

# Die Phasenzusammensetzung von Stranggießpulvern und ihre Veränderung mit steigender Temperatur

Dissertation am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde der  
Montanuniversität Leoben zur Erlangung des Grades einer Doktorin der  
montanistischen Wissenschaften

## **Danksagung**

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

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

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

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

Mein abschließender Dank gilt meiner Familie für ihre Unterstützung.

## **Eidesstattliche Erklärung**

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

## Phasenverzeichnis

Phasenname	Chemische Formel
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Akermanit	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$
Anhydrit	$\text{CaSO}_4$
Baryt	$\text{BaSO}_4$
Calcit	$\text{CaCO}_3$
Carnegieit	$\text{NaAlSiO}_4$
Colemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Combeit	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$
Cuspidin	$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$
Dicalciumsilikat ( $\text{C}_2\text{S}$ )	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Feldspat	$(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4)(\text{Al}, \text{B}, \text{Si})_4\text{O}_8$
Fluorpectolit	$\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{F}$
Fluorrichterit	$\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$
Flussspat/Fluorit	$\text{CaF}_2$
Gaylussit	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Gehlenit	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_7$
Graphit	$\text{C}$
Hämatit	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Jadeit	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$
Kalifeldspat	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
Kaliumcarbonat	$\text{K}_2\text{CO}_3$
Koksmehl	$\text{C}$
Korund	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Kryolith	$\text{Na}_2\text{AlF}_6$
Lithiumcarbonat	$\text{Li}_2\text{CO}_3$
Lithiumfluorid	$\text{LiF}$
Magnesit	$\text{MgCO}_3$
Malladrit	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$
Natrit	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
$\text{NAS}_2$	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
$\text{NAS}_3$	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$
Natriumcalciumsilicate	

---

<b>NC<sub>3</sub>S<sub>2</sub></b>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
<b>NCS</b>	Na <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub>
<b>NCS<sub>2</sub></b>	Na <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
<b>NC<sub>2</sub>S<sub>2</sub></b>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
<b>NC<sub>3</sub>S<sub>6</sub></b>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>16</sub>
<b>N<sub>2</sub>C<sub>3</sub>S<sub>5</sub></b>	Na <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>
<b>N<sub>2</sub>C<sub>4</sub>Si<sub>6</sub></b>	Na <sub>4</sub> Ca <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>15</sub>
<b>Natriumhydrogencarbonat</b>	NaHCO <sub>3</sub>
<b>Nephelin</b>	(Na,K)AlSiO <sub>4</sub>
<b>Nyerereit</b>	Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Oldhamit</b>	CaS
<b>Olivin</b>	(Mg,Mn,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
<b>Pectolit</b>	NaCa <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (OH)
<b>Periklas</b>	MgO
<b>Perovskit</b>	CaTiO <sub>3</sub>
<b>Petalit</b>	LiAlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
<b>Petrolkoks</b>	C
<b>Pirssonit</b>	Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
<b>Pyrolusit</b>	MnO <sub>2</sub>
<b>Quarz</b>	SiO <sub>2</sub>
<b>Rankinit</b>	Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
<b>Ruß</b>	C
<b>Shortit</b>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>Soda</b>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O
<b>Spodumen</b>	LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
<b>Strontiumcarbonat</b>	SrCO <sub>3</sub>
<b>Tonerde</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Villiaumit</b>	NaF
<b>Wollastonit</b>	CaSiO <sub>3</sub>
<b>Xonotlit</b>	Ca <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>17</sub> (OH) <sub>2</sub>

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

<b>C/S</b>	CaO/SiO <sub>2</sub>
<b>EDS</b>	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse
<b>DTA</b>	Differenzthermoanalyse
<b>HTM</b>	Heiztischmikroskop/Heiztischmikroskopie
<b>ICP-OES</b>	Optisch Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
<b>RDA</b>	Röntgendiffraktometrie
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>RFA</b>	Röntgenfluoreszenzanalyse
<b>SEN</b>	Submerge Entry Nozzle
<b>STA</b>	Simultane Thermoanalyse
<b>TG</b>	Thermogravimetrie

---

## Inhaltsverzeichnis

1. Problemstellung.....	1
2. Stand der Technik.....	2
2.1. Definition, Aufgaben und Anwendungen von Stranggießpulvern.....	2
2.2. Zusammensetzung von Stranggießpulver.....	3
2.2.1. Chemische Zusammensetzung.....	3
2.2.2. Mineralogische Zusammensetzung.....	3
2.3. Gießpulvertypen und Herstellung.....	4
2.4. Prüfmethoden.....	6
2.4.1. Prüfungen in der Kokille.....	6
2.4.2. Erhitzungsmikroskopie.....	7
2.4.3. Molten slag drip test.....	7
2.4.4. Weitere phänomenologische Prüfmethoden.....	7
2.4.5. Thermoanalyse.....	8
2.4.6. Stufenglühungen.....	8
2.4.7. Heitzschmikroskopie und „Confocal Scanning Laser Microscope“ (CSLM).....	8
2.4.8. Röntgendiffraktometrie.....	9
2.4.9. Thermochemische Kalkulation.....	9
2.5. Schmelzverhalten.....	9
2.5.1. Schichtenbildung über dem Meniskus.....	9
2.5.2. Schmelzrate.....	10
2.5.3. Vertikaler Wärmetransport.....	11
2.5.4. Berechnungsmodelle für Schlackenpooltiefe und Schmelzrate.....	12
2.5.5. Wirkungsweise des Kohlenstoffs.....	14
2.5.6. Dissoziation der Carbonate.....	15
2.5.7. Bildung intermediärer Mineralphasen.....	18
2.5.8. Bildung einer Gasphase.....	21
3. Durchführung.....	22
3.1. Proben.....	22
3.1.1. Modellpulver.....	22
3.1.2. Kommerzielle Gießpulver.....	22
3.2. Untersuchungsmethoden.....	23
3.2.1. Chemische Analyse.....	23
3.2.2. Simultane Thermoanalyse (STA).....	23
3.2.3. Stufenglühungen.....	24
3.2.4. RDA.....	25
3.2.5. Mikroskopie.....	26
3.2.6. Heitzschmikroskopie.....	26
4. Ergebnisse.....	30
4.1. Ergebnisse der Untersuchungen an Modellpulvern.....	30
4.1.1. Modellpulver CS-F.....	30
4.1.2. Modellpulver HOS-F.....	31
4.1.3. Modellpulver CS-HOS-F.....	32
4.1.4. Modellpulver CS-Na.....	33
4.1.5. Modellpulver HOS-Na.....	34
4.1.6. Modellpulver CS-F-0,5Na.....	35
4.1.7. Modellpulver HOS-F-Na.....	36
4.1.8. Zusammenfassung der Ergebnisse der Modellpulver.....	37
4.2. Gießpulver zum Vergießen von Knüppeln und Vorblöcken.....	39
4.2.1. Gießpulver für das Vergießen von Federstählen.....	39
4.2.2. Gießpulver für das Vergießen von Schienenstählen.....	42
4.2.3. Gießpulver für das Vergießen von Kaltstaugütern.....	44

4.3.	Gießpulver zum Vergießen von Brammen.....	50
4.3.1.	Gießpulver für das Vergießen von Baustahl.....	50
4.3.2.	Gießpulver für das Vergießen von Weichstahl.....	55
4.3.3.	Gießpulver für das Vergießen von ULC-Stahl.....	58
4.3.4.	Gießpulver für das Vergießen von TRIP-Stahl.....	61
4.4.	Ergebnisse der RDA mit Heizkammer.....	67
4.5.	Ergebnisse der an die STA gekoppelte Massenspektroskopie.....	68
5.	Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen.....	69
5.1.	Zusammenfassung der Rohstoffe.....	69
5.2.	Reaktionen während des Aufschmelzens.....	70
5.2.1.	Kohlenstoffabbrand.....	71
5.2.2.	Die Dissoziation der Carbonate.....	73
5.2.3.	Reaktionen der Silikate.....	74
5.2.4.	Fluorit, Kryolith und Villiaumit.....	77
5.2.5.	Korund, Periklas, Diopsid und Pyrolusit.....	78
5.2.6.	Bildung der Schmelzphasen.....	79
5.2.7.	Intermediäre Phasen Neubildung.....	80
5.2.8.	Bildung einer homogenen Schmelzphase.....	83
5.2.9.	Vergleich der Laborergebnisse mit denen aus dem Betrieb.....	83
5.3.	Beurteilung der verwendeten Messmethoden.....	83
5.3.1.	Bestimmung des Rohstoffzusammensetzung.....	83
5.3.2.	Bestimmung des Schmelzverlaufes.....	85
6.	Graphische Zusammenfassung des Reaktionsverlaufes beim Aufheizen.....	88
7.	Anhang.....	1
8.	Literaturnachweis.....	1

## Kurzfassung

Gießpulver sind Hilfsstoffe im Stranggießprozess der Stahlerzeugung. Sie werden in der Kokille auf den Stahlmeniskus aufgegeben, wo sie durch die vorherrschenden hohen Temperaturen aufschmelzen. Die gebildete Schlacke infiltriert den Gießspalt zwischen Strang und Kokille und sorgt dort für die notwendige Schmierung sowie einen kontrollierten Wärmetransport. Einer der wichtigsten Parameter im Stranggießprozess zur Gewährleistung eines stabilen Gießbetriebes und zur Vermeidung von Oberflächendefekten ist das Schmelzverhalten dieser Gießpulver. Die Erfahrung zeigte, dass die Kenntnis ihrer chemischen Zusammensetzung alleine nicht immer für eine zufriedenstellende Auswahl der Gießpulver ausreicht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass neben der chemischen Zusammensetzung auch die Phasenzusammensetzung und ihre Verteilung die Betriebseigenschaften der Pulver beeinflussen.

Aus diesem Grund wurde die Phasenzusammensetzung von vierzehn kommerziellen Gießpulvern mittels Auflicht- und Rasterelektronenmikroskop so wie mittels Röntgendiffraktometer untersucht. Zur Charakterisierung des Schmelzverhaltens wurden diese Pulver bei ausgewählten Temperaturen geglüht und nach Abschrecken auf Raumtemperatur mit den zuvor genannten Methoden analysiert. Außerdem wurde an ihnen eine simultane Thermoanalyse und Heitzschmikroskopie durchgeführt. Das  $\text{CaO/SiO}_2$  Verhältnis der Proben reichte von 0,6 - 1,3 und die Kohlenstoffgehalte lagen zwischen 2,2 und 15,2 Gew.%. Obwohl die mineralogischen Zusammensetzungen der Pulver differierten, zeigten sie doch Gemeinsamkeiten.

Die Analyse der Proben zeigte, dass Gießpulver zum Großteil aus Silikaten bestehen. Zum Teil bilden Gläser wie Glasbruch oder Hochofenschlacke eine der Hauptphase. Als Fluorrohstoff ist immer Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ) enthalten und zum Teil kommt auch Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), Phosphorschlacke und Villiaumit ( $\text{NaF}$ ) zum Einsatz. Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) oder Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) wird in den meisten Fällen als Natriumträger zugesetzt, doch bereits während des Herstellungsprozesses bilden sich Doppelcarbonate wie zum Beispiel Gaylussite ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) durch die Reaktion von Soda oder Natriumhydrogencarbonat mit den Silikaten. Ein wichtiger Bestandteil sind Kohlenstoffträger. Außerdem enthalten die Pulver meist in geringeren Mengen Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und Periklas ( $\text{MgO}$ ). Als Lithiumquelle dient entweder Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) oder Spodumen ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ).

In Bezug auf das Schmelzverhalten ergab sich folgendes Bild. Die Carbonate beginnen in Gießpulvern bereits unter  $500\text{ }^\circ\text{C}$  zu dissoziieren und schließen diesen Vorgang bei spätestens  $790\text{ }^\circ\text{C}$  ab. Als Folge diffundiert  $\text{Na}_2\text{O}$  in die umliegenden Silikate und senkt dadurch deren Schmelzbereich. Die Entstehung von ersten größeren Schmelzphasenmengen hängt stark von der Art der verwendeten Silikate ab. Besonders die Gegenwart von Glasbruch fördert ihre Bildung bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen.

Zwischen  $750\text{ }^\circ\text{C}$  und  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ist mit der Kristallisation von Natriumcalciumsilikaten aus der an Natrium gesättigten Schmelze und durch Feststoffdiffusion von Natriumionen in den Wollastonit zu rechnen. Durch das spätere Aufschmelzen von Korund und der Rohstoffe mit Aluminiumgehalten über 18 % erfolgt die Bildung von Natriumalumosilikaten erst zwischen  $900\text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Cuspidin ist in allen fluorhaltigen Gießpulver auf Siliziumbasis die wichtigste gebildete Phase, da sie zum einen oberhalb von  $900\text{ }^\circ$  den größten festen Phasenanteil ausmacht, zum anderen

die letztschmelzende Phase darstellt. Seine Bildung erfolgt einerseits bei Temperaturen um 600 °C durch Feststoffdiffusion von Fluorionen in Natriumcalciumsilikatphasen, zum Großteil wird er aber durch Kristallisation gießpulverabhängig zwischen 690 °C und 1073 °C aus einer genügend großen Schmelzmenge gebildet. Im Gegensatz dazu trat im einzigen Gießpulver auf Calcium- und Aluminiumoxidbasis oberhalb von 900 °C an seine Stelle eine nicht anderswo spezifizierte Phase mit einem Al Gehalt von 17,1 mol%.

Die Bildung einer homogenen Schmelzphase erfolgt zwischen 1020 °C und 1260 °C und ist weitgehend rohstoffunabhängig, korreliert aber mit dem CaO/SiO<sub>2</sub> Verhältnis der Gießpulverzusammensetzungen.

Obwohl die Untersuchungen mit einer Heizrate von 5 K min<sup>-1</sup> durchgeführt wurden, war die Zeit für das Erreichen des thermochemischen Gleichgewichtes zu kurz. Als Folge wurden besonders die Ergebnisse der Heitzschmikroskopie von der Gegenwart der Kohlenstoffträger beeinflusst, da Kohlenstoff durch silikatische Schmelzen nicht benetzbar ist und dadurch die Agglomeration der Schmelzperlen behindert.

## 1. Problemstellung

Die Erfahrung zeigt, dass die alleinige Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Gießpulver für eine Auswahl des Gießpulvers in Abhängigkeit der vergossenen Stahlsorte nicht immer ausreichend ist. Es ist zu erwarten, dass außer der chemischen Zusammensetzung auch die Phasenzusammensetzung und Details der Struktur, also die Verteilung der Phasen einschließlich der Granulometrie, von Bedeutung sind. Deshalb ist das erste Ziel der vorliegenden Arbeit die Bestimmung des Phasenbestandes von Gießpulvern bei Anlieferung.

Weiters ist zu vermuten, dass das Verhalten von Gießpulvern und Gießschlacken im Betrieb auch durch jene Vorgänge beeinflusst ist, die während der Schlackenbildung mit zunehmender Temperatur eintreten. Ein zweites Ziel dieser Arbeit ist daher, diese Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur zu erfassen, also die ganze Reaktionsfolge eines Gießpulvers bis zur Schlackenbildung zu ermitteln.

Beide Ziele sollen hauptsächlich dadurch erreicht werden, dass die Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur mit mehreren Untersuchungsmethoden ermittelt wird. Die gewünschten Ergebnisse der Arbeit sollen daher sowohl Reaktionsfolgen von Gießpulvern in Abhängigkeit von der Temperatur als auch Aussagen über geeignete Untersuchungsmethoden zu ihrer Ermittlung beinhalten.

## 2. Stand der Technik

### 2.1. Definition, Aufgaben und Anwendungen von Stranggießpulvern

Gießpulver sind Hilfsmittel im Stranggießprozess, die aus oxidischen, silikatischen, carbonatischen und fluoridischen Rohstoffen so wie Kohlenstoffträgern bestehen.

Während des Gießprozesses wird das Gießpulver, wie in Abbildung 1 zu sehen ist, auf den flüssigen Stahl in der Kokille aufgegeben. Durch die hohen Temperaturen, denen es dort ausgesetzt ist, schmilzt das Pulver und formt unter Bildung von Zwischenphasen schließlich eine flüssige Schlackenschicht. Dieser sogenannte Schlackenpool dient als Reservoir, der den Spalt zwischen erstarrter Strangschale und Kokille mit flüssiger Schlacke versorgt. Seine Tiefe hängt vom Gießpulververbrauch, der Gießgeschwindigkeit und der Schmelzrate des Gießpulvers ab [1, 2].

