literaturdaten ermittelt. Dazu dienten die Untersuchungsergebnisse von *Song* [45], wobei diese zum Teil durch die in

den Versuchsschlacken enthaltenen hohen MgO-Konzentrationen extrapoliert werden mussten. Die entsprechende Gegenüberstellung dieser Daten ist in **Tabelle 5-3** dargestellt.

Tabelle 5-3: Mittels *FactSage 6.2* berechnete Aktivitäten in den Versuchsschlacken (feste Phasenzustände) und zugehörige Viskositäten nach [45].

Schlacken Nr.	η [dPas]	Aktivitäten				
		aAl ₂ O ₃	aCaO	aMgO	aSiO ₂	aMA
1	2.9	0.15195	0.06141	0.31248	0.00002	0.78969
2	1.8	0.04484	0.26338	0.71744	0.00060	0.54400
3	1.3	0.00498	0.96400	0.81854	0.00001	0.06902
4	2.5	0.15233	0.10211	0.37925	0.00249	0.97821
5	1.3	0.02898	0.39201	0.81109	0.00024	0.39789
6	5.5	0.43181	0.01550	0.09300	0.02860	0.70503
7	1.8	0.00633	0.74571	0.79825	0.00014	0.08550
8	1.9	0.04311	0.17042	0.66355	0.00175	0.48433
9	4.4	0.20022	0.01303	0.20500	0.03720	0.69587
10	1.8	0.05519	0.04411	0.59840	0.00896	0.55920
11	1.6	0.01256	0.08412	0.52670	0.00688	0.11220

Wie man daraus erkennen kann, bewegen sich die Viskositäten der Versuchsschlacken im Bereich zwischen 1,6 und 5,5 dPas wobei Schlacken in der Nähe der Kalksättigung die geringsten Werte aufweisen. Steigende MgO-Konzentrationen führen im Bereich der untersuchten Schlackenzusammensetzungen generell zu einer Senkung der Viskosität. Als Basis für die Bestimmung der jeweiligen Sättigungskonzentrationen dienten die in Kapitel 3 angegebenen Pfannenschlackengleichgewichte sowie weitere *FactSage6.2* Berechnungen. Als entsprechende Sättigungskonzentration ist für die überwiegenden Fälle die Ausscheidung von MA-Spinell berücksichtigt. Für die Schlacken 3, 5 sowie 7 wurde die Ausscheidung von CA₄ bzw. CA₂ berücksichtigt. Die in **Abbildung 5-19** dargestellte schematische Skizze verdeutlicht die Vorgehensweise zur Bestimmung der Konzentrationsänderung. Hierbei wird im Falle der Al₂O₃ Auflösung im quaternären CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Raum eine gedachte Linie zur Al₂O₃-Ecke gezogen. Trifft diese folglich auf eine Phasengrenzlinie, welche zu einem heterogenen Gebiet mit festen Al₂O₃ bzw. Al₂O₃-haltigen Phasen wie z.B. MA-Spinell führt, so entspricht dies de facto der korrespondierenden Sättigungskonzentration.

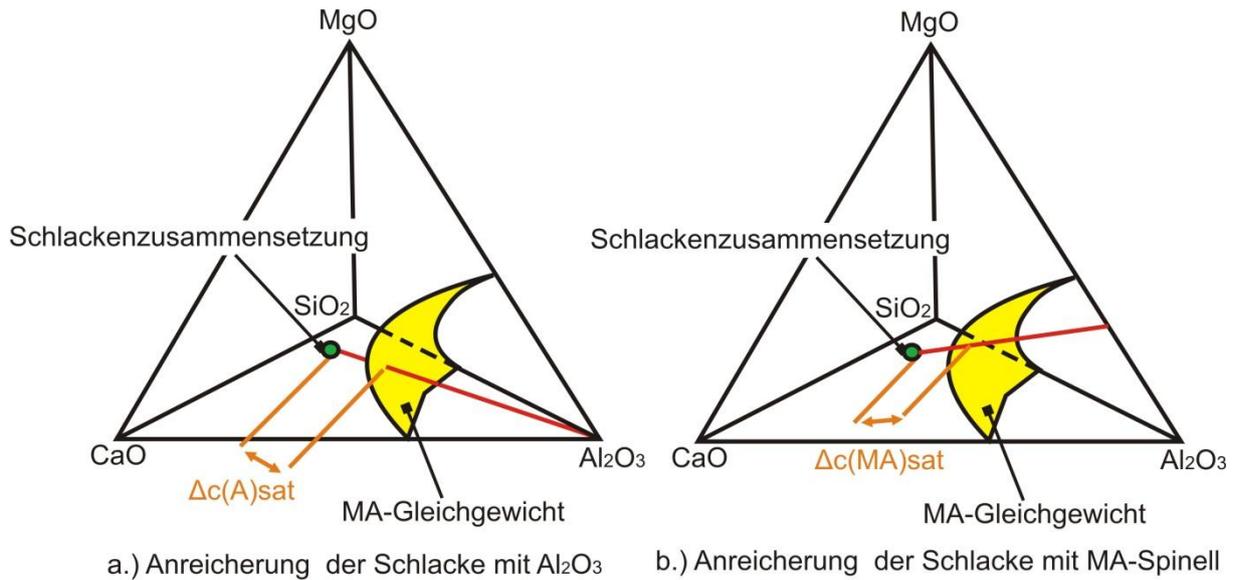


Abbildung 5-19: Skizzierung der Vorgehensweise zur Bestimmung der Sättigungskonzentrationen für die Auflösung von Al₂O₃.

Im Fall der MA-Spinell-Auflösung ist der gekoppelte Lösungsvorgang von Al₂O₃ und MgO berücksichtigt, wodurch sich entsprechende Unterschiede in den Sättigungsgehalten, welche in **Tabelle 5-5** dargestellt sind, ergeben. Hierbei sind die Differenzen der Versuchsschlackenzusammensetzung zur jeweiligen Sättigung in für die Gewichtsprozent Al₂O₃ als $\Delta c(A)$ sowie für MA-Spinell als $\Delta c(MA)$ angegeben. Im Falle des MA-Spinells wurde wiederum mittels *FactSage 6.2* und der *OXIDE* Datenbank im Equilib-Mode gearbeitet. Hierbei wurde die jeweilige Versuchsschlacke als Ausgangszusammensetzung gewählt und diese mittels der Dosierung von MA-Spinell bis zur Ausscheidung der ersten festen MA-Spinelle aus der flüssigen Schlacke angereichert (siehe Abbildung 5-19 b). Somit konnte die kombinierte Auflösung von MgO und Al₂O₃ im stöchiometrischen Verhältnis des MA-Spinells berücksichtigt werden. Als entsprechende Bestimmungsgleichung für $\Delta c(MA)$ wurde Gleichung 5-18 gewählt.

$$\Delta c(MA) = \sqrt{(\%MgO_{sat} - \%MgO_0)^2 + (\%Al_2O_3_{sat} - \%Al_2O_3_0)^2} \quad (5-18)$$

$\%MgO_{sat}$MgO-Gehalt der Schlacke im gesättigten Zustand

$\%MgO_0$ MgO-Ausgangsgehalt der Schlacke

Dieses gekoppelte Auflösen von MgO und Al₂O₃ führt zu wesentlich kleineren Differenzen zur Sättigungskonzentration als bei der Auflösung von reinem Al₂O₃. Für eine entsprechende

Erörterung wird an dieser Stelle explizit auf die in Kapitel 3 beschriebenen Phasengleichgewichte verwiesen.

Tabelle 5-4: Berechnete Sättigungskonzentrationen für Al₂O₃- und MA-Spinell- Auflösung in ausgewählten Versuchsschlacken für 1600°C.

Schlacke Nr.	Sättigung für Al ₂ O ₃ Auflösung [Gew.%]				Sättigung für Spinellauflösung [Gew%]				$\Delta c(A)$	$\Delta c(MA)$
	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂		
1	39.0	30.9	6.9	23.2	30.1	34.6	9.3	26.0	11.7	2.7
2	49.9	31.9	5.5	12.7	34.7	38.6	11.3	15.4	22.3	7.8
3	63.3	29.5	2.3	4.9	46.8	33.7	13.8	5.6	34.6	20.4
4	38.4	36.5	7.4	17.7	37.4	36.9	7.7	18.0	1.4	0.4
5	64.3	26.5	4.0	5.2	45.9	34.6	12.7	6.8	27.4	10.2
6	42.0	26.5	5.4	26.5	39.7	26.4	7.6	26.4	4.6	2.5
7	58.5	29.5	2.1	9.8	37.8	37.3	12.4	12.4	39.5	20.2
8	39.5	33.7	6.7	20.2	25.7	39.0	11.8	23.4	21.4	7.9
9	33.1	24.2	11.0	31.6	28.9	25.1	13.0	32.9	7.0	2.7
10	22.5	31.2	15.0	31.2	19.7	31.3	17.7	31.1	5.7	3.3
11	31.5	33.1	9.0	26.4	20.7	35.6	15.3	28.5	22.7	12.3

Die Untersuchung auf Korrelation zwischen den Auflösungszeiten von Al₂O₃- und MA-Spinell-Partikel mit den in Kapitel 5.3.1 aufgelisteten Schlackeneigenschaften erfolgte mit Hilfe von *Microsoft Excel* und dem Vergleich aus entsprechend erstellten Trendkurven. Weiters wurden zusätzliche Parameter kreiert, um den kombinierten Einfluss von Viskosität, Aktivität und der Differenz zur Sättigungskonzentration zu untersuchen. Unter anderem wurde hierbei der von *Valdez et al.* [44] untersuchte Parameter $\Delta c/\eta$ verifiziert, wobei sich herausstellte, dass für die kombinierten Parameter $\Delta c(A)/\eta$ sowie $\Delta c(MA)/\eta$ die höchste Korrelation zu der korrespondierenden Auflösungszeit vorgefunden werden konnte.

In **Abbildung 5-20** wurde der Parameter $\Delta c(A)/\eta$ der gemessenen Auflösungszeit für Al₂O₃ gegenübergestellt. Der Verlauf der Trendkurve entspricht der im Diagramm eingetragenen Exponentialfunktion, wobei für die Auflösungszeit eine logarithmische Skalierung gewählt wurde. Die im Diagramm dargestellte Trendkurve wurde mittels *Microsoft Excel* erstellt und weist ein Bestimmtheitsmaß von 0,96 auf.

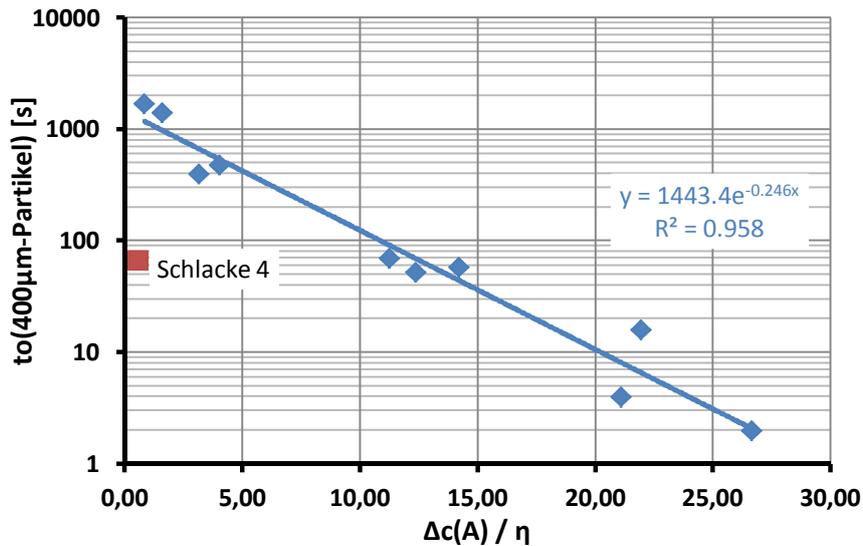


Abbildung 5-20: Gegenüberstellung der gemessenen Auflösungszeit von Al₂O₃ Partikeln mit 400µm Durchmesser zum korrespondierenden Parameter $\Delta c(A)/\eta$ in [dPas].

Lediglich das Ergebnis von Schlacke 4 ist hierbei kritisch zu betrachten. Da in diesem Fall die entsprechende Auflösungskinetik bereits anhand **Abbildung 5-13** hinterfragt wurde, wurde das Ergebnis von Schlacke 4 als Ausreißer behandelt. In **Abbildung 5-21** wurde der Parameter $\Delta c(MA)/\eta$ der gemessenen Auflösungszeit für MA-Spinell gegenübergestellt, wobei sich für die Trendkurve ebenfalls eine Exponentialfunktion mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,914 ergab.

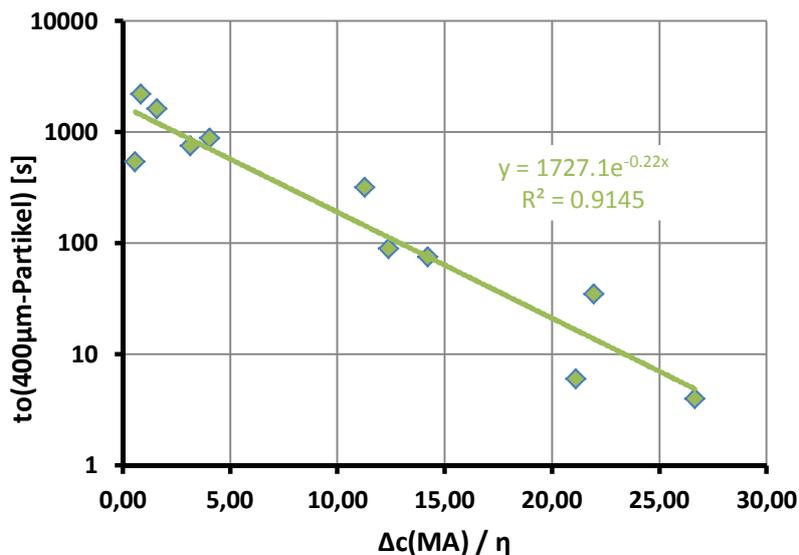


Abbildung 5-21: Gegenüberstellung der gemessenen Auflösungszeit von MA-Spinell Partikeln mit 400µm Durchmesser zum korrespondierenden Parameter $\Delta c(MA)/\eta$.