Im Gießspalt bildet sich ein Schlackenfilm, der für den gleichmäßigen Wärmetransport zwischen Strang und Kokille so wie für die Schmierung des Stranges verantwortlich ist. In der Regel bilden sich im Film drei Schichten aus: eine glasige Schicht in direkten Kontakt mit der Kokille, eine flüssige Schicht in Kontakt mit dem Strang und eine kristalline Schicht zwischen den beiden erstgenannten Schichten [3,4].

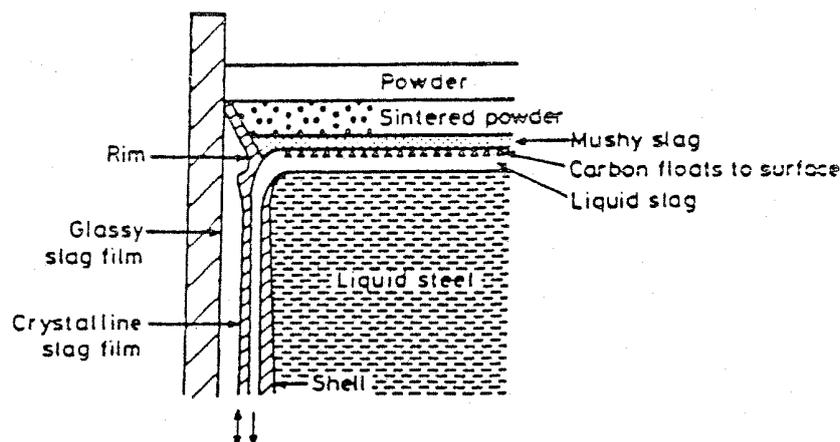


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bildung verschiedener Schlackenschichten in der Kokille (aus [4])

Für das Betriebsverhalten sind folgende Eigenschaften von Bedeutung [5]:

- das thermische Isolationsvermögen der Schicht auf dem Meniskus, das wesentlich durch die Wärmeleitfähigkeit der lockeren oberen Pulverschicht bestimmt wird
- das Aufschmelzverhalten
- das Schmiervermögen der Schlackenschicht im Spalt bedingt durch die Viskosität der Gießschlacke und der Oberflächenspannung zwischen Strangschale und Gießpulver
- die Morphologie der Schlackenschicht im Spalt und ihre Auswirkung auf den Wärmetransport zwischen Strang und Kokille
- die chemischen Wechselwirkungen mit dem Strang, z.B. die Aufnahme von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus dem Stahl.

In der Kokille müssen die Gießpulver und deren Schlacken folgende Aufgaben erfüllen:

- Schmierung des Stranges, um ein Anhaften des Stahls an der Kokille zu vermeiden
- Einstellung eines gleichmäßigen und in seinem Ausmaß der zu gießenden Stahlqualität entsprechenden Wärmeüberganges zwischen Stahl und Kokille. Besonders peritektische Stahlsorten benötigen eine milde Kühlung, da mit der  $\delta$ - $\gamma$  Umwandlung eine große Volumensänderung (Schrumpfung) verbunden ist, die in ein Abheben der Strangschale von der Kokille münden kann und in weitere Folge Längsrisse hervorruft.
- Schutz des Stahls vor Reoxidation
- Aufnahme von nichtmetallischen Einschlüssen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.) aus dem Stahl
- Thermische Isolierung der Stahlbadoberfläche [1, 5, 6]

Entspricht ein Gießpulver diesen Anforderungen nicht, kann dies zu Oberflächenfehlern des Stahlstranges bzw. im schlimmsten Fall zu Durchbrüchen und zum Stillstand der Anlage führen [5, 7].

## 2.2. Zusammensetzung von Stranggießpulver

### 2.2.1. Chemische Zusammensetzung

Die Bandbreite der chemischen Zusammensetzungen von Gießpulvern ist, wie in Tabelle 1 angeführt, groß, da gerade die Viskosität und das Erstarrungsverhalten stark von ihr abhängen. Außerdem lassen sich die Ergebnisse eines Stahlwerkes nur bedingt auf ein anderes übertragen, was wiederum zu einem größeren Variantenreichtum an Gießpulvern führt [8]. Gießpulver liegen üblicherweise im System  $\text{SiO}_2$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{CaF}_2$ . Manchmal beinhalten sie weiters  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  und in seltenen Fällen  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Eisen ist unerwünscht, da einerseits Eisenoxide den Sauerstoffpartialdruck an der Kontaktfläche Stahl - Gießschlacke erhöhen, andererseits metallisches und zweiwertiges Eisen in der Lage ist, den Sauerstofftransport aus der Atmosphäre zum Meniskus zu fördern [9]. Als unerwünschte Begleitelemente treten Schwefel und Phosphor auf [10].

**Tabelle 1: Bandbreite der chemischen Zusammensetzung von Gießpulvern in Gew.% (aus [11])**

	Gehalt/ Gew. %		Gehalt/ Gew. %
$\text{SiO}_2$	17 - 56	$\text{CaO}$	22 - 45
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0 - 13	$\text{MgO}$	0 - 10
$\text{B}_2\text{O}_3$	0 - 19	$\text{BaO}$	0 - 10
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0 - 6	$\text{SrO}$	0 - 5
$\text{Na}_2\text{O}$	0 - 25	F	2 - 15
$\text{Li}_2\text{O}$	0 - 5	$\text{MnO}$	0 - 5
$\text{K}_2\text{O}$	0 - 2	C	2 - 20

### 2.2.2. Mineralogische Zusammensetzung

Bei der Auswahl der Rohstoffe spielen neben den technischen Aspekten auch ökonomische und ökologische Kriterien eine Rolle. Wie in Tabelle 2 aufgelistet, sind die meisten Materialien Naturprodukte, deren chemische Zusammensetzung Schwankungen unterliegt. Aber auch synthetische Ressourcen weisen keine konstante Zusammensetzung auf. Ein Beispiel dafür sind Flugaschen, die bei der Verbrennung von Braun- oder Steinkohle in Kraftwerken anfallen. Zur Gewährleistung einer konstanten Produktqualität sollte der Mengenanteil eines stark streuenden Rohstoffes nicht zu hoch angesetzt werden [12].

**Tabelle 2: In der Gießpulverherstellung verwendete Rohstoffe (aus [10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19])**

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

### 2.3. Gießpulvertypen und Herstellung

Drei Typen von Gießpulvern werden produziert: Pulverisate, Granulate und Fritten. In Europa werden hauptsächlich Granulate und teilweise Pulverisate aus einer Mischung natürlicher und synthetischer Rohstoffe eingesetzt. Pulverförmige Gießpulver besitzen den Nachteil, dass die Staubentwicklung zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen kann. Freie Silica sollte wegen der Silicosegefahr bei Staubentwicklung vermieden werden [19]. Weiters kann es zu Entmischungen während des Transportes kommen. Bei Granulaten ist dies nicht der Fall. Außerdem können sie automatisch aufgegeben werden [11]. Die Fließfähigkeit kann sich bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Stahles in der Kokille als Nachteil herausstellen, da Turbulenzen zu einer Anhebung des Badspiegels an den Schmalseiten der Kokille

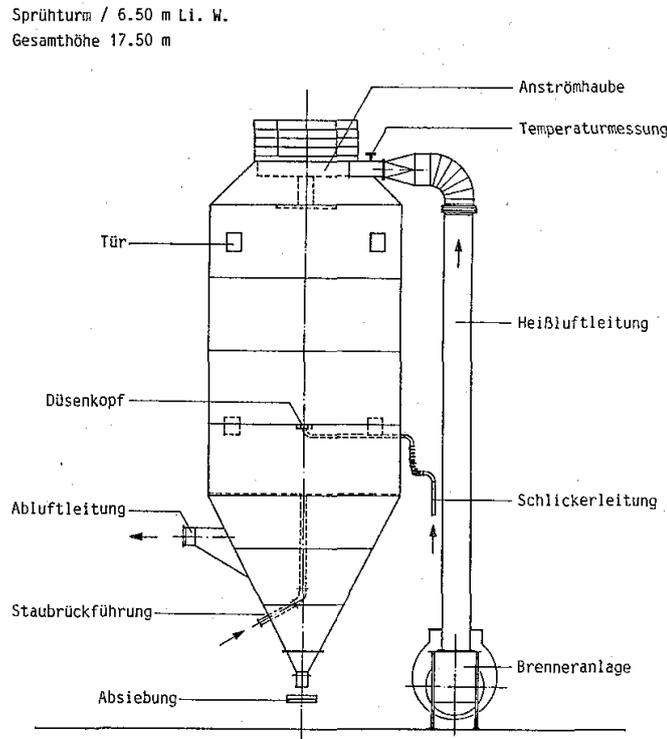
führen können und die Granalien in tiefer liegende Bereiche in der Mitte rollen, so dass vor allem im Bereich der Ecken keine ausreichende Stärke der Gießpulverschicht gegeben ist. Dies kann im schlimmsten Fall zu Durchbrüchen führen. Durch die Zugabe expandierender Komponenten, durch die die Granalien aufbrechen, kann dies vermieden werden. Dazu eignen sich säurebehandelter Graphit, Perlit oder Vermiculit [19]. Säurebehandelte Graphite enthalten in den Zwischengitterschichten Komponenten (z.B.  $\text{NO}_x$  oder  $\text{SO}_x$ ), die über  $150^\circ\text{C}$  freigesetzt werden und dadurch den Schichtebenenabstand vergrößern [20]. Die Bindekraft soll für Herstellung, Transport, Lagerung und Manipulation ausreichend hoch sein, im geeigneten Temperaturbereich jedoch nachlassen, sodass die Granalien zu Pulvern zerfallen [19]. Vor allem im asiatischen Raum werden partiell oder zu 100 % vorgeschmolzene Gießpulver in Form von Fritten verwendet. Diese weisen den Vorteil auf, dass im Gegensatz zu heterogenen Rohstoffgemischen ihr Sinterbereich kleiner ist und sich ihre Gießschlacke gleichmäßiger während des Gießprozesses verhält [21, 22]. Dem gegenüber stehen die hohen Herstellungskosten dieses Verfahrens.

Bei der Herstellung von pulverförmigen Gießpulvern werden je nach Rezeptur die einzelnen Rohstoffkomponenten über Bandwaagen verwogen, in einem Mischer homogenisiert und in Säcke abgepackt [23]. Die Korngröße ist meist kleiner als  $60\ \mu\text{m}$ . Die größten Körner erreichen  $0.3\text{--}0.6\ \text{mm}$ . Die feinsten Partikel sind kleiner als  $2\ \mu\text{m}$  und bestehen aus Kohlenstoff [24].

Granulate werden entweder durch Extrudieren einer Masse hergestellt, in kleine Stücke ( $1\text{--}2\ \text{mm}$ ) geschnitten und getrocknet, oder durch Einblasen einer Wassersuspension des Pulvers in ein heißes Gas erzeugt, wobei die zweite Art die Standardform darstellt. In Analogie zu den pulverförmigen Produkten werden nach [23] auch bei sprühgetrockneten Granalien die meisten Rohstoffkomponenten in Silos angeliefert und in Abhängigkeit der Rohstoffzusammensetzung automatisch verwogen. Die Masse der chemischen Additive (z.B. Binde-, Schäumungs- oder Dispergiermittel) sowie alle Rohstoffe, die noch als Sackware zur Anlieferung kommen, werden per Hand verwogen und zugegeben. In einem Becken werden die Rohstoffe mit Hilfe einer dreiflügeligen Schiffsschraube dem sogenannten „Quirl“ zu Schlicker aufgeschlämmt. Die Wassermasse beträgt zwischen  $30$  und  $40\ \%$  der Feststoffmasse und wird zu Beginn des Prozesses zugegeben. Nach einer Quirlzeit von ca.  $4$  Stunden wird die Suspension über ein Sieb in den sogenannten „Rührer“, gepumpt, wo sie bis zum Versprühen bleibt. Am Boden dieses runden Gefäßes bewegen sich zwar ständig Rührarme, die Verweilzeit wird aber trotzdem so kurz wie möglich gehalten, um eine Sedimentation zu vermeiden. In weiterer Folge wird der Schlicker aus dem „Rührer“ von einer Hochdruckmembranpumpe angesaugt und bei  $10$  bis  $25\ \text{bar}$  Überdruck über Einstoffdüsen im unteren Drittel des Sprühturm (Abbildung 2) in die von oben eingeleitete  $500\text{--}570\ ^\circ\text{C}$  heiße Luft versprüht und gleichzeitig getrocknet. Die Korngröße der späteren Granalien wird über die Bohrung im Düsenblättchen der Sprühdüse beeinflusst. Mit einer Temperatur von  $120\text{--}130\ ^\circ\text{C}$  verlassen die Granalien den Sprühturm über ein Rüttelsieb. Im Anschluss werden sie gekühlt, nochmals gesiebt und verpackt.

Durch die Sprühtrocknung entstehen im Inneren der Granulatkörner Poren, die nach [23] einerseits daraus resultieren, dass die löslichen Salzen im Schlicker mit der Flüssigkeit zur Tröpfchenoberfläche strömen, wo Verdampfung und Kristallisation stattfindet. Der Verdampfungsgrad überschreitet den Grad der Salzdifffusion zurück ins Innere der Tröpfchen, sodass Hohlräume entstehen. Andererseits werden unlösliche Feststoffe mitgerissen, wenn die Flüssigkeit aufgrund der Kapillarkräfte zur Oberfläche strömt und verdampft, sodass sich ebenfalls Poren bilden. Außerdem ist im Schlicker

stets je nach Schaumbildungsneigung eine bestimmte Luftmenge gelöst. Die Bildung der Poren, aufgrund eines elastischen, wenig durchlässigen Filmes, der sich um das Tröpfchen bildet und die Verdampfungsrate vermindert, so dass die noch vorhandene Feuchtigkeit beim Verdampfen ein Aufblähen der Granulate bewirkt tritt nach [23] bei Gießpulvergranulation nicht ein.



**Abbildung 2: Sprühturm zur Herstellung von Gießpulvergranulaten (aus [23]).**

### 2.4. Prüfmethode

Obwohl das Schmelzverhalten für den Stranggießprozess von Wichtigkeit ist, gibt es bis dato keine standardisierte Prüfung [25]. Direkt aus der Kokille Werte zu ermitteln ist schwierig, mit vielen zusätzlichen Einflussfaktoren behaftet und oftmals nicht sinnvoll. Deshalb wurden und werden eine Vielzahl von Methoden entwickelt, um das Aufschmelzverhalten der Gießpulver im Labor zu charakterisieren. Der Nachteil dabei ist, dass nur vergleichsweise geringe Mengen untersucht werden können.

#### 2.4.1. Prüfungen in der Kokille

Die Ermittlung der Temperaturverteilung in der Gießpulverschüttung über dem Meniskus kann in der Kokille mittels Thermoelementen erfolgen [26]. Die Ermittlung der Stärke der gebildeten Gießpulverschichten wurde von Schwerdtfeger [13] durch senkrecht Eintauchen eines offenen Rohres durchgeführt. Die Fixierung der Schichten erfolgte durch Verschließen des Rohres in der Kokille. Zur groben Abschätzung der Schichtstärken wird häufiger die sogenannte „Nagelbrettmethode“ angewandt. Hierbei sind in einem Brett Nägel aus niedrigkohligem Stahl, Kupfer und Aluminium eingeschlagen. Nach kurzem Auflegen auf die Gießpulverschüttung kann anhand der unterschiedlichen Längen der Drähte, bedingt durch die unterschiedlichen Schmelztemperaturen der Metalle, auf die Temperaturen und die Schichtstärken in der Kokille geschlossen werden, wobei die flüssige Schlackenschichtstärke meist leicht überschätzt wird [27, 28, 29, 30, 31]. Direkt im Betrieb kann auch der Gießpulververbrauch erhoben werden.

### 2.4.2. Erhitzungsmikroskopie

Die am weitesten verbreitete Prüfmethode zur Bestimmung des Aufschmelzverhaltens ist die Erhitzungsmikroskopie. Da diese Methode relativ einfach ist, wird sie standardmäßig zur Qualitätskontrolle sowohl beim Lieferanten als auch beim Kunden eingesetzt. Nach DIN 51730 wird aus dem Material ein Zylinder mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Höhe von 6 mm gepresst und in einem Ofen mit  $10\text{ °C min}^{-1}$  aufgeheizt. Mittels eines Mikroskops, das in den meisten Fällen an eine Videokamera gekoppelt ist, wird das Aufschmelzen des Probekörpers mitverfolgt und die charakteristischen Temperaturen protokolliert. Zu diesen zählen der Erweichungspunkt, an dem die Kanten abzurunden beginnen, der Halbkugelpunkt, bei der die Probe die Form einer Halbkugel annimmt und der Fließpunkt. Der Nachteil dieser Methode ist, dass aus ihr keine Rückschlüsse auf die Prozesse im Probeninneren gezogen werden können [32, 33].