Anhand der Ergebnisse kann der Schluss gezogen werden, dass die Differenz der jeweiligen Schlackenzusammensetzung zur korrespondierenden Sättigungskonzentration in Kombination mit der Schlackenviskosität maßgeblich für das Auflösungsverhalten von Al₂O₃ und MA-Spinell Partikeln in sekundärmetallurgischen Pfanenschlacken verantwortlich ist, wodurch die Untersuchungsergebnisse von *Valdez et al.* [44] einwandfrei ergänzt werden. Dieses Resultat deckt sich weitgehend mit dem aus der allgemeinen Literatur bekannten Grundlagenwissens, da entsprechend dem ersten *Fick'schen* Gesetzes die treibende Kraft der Auflösung in den Konzentrationsgradienten zu suchen ist (**Gleichung 5-9**) und nach *Eyring* sich die Diffusionskoeffizienten indirekt proportional zur Schlackenviskosität verhalten. Daneben stellte sich heraus, dass die Aktivitäten an zu lösenden Stoffen, in diesem Fall Al₂O₃ und MA-Spinell rein mathematisch gesehen, eine untergeordnete Rolle zuzuschreiben ist. Ein konkreter Einfluss von unterschiedlichen Basizitäten (B_3 und B_4) konnte nur marginal nachgewiesen werden. Anhand der Ergebnisse wird eine quantitative Beschreibung des Auflösungsverhaltens für das betrachtende System ermöglicht, wobei sich diese weiterführend für eine Implementierung in thermochemische Datenbanken eignet.

5.3.2 Bestimmung des Auflösungsmechanismus

Mit Hilfe der bereits in Kapitel 5-1 erläuterten Grundlagen wurde die im HT-LSCM gemessene Kinetik hinsichtlich ihrer auflösungsbestimmenden Teilmechanismen untersucht. Des Weiteren wurde der von *Feichtinger* [31] vorgeschlagene Ansatz anhand eigener Messdaten verifiziert.

5.3.2.1 Bestimmung des Auflösungsmechanismus für MA-Spinell-Partikel

In **Abbildung 5-22** sind die berechneten r/t -Profile der gemessenen Auflösungskinetik für MA-Spinell-Kugeln dargestellt. Ein entsprechender Vergleich mit den idealisierten Profilen nach dem „Shrinking-Core-Model“ zeigt, dass für diesen Fall ein grenzschichtdiffusionskontrollierter Auflösungsprozess ausgeschlossen werden kann.

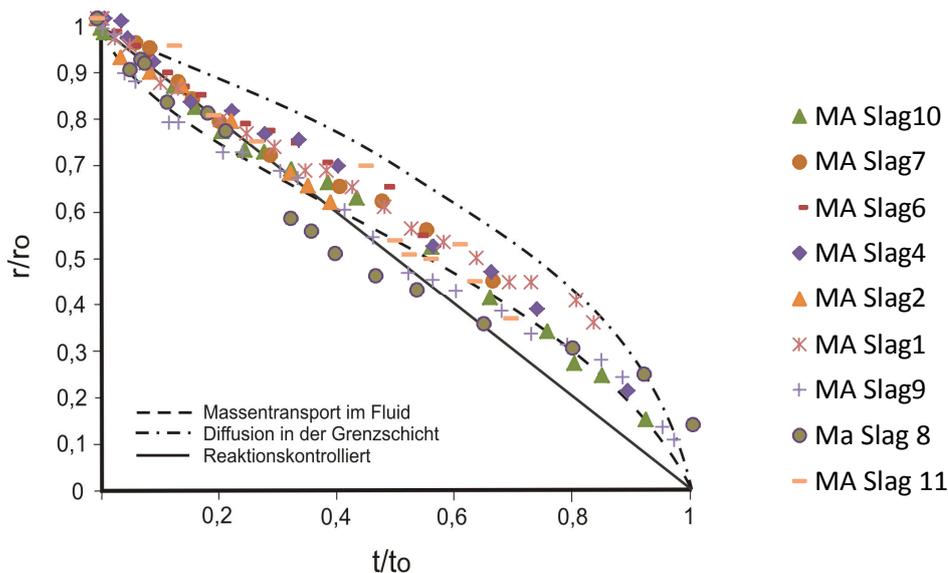


Abbildung 5-22: Gemessenes Reaktionsprofil für die Auflösung von MA-Spinellen.

Auf eine Darstellung der Schlacken 3 sowie 5 musste hierbei verzichtet werden, da bei diesen Schlacken die Auflösungskinetik zu schnell war, um ein entsprechendes Profil ableiten zu können. Allgemein lässt sich erkennen, dass sich die Versuchsergebnisse innerhalb kleiner t/t_0 Werte weitgehend decken und merkbliche Unterschiede erst ab dem Erreichen der halben Gesamtauflösungszeit auftreten. Eine eindeutige Zuordnung zu einem auflösungsbestimmenden Teilmechanismus ist mit Hilfe der **Abbildung 5-25** somit nicht gegeben. Für eine genaue Validierung ob es sich nun um einen reaktionskontrollierten oder durch „Massentransport im Fluid“ dominierten Auflösungsprozess handelt, wurde ähnlich wie

von *Monaghan und Chen* [34], eine Linearisierung der **Gleichungen 5-1** und **5-2** durchgeführt und im Anschluss die so erhaltenen Geraden auf Korrelation des auflösungsbestimmenden Mechanismus überprüft. Für die Linearisierung selbst wurden folgende Parameter eingeführt:

Linearisierung des reaktionskontrollierten Auflösungs Vorganges:

$$A = \frac{r}{r_0} - 1 \quad (5-12)$$

Linearisierung des „Massentransport im Fluid“ kontrollierten Auflösungs Vorganges:

$$B = 1 - 3 * \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + 2 * \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (5-13)$$

Das daraus abgeleiteten r/t-Profile sind in **Abbildung 5-23** und **5-24** dargestellt. Die in den Diagrammen strichliert eingezeichneten Regressionsgeraden stellen unter Berücksichtigung sämtlicher ermittelter Messpunkte, den jeweiligen Gesamttrend des untersuchten Partikel-Typs dar.

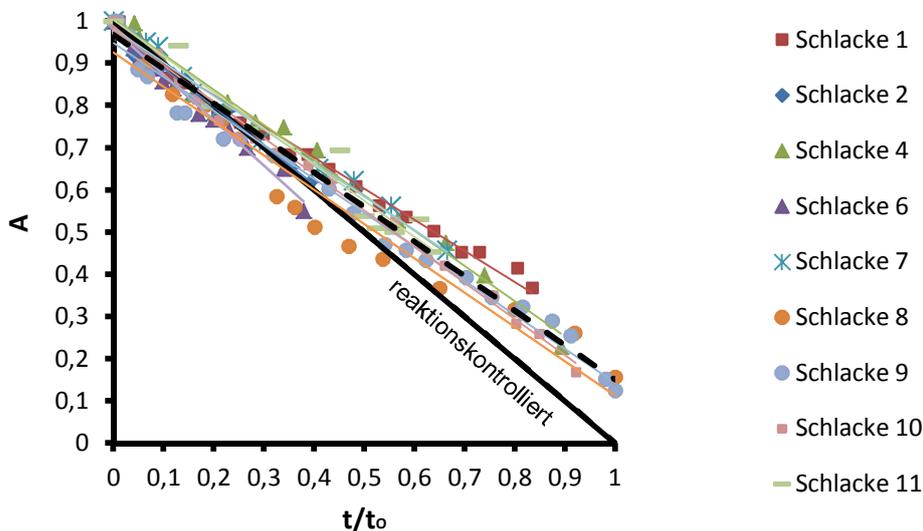


Abbildung 5-23: Linearisierte Auflösungsprofile zur Validierung des reaktionskontrollierten Auflösungs Vorganges im Falle von MA-Spinell.

Wie man aus **Abbildung 5-23** erkennen kann, tritt eine merkliche Abweichung zu einem reaktionskontrollierten Auflösungs Vorgang vor allem zu Auflösungs ende auf, wodurch dieser Mechanismus weitgehend ausgeschlossen werden kann. Im Gegensatz dazu liegen fast

sämtliche Messpunkte in **Abbildung 5-24** auf oder in der unmittelbaren Nähe der Geraden für einen „Massentransport im Fluid“- kontrollierten Auflösungsprozess, wodurch dieser als bestimmender Teilschritt angenommen werden kann.

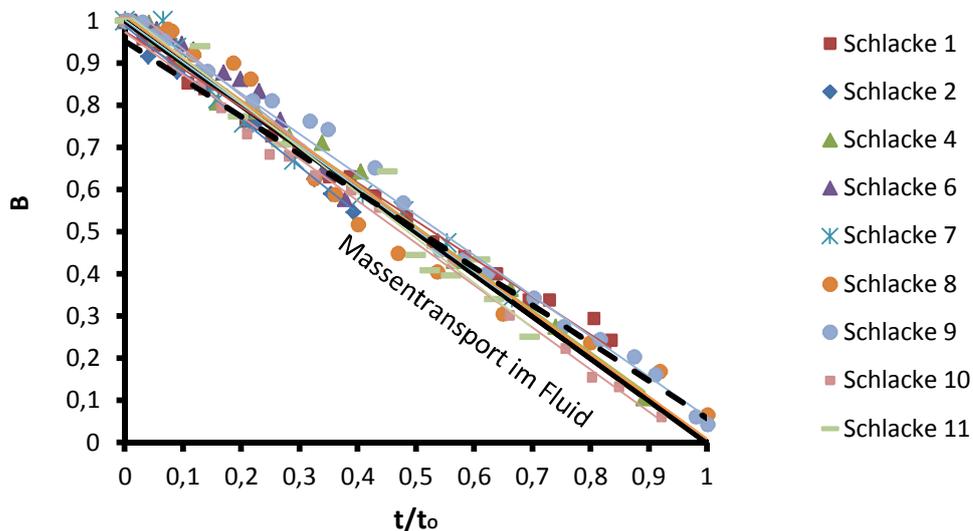


Abbildung 5-24: Linearisierte Auflösungsprofile zur Validierung des „Massentransport im Fluid“ kontrollierten Auflösungsprozesses im Falle von MA-Spinellen.

5.3.2.2 Bestimmung des Auflösungsmechanismus für Al₂O₃-Partikel

In **Abbildung 5-25** sind die berechneten r/t -Profile der gemessenen Auflösungskinetik für Al₂O₃-Kugeln dargestellt. Auch in diesem Fall musste auf eine Darstellung der Schlacke 3 sowie 5 verzichtet werden, da bei diesen Schlacken die Auflösungskinetik zu schnell war um ein entsprechendes Profil ableiten zu können. Wie man aus **Abbildung 5-25** erkennen kann, ist im Gegensatz zu dem in **Kapitel 5.3.1** festgestellten Verhalten für MA-Spinell-Partikel, ein reaktionskontrollierter Auflösungsprozess bereits im Vorfeld auszuschließen. Des Weiteren lässt sich erkennen, dass sich die Ergebnisse der untersuchten Schlacken zum Teil stark voneinander unterscheiden und sich einzelne Reaktionsprofile zwischen dem eines grenzschichtdiffusionskontrollierten Auflösungsprozesses und dem eines „Massentransport im Fluid“- kontrollierten bewegen, wodurch eine Validierung mittels einer Linearisierung, wie sie bei der Untersuchung des Auflösungsverhaltens von MA-Spinellen durchgeführt wurde, zu keinen befriedigenden Ergebnis führt.

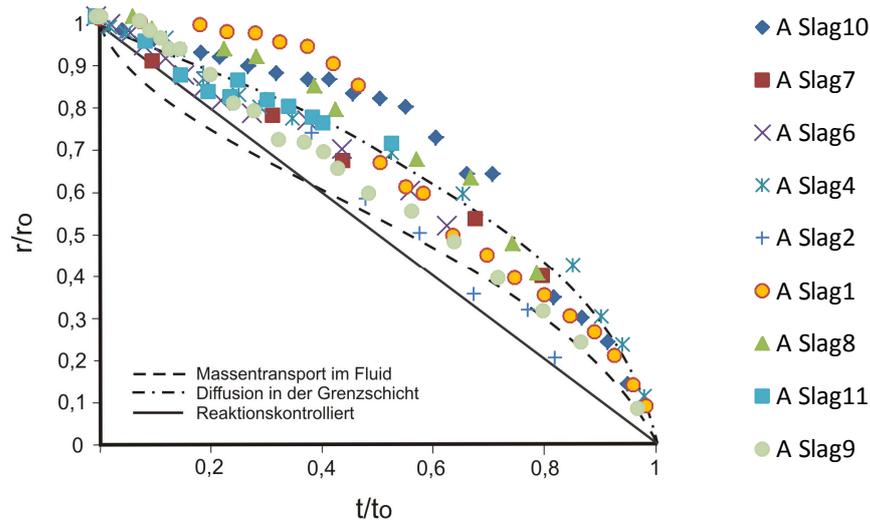


Abbildung 5-25: Gemessenes Reaktionsprofil für die Auflösung von Al₂O₃-Partikel.

Die auf den ersten Blick chaotisch anmutende Verteilung der hierbei gemessenen unterschiedlichen r/t-Profile relativiert sich, wenn man die Kurvenform für unterschiedliche Schlackenviskositäten, wie in **Abbildung 5-26** dargestellt, miteinander vergleicht.

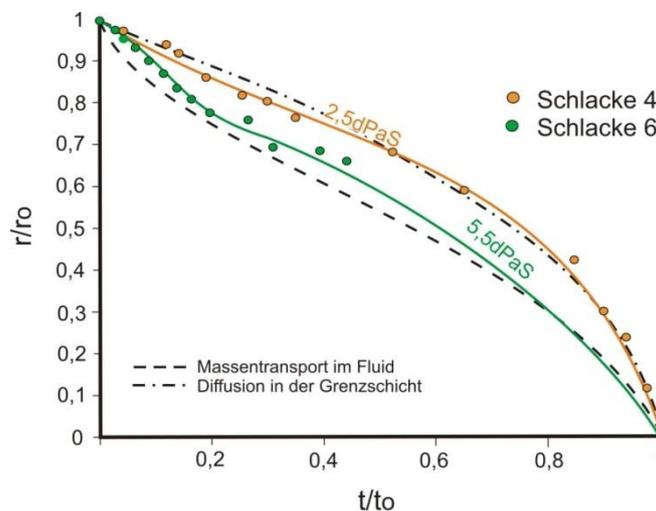


Abbildung 5-26: Vergleich unterschiedlicher r/t-Profile für das Auflösungsverhalten von Al₂O₃ in Abhängigkeit der Schlackenviskosität.

In diesem Fall lässt sich feststellen, dass sich mit steigender Schlackenviskosität die Kurvenform des Auflösungsmechanismus sich von grenzschichtdiffusionskontrolliert in Richtung „Massentransport im umgebenden Fluid“ ändert. Hierbei gilt zu beachten, dass bei steigender Viskosität allgemein die Grenzschichtdicke größer wird. Dadurch kann der Fall vorliegen, dass sich der zeitlich konstante Konzentrationsgradient innerhalb der Grenzschicht erst über die Versuchszeit aufbauen muss, wodurch eine S-förmige

Ausprägung innerhalb der Grenzschicht zu Beginn der Auflösung ermöglicht werden kann. Bei Betrachtung der Auflösungskurve für Schlacke 6 in **Abbildung 5-26** kann man dieses Verhalten ableiten, wobei eine grenzschichtdiffusionskontrollierte Ausprägung für $t/t_0 > 0,2$ zu vermuten ist. Somit kann der Auflösungsmechanismus bei hohen Schlackenviskositäten sehr wohl grenzschichtdiffusionskontrolliert sein, aber die Form einer „Massentransport im umgebenden Fluid“ kontrollierten Ausprägung aufweisen.

Dennoch erscheint eine Betrachtungsweise anhand des von *Feichtinger* [31] vorgeschlagenen Formalismus sinnvoll, da hier die Kurvenform über den f Parameter adaptiert werden kann. Zu diesem Zweck wurden die entsprechenden r/t -Profile anhand **Gleichung 5-11** in Abhängigkeit unterschiedlicher f Parameter berechnet und mit den experimentell gemessenen Werten verglichen. Die daraus abgeleiteten Ergebnisse sind in **Abbildung 5-30** bis **5-32** dargestellt.

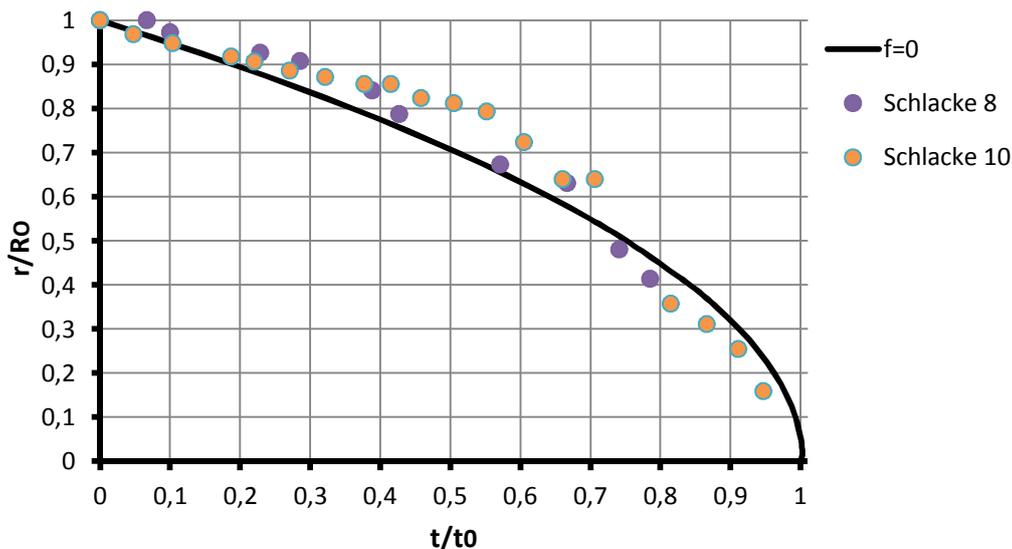


Abbildung 5-27: Ergebnis mittels dem Ansatz von *Feichtinger* [31] für $f = 0$.

In **Abbildung 5-30** ist das Ergebnis für $f = 0$ dargestellt. Dieser Ansatz entspricht einem reinen grenzschichtdiffusionskontrollierten Auflösungsprozess und deckt sich grundlegend mit der gemessenen Auflösungskinetik der Schlacken 8 und 10. Ein f Parameter von 0,2 weist ein geeignetes r/t -Profil für die Schlacken 2, 7, 4 und 11 auf (siehe **Abbildung 5-31**). In diesem Fall ist mit einer Mischung aus grenzschichtdiffusionskontrolliert und Massentransport des gelösten Stoffes in der umgebenden Schlacke zu rechnen. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die dimensionslose Sättigung k , wie sie in **Gleichung 5-12** beschrieben wird, für die untersuchten Schlackenzusammensetzungen nur geringfügige

Auswirkungen auf die Form der dargestellten r/t -Verläufe besitzt und somit vernachlässigt wurde.

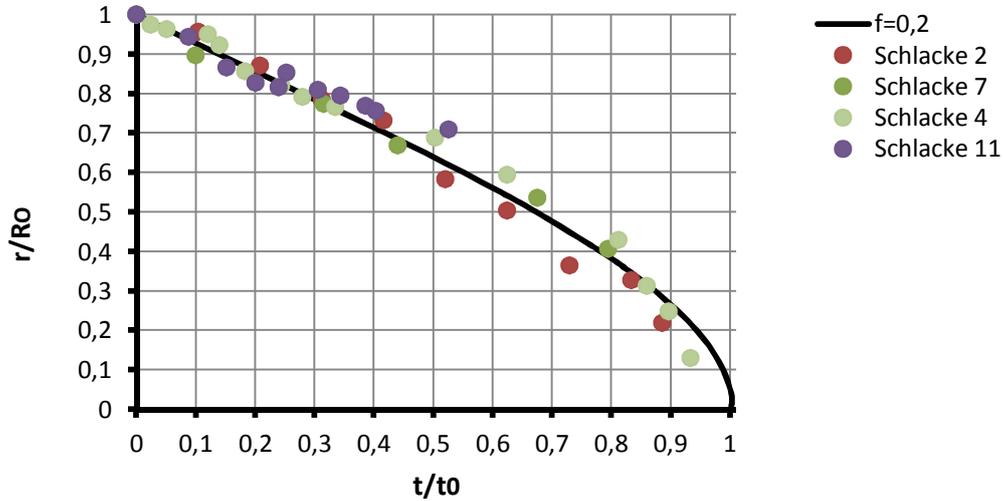


Abbildung 5-28: Ergebnis mittels dem Ansatz von *Feichtinger* [31] für $f= 0.2$.

Für die Schlacken 6 und 9 wurde ein f Parameter mit dem Wert 1 angenommen, wobei das entsprechende Ergebnis in **Abbildung 5-32** dargestellt ist. In diesem Fall wird der Auflösungsmechanismus durch das sich zeitlich aufbauende Konzentrationsprofil dominiert.

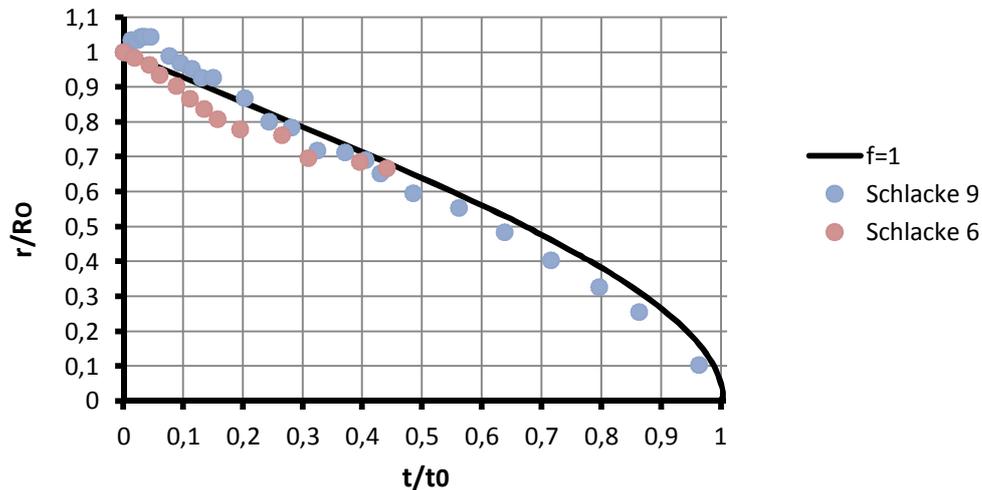


Abbildung 5-29: Ergebnis mittels dem Ansatz von *Feichtinger* [31] für $f= 1$.

Hierbei stellt das Auflösungsprofil für die Schlacke 9 einen Sonderfall dar, da in diesem Fall am Anfang des Auflösungs Vorganges ein leichtes Wachstum des Partikels festgestellt werden konnte. Dies kann zum Beispiel auf den Aufbau einer Reaktionsschicht rückzuführen

sein, wobei selbst in diesem Fall das gesamte Auflösungsprofil sich ausreichend mittels dem Modell von *Feichtinger* [31] beschreiben lässt. Basierend auf diese Ergebnisse stellt sich folglich die Frage, ob die verwendeten f Parameter in einem Zusammenhang mit den chemischen oder physikalischen Schlackeneigenschaften stehen. Ein entsprechender Korrelationsvergleich brachte zum Ergebnis, dass für das untersuchte Schlackensystem ein linearer Zusammenhang zwischen der Schlackenviskosität und dem Parameter f besteht, wobei eine entsprechende Darstellung in **Abbildung 5-33** wiedergegeben ist.

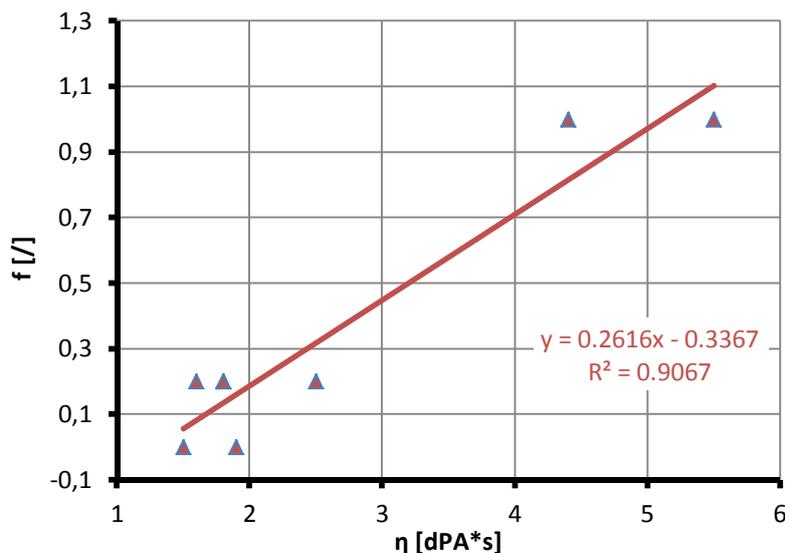


Abbildung 5-30: Berechnete Korrelation der Schlackenviskosität η mit dem Parameter f .

Dieses Resultat bestätigt weitgehend die Ergebnisse von *Feichtinger* [31], welcher ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen dem Parameter f und der Schlackenviskosität festgestellt hatte. Die Ergebnisse selbst können aber quantitativ nicht miteinander verglichen werden, da sich weder die Temperaturführung noch die Zusammensetzung der sich auflösenden Partikel gleichen.

Zusammenfassend konnte hinsichtlich des Auflösungsmechanismus festgestellt werden, dass dieser von MA-Spinellen und Al₂O₃-Partikeln differenziert betrachtet werden muss. So zeigte dieser im Falle von MA-Spinell für sämtliche untersuchten Schlacken die Kurvenform einer massentransportkontrollierte Ausprägung. Bei Al₂O₃-Partikeln konnte eine Abhängigkeit des Mechanismus von der jeweiligen Schlackenviskosität beobachtet werden, wobei mit steigender Schlackenviskosität der Auflösungsmechanismus sich von rein grenzschicht-diffusionskontrolliert in Richtung „Massentransport im umgebenden Fluid“ bzw. einer entsprechende Mischform ändert.