### 2.4.3. Molten slag drip test

Eine ähnlich einfache, empirische Methode zur Eingangskontrolle ist der „Molten slag drip test“ zur Bestimmung der Schmelzrate. Wie in Abbildung 3 dargestellt ist, wird das Pulver induktiv beheizt. Das geschmolzene Pulver läuft nach unten ab und wird in einer Auffangtasse gewogen [34, 35, 36]. Bei granulierten Pulvern kam es immer wieder zu Fehlergebnissen, weil die Granalien durch die Apparatur durchliefen. Mittlerweile wurde diese Methode auch für Granalien optimiert [37]. Über Reaktionen beim Aufschmelzen sagt aber auch diese Methode nichts aus.

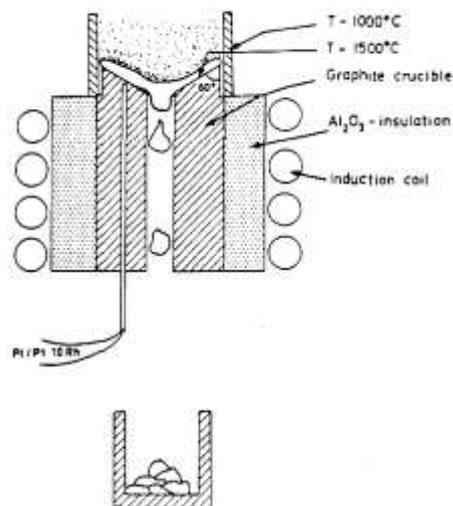


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Ermittlung der Schmelzrate (aus [34])

### 2.4.4. Weitere phänomenologische Prüfmethoden

Neben den oben genannten Methoden gibt es eine Vielzahl an weiteren Methoden, die angewandt wurden und werden. Einer Gruppe liegt das Prinzip zu Grunde, dass Pulver in einem Tiegel bei einer definierten Temperatur, z.B.  $1400\text{ °C}$ , für eine definierte Zeit in einen Ofen gestellt werden und nach Ablauf dieser Zeit der Anteil des geschmolzenen Pulver erhoben und bewertet wird [27]. Bei einer vergleichbaren Methode wird die Zeit gemessen, die ein Pulver bei definierter Temperatur bis zur vollständigen Verflüssigung braucht [26]. Wieder andere Methoden variieren die Art der Beheizung. Entweder befindet sich die Probe in einem Tiegel, der induktiv von unten beheizt wird [38, 39], oder die Probe wird überhaupt auf ein flüssiges Stahlbad aufgebracht [31, 25].

Bei der sogenannten Erweichungsmethode wird das Gießpulver zu einem Zylinder verpresst und bei 1400 °C in einen Ofen gegeben. Ein Korundstange wird auf dem Zylinder platziert, die Verschiebung der Stange aufgezeichnet und ausgewertet. Das Erweichen wird als Funktion über die Zeit angegeben [25].

### 2.4.5. Thermoanalyse

Ebenso zu den Standardmethoden zählt die simultane Thermoanalyse (STA), die eine Messung der Thermogravimetrie (TG) mit der Differenzialthermoanalyse (DTA) kombiniert. Sie nutzt den charakteristischen Energieumsatz eines Stoffes beim Phasenübergang und basiert auf einem Vergleich der Proben temperatur mit der einer ausgewählten Referenzsubstanz, die im zu untersuchenden Temperaturbereich keine Phasenübergänge aufweist. Die Probe wird gleichzeitig mit der Referenzsubstanz während der Messung unter definierter Atmosphäre und mit einem gegebenen Temperaturprogramm in einer symmetrischen Messkammer aufgeheizt und abgekühlt. Bei konstanter Heiz- bzw. Kühlrate wird über Temperaturfühler die Temperatur (T) unter beiden Tiegeln (Probe und Referenz) gemessen und die Differenz aufgezeichnet. Eine solche Temperaturdifferenz zeigt endotherme oder exotherme Prozesse an. Gleichzeitig werden mittels einer Waage Massenänderungen protokolliert [40, 41]. Die STA hat den Vorteil, dass sie relativ einfach und schnell ist. Besonders gut lassen sich mit dieser Methode der Kohlenstoffabbrand und die Kristallisationstemperaturen bestimmen. Allerdings sind die Messwerte vom der Heiz- bzw. Kühlrate und der Einwaage abhängig. So wird z.B. der Kohlenstoffabbrand mit zunehmender Heizrate hin zu höheren Temperaturen verschoben [42]. Die Schmelzenthalpie  $\Delta H^{\text{fus}}$  kann durch Messen des endothermen Schmelzbereiches mittels quantitativer DTA bestimmt werden. Hierbei wird anhand von Messungen an Referenzmaterialien die Empfindlichkeit des Messsensors kalibriert so dass anschließend das Messsignal von  $\mu\text{V}$  in  $\text{mW}$  umgerechnet werden kann. Die Messkurve zeigt während des Erhitzens allerdings viele Peaks, da Gießpulver aus verschiedensten Komponenten bestehen, sodass es schwierig ist, einen eindeutigen Wert für  $\Delta H^{\text{fus}}$  zu lokalisieren. Die Ermittlung der  $c_p$ -Wertes von Gießpulvern kann mittels Differential Scanning Calorimeter (DSC) erfolgen [43].

### 2.4.6. Stufenglühungen

Hierbei handelt es sich um eine Methode, bei der Proben bis zu einer gewünschten Temperatur in einem Tiegel erhitzt werden und zumeist bei dieser Temperatur bis zum Einstellen des chemischen Gleichgewichts gehalten werden. Danach werden die Proben auf Raumtemperatur abgeschreckt. Anschließend können die Proben mineralogisch untersucht werden. Der Nachteil hierbei ist, dass eine gewisse Unsicherheit besteht, ob nicht während des Abkühlens Phasen gebildet wurden, die bei der Maximaltemperatur nicht vorhanden waren. In der Regel ist diese Unsicherheit bei Abschreckung gering, da nur Phasen mit einer sehr geringen Kristallgröße dabei gebildet werden können [26, 35, 44].

### 2.4.7. Heitzschmikroskopie und „Confocal Scanning Laser Microscope“ (CSLM)

Eine auch in dieser Arbeit angewandte Methode ist die Heitzschmikroskopie, bei der eine Probe in einer Heizkammer unter einem Auflichtmikroskop aufgeschmolzen wird. Das Aufschmelzen der einzelnen Rohstoffe und die Bildung neuer Phasen kann mit diesen Methoden direkt untersucht werden. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich in Kapitel 3.2.6. Die CSLM Technik entspricht vom Prinzip der Heitzschmikroskopie. Im Gegensatz zu dem hier verwendeten Heitzschmikroskop ist dabei die Lichtquelle keine

Quecksilberdampflampe, sondern ein Laser, der die Oberfläche der Probe abrastert [45].

### 2.4.8. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (RDA) wird zur Analyse von Gießpulvern standardmäßig eingesetzt, mit der Einschränkung, dass nur kristalline Phasen scharfe Peaks zeigen, die gut ausgewertet werden können. Synthetische Gläser wie Hochofenschlacke und Flugasche können sich bei entsprechender Menge als langgezogene, niedrige Peaks im Untergrund zeigen. Mittels Rietveld-Methode können die Phasengehalte auch quantitativ ausgewertet werden. Durch die große Anzahl der sich überlagernden Peaks bedingt durch die Vielzahl an Komponenten stellen die Ergebnisse nur eine grobe Abschätzung dar. Amorphe Phasen können nur mit großen Unsicherheiten berücksichtigt werden. In letzter Zeit wurde die Röntgendiffraktometrie aber auch in Verbindung mit einer Heizkammer genutzt, um die Phasenumwandlungen beim Aufschmelzen in situ ermitteln zu können. Ein großer Nachteil ist noch immer die Zeit, die benötigt wird, ein komplettes Spektrum aufzunehmen, obwohl die Zählraten der Detektoren in der Vergangenheit entschieden verbessert wurden. Aus diesem Grund wird in der Praxis während des Aufschmelzens nur ein eingeschränkter Winkelbereich betrachtet und die Verweilzeit an einem Winkel so kurz wie möglich gehalten. Für eine quantitative Auswertung der Phasen reichen die so erzielten Spektren nicht aus, sodass dafür Messungen nach Stufenglühungen durchgeführt werden müssen [18, 40].

### 2.4.9. Thermochemische Kalkulation

Thermodynamische Berechnungen sind in der Feuerfestindustrie ein nützliches Hilfsmittel, um Phasenparagenesen bei gewünschten Temperaturen im Gleichgewicht zu berechnen. Für fluorhaltige Gießpulver ist diese Methode noch nicht anwendbar, da in den zur Verfügung stehenden Datenbanken die Datensätze für  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  in Verbindung mit Fluor nicht konsistent sind. Erste Versuche wurden dennoch bereits von anderen Forschergruppen unternommen [46]. Die errechneten Phasen stimmen aber nicht mit der Praxis überein. Wie [47] berichtet arbeitet ein Konsortium an der Bereitstellung einer thermodynamischen Datenbank für das System  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$ . Erste Resultate liegen bereits vor, allerdings waren diese Daten zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Dissertation noch nicht allgemein verfügbar.

## 2.5. Schmelzverhalten

### 2.5.1. Schichtenbildung über dem Meniskus

Wie in 2.1 beschrieben, werden die Gießpulver dem flüssigen Stahl in der Kokille aufgegeben. Da Gießpulver Gemische verschiedenster Rohstoffe sind, besitzen sie keinen Schmelzpunkt sondern ein Schmelzintervall. Abhängig von der Zusammensetzung werden in der Literatur Werte zwischen  $1100\text{ °C}$  und  $1250\text{ °C}$  angegeben, bei denen die Gießpulver komplett aufgeschmolzen sind [13, 48]. Bis das Pulver gänzlich aufgeschmolzen ist, durchläuft es mehrere Schritte. Die daraus resultierende Schichtenbildung in der Kokille wurde in der Literatur oftmals beschrieben [11, 13, 26, 49, 50], jedoch divergiert die Zahl der angegebenen gebildeten Schichten zwischen 3 und 5. In Abbildung 4 ist ein Beispiel für einen dreischichtigen Aufbau dargestellt, in dem die Temperatur in Abhängigkeit von der Höhe über den Meniskus eingetragen ist [51]. Nach [52] verläuft der Schmelzprozess in der Kokille in vier Schritten:

- Nach Zugabe des Gießpulvers wird das Gießpulver erhitzt, verbleibt aber in seiner ursprünglichen Morphologie und Struktur.

- Bei fortschreitender Erwärmung beginnt der Kohlenstoff im Gießpulver zu verbrennen. Einzelne Rohstoffpartikel berühren einander und eine Versinterung beginnt, welche mit steigender Temperatur und zunehmendem Kohlenstoffverlust zunimmt.
- Die eingesetzten Rohstoffe beginnen zu schmelzen. Es bilden sich Schmelzperlen, die von Kohlenstoff umhüllt sind. Sobald der Kohlenstoff vollständig abgebrannt ist, koaleszieren diese Schmelzperlen.
- Zum Schluss bildet sich ein flüssiger Gießschlackenpool.

Unterschiede zwischen Pulvern und Granulaten sind bekannt. Während in Laborversuchen Granulate dem vorher beschriebenen Schichtaufbau Folge leisteten, wurde hingegen bei Pulvern das Auftreten von Inseln geschmolzenen Pulvers in der Sinterschicht beschrieben [27].

Von entscheidender Bedeutung beim Gießen rissfreier Brammen ist die Höhe der Schlackenschicht in der Kokille. Eine Badhöhe von über 5 mm wird empfohlen, die außerdem während des ganzen Gusses über die gesamte Kokillenbreite konstant sein sollte. Das heißt, die Massenströme der zufließenden und der abfließenden Schlacke müssen ident sein [53]. Da sich diese Schicht zu Beginn eines Gusses erst aufbauen muss, ist bei den ersten Metern der Bramme mit Oberflächenfehlern zu rechnen. Mit speziellen Angießpulvern, die auf sehr kurze Aufschmelzzeiten getrimmt sind, kann der Fehlerbefall verhindert werden, da sich ein gleichmäßiger Badspiegel frühzeitig einstellt [6, 54].

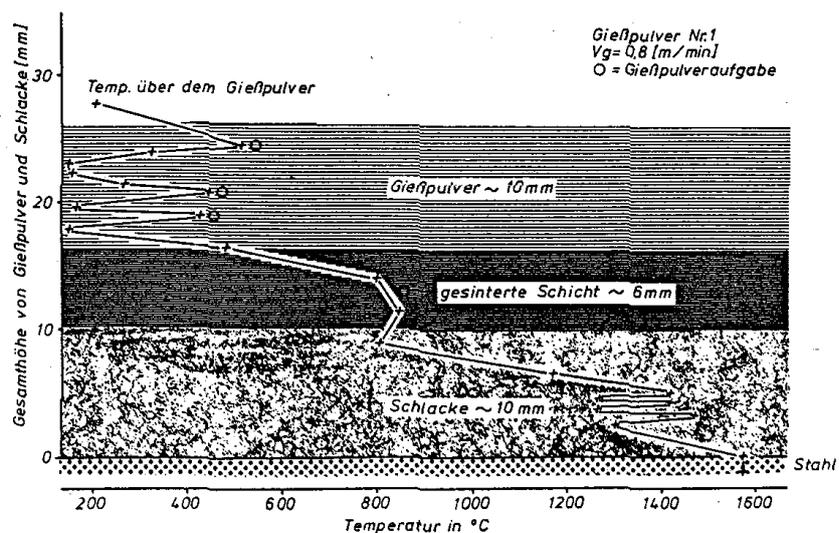
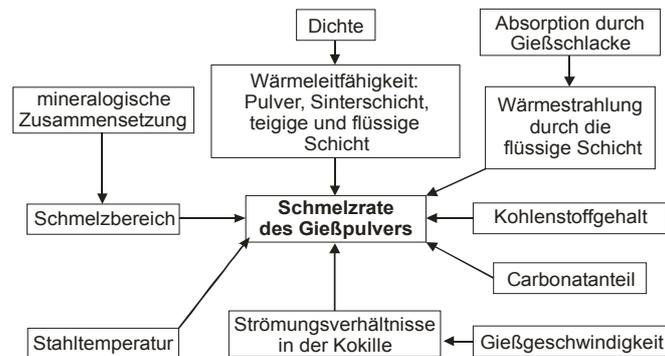


Abbildung 4: Beispiel für einen Temperaturverlauf in Gießpulver und Schlacke in der Kokille (aus [51])

### 2.5.2. Schmelzrate

Die Zeit, die eine Gießpulvermenge zur Bildung einer flüssigen Schlackenschicht in der Kokille benötigt, wird als Schmelzrate bezeichnet. Sie hat einen signifikanten Einfluss auf das Betriebsverhalten von Gießpulvern. Wenn sie zu hoch ist, ist es unmöglich, eine stabile Schicht von nicht geschmolzenem Pulver auf dem Meniskus zu halten. Instabilitäten und das Fehlen einer Isolationsschicht können zu vermehrter Schlackenkranzbildung bis hin zum Einfrieren des Stahlmeniskus führen. Auf der anderen Seite führt eine zu geringe Schmelzrate zu einem Mangel an flüssiger Schlacke, sodass eine gleichmäßige Schmelzung nicht erreicht wird. Dies kann wiederum zu Oberflächendefekten wie Longitudinalrissen und Durchbrüchen führen [27].

Wie in Abbildung 5 dargestellt ist, ist die Schmelzrate von hoher Komplexität und nach [37] das Produkt vieler Faktoren. Zusätzliche betriebliche Parameter, die Einfluss auf das Gießpulververhalten ausüben, sind in Tabelle 3 aufgelistet. Besonders hervorgehoben seien hier alle Parameter, die die Strömungen, insbesondere die Turbulenzen in der Kokille, betreffen, da diese zu einer Vergrößerung der Stahlbadoberfläche und dadurch zu einer Erhöhung der Schmelzgeschwindigkeit führen [55,13,56,57, 58].