5.3.3 Berechnung der Diffusionskoeffizienten

Für massentransportkontrollierte Auflösungsvorgänge nach dem Shrinking-Core-Model von *Levenspiel* [38] eignet sich neben **Gleichung 5-11** der von *Monaghan* und *Chen* [46] beschriebene Formalismus mit welchem sich Diffusionskoeffizienten auflösender Spezies in Schlacken relativ einfach berechnen lässt:

$$D = \frac{\rho_{incl} * r_0^2}{2 * t_0 * (c_{sat} - c_0)} \quad (5-18)$$

$$c_x = \rho_x * wt_x \quad (5-19)$$

ρ_{incl} ...Dichte des Einschlusses

c_{sat}Sättigungskonzentration der Schlacke nach **Gleichung 5-19**

c_0Ausgangskonzentration der Schlacke nach **Gleichung 5-19**

Hierbei gilt zu beachten, dass ein über **Gleichung 5-18** berechneter Diffusionskoeffizient als effektiver binärer Diffusionskoeffizient anzusehen ist, da das Gesamtsystem zu fluider Schlacke und den diffundierenden bzw. auflösenden Stoff reduziert wird und alle anderen darin vorkommenden Stoffe unberücksichtigt bleiben [46,47]. Neben der Beschreibung des Auflösungsvorganges von Al₂O₃ wurde diese Gleichung von *Monaghan* und *Chen* [46] auch zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von MA-Spinell verwendet, wobei eigene Versuche einer Anwendung auf Basis der gewonnenen experimentellen Ergebnisse sowie durch einen Vergleich mit bereits vorhandener Daten zu keinem befriedigenden bzw. repräsentativen Ergebnis führten (vor allem da Glg 5-18 rein für einen grenzschichtdiffusionskontrollierten Auflösungsvorgang Gültigkeit aufweist).

Generell gilt Im Falle einer Betrachtung des Auflösungsvorganges von MA-Spinell zu berücksichtigen, dass hierbei eine Multikomponentendiffusion von Magnesium- und Aluminiumionen vorliegt. Um diese entsprechend beschreiben zu können, würde sich eine Untersuchung des während des Auflösungsvorganges etablierenden Konzentrationsprofils mittels Raman-Spektroskopie eignen. Dieser von *Dolan* [48] beschriebene Ansatz kann post mortem an den eigenen durchgeführten Experimenten nicht mehr durchgeführt werden, wodurch auf eine Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für den Auflösungsvorgang von MA-Spinell innerhalb der vorliegenden Arbeit verzichtet werden musste.

Als Basis für die folgenden Berechnungen wurden folgende Stoffeigenschaften für 1600°C verwendet:

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,8 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{Schlacke}} = 2.5 \text{ g/cm}^3$$

Die Dichte von Al₂O₃ bei gegebener Temperatur wurde mittels Fact-Sage 6.2 berechnet. Die jeweilige Schlackendichte wurde mit Hilfe des Schlackenatlas [4] abgeschätzt, wobei sich zeigte, dass die zu erwartenden Unterschiede nur marginal und somit weitgehend vernachlässigbar sind. Aus diesem Grund wurde die Dichte der schmelzflüssigen Schlacke als konstant angenommen. Im Folgenden wurden die entsprechenden Diffusionskoeffizienten vergleichend nach dem Ansatz von *Feichtinger* [31] unter Berücksichtigung der f-Parameter und *Monaghan* [46] berechnet. Für die Berechnungen nach Feichtinger wurden die Messpunkte der unterschiedlichen Auflösungsprofile in ein *Microsoft excel file* übergeführt und über **Gleichung 5-14** der jeweils unbekannte f-Parameter und Diffusionskoeffizient mittels einer *SOIVER*-Funktion ermittelt. Für die Solver Funktion wurden vorab die Grenzen des f-Parameters mittels **Abbildung 5-6** abgeschätzt. Die daraus nach **Gleichung 5-18** und **5-14** berechneten Diffusionskoeffizienten sind zusammenfassend in **Tabelle 5-5** dargestellt.

Tabelle 5-5: Verwendete Parameter und daraus berechnete Diffusionskoeffizienten für die Auflösung von Al₂O₃ nach Glg. 5-18 und 5-14.

Schlacke Nr.	c ₀ -Al ₂ O ₃ mol/m ³	c _{sat} -Al ₂ O ₃ mol/m ³	r ₀ m	t ₀ sec	η dPas	D, berechnet nach	
						Monaghan m ² /sec	Feichtinger m ² /sec
1	6705.88	9570.34	0.0002145	480	2.9	6.233E-10	3.03E-10
2	6764.70	12220.09	0.000205	52	1.8	2.759E-09	4.11E-09
6	9176.47	10294.11	0.0001795	1700	5.5	3.158E-10	1.45E-10
7	4674.50	14349.26	0.0001425	16	1.8	2.443E-09	1.94E-09
8	4431.37	9671.07	0.0001845	70	1.9	1.728E-09	1.04E-09
9	6411.76	8124.75	0.000199	1420	4.4	3.032E-10	1.66E-10
10	4117.64	5504.65	0.0002135	400	1.8	1.530E-09	3.37E-09
11	2156.86	7723.28	0.0001795	58	1.6	1.85E-09	1.2E-09

Im Falle der Versuchsschlacken 3 und 5 konnten aufgrund der exorbitant kurzen Auflösungszeiten keine Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Des Weiteren musste die Schlacke 4 aus den bereits zuvor erläuterten Gründen als Ausreißer behandelt werden (siehe Kapitel 5.3). Die Diffusionskoeffizienten selbst bewegen sich im zwischen $3 \cdot 10^{-10}$ und $3 \cdot 10^{-9}$ m²/s, und liegen im Bereich vergleichbarer Untersuchungsergebnisse wobei jedoch ein genereller Unterschied zwischen den Ergebnissen aus den beiden verwendeten Berechnungsmethoden erkennbar ist (siehe **Abbildung 5-24**).

Nach der *Eyring* Gleichung besteht für den Auflösungsprozess eine direkte Korrelation zwischen der Schlackenviskosität und den zugehörigen Diffusionskoeffizient [4]:

$$D = \frac{k \cdot T}{\eta \cdot \lambda} \quad (4-11)$$

kBoltzmann Konstante

TTemperatur

λdurchschnittlicher Atomabstand

Um die eigenen Ergebnisse zu verifizieren, wurden die berechneten Diffusionskoeffizienten den entsprechenden Schlackenviskositäten aus [45] gegenübergestellt. Das zugehörige Diagramm ist in **Abbildung 5-24** dargestellt.

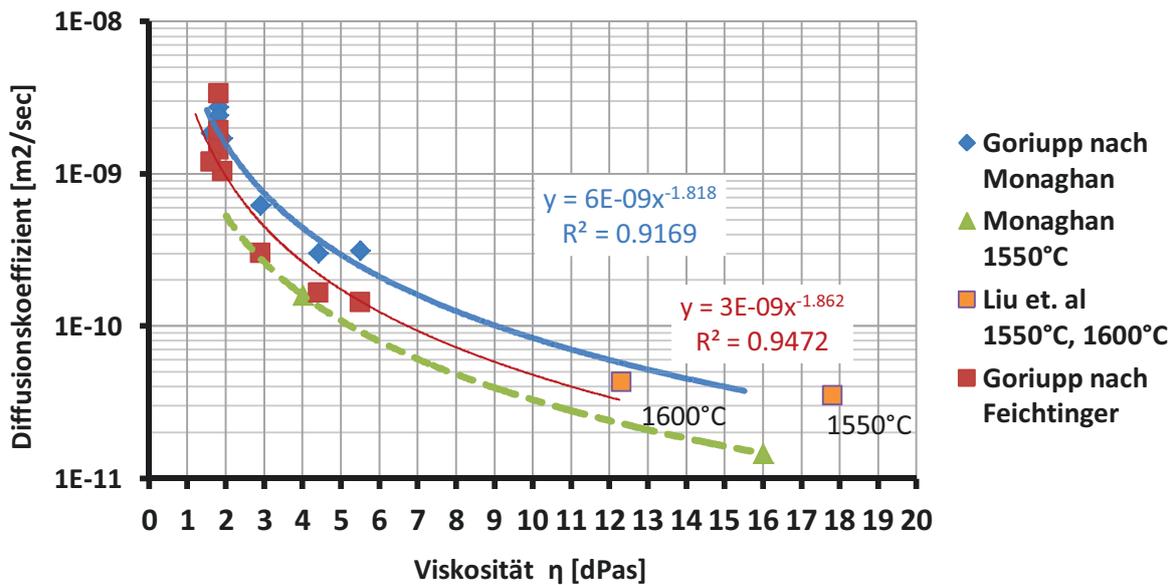


Abbildung 5-31: Korrelation zwischen Schlackenviskosität und berechneten Diffusionskoeffizient für die Auflösung von Al₂O₃.

Wie man daraus erkennen kann, fällt mit steigender Viskosität der Diffusionskoeffizient was prinzipiell dem Charakter der Eyring Gleichung entspricht.

Neben den eigenen Ergebnissen sind in **Abbildung 5-24** zusätzlich die Resultate aus den Untersuchungen der Auflösungskinetik für Al₂O₃-Partikel von *Monaghan und Chen* [34] sowie von *Liu et. al* [49] eingetragen. Hierbei lässt sich erkennen, dass sich die unterschiedlichen Ergebnisse relativ gut kombinieren lassen, wobei vor allem ein entsprechender Trend hinsichtlich Temperatureinfluss abgeleitet werden kann. Hinsichtlich den Daten von *Liu et. al* [49] muss angemerkt werden, dass das Ergebnis für 1550°C von den restlichen Resultaten abweicht und somit kritisch zu hinterfragen ist. Zu den unterschiedlichen Ergebnissen der mittels Ansatz von Feichtinger und Monaghan berechneten Diffusionskoeffizienten lässt sich festhalten, dass diese keine systematische Abweichung voneinander aufweisen und bei ein und derselben Schlacke jeweils lediglich innerhalb der gleichen 10er- Potenz liegen. Da bis dato die aus der Literatur erhältliche Datenmenge an vergleichbaren Diffusionskoeffizienten sehr spärlich ist, kann an dieser Stelle keine klare Aussage bezüglich des wahrscheinlicheren Verlaufs getätigt werden. Hier wäre es dienlich wenn man sich global zukünftig auf einen Berechnungsweg bzw. Norm einigen könnte.

5.4 Fehlerbetrachtung zur Untersuchung der Auflösungskinetik

Die Messung der Auflösungskinetik mit Hilfe des HT-LCSM erwies sich weitgehend als höchst reproduzierbar, wobei dieser Umstand überwiegend dem entsprechenden Versuchslayout aus [31] zuzuschreiben ist. Hierbei ist die Verwendung von sphärischen Partikeln anstatt unregelmäßiger Partikel besonders hervorzuheben. Eine mögliche Fehlerquelle stellt die Temperaturmessung dar, wobei diese generell mit $\pm 10^{\circ}\text{C}$ angenommen werden sollte. Schwankungen in der Versuchsschlackenzusammensetzung sind aufgrund der getätigten RFA-Analysen als weitgehend unbedeutend einzustufen. Die für die Berechnungen benötigte Viskosität musste aus Literaturdaten zum Teil extrapoliert werden, wodurch eine entsprechende Unsicherheit gegeben ist. Zur Ermittlung des Auflösungsendes musste in manchen Fällen aufgrund schwieriger Kontrasteinstellung ebenfalls eine Abschätzung mittels Trendkurven getätigt werden, wobei diese mit $\pm 10\%$ des tatsächlichen Messergebnisses abgeschätzt werden kann. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aufgrund der gemessenen starken Unterschiede in den Auflösungszeiten der unterschiedlichen Schlacken sämtliche Fehlerquellen sowie deren Summe nur geringen Einfluss auf das Gesamtergebnis ergeben.

6. Tracer-Versuche

Ein nützliches Hilfsmittel zu Bestimmung des Ursprungs von nichtmetallischen Einschlüssen können „Tracer“ darstellen. Gelingt es ein Element oder eine chemische Verbindung des Systems Feuerfest-Stahl-Schlacke mit einem eindeutig widererkennbaren Fremdstoff zu markieren, so lässt bei der Detektion dieses Elementes oder dieser Verbindung in den nichtmetallischen Einschlüssen Rückschlüsse auf deren Genesis zu. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Stoffe auf ihre Tauglichkeit als Tracer-Material in Schlacken und feuerfesten Pfannenzustellungen untersucht, wobei dies als Vorarbeit für einen möglichen großindustriellen Einsatz zu sehen ist.

6.1 Möglichkeiten zur Anwendung von Tracern in der Metallurgie

In der Schmelzmetallurgie kommen generell unterschiedliche Herangehensweisen zur Verwendung von Tracern in Frage. So wurde zum Beispiel eine Sauerstoffisotopenmessung [50, 51] zur Untersuchung des Clogging Phänomens verwendet. Darüber hinaus besteht die prinzipielle Möglichkeit der Messung von radioaktiven Substanzen oder der Zugabe bzw. Beimengung von Exoten in die Prozesskette wie z.B. Bariumoxid. Hierbei sind vor allem die Untersuchungen von Song [52] hervorzuheben. In diesem Fall wurde während des Prozessablaufes in der Sekundärmetallurgie Bariumoxid direkt auf die Pfannenschlacke aufgegeben und so der Einfluss der entstehenden Schlackenanpackung (Schlagwort: „Slag Glazing“) auf die Ausbildung nichtmetallischer Einschlüsse untersucht.

Die Anwendung einer Sauerstoff-Isotopenmessung wurde im Vorfeld für den Einsatz in der Sekundärmetallurgie ausgeschlossen, da Feuerfestausbuch oft als Zuschlagsstoff für Pfannenschlacken verwendet wird und dadurch eine Differenzierung zwischen Schlacke und Feuerfestmaterial nicht mehr gegeben ist. Des Weiteren lassen sich, nach Aussagen eines namhaften Feuerfestproduzenten, die Sauerstoffisotope des Feuerfestmaterials aufgrund von Rohmaterialschwankungen kaum repräsentativ bestimmen. Nachdem die Zugabe von radioaktiven Substanzen im Schmelzbetrieb generell unerwünscht ist, wurde der Fokus auf die Untersuchung der Anwendungsmöglichkeit von „exotischen“ oxidischen Zuschlagsstoffen

gelegt. Im Falle der Schlackenmodifikation wurde hierbei schwerpunktmäßig nach einer Möglichkeit gesucht, die in den Prozessschlacken (siehe Kapitel 4) nachgewiesenen festen MA-Spinell-Phasen zu tracen. Um diese Spinelle mit einem kompatiblen Fremdstoff zu markieren, müssen nach *Francis* [53] folgende Punkte berücksichtigt werden:

Kompatibler Stoff:

Besitzt gleiche Valenz wie einer der Bestandteile des zu tracenden Materials und einen sehr ähnliche Ionenradius, womit dieser für den Einbau in das Wirtsgitter eindeutig geeignet ist.

Inkompatibler Stoff:

Besitzt nicht die gleiche Valenz wie einer der Bestandteile des zu tracenden Materials und hat einen deutlich unterschiedlichen Ionenradius, womit dieser für den Einbau in das Wirtsgitter ungeeignet ist.

Zusammenfassend wird hierbei nach einer Möglichkeit gesucht Bestandteile des MA-Spinell-Wirtsgitters durch geeignete Fremdatome zu substituieren, wobei diese die Gitterplätze in der MA-Spinell-Zelle besetzen. Die Gitterzelle selbst besteht aus 56 Atomen (32 Anionen und 24 Kationen), wobei die gesamte Struktur relativ komplex durch unterschiedlich koordinierte Tetraeder und Oktaeder aufgebaut ist [54].

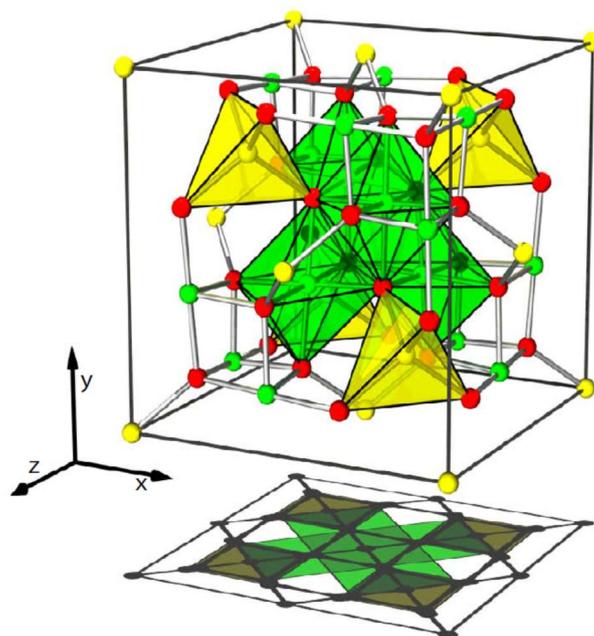


Abbildung 6-1: Perfekt Ma-Spinell-Gitterzelle [54].

Eine solche perfekte Gitterzelle ist in **Abbildung 6-1** dargestellt. Die darin rot gekennzeichneten Punkte stellen die Gitterplätze der Sauerstoffionen, die grünen die der Aluminiumionen und die gelben der Magnesiumionen dar. Durch die farblich hervorgehobenen Felder sind die Hauptlagen der mit Mg^{2+} -Ionen besetzten Tetraeder und der mit Al^{3+} -Ionen besetzten Oktaeder ersichtlich [54].

Die für die Stahlmetallurgie bedeutensten Spinelle besitzen jeweils die Form AB_2X_4 , Hierbei stellen A und B unterschiedliche Metalle, sowie X in den meisten Fällen Sauerstoff dar [55]. Der Typus AB_2X_4 ist jedoch nicht allgemein für das Vorliegen einer Spinellstruktur zwingend, rein die Kristallstruktur gibt Auskunft gibt ob ein Spinell vorliegt oder nicht. Die Struktur der Spinelle ist in der Natur in verschiedenen Formen verbreitet, wobei unter anderem folgende Typen vorzufinden sind:

$MgO \cdot Al_2O_3 \dots$ Spinell

$MgO \cdot Cr_2O_3 \dots$ Picrochromit

$FeO \cdot Al_2O_3 \dots$ Hercinit

$FeO \cdot Fe_2O_3 \dots$ Magnetit

$MgO \cdot Fe_2O_3 \dots$ Magnesioferrit

$MnO \cdot Al_2O_3 \dots$ Galaxit

$ZnO \cdot Al_2O_3 \dots$ Ghanit

$CoO \cdot Al_2O_3 \dots$ Cobaltaluminat

Darüber hinaus wäre theoretisch Orthotitanat (M_2T) als Tracer möglich, welches einen Mischspinell MA-M₂T bilden könnte. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen das Titan als Mikrolegierungselement gilt und schon geringste Mengen Einfluss auf die Stahleigenschaften mit sich bringen können. Als Tracer können somit für MA-Spinell grundsätzlich Fe, Mn, Cr, Co in Frage kommen, wobei sämtliche dieser Metalle in für einen großtechnischen Einsatz in der Sekundärmetallurgie ungeeignet sind. Die Begründung liegt darin, dass Mn, Fe, Cr sowie Ca generell in den nichtmetallischen Einschlüssen vorzufinden sind und Co ein legierungstechnisch kritisches Element darstellt, da dessen Einbringung in die Schmelze in den meisten Fällen vermieden werden sollte.

Um nach einer geeigneten Alternative zu suchen wurden in weiterer Folge die Ionenradii und möglichen Valenzen unterschiedlicher alternativer Elemente miteinander verglichen, wobei die engere Auswahl in **Abbildung 6-2** dargestellt ist.

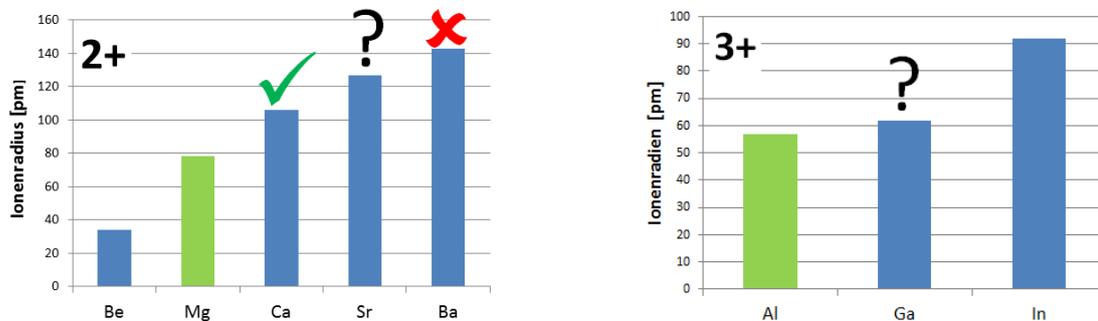


Abbildung 6-2: Gegenüberstellung der Valenz unterschiedlicher Tracer-Kandidaten und zugehöriger Ionenradii nach [56].

Für die Substitution des zweiwertigen Magnesiums eignet sich Kalzium, wobei dieses wie bereits erwähnt, generell in den nichtmetallischen Einschlüssen des Typus MA-Spinell wiederzufinden ist. Nach den Untersuchungen von *Song* [52] konnte Bariumoxid als Tracer in MA-Spinellen nicht eindeutig wiedergefunden werden. Strontium liegt bezüglich des Ionenradius zwischen Kalzium und Barium, wodurch es für einen Einbau im Gitter besser geeignet ist. Für die Substitution des dreiwertigen Aluminiums kommt entsprechend dem Ionenradius hauptsächlich Gallium in Frage. Das in dieser Hauptgruppe vorkommende Bor wurde bereits im Vorfeld ausgeschlossen, da dieses ebenfalls legierungstechnisch kritisch zu betrachten ist.

Eine weitere, wesentliche Voraussetzung stellt die Stabilität des Tracer-Materials gegen vermeintliche Reaktionen mit den im Stahl gelösten Stoffen dar. Darunter sind vor allem Reduktionsvorgänge durch das im Stahl gelöste Aluminium zu berücksichtigen, da dieses eine sehr hohe Sauerstoffaffinität aufweist und somit die meisten Schlackenbestandteile reduziert. Eine entsprechende Übersicht bezüglich des Reduktionspotenzials kann mit Hilfe eines Richardson-Jeffes Diagramms gewonnen werden. Aus diesem Grund wurde ein solches für die in Frage kommenden Elemente mit Hilfe von *FactSage6.2* berechnet, wobei das entsprechende Ergebnis in **Abbildung 6.3** dargestellt ist. Wie sich daraus ableiten lässt, ist die freie Bildungsenthalpie für die Aluminiumoxidation wesentlich geringer als jene des Galliums, wodurch Ga_2O_3 als Tracer in Stahlwerksprozessen ausgeschlossen werden kann. Im Gegensatz dazu weist Strontium eine wesentlich höhere Sauerstoffaffinität als Aluminium auf, wodurch es als Tracer weitgehend Stabilität aufweisen sollte. Dies gilt jedoch nur wenn

keine Kalziumbehandlung während der Prozessroute verwendet wird. Bariumoxid weist eine sehr ähnliche Bildungsenthalpie wie Aluminiumoxid auf, wodurch dieses ebenfalls als Tracer ausgeschlossen werden sollte.

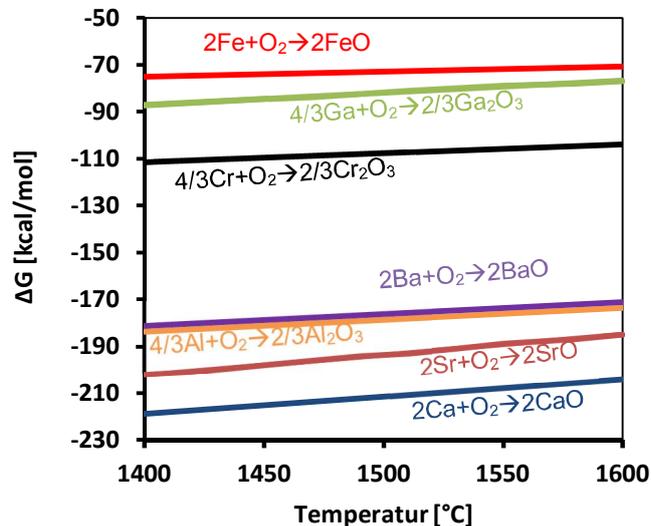


Abbildung 6-3: Mit FactSage6.2 berechnetes Richardson-Jeffes Diagramm.

An dieser Stelle muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass ein Richardson-Jeffes Diagramm aufgrund der verwendeten Aktivitäten mit Sicherheit von realen Bedingungen abweicht, wobei es sich aber für erste grundsätzliche Abschätzungen sehr wohl eignet. Neben der generellen Stabilität stehen für einen Großindustriellen Einsatz weiteres noch gesundheitliche Aspekte im Vordergrund. Eine Gefährdung des mit dem Betriebsstoff arbeitenden Personals soll vermieden werden. Galliumoxid ist entsprechend den Sicherheitsdatenblättern eines Herstellers als unbedenklich einzustufen, wohingegen Bariumoxid als toxisch eingestuft wird. Strontiumoxid wirkt in Kontakt mit Feuchtigkeit oder Wasser ätzend, wodurch dieses einer besonderen Handhabung bedarf [57].

6.2 Laborversuche zur Untersuchung der Wirksamkeit von Tracern in Pfannenschlacken

Im Zuge der Laborversuchen wurde eine betrieblich entnommene Pfannenschlacke, deren Zusammensetzung im MA-Spinell-Gebiet liegt (339076_1, siehe Kapitel 4), mittels unterschiedlichen Tracermaterialien modifiziert und deren Wirksamkeit post mortem mittels REM-EDX untersucht. Die Modifikation der in der Schlacke enthaltenen MA-Spinelle erfolgte

auf zwei unterschiedliche Wege. Zum einem wurde versucht das Tracermaterial direkt in die in der Schlacke vorhandenen MA-Spinellen einzubauen (dotieren). Im zweiten Weg wurde während eines gezielten Abkühlvorganges der Schmelze der Tracer zugegeben und die sich dabei neu bildenden Spinelle in-situ modifiziert. Das entsprechende Versuchslayout ist in **Abbildung 6-4** skizziert.