**Abbildung 5: Schematische Darstellung der Einflussfaktoren auf die Schmelzrate von Gießpulvern (aus [37])**

**Tabelle 3: Einflüsse auf das Gießpulververhalten**

operative Einflussgrößen	chemisch Einflussgrößen	Anwendung
Gießgeschwindigkeit Kokillenbreite SEN Design Kokillendesign, -beschichtung Gießspiegelüberwachung Hubhöhe Oszillationsfrequenz Negative Strip Time (Periode in der die Abwärtsbewegung der Kokille die Gießgeschwindigkeit übersteigt)	Stahlqualität Schlacke-Stahl Interaktionen	Gießpulverzugabep Praxis Argonspülung Kokillewartung Anforderungen an die Oberflächenqualität SEN: Rampe und Eintauchtiefe Stahlherstellung

### 2.5.3. Vertikaler Wärmetransport

Der Wärmeentzug oberhalb des Pulvers spielt, wie in Abbildung 4 zu erkennen ist, bei Vorhandensein einer ausreichenden und konstanten Pulverschicht keine Rolle, da die Temperaturleitfähigkeit  $a$  der Gießpulverschicht in ungefähr der gleichen Größenordnung ( $a = 3 \text{ bis } 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) wie die dichter kristalliner oder glasiger Stoffe liegt und eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur (zwischen 25 und 700 °C) zeigt. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda = ac_p\rho$ , wobei  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck und  $\rho$  die Dichte sind, ist entsprechend der niedrigeren scheinbaren Dichte der lockeren Pulver niedriger [13]. Besonders durch den Einsatz von Granalien, die ein geringeres Schüttgewicht und einen geringeren Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu Pulvern aufweisen, können die Abstrahlungsverluste gering gehalten werden. Bei ungleichmäßiger Zugabe des Gießpulvers sind durch die unterschiedliche Isolationswirkung der frischen Gießpulverschüttung Schwankungen der Schlackenpooltiefe [14] zu erwarten, da eine bessere Isolierung die

Schmelzgeschwindigkeit erhöht. In Tabelle 4 sind gemessene Werte für Schüttdichten und Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda$  der einzelnen Gießpulvertypen angeführt [59].

**Tabelle 4: Schüttdichte- und Wärmeleitfähigkeitswerte handelsüblicher Gießpulver (aus [59])**

	Staubfeine Pulver	Extrudierte Pulver	Kugel/ Hohlkugelgranulate
Schüttdichte / $\text{g cm}^{-3}$	0,9 - 1,2	1,1 - 1,3	0,85 - 1,15
$\lambda$ -Wert/ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,19 - 0,27	0,24 - 0,29	0,17 - 0,25

Der Wärmeübergang in der flüssigen Schicht findet überwiegend durch Strahlung und Konvektion statt. Der Koeffizient der Gitterleitfähigkeit verbleibt im Bereich von  $0,4 \pm 0,2 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ , während der Leitfähigkeitskoeffizient der Strahlung einen Wert von  $k_r = 7 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  für eine relativ dicke Schicht ( $20 \pm 10 \text{ mm}$ ) einer niedrigeisenoxidhaltigen Schlacke erreicht. Der Wärmeübergang wird darüber hinaus durch Konvektion gesteigert [13].

Durch die vernachlässigbaren Wärmeverluste an der Oberseite ist der Wärmestrom zum örtlichen Schlackenverbrauch proportional. Der Wärmeentzug von der Stahloberfläche ist eng mit der Enthalpieänderung des Pulvers verbunden. Nach Schwerdtfeger [13] gilt folgende Abschätzung. Bei einem angenommenen Gießpulververbrauch von  $0,4 \text{ kg t}^{-1}$ , einer Gießgeschwindigkeit von  $1 \text{ m min}^{-1}$  und einer spezifischen Enthalpie der Schlacke ( $h_{1500} - h_{25}$ ) von  $2,2 \text{ MJ kg}^{-1}$  ergibt sich ein Wärmestrom  $\Phi \cong q_{(h_{1500} - h_{25})} \cong 0,1 \text{ MW m}^{-2}$ . Das ist 15- bis 20mal kleiner als die Wärmestromdichte in Berührung mit der Kokille im Meniskus.

Neben dem Wärmetransport wird das Schmelzen des Pulvers von der Kinetik der ablaufenden chemischen Reaktionen und Phasenumwandlungen bestimmt und hängt somit außer von der chemischen auch von der mineralogischen Zusammensetzung des Gießpulvers, der Korngröße und der Art des beigemengten Kohlenstoffs ab [25]. Anhand von Gießpulvern, die zur Carbonatzersetzung und Kohlenstoffverbrennung vor der Prüfung wärmebehandelt wurden, ist beobachtbar, dass in jenen Bereichen in denen keine Reaktionen ablaufen, die Enthalpie-Temperaturkurven unterschiedlicher Gießpulversorten sehr ähnlich sind. Die durchschnittliche Wärmekapazität beträgt  $1100 \text{ J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ . Die Schmelzwärme wurde an Schlacken gemessen und liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Silikate. Als Beispiel nennt Schwerdtfeger  $H^{fus} = 5,3 \cdot 10^5 \text{ J kg}^{-1}$  für ein ausgewähltes Pulver [13].

#### 2.5.4. Berechnungsmodelle für Schlackenpooltiefe und Schmelzrate

Wie schon erwähnt ist die Schlackenpooltiefe ein wichtiger Parameter für das Gießen fehlerfreier Produkte. Einen Ansatz für die Berechnung Schlackenschichtstärke ( $d$ ) stellt Gleichung (1) dar [56].

$$d = \left( \frac{a}{v_1} \right) \ln \left[ \frac{(1-f)c_{p,l}(T_m - T_{liq})}{\Delta H^{fus} + c_{p,s}(T_{liq} - T_{amb})} \right] \quad (1)$$

$a$  ist die Temperaturleitfähigkeit des Pulvers in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $c_{p,l}$  und  $c_{p,s}$  die durchschnittlichen Wärmekapazitäten der flüssigen Schlacke und des festen Pulvers in  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $\Delta H^{fus}$  die spezifische Schmelzenthalpie in  $\text{J kg}^{-1}$ ,  $f$  der Anteil der flüchtigen Bestandteile,  $v_1$  durchschnittliche senkrechte Geschwindigkeit der flüssigen Schlacke in  $\text{m s}^{-1}$ ,  $T_m$  die Stahltemperatur in K,  $T_{liq}$  die Schmelztemperatur des Pulvers in K und  $T_{amb}$  die Umgebungstemperatur in K. Die Schlackendicke hängt somit direkt proportional von der Temperaturleitfähigkeit ab. Der Term zwischen den Klammern enthält nur auf den

Schmelzvorgang bezogene Daten und erhöht sich, wenn die Gießpulverschmelztemperatur sinkt.

Valentin et. al. [55] verwenden die Fouriesche Wärmeleitgleichung unter Einbeziehung der Wärmetönung beim Erhitzen der Gießpulver las Wärmesenke zur Berechnung der Temperaturverteilung oberhalb des Meniskus. Daraus folgern die Autoren die Stärke der geschmolzenen Schlackenschicht.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\kappa}{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\kappa}{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{S}{\rho c_p} \quad (2)$$

$T$  ist die Temperatur in K,  $t$  die Zeit in sec,  $x$  die Entfernung zur Kokille in mm,  $y$  die Entfernung zum Meniskus in mm,  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit des Gießpulvers in  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $\rho$  die Dichte des Gießpulvers in  $\text{kg m}^{-3}$ ,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität des Gießpulvers in  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$  und  $S$  die Wärmesenke des Gießpulvers während des Erhitzens in  $\text{J m}^{-3} \text{sec}^{-1}$ .

Die Berechnung erfolgte mit einer finiten Elemente-Methode. Als Ergebnis erhielten sie unter Einbeziehung der Schmelztemperatur eine ortsabhängige Schlackenschichtstärke. Demnach ist die Schlackenschichtstärke in der unmittelbaren Umgebung des Tauchrohres am dicksten, während im Vergleich dazu an der Kokillenwand, insbesondere den Ecken, viel festes Pulver zu erwarten ist.

Wie schon erwähnt wurde ist die Schmelzrate ein wichtiger Parameter. In [31] wird von einem Versuch berichtet, bei dem jeweils 4 kg von vier verschiedenen Gießpulvern gleichzeitig auf ein Stahlbad aufgebracht wurden, wobei die einzelnen Gießpulver durch Stege aus Magnesia getrennt waren. Die Schmelzrate wurde über die Messung der Änderung der Höhe der flüssigen Schlackenschicht ermittelt. Die Ergebnisse zeigen den Einfluss der Kohlenstoff- und Carbonatgehalte sowie der Schüttdichte auf die Schmelzrate. Aus den experimentellen Ergebnissen wurde folgende empirische Gleichung (3) zur Berechnung der Schmelzrate erstellt.

$$R_m = 16.8(\sum k^* (\% \text{Carbonat})) - 0.00336 C_v + 0.0477 \quad (3)$$

$R_m$  ist die die Schmelzrate in  $\text{mm s}^{-1}$ ,  $k^*$  die Zersetzungsrate der Carbonate bei vorkommen mehrere Carbonate bei 1623 K in  $\text{s}^{-1}$  für die unterschiedlichen Gießpulver und  $C_v$  den Kohlenstoffgehalt pro Volumenseinheit in  $\text{kg m}^{-3}$  z.B.  $C_v = \text{Masse} \% \text{ Kohlenstoff mal der Gießpulverschüttdichte} (\text{kg m}^{-3})$ .

Im Gegensatz dazu kann mittels Gleichung (4) die Schmelzrate  $MR$  in  $\text{kg s}^{-1}$  praxisbezogen über den brammenmantelflächenbezogenen Gießpulververbrauch  $Q_s$  in  $\text{kg m}^{-2}$ , die Abmessungen der Kokillenbreit- und Schmalseite  $w$  und  $t$  in m, so wie der Gießgeschwindigkeit  $v_c$  in  $\text{m s}^{-1}$  errechnet werden [60].

$$MR = (w+t)Q_s v_c \quad (4)$$

In der Literatur wird aber auch eine Reihe von Formeln zur Berechnung des Gießpulververbrauchs, die hauptsächlich auf der Analyse von Werksdaten gründen, genannt. In [60] sind die bekanntesten Gleichungen zusammengestellt. Die einfachsten Ansätze beinhalten lediglich die Gießgeschwindigkeit und die Viskosität der Schlacke. Komplexere Modelle berücksichtigen zusätzlich die Kontaktfläche zwischen Gießpulverschlacke und Stahl bzw. das Verhältnis von Gießpulvervolumen und Kontaktfläche, die Erstarrungstemperatur, die Druckverteilung mit Hilfe der Schlackenschichthöhe oder den Mehrverbrauch, der sich durch die Bildung von Oszillationsmarken ergibt.

### 2.5.5. Wirkungsweise des Kohlenstoffs

Während die Schmelztemperatur von Gießpulvern von der Phasen- und chemischen Zusammensetzung abhängt, wird die Schmelzrate bei gegebener Mineralzusammensetzung von der Art, der Menge und der Korngröße der Kohlenstoffträger beeinflusst [6, 52, 34]. Deshalb werden einem Gießpulver bis zu fünf verschiedene Kohlenstoffträger zugegeben [53]. Durch seine relativ schlechte Benetzbarkeit verhindert der Kohlenstoff die Agglomeration isolierter Schmelztröpfchen und fördert dadurch das Entstehen einer teilweise geschmolzenen Schicht. Kohlenstoffträger mit einer geringen Korngröße sind effektiver, weil sie die anderen Rohstoffpartikel vollständig umhüllen können, auch wenn die einzelnen Partikel agglomerieren. Ideal verhalten sich Partikelgrößen zwischen 90 und 200 nm [35]. Geringere Korngrößen behindern das Aufschmelzen zu stark, während hingegen größere Kohlenstoffpartikel die Bildung einer dickeren, flüssigen Schlackenmenge begünstigen und nahezu keinen Unterschied in der Schmelzrate zu Pulvern ohne Kohlenstoffzusatz zeigen. In der Praxis erwies sich darum die Verwendung unterschiedlicher Rußtypen zur Kontrolle der Schmelzrate am geeignetsten [18]. Feingemahlener Graphit ist aber ebenso wirksam [34]. Wie eine Studie [53] zeigte, ist die Verteilung der Kohlenstoffpartikel in den Granalien mitverantwortlich für ein homogenes Schmelzverhalten. Eine ungleichmäßige Distribution kann demnach bei Gießgeschwindigkeiten über  $1,9 \text{ m min}^{-1}$  und einer Brammenstärke unter 225 mm zu vermehrter Schlackenkranzbildung führen. Positiv auf eine gleichmäßige Kohlenstoffverteilung wirkt sich die Kombination von Ruß und feinem Koks aus [24]. In Tabelle 5 sind Kohlenstofftypen, sowie deren Korngröße und Flammpunkt nach einer Studie von Däcker et. al. [37] aufgelistet.

**Tabelle 5: Übersicht Kohlenstoffträger (aus [37])**

Sorte	Korngröße/ $\mu\text{m}$	Flammpunkt/ $^{\circ}\text{C}$
Ruß	0,028	386-522
Koks	20	511-718
Graphit	74	613-897
Gemahlener Graphit	1,36	613-897

Die Verbrennung des Kohlenstoffs durch die Umgebungsluft folgt dem Boduand-Gleichgewicht [55]. Zusätzliche Sauerstoffquellen zum Luftsauerstoff sind das bei der Dissoziation der Carbonate freiwerdende  $\text{CO}_2$  und zu einem geringen Anteil der Sauerstoff aus der Reduktion metallischer Oxide [37]. Der Kohlenstoffabbrand findet wie in Kapitel 2.5.1 erwähnt in der losen Gießpulverschüttung und im oberen Teil der Sinterschicht statt. Der Sauerstoff aus der Luft tritt an der Oberfläche ein und diffundiert in Richtung Stahlbad [38]. Wegen der niedrigen Temperaturen an der Oberfläche finden dort noch keine Reaktionen statt. Sobald die Temperaturen ausreichen, beginnt der Kohlenstoff unter Bildung von  $\text{CO}_2$  zu verbrennen. In den unteren Regionen, wo die Temperaturen hoch sind, reagiert das  $\text{CO}_2$  mit Kohlenstoff zu  $\text{CO}$ . Das  $\text{CO}$  diffundiert aufwärts und reagiert mit dem abwärtsdiffundierenden Sauerstoff zu  $\text{CO}_2$ . Eine Mischung aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  verlässt die Schüttung an der Oberfläche. Wichtig für den Betrieb ist, dass die Heizrate und die Reaktionsrate im Gleichgewicht sind, damit kein Kohlenstoff an den flüssigen Stahl gelangen kann, was zur Aufkohlung des Stahls führen würde [38]. In isothermen Laborexperimenten wurde die Kinetik der Kohlenstoffverbrennung in Gießpulverschichten untersucht. Bei niedriger Temperatur ( $300, 400^{\circ}\text{C}$ ) wird die Verbrennungsrate durch die chemische Reaktion  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ , bei höheren Temperaturen ( $600 \text{ bis } 800^{\circ}\text{C}$ ) durch den Massetransport vom Sauerstoff in der Gießpulverschicht und in dem darüberliegenden Gasraum dominiert. Dazwischen liegt ein Bereich, in dem beide Prozesse von Bedeutung sind [61]. Durch

unterschiedliche Kohlenstoffträger wird die Abbrandkinetik hauptsächlich bei tiefen Temperaturen beeinflusst. Es zeigte sich, dass bei 400°C die Abbrandgeschwindigkeit in der Reihenfolge Ruß, Flugaschenkohlenstoff, Koksstaub und Graphit abnimmt [62]. Singh et.al. [32] untersuchten die Verbrennungsreaktivität verschiedener Kohlenstoffträger in dem sie ihre Aktivierungsenergie während der Verbrennung maßen. Ihre Untersuchung zeigt, dass alle Typen zum einen Teil aus amorphen zum anderen Teil aus kristallinem Kohlenstoff bestehen. Deshalb zeigt die Messkurve, in der die Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt ist, zwei Äste. Der erste Ast, bei niedrigeren Temperaturen, ist auf den amorphen Anteil zurückzuführen, wobei seine Steigung bei allen untersuchten Proben nahezu gleich ist. Die Autoren kommen deshalb zum Schluss, dass der amorphe Anteil in allen Proben von ähnlicher Natur ist. Dahingegen differiert die Steigung des zweiten Astes, der auf den kristallinen Anteil gründet. Beim Vergleich aller untersuchten Proben stellte sich heraus, dass mit sinkendem amorphen Anteil des Kohlenstoffträgers die Aktivierungsenergie steigt während die Reaktivität sinkt. Dies beeinflusst die Schmelzrate der Pulver. Deshalb zeigt Gießpulver mit Graphit die niedrigste Schmelzrate und metallurgischer Koks die höchste. Die Verbrennungsrate der Kohlenstoffträger spielt aber nach [35] gegenüber ihrer Partikelgröße auf die Schmelzrate nur eine untergeordnete Rolle.

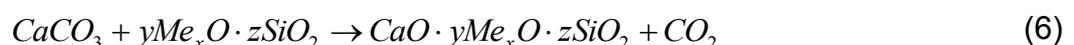
#### 2.5.6. Dissoziation der Carbonate

Wie in Kapitel 2.2.2, Tabelle 2 erwähnt, wird eine Reihe von Oxiden in Form carbonatischer Rohstoffen eingebracht. Der Carbonatgehalt eines Gießpulvers beeinflusst das Aufschmelzverhalten entscheidend [13]. Durch seine Gegenwart kommt es bei der thermischen Zersetzung zu einer Gasentwicklung [14]. Nach Abratis et al. [63] reagiert das aus den Carbonaten frei werdende CO<sub>2</sub> kann in den heißen Zonen der Gießpulverschicht mit Kohlenstoff bzw. Grafit, wodurch sich neben dem toxischen CO-Gas auch ein erhöhter Kohlenstoffabbrand ergeben kann. Außerdem neigen Pulver mit hohem Carbonatgehalt zur Flammenbildung in der Kokille. Es ist bekannt, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit der Carbonate bei steigender Temperatur zunimmt. Die Kinetik ist jedoch kompliziert, erfolgt über mehrere Reaktionen und läuft in Gießpulvern abhängig von der Zusammensetzung unterschiedlich ab [62].

CaCO<sub>3</sub> dissoziiert im Gleichgewicht bei 1atm entsprechend der Reaktionsgleichung (5) bei 893,5 °C[64].



Freies Calciumoxid ist jedoch wie alle anderen basischen Oxide mit anderen sauren Komponenten des Pulvers im Ungleichgewicht und hat daher die Tendenz, mit dem zugesetzten Quarzmehl, Silikaten und weiteren basischen Oxiden Meta- und Orthodisilikate zu bilden. Die Zersetzung des zugesetzten Kalkmehls würde, wenn sie unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgen würde, nicht entsprechend der Gleichung (5) sondern gemäß Reaktionsgleichung (6) ablaufen. Durch die Reaktion von CaO mit den Silikaten wird der CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Vergleich zu Gleichung (5) bei gleicher Temperatur erhöht, sodass die Gleichgewichtstemperatur bei konstantem CO<sub>2</sub> Partialdruck zu geringerer Temperatur verschoben wird [26].



Soda, Pottasche und Lithiumcarbonat beeinflussen den Schmelzprozess in Verbindung mit Quarzsand durch die Bildung niedrig schmelzender Eutektika und verkürzen

dadurch die Aufschmelzzeit der Glasrohstoffe. In Abbildung 6 sind zwei Beispiele für den Einfluss von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf das Aufschmelzen von Gießpulvern dargestellt [46].

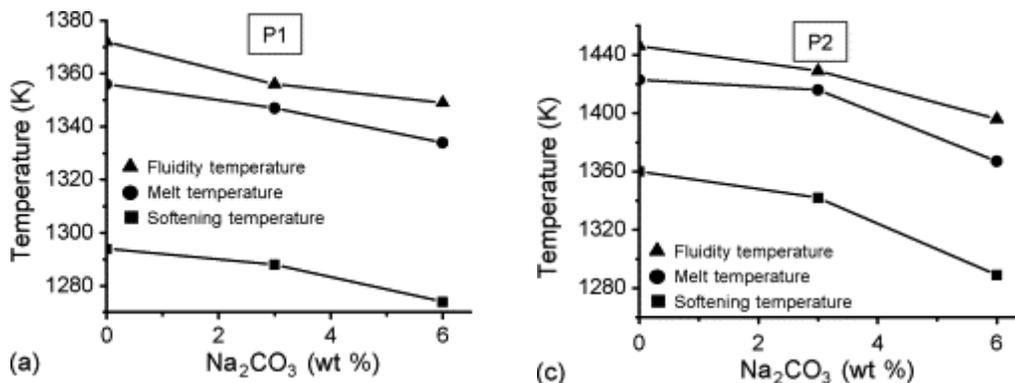
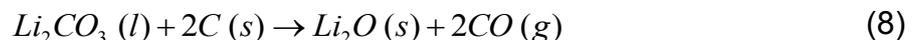
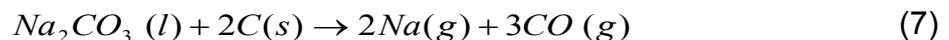


Abbildung 6: Änderung der Erweichungs-, Schmelz- und Fließtemperatur unter Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu P1 (a) und P2 (c) (aus [46])

Kim et. al. [65] beschäftigten sich eingehend mit dem Dissoziationsverhalten von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in inerter Atmosphäre durch Argonspülung mit und ohne Zusatz von Ruß. Ohne Ruß zersetzt sich  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  demnach mit einem relativ geringen Reaktionsfortschritt erst nach Erreichen des Schmelzpunktes von  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dissoziiert ebenfalls erst ab seinem Schmelzpunkt von  $720\text{ }^\circ\text{C}$ , wobei die Reaktionsrate höher als die von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ist. Im Fall von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ist die Reaktion bei  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  nicht abgeschlossen, während bei  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ab  $1076\text{ }^\circ\text{C}$  kein weiterer Masseverlust verzeichnet wurde. Die Zugabe von Ruß bewirkt bei beiden Carbonaten eine Beschleunigung des Zerfalls. Der Prozess verläuft gemäß den Reaktionsgleichungen (7) und (8).



wobei im Falle von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  der Reaktionsfortschritt vom Verhältnis Soda zu Ruß beeinflusst wird. Als Erklärung führen die Autoren eine Ummantelung der gebildeten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schmelzperlen durch den Ruß an, die eine Dispergierung der Schmelzperlen bewirkt und so die spezifische Oberfläche im Vergleich zur der der Schmelzperlen ohne Rußzugabe erhöht. Erst wenn der Kohlenstoff konsumiert wurde, agglomerieren die Schmelzperlen. Im Fall von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  konnte keine Agglomeration der Schmelzperlen beobachtet werden. Die Werte der Aktivierungsenergien für die Zersetzung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  allein und in Anwesenheit von Ruß werden mit  $180$  bzw.  $223\text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben.

Stärker wirkt sich die Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  auf die Zersetzung der Carbonate aus.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zersetzt sich bereits ab  $799\text{ }^\circ\text{C}$  (eutektische Temperatur des Zweistoffsystems  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  [66]), und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bereits ab  $600\text{ }^\circ\text{C}$  gemäß den Gleichungen (9) und (10) unter der Bildung von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bzw.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . In beiden Fällen sind das Reaktionsprodukt und die Reaktionsrate unabhängig vom Mischungsverhältnis, solange beide Reaktanden vorhanden sind. Im Vergleich zur Zugabe von Ruß sind die Reaktionsraten in Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  höher.



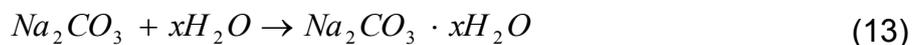
Der Zersetzungsmechanismus läuft bei beiden Carbonaten über die Bildung einer flüssigen Phase an den Korngrenzen ab. Während die Lösung der Körner weiter voranschreitet, bilden sich aus der Schmelze  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(s)$  bzw.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3(s)$ . Herrscht ein  $\text{SiO}_2$ -Mangel in der Mischung, reagiert das verbleibende Carbonat mit der neu gebildeten Phase zu  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Bei höheren Temperaturen konnte

zusätzlich die direkte Dissoziation von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  beobachtet werden. Herrscht hingegen ein  $\text{SiO}_2$ -Überschuss, kommt die Reaktion zum Erliegen, sobald der carbonatische Reaktand komplett umgesetzt ist, sodass ein Rest  $\text{SiO}_2$  bestehen bleibt. Die Aktivierungsenergie für die Zersetzung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  beträgt  $426 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$   $198 \text{ kJ mol}^{-1}$  [66, 67]

In Gegenwart allgemeiner Silikate verläuft die Dissoziation von Natriumcarbonat gemäß Gleichung (11) [26].



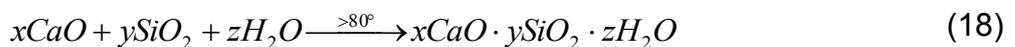
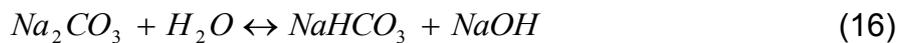
Aus der Glasindustrie [68] ist bekannt, dass Natriumcalciumcarbonate schmelzbeschleunigend wirken. In Abhängigkeit der Temperatur entstehen durch Zugabe von Wasser die Doppelcarbonate Pirssonite  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und Gaylussit  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  im Rohstoffgemenge neben aggressiven Alkali- und Erdalkalihydroxiden, so wie Calciumsilicathydratphasen auf den Quarzkornoberflächen. In den Gleichungen (12) - (18) sind die wichtigsten Reaktionen angeführt.



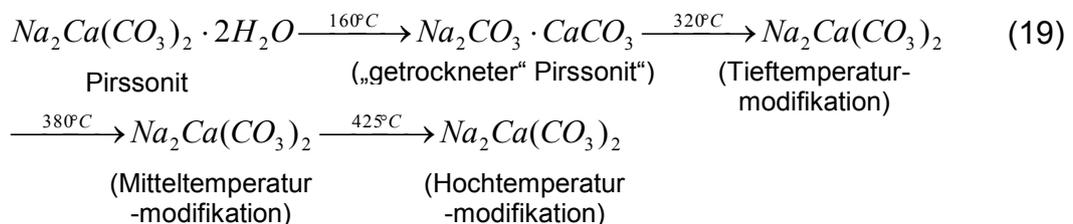
$$(x = 1, 7 \text{ oder } 10)$$



$$(x = 5 \text{ bei } T < 40^\circ\text{C}, x = 2 \text{ bei } T > 40^\circ\text{C})$$

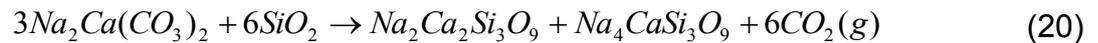


Es ist anzunehmen, dass alle diese Reaktionen auch bei der Suspensierung der Rohstoffe im Zuge des Granulationsprozesses der Gießpulverherstellung auftreten. Beim Erhitzen von Gießpulvern darf deshalb mit denselben oder verwandten Reaktionen gerechnet werden wie sie für das Einschmelzen des Glasgemenges beschrieben werden [68]. Demnach spaltet Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) bei  $120^\circ\text{C}$  Wasser ab. Gaylussit entwässert zweistufig bei  $120^\circ\text{C}$  und  $160^\circ\text{C}$ , während Pirssonit sein gesamtes Kristallwasser bei  $160^\circ\text{C}$  abgibt. Am Beispiel des Pirssonit wird im folgenden Schema gezeigt, welche Stadien die Doppelcarbonate während des Einschmelzens durchlaufen.



Zusätzlich wird die Bildung von Doppelcarbonaten durch Festkörperreaktion der Soda und des Calcits ( $\text{CaCO}_3$ ) im Glasgemenge ab  $500^\circ\text{C}$  beschrieben [68]. Bestätigt wird dies durch eine Studie von Smith et. al. [69]. Diese untersucht die Bildung von Doppelcarbonaten aus der Mischung  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im molaren Verhältnis 1:1. Mittels DTA konnten vier endotherme Phasenübergänge bei  $379^\circ\text{C}$ ,  $432^\circ\text{C}$ ,  $441^\circ\text{C}$  und  $445^\circ\text{C}$  nachgewiesen werden. Im Glasgemenge bilden die Doppelcarbonate bei

760 °C eine Schmelzphase, die mit Quarzsand zu Silikaten reagiert [68]. Dieser Silikatbildungsprozess lässt sich vereinfacht nach Gleichung (20) beschreiben [68].



### 2.5.7. Bildung intermediärer Mineralphasen

Während des Schmelzprozesses werden in der Gießpulverschüttung Zwischenphasen gebildet. Die wichtigste, die in Gegenwart von Fluor fast immer die Hauptphase darstellt, ist Cuspidin ( $Ca_4Si_2O_7F_2$ ) [44]. Der Schmelzpunkt von reinem Cuspidin wurde von Nagata et.al. [70] mit  $1407 \pm 2$  °C bestimmt. Die weiteren thermodynamischen Daten sind in Tabelle 6 angeführt.

**Tabelle 6: Thermodynamische Daten von Cuspidin (aus [70,71,72])**

Schmelzpunkt/°C	1407±2 °C
Gibbsenergie $\Delta G$ / kJ mol <sup>-1</sup>	-5198+0.825T ±12
Wärmekapazität $\Delta H_s$ / kJ mol <sup>-1</sup>	0.382T -135 ± 15
Wärmekapazität $\Delta H_l$ / kJ mol <sup>-1</sup>	0.854T -810 ± 25
Schmelzenthalpie bei 1683K/kJ mol <sup>-1</sup>	119
Schmelzentropie (angenommen)/ kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	70,7

Im binären Phasensystem  $Ca_4Si_2O_7F_2$ - $CaF_2$  beträgt die eutektische Temperatur  $1242 \pm 3$  °C bei 46 Gew.%  $3CaO \cdot 2SiO_2$  und 54 Gew.%  $CaF_2$  [73].

Das Dreiphasensystem  $CaO$ - $SiO_2$ - $CaF_2$  weist vier ternäre Eutektika und zwei Peritektika auf [74]. Ihre Zusammensetzungen und Temperaturen sind in Tabelle 7 aufgelistet, das zugehörige Phasensystem ist in Abbildung 7 dargestellt.

**Tabelle 7: Invariante Punkte im System  $CaO$ - $CaF_2$ - $SiO_2$  (aus [74])**

	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Temp./°C
$CaSiO_3 + SiO_2 + CaF_2$ (ternäres Eutektikum)	33,8	40,7	25,5	1103
$CaSiO_3 + CaF_2 + Ca_4Si_2O_7F_2$ (ternäres Peritektikum)	34,6	40,2	25,2	1116
$Ca_3Si_2O_7 + Ca_3Si_2O_7 + Ca_4Si_2O_7F_2$ (ternäres Eutektikum)	49,6	39,6	10,8	1232
$Ca_2SiO_4 + Ca_3Si_2O_7 + Ca_4Si_2O_7F_2$ (ternäres Peritektikum)	50,4	39,2	10,4	1235
$C_2S + Ca_4Si_2O_7F_2 + CaF_2$ (ternäres Eutektikum)	31,5	18,5	50,0	1114
$Ca_4Si_2O_7F_2 + CaF_2$ (pseudobinäres Eutektikum)	26,8	19,2	54,0	1242
Schmelzpunkt von Cuspidin				1407

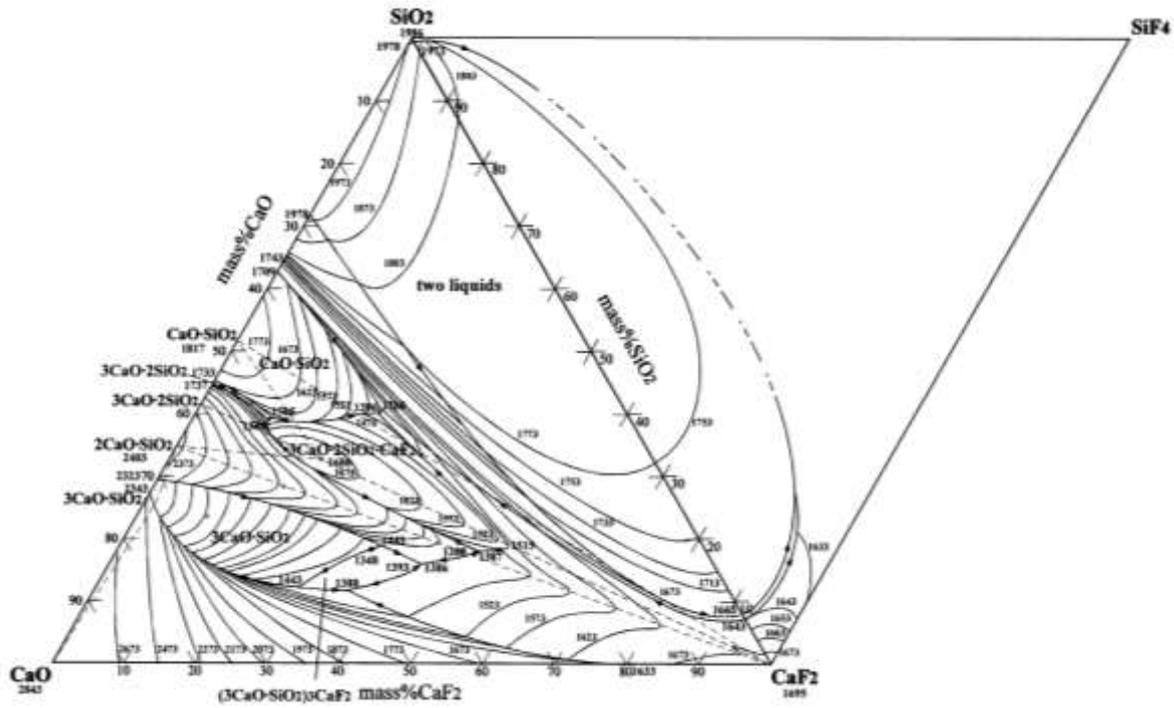


Abbildung 7 : Phasensystem  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-SiF}_4$  (aus [74])

$\text{Na}_2\text{O}$  wird Gießpulvern zur Senkung der Schmelztemperatur zugegeben. In einer  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  Schlacke tendiert  $\text{Na}_2\text{O}$  thermodynamisch zur Bildung von  $\text{NaF}$  [70]. Abbildung 8b zeigt die Auswirkung der Zugabe von 8 Gew.%  $\text{NaF}$  auf das System  $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2\text{-CaF}_2$ .