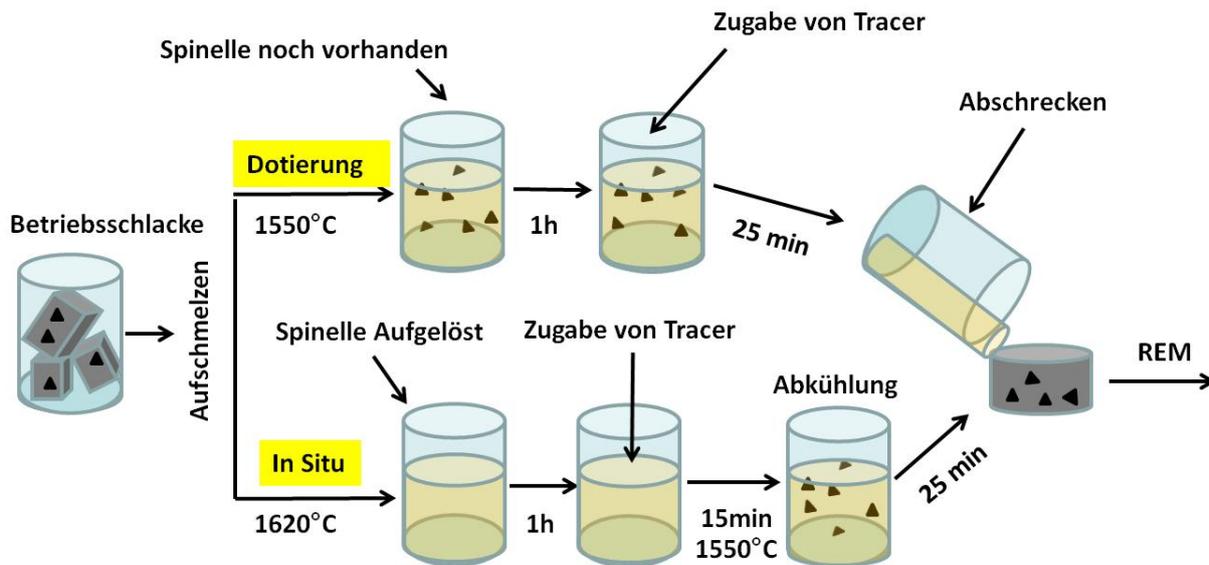


Abbildung 6-4: Skizzierung des Versuchslayouts zur Verifizierung der Wirksamkeit von Tracermaterialien.

Wie aus **Abbildung 6-4** ersichtlich ist, erfolgte die Zugabe des Tracermaterials direkt im schmelzflüssigen Zustand der Schlacke, wobei die Aufgabemenge mit 3, 6 und 9 Massenprozent der eingesetzten Versuchsschlackenmenge variiert wurde. Als Tracermaterial selbst wurden

- BaO
- Ga₂O₃
- SrO

in Form von hochreinen Laborchemikalien verwendet.

Nach Ablauf der Versuchszeit erfolgte eine Abschreckung der schmelzflüssigen Probe in Wasser sowie die Probenpräparation für die REM-EDX Analyse. Bei dieser wurden im Anschluss jeweils 5-15 Spinelle in 2-3 unterschiedlichen Gesichtsfeldern analysiert und die chemischen Zusammensetzungen verglichen. In **Abbildung 6-5** wird dieser Vorgang anhand

einer mit 9% SrO modifizierten Schlacke veranschaulicht. Es zeigte sich allgemein, dass die untersuchten Spinelle innerhalb der verschiedenen Gesichtsfelder nur marginale Unterschiede hinsichtlich ihrer Zusammensetzung aufwiesen, was zeigte, dass sich der aufgegeben Tracer innerhalb der Versuchszeit relativ homogen in der Schlackenmatrix verteilt.

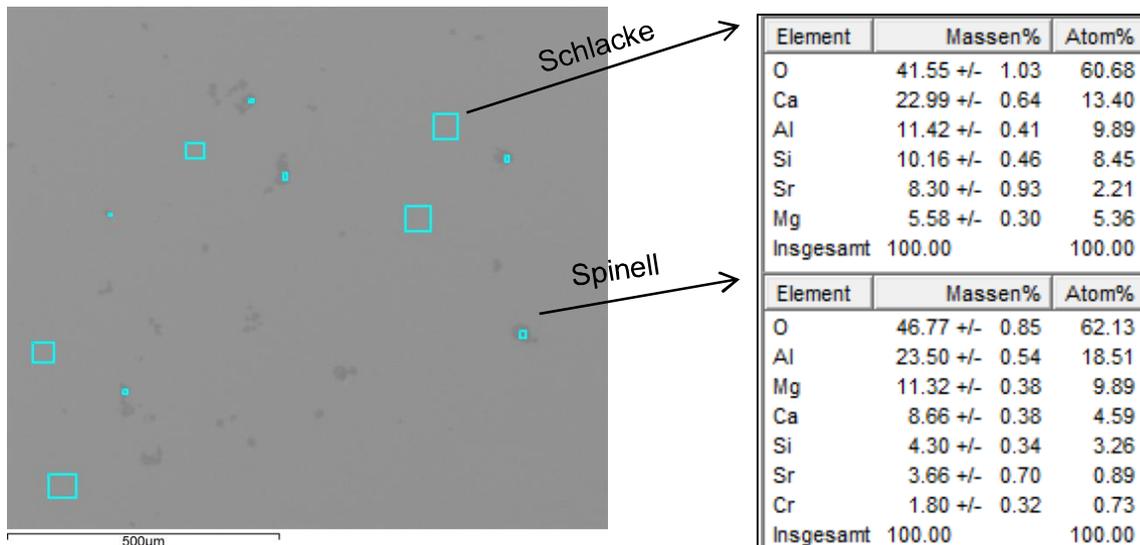


Abbildung 6-5: Typische REM-EDX Auswertung der Tracer-Versuche für eine SrO-hältige Schlacke.

Wie man aus **Abbildung 6-5** entnehmen kann, handelt es sich bei den vorgefundenen Spinellen keineswegs um mineralogisch „reine“ MA-Spinelle. Vielmehr weisen diese zum Teil höhere Konzentrationen an CaO und Cr₂O₃ auf, wobei diese in der Metallurgie für die Klassifizierung des Einschlusstyps dennoch dem MA-Spinell zuzuschreiben sind.

Das entsprechende Ergebnis für die „Dotierungsversuche“ ist in **Abbildung 6-6** dargestellt. Hierbei wurden die gemessenen Tracererelement-Konzentrationen der MA-Spinelle der Zugabemenge an Tracerelement in der Versuchsschlacke gegenübergestellt.

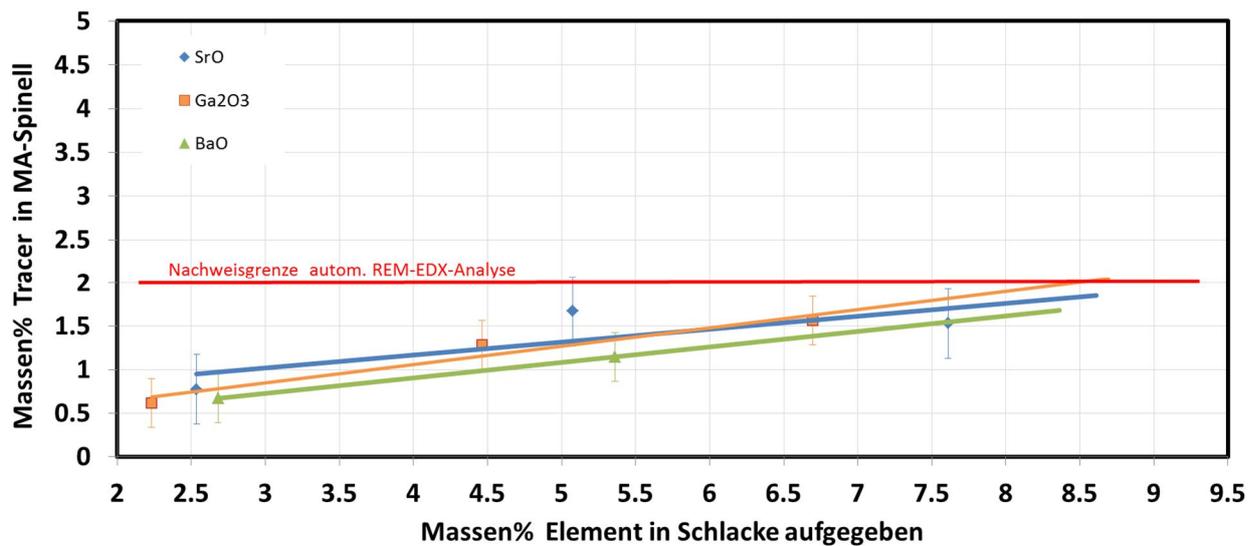


Abbildung 6-6: Ergebnisse der „Dotierungsversuche“ für die Untersuchung der Wirksamkeit von Tracern in Pfannenschlacken.

Darüber hinaus sind die berechneten Standardabweichungen der Messergebnisse in sämtlichen Fällen eingetragen. Wie man aus **Abbildung 6-6** erkennen kann, unterschieden sich die Ergebnisse für die unterschiedlichen Tracer kaum voneinander, wobei bei höheren Zugabemengen eine merkliche Steigerung der Tracer-Konzentrationen in den Spinellen detektiert werden konnte. Dennoch ist diese selbst bei einer Tracer-Konzentration von 9% in der Versuchsschlacke zu gering, um diese mittels automatisierter REM-EDX-Analyse nachweisen zu können. Hierbei gilt zu beachten, dass nach aktueller Stand der Technik, eine manuelle Auswahl des zu analysierenden Elements bei der REM-EDX-Analyse ein s.g. Hintergrundrauschen verursacht, welches in den meisten Fällen die Nachweisgrenze auf Werte von größer 2 Massenprozent limitiert [58].

Im Falle der In-Situ-Experimente zeigte sich ein vollkommen anderes Bild. Wie zu erwarten, führte die direkte Kristallisation der Spinelle aus der Schmelze zu wesentlich höheren Tracer-Konzentrationen, wobei das entsprechende Ergebnis für Gallium und Strontiumoxid in **Abbildung 6-7** dargestellt ist. Auf eine weitere Untersuchung von Bariumoxid wurde aufgrund der negativen Ergebnisse von Song [52] hierbei verzichtet.

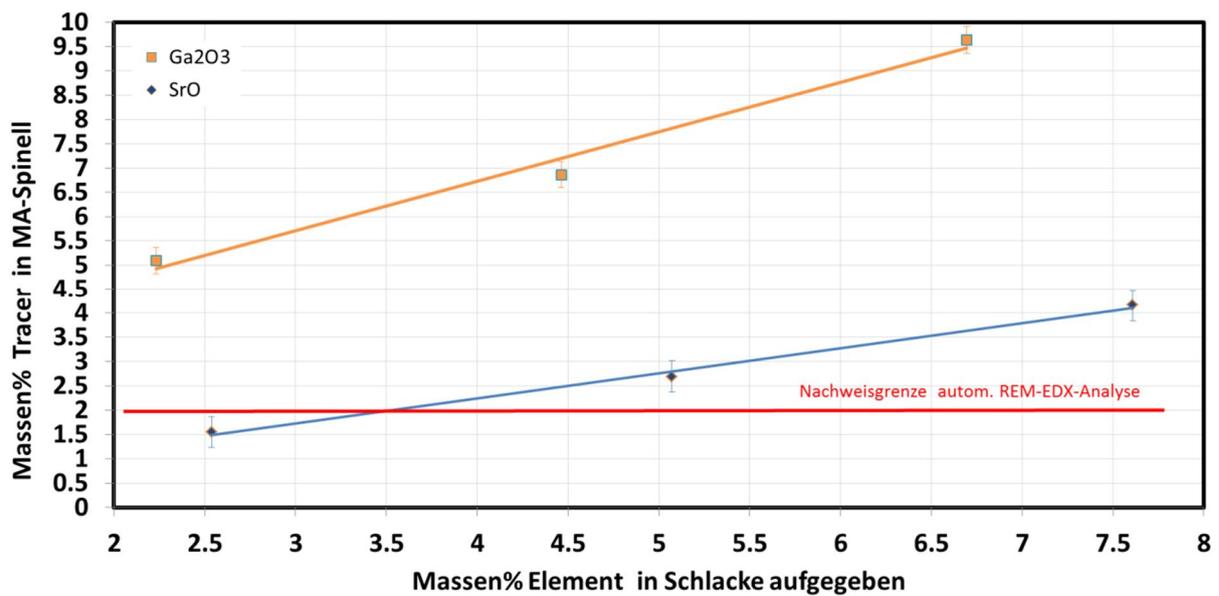


Abbildung 6-7: Ergebnisse der „In-situ-Experimente“ für die Untersuchung der Wirksamkeit von Tracern in Pfannenschlacken.

Wie man aus **Abbildung 6-7** erkennen kann, konnte bei Verwendung von Galliumoxid die höchste Nachweisbarkeit in den Spinellen gezeigt werden, wobei in diesem Fall bereits relativ geringe Zugabemengen in der Versuchsschlacke ausreichen, um die Nachweisgrenze der automatischen REM-EDX-Analyse zu erreichen. Auch mittels Strontiumoxid konnte diese ab etwa 5 % Sr in der Schlacke eindeutig erreicht werden. Hierbei gilt zu beachten, dass sich größere Mengen an diesen exotischen Zuschlagsstoffen eventuell auf diverse Schlackeneigenschaften wie z.B. der Viskosität oder der Schwefelkapazität auswirken können. Vergleicht man die Ergebnisse aus den verschiedenen Untersuchungen, so erkennt man, dass im Falle einer gewünschten Modifizierung fester Schlackenbestandteile (wie z.B. MA-Spinell), diese am besten während ihrer Kristallisation mit Tracern markiert werden sollten und ein Einbau in bereits bestehende feste Phasen kaum möglich ist. Aus dieser Aussage lässt sich ableiten, dass die Zugabe von Tracern bereits zu einem möglichst frühen Zeitpunkt in der sekundärmetallurgischen Prozessroute zu erfolgen hat.