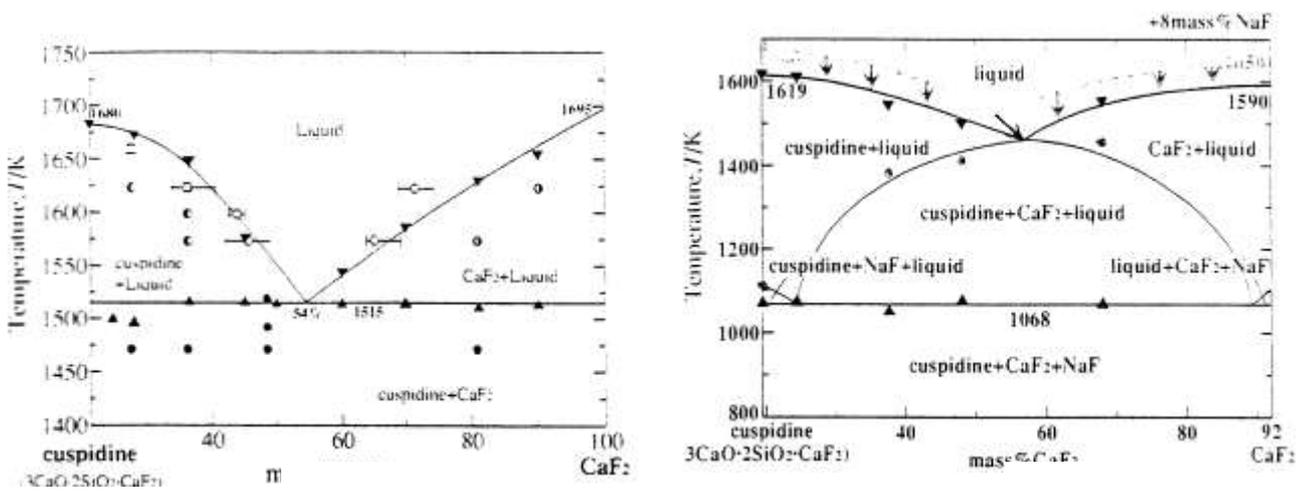


Abbildung 8: a) Binäres Phasendiagramm Cuspidin ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$ )- $\text{CaF}_2$  (aus [70]),  
 b) Pseudobinäres Phasendiagramm Cuspidin- $\text{CaF}_2$  mit 8 Gew.%  $\text{NaF}$  (aus [70])

In Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung des Pulvers werden zusätzlich zu Cuspidin weitere mineralische Phasen während des Schmelzprozesses gebildet. In der Literatur werden die Phasen Pseudowollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ), Pectolith ( $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$ ), Combeit ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ), Natriumcalciumsilikat ( $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{15}$ ), Gehlenith ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})\text{O}_7$ ), und Carnegieit ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) genannt. Villiaumit ( $\text{NaF}$ ), der sich über  $800^\circ\text{C}$  zersetzt, wird selten gebildet. Außerdem wird vom Auftreten nicht identifizierter Phasen berichtet [18, 40, 44, 46]. Grieveson et. al. [44] untersuchten den Phasenbestand nach Glühung bei  $1000^\circ\text{C}$ . Die Linien in Abbildung 9 legen fest, welche

Phasen in Abhängigkeit von der Bruttozusammensetzung neben Cuspidin auftreten. Gleichzeitig geben die Autoren aber zu bedenken, dass vergleichsweise geringe Anteile eines weiteren Oxides genügen um eine andere Phase zu stabilisieren. Als Beispiel nennt er die Bildung von Akermanit ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) in Gegenwart von MgO anstelle von Wollastonit.

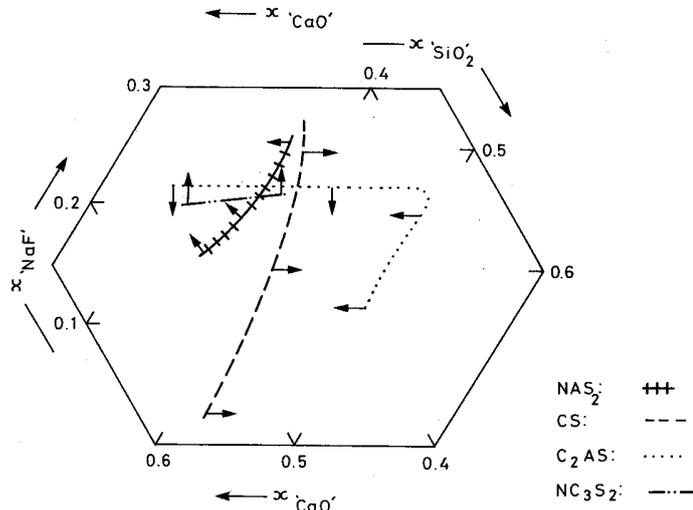


Abbildung 9: Mineralphasenbestand nach Glühung bei 1000°C aus [44].

Hering et. al. [75] untersuchte den Phasenbestand von Gießschlacken aus der Kokille nach dem Vergießen unterschiedlicher Stähle mit variierenden Aluminiumgehalten. Durch die Redoxreaktion war der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gehalt der Schlacken gegenüber dem Originalpulver erhöht. Er beobachtete die Abhängigkeit der zusätzlich zu Cuspidin gebildeten Mineralphasen vom  $\text{Na}_2\text{O}$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt (siehe Abbildung 10). Obwohl diese Phasenparagenese durch Abkühlen einer homogenen Schmelze ermittelt wurde, gibt sie Hinweise auf die beim Aufschmelzen zu erwarteten Phasen.

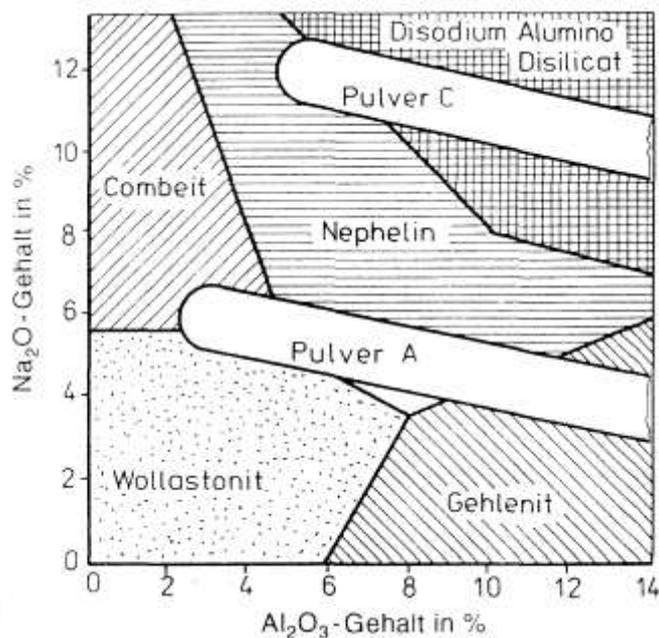


Abbildung 10: Dominierende Mineralphasenanteile zweier Gießpulver in Abhängigkeit vom Gehalt an  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aus [75])

### 2.5.8. *Bildung einer Gasphase*

Neben dem bei der Verbrennung von Kohlenstoff und der Entsäuerung der Carbonate freiwerdenden CO und CO<sub>2</sub> gehen auch andere Elemente des Gießpulvers in die Gasphase über. So detektierten Zaitsev et.al. [76] im gesättigten Dampf über den Proben mit der Knudsen Effusions Massenspektroskopie die Ionen CaF<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, AlF<sub>2</sub><sup>+</sup>, AlF<sup>+</sup>, Al<sup>+</sup>, AlOF<sup>+</sup>, SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>, SiF<sub>2</sub><sup>+</sup>, SiF<sup>+</sup>, NaF<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NaAlF<sub>3</sub><sup>+</sup>, Na<sub>2</sub>AlF<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, KF<sup>+</sup>, BF<sub>2</sub><sup>+</sup>, BF<sup>+</sup>, FeF<sup>+</sup>, MnF<sup>+</sup>, MgF<sup>+</sup>, TiF<sub>2</sub><sup>+</sup> und TiF<sup>+</sup>. Anhand von Referenzspektren wurden die Verbindungen NaF, KF, SiF<sub>4</sub>, AlF<sub>3</sub>, NaAlF<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub>, AlOF, CaF<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub> als die Hauptkomponenten identifiziert. Diese Verbindungen werden auch von Abratis et.al. [77] mit einem Massenspektrometer ermittelt, allerdings nennen sie zusätzlich Na<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub>, AlOF, CaF<sub>2</sub> und BF<sub>3</sub> als Bestandteile der Gasphase. Außerdem weisen sie darauf hin, dass fluorhaltige Verbindungen bereits während des Schmelzprozesses entweichen. Park et. al. [78] führen an, dass das C/S Verhältnis der Schlacke entscheidet, welches Gas entweicht. Aus ihren Untersuchungen schließen sie, dass bei einem C/S Verhältnis zwischen 0,8 und 1 bei silikatischen Schmelzen SiF<sub>4</sub> die Hauptkomponente ist, während ab einen C/S-Verhältnis über 1 mit dem Entweichen von CaF<sub>2</sub> zu rechnen ist.

### 3. Durchführung

#### 3.1. Proben

##### 3.1.1. Modellpulver

Zum besseren Verständnis der Vorgänge während des Schmelzens wurden Modellpulver aus den Komponenten Wollastonit mit einem Reinheitsgrad >99 %, Fluorit mit einem Reinheitsgrad von 99,5 %, Hochofenschlacke, deren chemische Zusammensetzung in Tabelle 8 gegeben ist, und Natriumcarbonat mit einem Reinheitsgrad von >99,5% hergestellt. Für jedes Modellpulver wurden in Summe 100 g der Komponenten vorgelegt und die Mischung in einer Laborscheibenschwingmühle gemeinsam vermahlen. Die molaren Mischungsverhältnisse der einzelnen Modellpulver sind in Tabelle 9 zu entnehmen.

**Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung der Hochofenschlacke**

	Gehalt/ mol%
CaO	34,41
SiO <sub>2</sub>	34,12
MgO	16,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,28
SO <sub>3</sub>	2,26
K <sub>2</sub> O	1,28
MnO	0,85
Na <sub>2</sub> O	0,58
TiO <sub>2</sub>	0,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19
SrO	0,12
BaO	0,08
weitere	1,00

**Tabelle 9: Mineralogische Zusammensetzung der Modellpulver (molar)**

Probenbezeichnung	Wollastonit	Hochofenschlacke	Fluorit	Natriumcarbonat
CS-F	1	-	1	-
HOS-F	-	1	1	-
0,75CS-0,25HOS-F	0,75	0,25	1	-
0,5CS-0,5HOS-F	0,5	0,5	1	-
0,25CS-0,75HOS-F	0,25	0,75	1	-
CS-Na	1	-	-	1
CS-F-0,5Na	1	-	1	0,5
HOS-Na	-	1	-	1
HOS-F-0,5Na	-	1	1	0,5

##### 3.1.2. Kommerzielle Gießpulver

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Aufschmelzverhalten von 14 kommerziell eingesetzter Gießpulvern untersucht, die entweder pulverförmig oder granuliert vorlagen. Diese wurden für das Vergießen von Knüppeln und Vorblöcken verwendet bzw. kamen für das Vergießen von Brammen zum Einsatz. Tabelle 10 enthält eine Aufstellung der untersuchten Proben. Bei Pulver 3a, 3b und 3c handelt es sich wie im

Fall der Proben 4a, 4b und 4c um drei verschiedene Chargen mit der gleichen Sortenbezeichnung vom selben Hersteller.

**Tabelle 10: Untersuchte Gießpulverproben**

Proben Nr.	Art	Stahlqualität	Bemerkung
1	Granulat	Federstahl	
2	Pulverisat	Schienenstahl	
3a	Pulverisat	Kaltstauchgüten	Selbe Sortenbezeichnung
3b	Pulverisat	Kaltstauchgüten	
3c	Pulverisat	Kaltstauchgüten	
4a	Granulat	Baustahl	Selbe Sortenbezeichnung
4b	Granulat	Baustahl	
4c	Granulat	Baustahl	
5	Granulat	Weichstahl	
6	Granulat	Weichstahl	
7	Granulat	Weichstahl	
8	Pulverisat	ULC	
9	Granulat	TRIP Stahl	
10	Granulat	TRIP Stahl	

### 3.2. Untersuchungsmethoden

#### 3.2.1. Chemische Analyse

Die zu untersuchenden Pulver wurden chemisch mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) analysiert. Da durch den Schmelzaufschluss zur Probenvorbereitung die flüchtigen Bestandteile des Pulvers zum Teil entwichen, wurden die Elemente Natrium und Kalium so wie teilweise Bor und Lithium zusätzlich mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt. Zur Analyse der Fluorgehalte wurde eine fluorselektive Ionensonde herangezogen. Zusätzlich wurde der Gesamtkohlenstoff so wie der Schwefelgehalt mittels Verbrennungstechnik bestimmt.

#### 3.2.2. Simultane Thermoanalyse (STA)

Um einen Überblick über die beim Aufschmelzen stattfindenden Reaktionen erhalten zu können, wurde an allen Proben eine Differenzthermoanalyse mit kombinierter Thermogravimetrie durchgeführt. Um Reaktionen zwischen dem Tiegelmateriale und dem Gießpulver zu vermeiden, wurden Platintiegel verwendet. Die Probenmasse lag jeweils zwischen 80 und 100 µg. Die Heizrate betrug 5 °C min<sup>-1</sup>, und die Maximaltemperatur wurde mit 1450 °C gewählt. Um die Oxidation des Kohlenstoffes untersuchen zu können, wurde mit 60 ml min<sup>-1</sup> synthetischer Luft gespült. Obwohl die STA gut geeignet ist, den Kohlenstoffabbau zu charakterisieren und weitere Effekte zu detektieren, können mit ihr die Vorgänge während des Aufschmelzens nicht näher spezifiziert werden.

Zu Testzwecken wurden an der Proben 8 eine STA Messungen durchgeführt, deren Abgasstrom mittels einer auf 300 °C geheizter Kapillare an ein Massenspektrometer angeschlossen war. Es ermöglichte die Detektion von Ionen mit Massenzahlen zwischen 1 und 300 amu. Leider konnten damit Alkalien nicht detektieren werden, da diese bedingt durch die niedrigen Temperaturen von 300 °C bereits vor Eintritt in das Massenspektrometer kondensierten.

#### 3.2.3. Stufenglühungen

Da wie in 2.4.5 beschrieben mit der STA nur thermodynamische Effekte erkannt, diese aber ohne nähere Kenntnis keinen Reaktionen zugeordnet werden konnten, wurden die Proben in einem Hochtemperaturofen bis zu einer zuvor definierten Temperatur mit  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  erhitzt und nach einer 15-minütigen Haltezeit durch Eintauchen des Tiegels in ein Wasserbad auf Raumtemperatur abgeschreckt. Bei Probe 1 und 2 wurden die Temperaturstufen anhand der DTA- und TG-Kurven festgelegt, sodass bei Pulver 1 die Stufenglühungen bei  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $1150^{\circ}\text{C}$  und  $1200^{\circ}\text{C}$  erfolgten. Bei Probe 2 fanden die Stufenglühungen bei  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $670^{\circ}\text{C}$ ,  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $870^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $1050^{\circ}\text{C}$ ,  $1150^{\circ}\text{C}$  und  $1200^{\circ}\text{C}$  statt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden alle weiteren Proben bei  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $1100^{\circ}\text{C}$  und  $1200^{\circ}\text{C}$  temperaturbehandelt. Bei Pulver Nr. 1 und 2 kamen bis  $900^{\circ}\text{C}$  zylindrische Korundtiegel mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Höhe von 40 mm zum Einsatz. Für höhere Temperaturstufen wurden zylindrische Tiegel aus Chromstahl mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Höhe von 70 mm verwendet. Durch die geringe freie Oberfläche reichte der Sauerstoffpartialdruck in der Probe für eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs nicht aus, sodass die Proben zuerst entkohlt werden mussten. Bei den späteren Versuchsserien kamen für alle Temperaturstufen quaderförmige Chromstahlziegel mit den Maßen  $30 \times 30 \times 40 \text{ mm}^3$  zum Einsatz, die eine Probenvorbehandlung überflüssig machten.

Im Fall der Versuchsmischungen war der Versuchsablauf nahezu identisch. Allerdings betrug die Haltezeit außer in drei Fällen, bei der die Probe 240min bei der Maximaltemperatur verblieb, 30min. Des Weiteren wurde bei vier Versuchen ein Platintiegel verwendet. Eine detaillierte Aufstellung befindet sich in Tabelle 11.

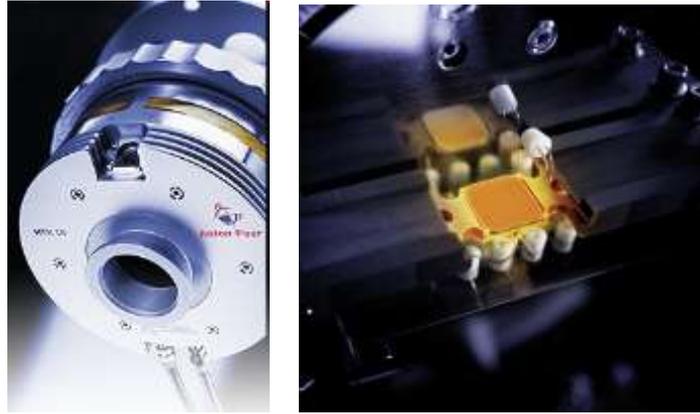
Tabelle 11: Verzeichnis der Modellpulver

Probenbezeichnung	Temperatur/ °C	Haltezeit/ min	Tiegelmaterial
CS-F	750	30	Stahl
	1200	30	Stahl
	1170	30	Stahl
	1220	30	Stahl
HS-F	925	30	Stahl
	1020	30	Stahl
	1100	30	Stahl
	1200	240	Platin
CS-Na	625	30	Platin
	800	30	Platin
	925	30	Stahl
	1100	30	Stahl
HS-Na	750	30	Platin
	1150	240	Stahl
	1250	30	Stahl
	1250	240	Stahl
CS-F-0,5Na	625	30	Platin
	925	30	Stahl
	1220	30	Stahl
HS-F-0,5Na	700	30	Stahl
	925	30	Stahl
	1100	30	Stahl
	1200	30	Stahl
0,5CS-0,5HS-F	700	30	Stahl
	925	30	Stahl
	1100	30	Stahl
	1200	30	Stahl

### 3.2.4. RDA

Sowohl an den Pulvern im Anlieferungszustand als auch von den Proben nach Temperaturbehandlung wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Der Winkelbereich umfasste 7-65°. Für die Messung wurden die Proben analysenfein gemahlen. Die Auswertung der Kurven erfolgte qualitativ und teilweise quantitativ mittels Riedveltanalyse.

Außerdem wurden am Pulver 8 zwei Testmessungen bei verschiedenen Einrichtungen mittels Hochtemperaturkammer durchgeführt. Hierbei wurde die Probe auf ein widerstandsbeheiztes Band aufgebracht (siehe Abbildung 11), das sich in einer geschlossenen Kammer befand, die wiederum im Goniometer situiert war. Bei der ersten Messung wurde ein Platinheizband verwendet während bei der zweiten Messung ein Heizband aus Tantal zum Einsatz kam. Im ersten Fall wurde die Kammer evakuiert, im zweiten Fall erfolgte die Messung an Luft. Auch bezüglich der Schichtdicke gab es Unterschiede. So wurde bei der ersten Messung nahezu eine Monokornschicht auf das Heizband aufgebracht, während bei der zweiten Messung die Schichtdicke größer war. In beiden Fällen betrug die Heizrate  $50 \text{ °C min}^{-1}$ . Die Schrittweite war  $50 \text{ °C}$ . Die Haltezeit bei den einzelnen Temperaturstufen betrug 20 min.



**Abbildung 11: Heizkammer HTK16 und Graphitheizband [aus 79]**

#### 3.2.5. Mikroskopie

Da röntgendiffraktometrisch nur kristalline Phasen, und auch diese nur ab einer gewissen Menge, detektiert werden können, wurden alle Proben vor und nach Temperaturbehandlung mikroskopisch analysiert. Dafür wurden von den Proben Anschliffe hergestellt, die auflichtmikroskopisch und mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) gekoppelt mit einer energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDS) untersucht wurden.

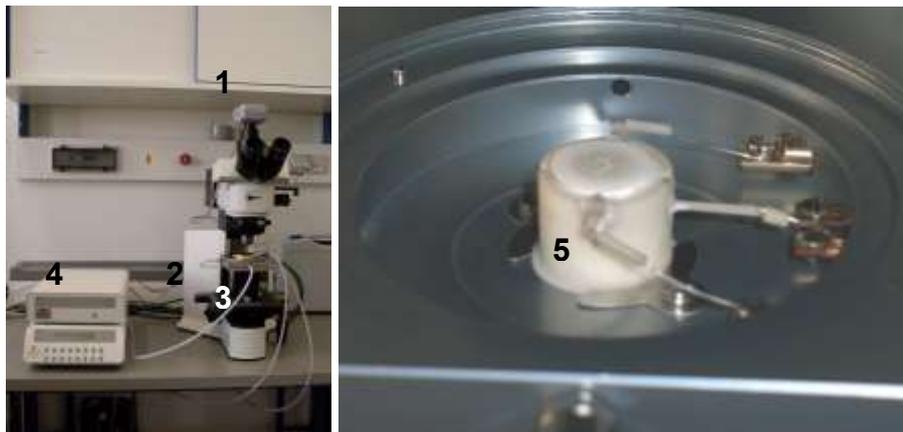
#### 3.2.6. Heztischmikroskopie

Um die Vorgänge beim Aufschmelzen in situ beobachten zu können, wurde die Methode der Heztischmikroskopie angewendet. Hierbei ist unter einem handelsüblichen Auflichtmikroskop eine gasdichte Heizkammer platziert (Abbildung 12). Diese ist kardanisch gelagert, um die Probe senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl positionieren zu können. Die Heizkammer ist an der Oberseite mit einem Quarzfenster verschlossen, wassergekühlt und kann über zwei Öffnungen mit Gas gespült werden. In ihr ist ein widerstandsbeheizter 60-Watt-Korundofen, der Temperaturen bis maximal 1500 °C zulässt, situiert. Durch die Öffnung des Ofens nach oben werden ein Saphirplättchen und ein Platintiegel in den Probenraum eingelegt. Das Saphirplättchen hat die Aufgabe zu verhindern, dass das Regelthermoelement, das von unten in den Probenraum eingeführt ist, während des Versuchs aufgrund lokaler Überhitzungen mit dem Tiegel verschmilzt. Zur Verringerung der Wärmestrahlung wird der Ofen während des Versuches mit einem Korundplättchen verschlossen, das in der Mitte eine runde Öffnung mit einem Durchmesser von ca. 1 mm aufweist. Damit die flüssige Schlacke nicht an die Tiegelwand kriecht, wurde die Probe zusätzlich auf einer Schleife aus Platinthermodrähten platziert, wodurch gleichzeitig die tatsächliche Temperatur der Probe ermittelt werden kann [80].

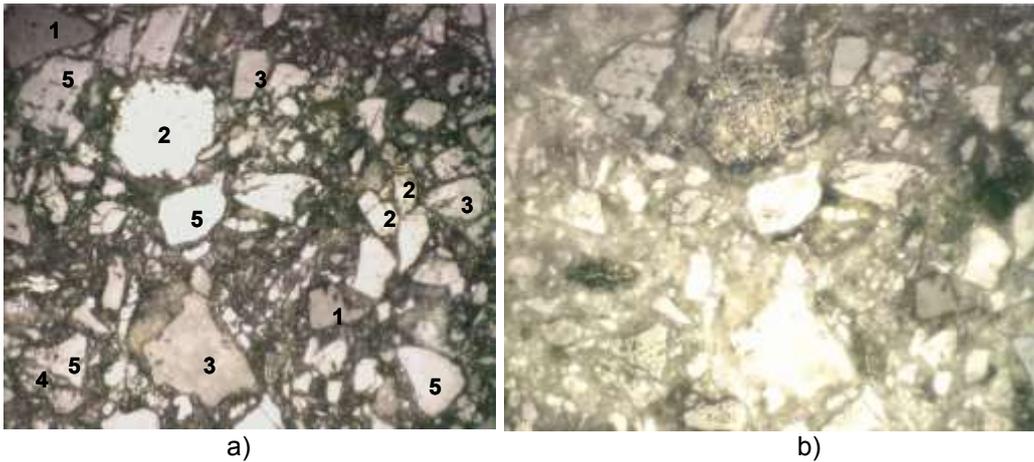
Da die Granalien rund sind, und somit nur ein geringer Teil der Probe in der Fokussierungsebene liegt, wurden, um möglichst viele Phasen beim Aufschmelzen beobachten zu können, sowohl die pulverförmigen als auch die granulierten Proben ohne Bindemittel zu Tabletten verpresst. Von einem Großteil der Proben wurden Anschliffe hergestellt und mikroskopisch mittels Auflichtmikroskop, REM und EDS analysiert. Die für die REM Analyse notwendige Beschichtung wurde anschließend wieder entfernt. Das Zuschneiden der Proben erfolgt zuerst mit Hilfe eines Präzisionsschneidegeräts, mit dem eine Scheibe von ca. 1,5mm Dicke abgetrennt wurde. Aus dieser Scheibe werden dann Proben mit einer Kantenlänge von ca. 2-3 mm

herausgeschnitten. Die Heizrate betrug  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Die Messungen erfolgten unter synthetischer Luft.

Ein wichtiger Kennwert, der mit dem HTM ermittelt wurde, ist die Temperatur des vollständigen Kohlenstoffabbrandes. Im HTM ist Kohlenstoff neben der Gelbfärbung auch an dem hohen Reflexionsvermögen erkennbar. Erkennbar wird der Kohlenstoffabbrand durch eine zunehmende Verringerung der Partikelgröße mit steigender Temperatur. Die Oxidation erfolgt sowohl an der Oberfläche als auch an den Rändern der Partikel. Wenn der Kohlenstoff vollständig abgebrannt ist, bleiben Poren zurück, die erst geschlossen werden, wenn das Sintern der Probe eintritt (Abbildung 13). Die erste Cuspidinbildung zeigt sich im Heitzschmikroskop durch ein Aufhellen der Bereiche, wo sich Cuspidin bildet. Der Grund für die hellere Erscheinung lässt sich darauf zurückführen, dass es bei der Reaktion der Rohstoffe durch Feststoffdiffusion zur Ausbildung einer raueren Oberfläche sowohl am Wollastonit bzw. der Glasphase als auch am sich auflösenden Fluorit kommt. Dadurch wird das auftreffende Licht gestreut, was das hellere Erscheinen dieser Bereiche im Vergleich zum ursprünglichen Zustand erklärt (Abbildung 14). Die Bildung erster Schmelzphasen zeigt sich im Heitzschmikroskop durch dunkler erscheinende Bereiche als die sie umgebenden festen Phasen. Außerdem weist die Schmelzphase eine rote Färbung auf (Abbildung 15). Eine weitere wichtige Kennzahl ist die Temperatur, ab der gut ausgebildete Cuspidinkristalle in einer Schmelze vorliegen. Sie weisen ein hohes Reflexionsvermögen auf und liegen zumeist als einzige feste Phase in der Schmelze vor (Abbildung 16). Wenn diese Cuspidinkristalle wieder schmelzen, ist generell zu beobachten, dass sich zuerst schlierenförmige Gebilde formieren, die plötzlich verschwinden. Dieser Vorgang ist immer mit einem sofortigen Temperaturanstieg der Probe verbunden. Sofort nach dem Schmelzen der Cuspidinkristalle kann das Aufsteigen von Gasblasen beobachtet werden. Dabei handelt es sich um flüchtige Bestandteile (z.B. Alkalien, Fluorverbindungen). Erst danach ist eine homogene Schmelzphase beständig.



**Abbildung 12: Aufbau des Heitzschmikroskops:** (1) 1,3 Megapixel-Kamera, (2) Heitzschmikroskop, (3) Kardantisch, (4) Regeleinheit und (5) Ofen im Inneren des Heitzschmikroskops



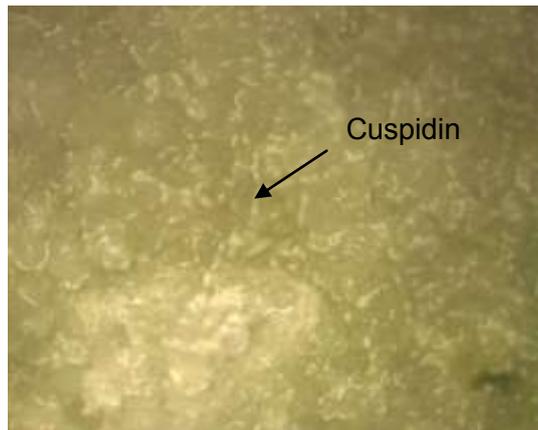
**Abbildung 13: Auflichtmikroskopische Darstellung des Kohlenstoffabbrandes mittels HTM a) Originalzustand, b) fortgeschrittener Kohlenstoffabbrand. Phasen (1) Fluorit, (2) Kohlenstoff, (3) Phosphorschlacke, (4) Albit, (5) Glasphase**



**Abbildung 14: Auflichtmikroskopische Darstellung der Cuspidinbildung mittels HTM**



**Abbildung 15: Mikroskopische Darstellung der Bildung erster Schmelzphasen mittels HTM**



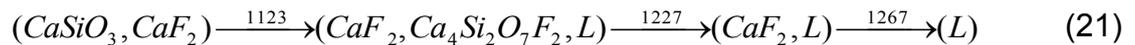
**Abbildung 16: Mikroskopische Darstellung von gut ausgebildeter Cuspidin in einer Schmelze mittels HTM**

## 4. Ergebnisse

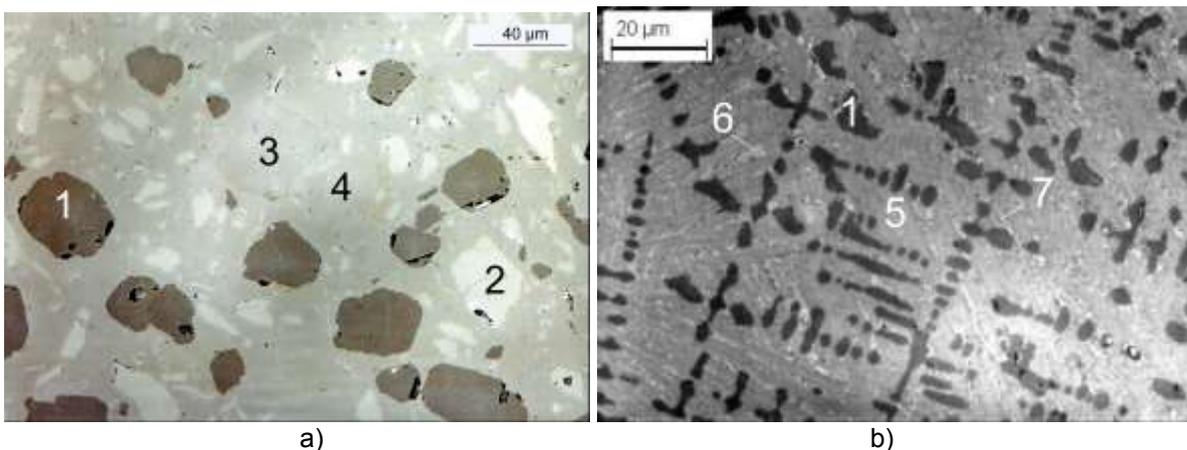
### 4.1. Ergebnisse der Untersuchungen an Modellpulvern

#### 4.1.1. Modellpulver CS-F

Anhand von Stufenglühungen am Modellpulver CS-F wurde die Cuspidinbildung mineralogisch untersucht. Der erwartete Reaktionsweg gemäß dem Dreistoffsystem  $\text{SiO}_2\text{-CaO-CaF}_2$  aus [74] ist nachstehend (21) dargestellt, wobei die Temperaturen teilweise aus dem Diagramm geschätzt wurden.