6.3 Erkenntnisse aus den Tracer-Versuchen

Für die großindustrielle Verwendung von oxidischen Tracern in Pfannenschlacken sind mehrere grundlegende Fragestellungen zu klären. Vorab ist es unerlässlich die Wirksamkeit und Stabilität durch die in Kapitel 6.1 und 6.2 beschriebenen Herangehensweisen zu überprüfen. Um entsprechende Reaktionen vorhersagen zu können, eignet sich zu diesem Zweck ein Studium des *Richardson-Jeffes* Diagramms sowie ein Vergleich der Unterschiedlichen Ionenradii und Valenzen nach *Rutherford*. Darüber hinaus gilt es, gesundheitliche Gefahren und wirtschaftliche Faktoren des zu verwendenden Materials zu berücksichtigen. So ist zum Beispiel Bariumoxid aufgrund dessen Toxizität kaum als Tracer geeignet, wohingegen sich bei Galliumoxid die astronomischen Kosten (~512 €/kg) negativ auswirken. Ein verwendbares oxidisches Tracermaterial stellt somit weitgehend einen Kompromiss aus den genannten Faktoren dar, wobei eine Gegenüberstellung der Untersuchten Materialien zusammenfassend **Tabelle 6-1** dargestellt ist.

Tabelle 6-1: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den Tracer-Versuchen.

	MA-Spinell-Modifikation	Stabilität	Toxizität	Kosten
BaO	X	X	X	✓
Ga ₂ O ₃	✓	X	✓	X
SrO	✓	✓	(ätzend)	✓

Wie sich daraus ableiten lässt, konnte bei Verwendung von Strontiumoxid weitgehend das zufriedenstellendste Ergebnis hinsichtlich der erwähnten Gesichtspunkte gewonnen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Stolte G., Secondary Metallurgy: Fundamentals, Processes, Applications, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, DE, 2002.
- [2] Bernhard, C. et al, Skriptum zu Eisen und Stahlmetallurgie 1-4, Montanuniversität Leoben, Leoben, AUT, 2009.
- [3] Wirtsch H.W., Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie, Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen, 5, Aachen, DE, 2002.
- [4] Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Slag Atlas 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995
- [5] Kissling R., Lange N., Non-metallic inclusions in steel 1-4, Metals Society, University of Michigan, USA, 1978.
- [6] Park, J.M., and K.K., Lee, 76th Steelmaking Conference, Reaction equilibrium between liquid iron and CaO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MnO-P₂O₅-Slags, Pittsburgh, (1996), 165-172.
- [7] Brüggmann, C., Contribution to the Slagging of MgO in Secondary Metallurgical Slags, refractories Worldforum 3 (2011), 1, 105-109
- [8] Lee, W.E. and S., Zhang, Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion, International Materials Reviews 45 (2000), 2, 41-57
- [9] Lee, W.E. and S., Zhang, Direct and indirect slag corrosion of oxide and oxide-c refractories, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg (2004), 309-319
- [10] Cavalier, G. and M. Sandreo-Dendon, Rev. Metall 57 (1960), 12, 1143-1157.
- [11] Ohta, H., H., H., Suito, Activities of SiO₂ and Al₂O₃ and Activity Coefficients of Fe₂O and MnO in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slags, Metallurgical and Materials Transactions B 29 (1998), 119-129.
- [12] Koch K. et al., Das Zustandsdiagramm Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO in polythermischer Darstellung, Tonind.-Z.99 (1975), 3, 57-62.
- [13] Melcher, F., Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Pfannenschlacken auf den Verschleiß der Feuerfestauskleidung von Stahlgießpfannen und RH-Anlage, Dissertation, Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde, Montanuniversität Leoben, 2009
- [14] Jandl, C., Einfluss unterschiedlicher Zugabezeitpunkte, Mengen und Zugabeorte von Legierungen und Schlackenbildnern auf die Schlackencharakteristik und auf das Feuerfest-

- material von Stahlgießpfannen, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Metallurgie, Montanuniversität Leoben, 2005
- [15] Reisiner, P. et al, MgO-Löslichkeit in Stahlwerksschlacken, BHM 144 (1999), 5, 169-203.
- [16] Schürmann E., I. Kolm, Mathematische Beschreibung der MgO-Sättigung komplexer Stahlwerksschlacken beim Gleichgewicht mit flüssigen Eisen, steel research 57 (1986), 1, 7-12.
- [17] Y.J., Kim, D. Min, Effect of FeO and Al₂O₃ on the MgO Solubility in CaO–SiO₂–FeO–Al₂O₃–MgO Slag System at 1823 K, steel research int. 83 (2012), 1, 1-9.
- [18] S. Liu. et. al, Measurement of FeO Activity and Solubility of MgO in Smelting Slags, Metallurgical and Materials Transactions 32B (2001), 31-36
- [19] Nassaralla C.L. et. al, Proceedings of the Turkdogan Symposium, Pittsburgh (1994), 61-71.
- [20] Jung S. et. al, Solubility of MgO in New Ironmaking Process-typed Slags, ISIJ International, 47 (2007), 12,1718–1722.
- [21] Jung S. et. al, Solubility of MgO in CaO–SiO₂–MnO Slags, ISIJ International, 47 (2007), 12, 1823–1825.
- [22] Schürmann, E., Kolm, I., Einfluss der Fe₂O₃-Gehalte in Frischschlacken auf die MgO-Löslichkeit bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken des Gas-Schlacke-Gleichgewichtes, steel research 59 (1988), 5, 185-191.
- [23] Reisiner, P. et al, MgO-Löslichkeit in Stahlwerksschlacken, BHM 144 (1999), 5, 169-203.
- [24] Romankiewicz M., Bolitschek J., Der Einfluss von FeO und MnO auf die MgO-Löslichkeit sekundärmetallurgischer Pfannenschlacken, Bakk.-Arbeit am Lehrstuhl für Eisen- und Stahl-Metallurgie, Montanuniversität Leoben, AUT, 2013
- [25] Reiter, V., Thermochemische Berechnungen und experimentelle Untersuchungen zur Lösungskorrosion feuerfester Baustoffe, Dissertation am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde, MUL Leoben, 2008.
- [26] Park, J., Jung I., Lee H., Dissolution Behavior of Al₂O₃ and MgO Inclusions in the CaO- Al₂O₃-SiO₂ Slags: Formation of Ring- like Structure of MgAl₂O₄ and Ca₂SiO₄ around MgO Inclusions, ISIJ International 46, 2006, 1626- 1634
- [27] Goriupp J., Schlackenchemie und Feuerfestverschleiß in sekundärmetallurgischen Pfannen, Masterarbeit am Lehrstuhl für Metallurgie, Montanuniversität Leoben 2010.
- [28] Werl R., Systematische Untersuchung des Verhaltens nichtmetallischer Einschlüsse in sekundärmetallurgischen Prozessschritten, Masterarbeit am Lehrstuhl für Metallurgie, Montanuniversität Leoben, Aut, 2009.
- [29] Jandl, C., Einfluss unterschiedlicher Zugabezeitpunkte, Mengen und Zugabeorte von Legierungen und Schlackenbildnern auf die Schlackencharakteristik und auf das Feuerfest-

- material von Stahlgießpfannen, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Metallurgie, Montanuniversität Leoben, 2005.
- [30] Goriupp J., J. Schenk, Das Auflösungsverhalten von Al_2O_3 und $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ Partikeln mit definierter Oberfläche in hoch MgO-hältigen sekundärmetallurgischen Pfannenschlacken, BHM 158 (2013), 11, 168-469.
- [31] Feichtinger, S., In situ study of the dissolution of SiO_2 inclusions in secondary steelmaking slags for the production of wire steel, Master thesis at the Chair of Metallurgy, Montanuniversität Leoben, Aut, 2013.
- [32] Monaghan, B.J. and L. Chen, Effect of changing slag compositions on spinel inclusion dissolution, Ironmaking and steelmaking 29 (2006), 4, 323-330.
- [33] Sridhar, S. and A.W. Cramb, Kinetics of Al_2O_3 dissolution in $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slags, In situ observations and analysis, Metallurgical and Materials Transactions B 31 (2000), 2, 406-410.
- [34] Monaghan, B.J. and L. Chen, Dissolution behaviour of alumina micro-particles in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ liquid oxide, Journal of Non-Crystalline Solids 347 (2004), 1-3, 254-261.
- [35] Liu, J., F. Verhaeghe, M. Guo, B. Blanpain and P. Wollants, In situ observation of the dissolution of spherical alumina particles in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts, Journal of the American Ceramic Society 90 (2007), 12, 3818-3824.
- [36] Yi, K.W., C. Tse, J.H. Park, M. Valdez, A.W. Cramb and S. Sridhar, Determination of dissolution time of Al_2O_3 and MgO inclusions in synthetic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ -slags, Scandinavian Journal of Metallurgy 32 (2003), 4, 177-184.
- [37] Liu, J., M. Guo, P.T. Jones, F. Verhaeghe, B. Blanpain and P. Wollants, In situ observation of the direct and indirect dissolution of MgO particles in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -based slags, Journal of the American Ceramic Society 27 (2007), 4, 1961-1972.
- [38] Levenspiel, O., Chemical reaction engineering, 3, John Wiley & Sons, New York City, New York, USA, 1999
- [39] Liu, J., F. Verhaeghe, M. Guo, B. Blanpain and P. Wollants, In situ observation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts, Journal of the American Ceramic Society 90 (2007), 12, 3816-3824
- [40] Brown, L.C., Diffusion-controlled dissolution of planar, cylindrical, and spherical precipitates, Journal of applied Physics 47 (1976), 2, 449-458.
- [41] Whelan, M.J., On the kinetics of precipitate dissolution, Metal Science 3 (1969), 95-97.
- [42] Bernhard, S. Schieder, Erste Ergebnisse des neuen Hochtemperatur-Konfokalmikroskops am Lehrstuhl für Metallurgie, BHM 156 (2011), 5, 161-167.
- [43] Michelis S.: Recent activities concerning „Inclusion dissolution in slags“ using the HT-Laser Scanning Confocal Microscope, unpublished research report at the Chair of Ferrous Metallurgy, MUL (2012)

- [44] Valdez M., G. Shannon, S. Sridhar, The Ability of slags to absorb Solid Oxide Inclusions, ISIJ International 46 (2006), 3, 450-457.
- [45] Song, M., Q. Shu, D. Sichen, Viscosities of Quaternary Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ Slags, steel research int. 82 (2011), 03, 260-268.
- [46] Monaghan, Chen L., Comparative study of oxide inclusion dissolution in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag, Ironmaking and Steelmaking 32 (2005), 258-264.
- [47] Zhang Y., A Modified Effective Binary Diffusion Model, Journal of Geophysical Research 98 (2010), B7, 901-920.
- [48] Dolan M.D., Johnston R.F., Multi-component diffusion of metal ions in lime-alumina-silica slags, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The south African Institute of Mining and Metallurgy (2004), 407-410.
- [49] Liu J., et.al, In Situ Observation of the Dissolution of Spherical Alumina Particles in CaO-Al₂O₃-SiO₂ Melts, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007), 12, 3818-3824.
- [50] Toulouse C., Sauerstoffisotope zur Klärung der Herkunft nichtmetallischer Ausscheidungen (Clogging) beim Stranggießen von Stahl, Dissertation Universität Göttingen, Göttingen, DE 2007.
- [51] Pack A., Tracing the origin of oxide inclusions in continuously casted steel using stable oxygen isotopes- an interdisciplinary approach, Dissertation an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, DE 2000.
- [52] Song M., A Study of the Correlation between Ladle Glaze and Non-Metallic Inclusions in the Ladle Treatment, Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden 2011.
- [53] Francis D., Trace Elements, Vorlesungsskriptum IgPetrTrElem-11 course, McGill University, Montreal, CD 2011.
- [54] Murphy S.T., Atomistic simulation of defects and diffusion in oxides, Dissertation Imperial College London, London, GB 2009.
- [55] Vorlesungsskriptum zu Feuerfeste Baustoffe in der Eisen- und Stahlmetallurgie, Institut für Eisen und Stahlmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Leoben AT 2015.
- [56] Internet 01.05.2014, Rutherford Lexikon der Elemente, www.uniterra.de/rutherford/psw_ior.htm
- [57] Diverse Sicherheitsdatenblätter eines Laborchemikalien Lieferanten.
- [58] Informationen aus persönlichen Gesprächen mit metallographisch geschultem Fachpersonal.

Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 3-1: REM-Analyse einer Spinellschicht bei Verwendung einer 18wt% FeOn-hältigen Schlacke	36
Tabelle 3-2: Gegenüberstellung ausgebildeter Schlackenphasen bei der Ausbildung ringförmiger MA-Spinellstrukturen [24].	41
Tabelle 3-3: REM-Analyse einer Spinellschicht bei Verwendung einer 10% MnO-hältigen Schlacke	41
Tabelle 4-1: Schlackenzusammensetzungen der untersuchten Pfannenstandsproben.....	44
Tabelle 4-2: Typische Zusammensetzung der vorgefundenen MA-Spinell-Phasen.....	46
Tabelle 5-1: Zusammenfassung aktueller Untersuchungsergebnisse nach <i>Feichtinger</i> [31].	50
Tabelle 5-2: Schlackenzusammensetzungen der.....	60
Tabelle 5-3: Mittels <i>FactSage 6.2</i> berechnete Aktivitäten in den Versuchsschlacken (feste Phasenzustände) und zugehörige Viskositäten nach [45].....	68
Tabelle 5-4: Berechnete Sättigungskonzentrationen für Al ₂ O ₃ - und MA-Spinell- Auflösung in ausgewählten Versuchsschlacken für 1600°C.....	70
Tabelle 5-5: Verwendete Parameter und daraus berechnete Diffusionskoeffizienten für die Auflösung von Al ₂ O ₃ nach Glg. 5-18 und 5-14.	81
Tabelle 6-1: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den Tracer-Versuchen.	94
Abbildung 3-1: Experimentelle Ergebnisse nach Park und Lee [6].	6
Abbildung 3-2: Thermochemisch berechnete MgO-Sättigung in Kalzium-Aluminat-Schlacken nach Brüggmann [7].	7
Abbildung 3-3: Thermochemisch berechnete MgO-Sättigung in Kalzium-Silikat-Schlacken nach Brüggmann [7].	7
Abbildung 3-4: Vergleich unterschiedlicher quaternärer Systeme zur Vorhersage der MgO-Sättigungsverläufe und der MA-Spinell-Ausscheidung [10].	9
Abbildung 3-5: Zusammenfassung unterschiedlicher MgO-Sättigungsversuche, sowie des MA-Spinell-Gleichgewichts für 1600°C [11].	10
Abbildung 3-6: Vergleich der MgO-Sättigungslinien für sekundärmetallurgische Pfannenschlacken bei unterschiedlichen Temperaturen [12].	10
Abbildung 3-7: Quaternäres CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO System nach Koch et al. [12].	11
Abbildung 3-8: Das quaternäre CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO System für 1600°C nach Cavalier und Sandreo-Dendon [10].	12
Abbildung 3-9: Untersuchungsergebnisse bzgl. Des Einflusses von FeOn auf die MgO Sättigung von Pfannenschlacken bei 1600°C[6].	13
Abbildung 3-10: Einfluss des FeO-Gehaltes auf die MgO-Löslichkeit von CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-Schlacken bei 1600°C nach <i>Kim und Min</i> , bei B2~1 [17].	14
Abbildung 3-11: MgO-Sättigungslinien nach für diverse schmelzflüssige Schlacken bei 1600°C, zusammengefasst von <i>Lui et. al</i> [18].....	15
Abbildung 3-12: Einfluss von MnO auf die MgO-Löslichkeit von diversen Eisenhüttenschlacken nach <i>Sung et. al</i> [20, 21].	15
Abbildung 3-13: Mittels <i>FactSage</i> berechnete ternäre Systeme für 1600°C.....	17
Abbildung 3-14: Eine mittels <i>FactSage6.2</i> berechnete Schnittebene des CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-Systems mit 13% MgO für 1600°C.	18
Abbildung 3-15: Stapelung unterschiedlicher Schnittebenen im quaternären System.....	18
Abbildung 3-16: Das berechnete quaternäre System für 1600°C.....	19

Abbildung 3-17: Berechnungsergebnisse bezüglich der MgO-Löslichkeit von Pfannenschlacken für unterschiedliche Temperaturen.	20
Abbildung 3-18: Berechnete Temperaturabhängigkeit des Periklas-Spinellgleichgewichtes 1.	21
Abbildung 3-19: Berechnete Temperaturabhängigkeit des Periklas-Spinellgleichgewichtes 2.	21
Abbildung 3-20: Ausgewählte Schnittebenen des quaternären Systems zur Bestimmung des FeO _n und MnO Einflusses.	22
Abbildung 3-21: Schematische Erläuterung der berechneten Sättigungskurven.	23
Abbildung 3-22: Berechnete Auswirkung von FeO _n und MnO auf die MgO-Löslichkeit von Pfannenschlacken bei 1600°C und 5% SiO ₂ , p _{O2} =0,21 bar.....	24
Abbildung 3-23: Berechnete Auswirkung von FeO _n und MnO auf die MgO-Löslichkeit von Pfannenschlacken bei 1600°C und 15% SiO ₂ , p _{O2} =0,21 bar.....	24
Abbildung 3-24: Berechnete kombinierte Auswirkung von FeO _n und MnO auf die MgO-Löslichkeit von Pfannenschlacken, p _{O2} =0,21 bar.....	25
Abbildung 3-25: Berechnete kombinierte Auswirkung von FeO _n und MnO auf die MgO-Löslichkeit von Pfannenschlacken, p _{O2} =0,21 bar.....	25
Abbildung 3-26: Auswirkung unterschiedlicher Sauerstoffpartialdrücke (in bar) auf das Verhältnis von Fe ²⁺ und Fe ³⁺ in einer MgO-FeO-Fe ₂ O ₃ -Schlacke bei 1600°C.[22].....	26
Abbildung 3-27: Berechneter Einfluss des Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Verhältnisses auf die MgO-Löslichkeit von Pfannenschlacken für 15 Massenprozent Fe ²⁺ /Fe ³⁺	27
Abbildung 3-28: Vergleich der FactSage6.2 Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen von <i>Park und Lee</i> . [6].....	28
Abbildung 3-29: Vergleich der FactSage6.2 Berechnung mit einem entsprechenden Phasendiagramm nach [10].....	28
Abbildung 3-30: Verwendetes Versuchslayout für die experimentellen Gleichgewichtsversuche.....	29
Abbildung 3-31: Experimentelle Ergebnisse zur Verifizierung der thermodynamisch Berechneten Daten bei 5% SiO ₂ bei 1600°C.....	31
Abbildung 3-32: Experimentelle Ergebnisse zur Verifizierung der thermodynamisch Berechneten Daten bei 15% SiO ₂ bei 1600°C.....	32
Abbildung 3-33: REM-Aufnahme der Versuchsschlacke P1.....	33
Abbildung 3-34: Vergleich zwischen thermodynamisch- und experimentell berechneten Periklas-Spinell-Ausscheidungs-gleichgewicht bei 1600°C.....	34
Abbildung 3-35: Einfluss von FeO _n auf die MgO Sättigung und die Lage des MA-Spinell-Gleichgewichts von Pfannenschlacken bei niedriger SiO ₂ -Konzentration (p _{O2} =0.21 bar) mit Teilergebnissen aus [24].....	35
Abbildung 3-36: Ausbildung einer Spinellschicht bei der Versuchsschlacke P2.	36
Abbildung 3-37: Einfluss von FeO _n auf die MgO Sättigung von Pfannenschlacken bei höheren SiO ₂ -Konzentrationen (p _{O2} =0.21 bar) mit Teilergebnissen aus [24].....	37
Abbildung 3-38: Einfluss von unterschiedlichen FeO _n -Konzentrationen auf die Phasengleichgewichte von Pfannenschlacken bei höheren SiO ₂ - Gehalten (p _{O2} =0.21 bar) mit Teilergebnissen aus [24].	38
Abbildung 3-39: Einfluss von MnO auf die MgO Sättigung von Pfannenschlacken bei niedrigen SiO ₂ -Gehalten (p _{O2} =0.21 bar) mit Teilergebnissen aus [24].	39
Abbildung 3-40: Typische Ausbildung einer Spinellschicht bei MnO-hältigen Schlacken.....	39
Abbildung 3-41: Linienspektrum einer typischen MA-Spinell Ringstruktur [24].....	40
Abbildung 3-42: Einfluss von 10% MnO auf die MgO Sättigung von Pfannenschlacken bei höheren SiO ₂ -Gehalte (p _{O2} =0,21 bar) mit Teilergebnissen aus [24].....	42
Abbildung 3-43: Einfluss von unterschiedlichen MnO-Konzentrationen auf die MgO Sättigung von Pfannenschlacken bei höheren SiO ₂ -Gehalte (p _{O2} =0.21 bar) mit Teilergebnissen aus [24].	43
Abbildung 3-44: Schematische Darstellung der Auswirkung von MnO und FeO _n auf Phasengleichgewichte von MgO gesättigten Pfannenschlacken.	43

Abbildung 4-1: Darstellung der untersuchten Schlackenzusammensetzungen im C-A-S-M-System für 1600 °C.	45
Abbildung 4-2: REM-Aufnahme der Probe A2.....	46
Abbildung 4-3: LCSM- Aufnahme der Schlackenprobe A2.....	47
Abbildung 4-4: REM-Aufnahme der Probe C1.	48
Abbildung 5-1: Unterschiedliche auflösungsbestimmende Teilmechanismen nach dem „Shrinking-Core Model [39]“ modifiziert für den aktuellen Anwendungsfall.....	51
Abbildung 5-2: Sich ausbildende Reaktionsprofile in Abhängigkeit des auflösungsbestimmenden Teilschrittes [39].....	52
Abbildung 5-3: Konzentrationsprofile für unterschiedliche transportkontrollierte Auflösungsvorgänge [31].....	53
Abbildung 5-4: Abhängigkeit des sich ausbildenden Reaktionsprofils von der Sättigung der Schlacke mit dem zu lösenden Stoff [40].....	54
Abbildung 5-5: Schematische Skizzierung des sich zeitlich ausbildenden Konzentrationsprofils nach Gleichung (5-10) [41].....	56
Abbildung 5-6: Abhängigkeit des sich ausbildenden Reaktionsprofils in Abhängigkeit des Parameters f nach <i>Feichtinger</i> [31].....	57
Abbildung 5-7: Ofenkammer des HT-LSCM's am Lehrstuhl für Metallurgie [42].	58
Abbildung 5-8: Skizzierung des Versuchsaufbaus zur Messung von Auflösungskinetik mittels HT-LSCM.	59
Abbildung 5-9: Schematische Darstellung des Versuchsfortschrittes [43].....	59
Abbildung 5-10: Schlackenzusammensetzungen der Auflösungsversuche, dargestellt im quaternären C-A-S-M-System für 1600°C.	60
Abbildung 5-11: Beispielhafte Darstellung bezüglich der Reproduzierbarkeit von den kinetischen Auflösungsversuchen.	61
Abbildung 5-12: Vergleich unterschiedlicher Auflösungskurven 1.	62
Abbildung 5-13: Vergleich unterschiedlicher Auflösungskurven 2.	63
Abbildung 5-14: Vergleich unterschiedlicher Auflösungskurven 3.	63
Abbildung 5-15: Vergleich unterschiedlicher Auflösungskurven 4.	64
Abbildung 5-16: Vergleich unterschiedlicher Auflösungskurven 5.	64
Abbildung 5-17: Vergleich unterschiedlicher Auflösungskurven 6.	65
Abbildung 5-18: Auflösungsschaubild auf Basis der kinetischen Versuche.	66
Abbildung 5-19: Skizzierung der Vorgehensweise zur Bestimmung der Sättigungskonzentrationen für die Auflösung von Al_2O_3	69
Abbildung 5-20: Gegenüberstellung der gemessenen Auflösungszeit von Al_2O_3 Partikeln mit 400µm Durchmesser zum korrespondierenden Parameter $\Delta c(A)/\eta$ in [dPas].....	71
Abbildung 5-21: Gegenüberstellung der gemessenen Auflösungszeit von MA-Spinell Partikeln mit 400µm Durchmesser zum korrespondierenden Parameter $\Delta c(MA)/\eta$	71
Abbildung 5-22: Gemessenes Reaktionsprofil für die Auflösung von MA-Spinellen.	73
Abbildung 5-23: Linearisierte Auflösungsprofile zur Validierung des reaktionskontrollierten Auflösungs Vorganges im Falle von MA-Spinell.....	74
Abbildung 5-24: Linearisierte Auflösungsprofile zur Validierung des „Massentransport im Fluid kontrollierten“ Auflösungs Vorganges im Falle von MA-Spinellen.	75
Abbildung 5-25: Gemessenes Reaktionsprofil für die Auflösung von Al_2O_3 -Partikel.	76
Abbildung 5-26: Vergleich unterschiedlicher r/t -Profile für das Auflösungsverhalten von Al_2O_3 in Abhängigkeit der Schlackenviskosität.....	76
Abbildung 5-30: Ergebnis mittels dem Ansatz von <i>Feichtinger</i> [31] für $f= 0$	77
Abbildung 5-31: Ergebnis mittels dem Ansatz von <i>Feichtinger</i> [31] für $f= 0.2$	78
Abbildung 5-32: Ergebnis mittels dem Ansatz von <i>Feichtinger</i> [31] für $f= 1$	78
Abbildung 5-33: Berechnete Korrelation der Schlackenviskosität η mit dem Parameter f ...	79
Abbildung 5-24: Korrelation zwischen Schlackenviskosität und berechneten Diffusionskoeffizient für die Auflösung von Al_2O_3	83
Abbildung 6-1: Perfekt Ma-Spinell-Gitterzelle [54].....	86

Abbildung 6-2: Gegenüberstellung der Valenz unterschiedlicher Tracer-Kandidaten und zugehöriger Ionenradii nach [56].	88
Abbildung 6-3: Mit <i>FactSage6.2</i> berechnetes Richardson-Jeffes Diagramm.....	89
Abbildung 6-4: Skizzierung des Versuchslayouts zur Verifizierung der Wirksamkeit von Tracermaterialien.	90
Abbildung 6-5: Typische REM-EDX Auswertung der Tracer-Versuche für eine SrO-hältige Schlacke.	91
Abbildung 6-6: Ergebnisse der „Dotierungsversuche“ für die Untersuchung der Wirksamkeit von Tracern in Pfannenschlacken.	92
Abbildung 6-7: Ergebnisse der „In-situ-Experimente“ für die Untersuchung der Wirksamkeit von Tracern in Pfannenschlacken.	93