Die STA Analyse (siehe Anhang) zeigte, dass die Probe zwischen 250 °C und 750 °C 0,9 Gew.% an Masse verlor. Grund dafür ist die Dissoziation von im Wollastonitpulver enthaltenem Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ). Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen und der mikroskopischen Untersuchungen der Stufenglühungen zeigten, dass wie erwartet nach der Stufenglühung bei 750 °C der Mineralphasenbestand unverändert vorliegt (Abbildung 17). Allerdings deuten die abgerundeten Kanten der Fluoritkörner auf die Bildung von HF nach Gleichung 20 hin. Erste  $\text{SiO}_2$ -reiche Säume um den Fluorit traten nach der Stufenglühung bei 1020 °C auf. Die STA zeigt die Cuspidinbildung ab 1023 °C. In Übereinstimmung damit lagen nach der Stufenglühung bei 1170 °C vorwiegend Cuspidin, sowie zwei Schmelzen vor. Diese Schmelzen wiesen beide ein molares C/S Verhältnis von 2:3 auf. Aufgrund von Rohstoffverunreinigungen beinhalteten sie unterschiedliche Magnesium- und Aluminiumgehalte. Neben Cuspidin und der Schmelzphase war Fluorit weiterhin vertreten. Nach Stufenglühung bei 1220 °C (Abbildung 17) zeigte der Phasenbestand qualitativ keine Veränderung. Allerdings war eine deutliche Verringerung der Kristallgröße des Cuspidins zu beobachten, der nun nadelförmig vorlag. Die Schmelzphasenmenge erschien gegenüber der Stufenglühung bei 1170 °C deutlich verringert. Ihre chemische Zusammensetzung wies zusätzliche Eisen- und Chromgehalte auf, die aus dem Tiegelmateriale stammten. Die Ergebnisse der Stufenglühungen sind in Tabelle 12 zusammengefasst.



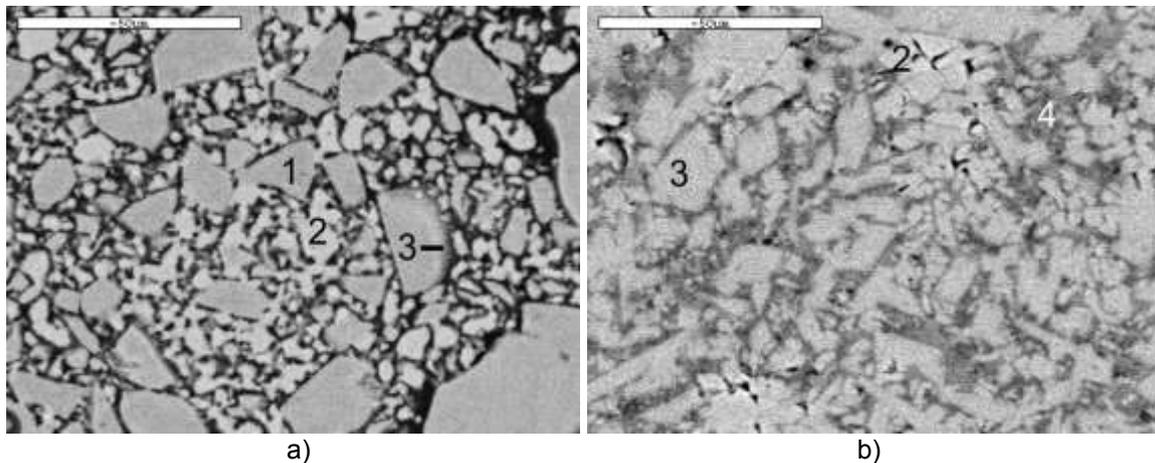
**Abbildung 17: Auflichtmikroskopische Darstellung des Modellpulvers CS-F nach der Stufenglühung bei a) 750 °C und b) 1220 °C. (1) Fluorit, (2) Wollastonit, (3) Quarz, (4) Feldspat, (5) Cuspidin und (6) Glasphase**

**Tabelle 12: Modellpulver CS-F, Phasenbestand nach den Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur**

CS-F	750 °C	1020 °C	1170 °C	1220 °C
Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )	████████████████████			
Fluorit ( $\text{CaF}_2$ )	██			
Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ )			████████████████████	
2 Glasphasen (C:S 3:2)			████████████████████	

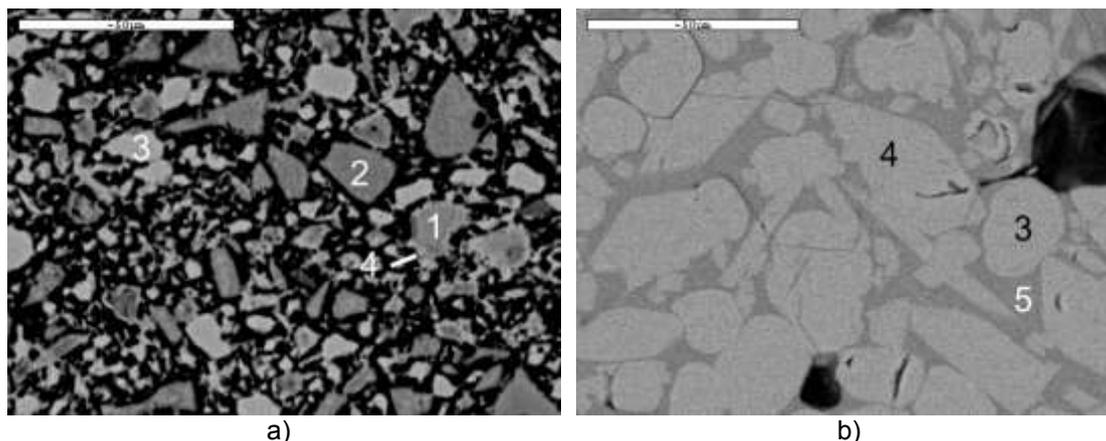
#### 4.1.2. Modellpulver HOS-F

Neben Wollastonit wird auch Hochofenschlacke mit einem ähnlichen C/S-Verhältnis wie Wollastonit bei der Herstellung von Gießpulvern eingesetzt. Deshalb wurde die Cuspidinbildung anhand des Modellpulvers HS-F untersucht. Die Kurve zeigt eine Glasübergangstemperatur von 544°C. Ab 806°C beginnt die Probe zu rekristallisieren. Obwohl der Fluorit und die Hochofenschlacke nach der Stufenglühung bei 925 °C isoliert in der Probe vorlagen, konnte sowohl mit der EDS als auch mit der RDA die Existenz von Cuspidin nachgewiesen werden, der sich an den Korngrenzen der Hochofenschlacke gebildet hatte (Abbildung 18a). Ab 1030 °C begann die gesamte Probe zu schmelzen. Gleichzeitig setzte ein geringer Masseverlust ein. Bei 1030 °C weist ein exothermer Peak in der DTA-Kurve ein Maximum auf, der der Bildung von Cuspidin zuzuschreiben ist. Bestätigt wird dies durch die mineralogische Untersuchung der Proben nach Stufenglühung bei 1020 °C und 1100 °C (Abbildung 18b). Diese zeigt, dass hauptsächlich Fluorit, Cuspidin und Schmelze in den Proben vorliegt, wobei die Kristallgröße des Cuspidins bei Temperaturstufe 1100 °C im Vergleich zu 1020 °C zunahm. Der DTA zufolge schmolz die Probe bei 1160 °C. Fluorit konnte aber mittels RDA nach der Stufenglühung bei 1220 °C immer noch in der glasig erstarrten Schmelze nachgewiesen werden.



**Abbildung 18: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Modellpulvers HOS-F nach der Stufenglühung bei a) 925 °C und b) 1100 °C. (1) Hochofenschlacke, (2) Fluorit, (3) Cuspidin und (4) glasig erstarrte Schmelze**





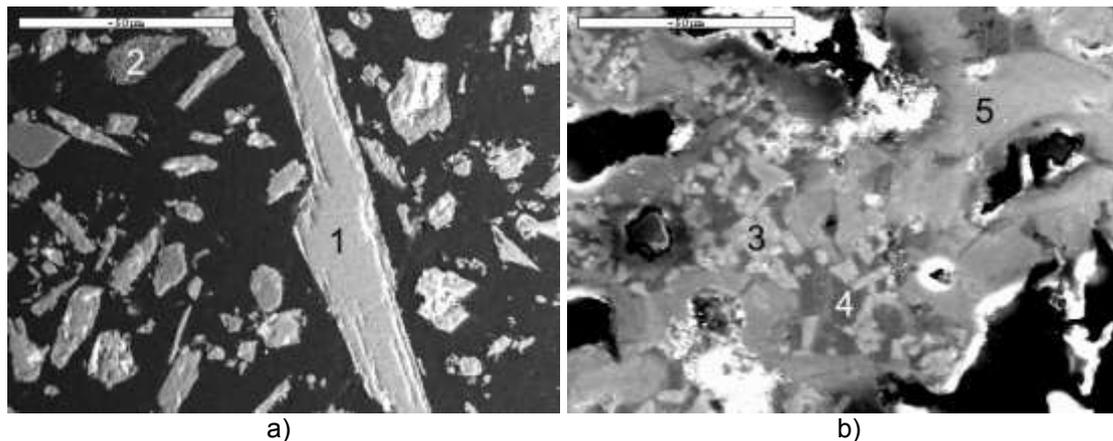
**Abbildung 20:** Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Modellpulvers 0,5CS-0,5HOS-F nach der Stufenglühung bei a) 925 °C und b) 1100 °C. (1) Wollastonit (2) Hochofenschlacke (3) Fluorit, (4) Cuspidin und (5) glasig erstarrte Schmelze

**Tabelle 14:** Modellpulver 0,5CS-0,5HOS-F, Phasenbestand nach den Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur

0,5CS-0,5HOS-F	700 °C	925 °C	1100 °C	1200 °C
Schlacke	■	■	■	■
Wollastonit (CaSiO <sub>3</sub> )	■	■	■	■
Fluorit (CaF <sub>2</sub> )	■	■	■	■
Cuspidin (Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>2</sub> )		■	■	■
glasig erstarrte Schmelze			■	■

#### 4.1.4. Modellpulver CS-Na

Aufgrund seiner den Schmelzpunkt erniedrigenden Wirkung wird Natriumcarbonat in unterschiedlichen Gehalten in Gießpulvern eingesetzt. In der Literatur (siehe 2.5.6) wird die Dissoziation in Verbindung mit Silikaten beschrieben. Mit dem folgenden Versuch sollte der Einfluss des Wollastonits auf die Dissoziation von Natriumcarbonat untersucht werden. Aus dem in der TG-Kurve aufgezeichneten Massenverlust ist abzuleiten, dass die Zersetzung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Gegenwart von Wollastonit bereits bei 625 °C einsetzt. Vermutlich bildete sich während der Stufenglühung bei 800 °C das Doppelcarbonat Nyerereit (Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Durch die Bedampfung des Schliffes mit Kohlenstoff konnte mittels EDS nicht geklärt werden, ob es sich wirklich um ein Karbonat handelt. Zwei endotherme Peaks im DTA-Kurvenverlauf bei 870 °C und 910 °C markieren die Bildung der Phasen Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> und Na<sub>4</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, wobei sich aufgrund der Ergebnisse der Stufenglühungen Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> zuerst bildet und sich weiter zu Na<sub>4</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> umsetzt (Abbildung 21). Zu den Stufenglühungen ist anzumerken, dass sich der Phasenbestand am Tiegelrand von dem in der Mitte insofern unterschied, als dass Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> nach Stufenglühung bei 800 °C bereits in den tiegelnahen Bereichen auftrat, während diese Phase in der Probenmitte erst nach Stufenglühung bei 925 °C detektiert werden konnte. Analog verhielt es sich mit der Phase Na<sub>4</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Dies ist damit zu erklären, dass in den äußeren Bereich der CO<sub>2</sub> Partialdruck geringer ist und die Entsäuerung des Carbonates deshalb hier erwartungsgemäß bei geringeren Temperaturen auftritt. Nach den Stufenglühungen bei 925 °C und 1100 °C trat zusätzlich die Phase Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> auf. Aus der STA resultiert, dass sich die Dissoziation des Natriumcarbonates ab 915 °C verlangsamt und bei 1190 °C mit Übergang in die flüssige Phase abgeschlossen ist. Die Ergebnisse der Stufenglühungen sind in Tabelle 15 zusammengefasst.



**Abbildung 21:** Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Modellpulvers CS-Na nach Stufenglühung bei a) 625 °C und b) 1100 °C. (1) Wollastonit, (2) Natriumcarbonat, (3)  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (4)  $\text{Na}_4\text{CaSi}_2\text{O}_7$  und (5) glasig erstarrte Schmelze

**Tabelle 15:** Modellpulver CS-Na, Phasenbestand nach den Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur

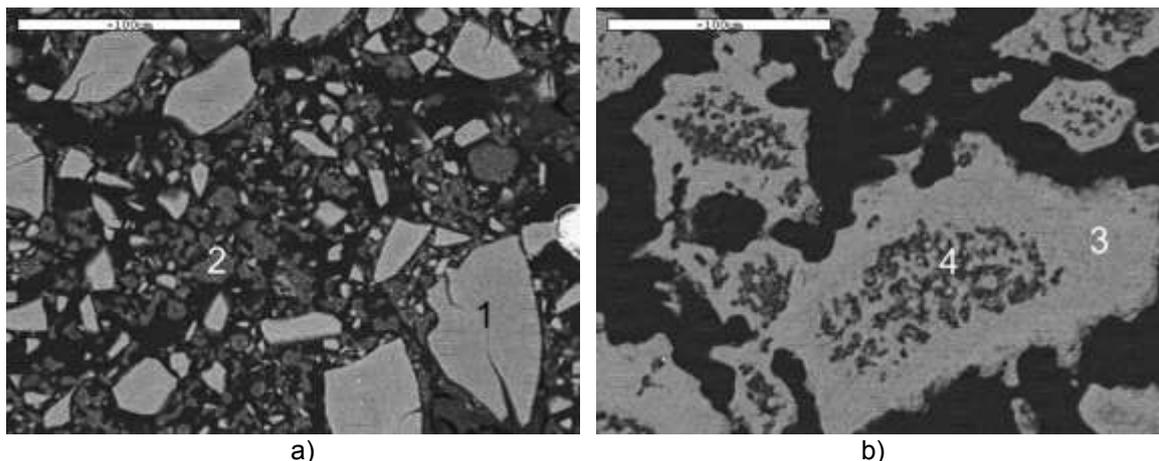
CS-Na	625 °C	800 °C	925 °C	1100 °C
Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )	████████████████████			
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	████████████████████			
$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$		████████████████		
$\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$		████████████████████		
$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$			████████████████████	
$\text{Na}_4\text{CaSi}_2\text{O}_7$				████████████████
glasig erstarrte Schmelze				████████████████

#### 4.1.5. Modellpulver HOS-Na

Beim Ersatz des Wollastonits durch Hochofenschlacke geht aus der DTA-Kurve hervor, dass die Dissoziation des Natriumcarbonates ab 580 °C einsetzte, also um 45 °C früher als in Gegenwart von Wollastonit. Bei 960 °C und ca. 75 % des zu erwarteten Masseverlustes durch das entweichende  $\text{CO}_2$  kam es zu einer Verlangsamung des Dissoziationsprozesses, der erst bei 1130 °C abgeschlossen war. Wie in Abbildung 22 dargestellt, reagierten die Schlackenkörner mit Natrit und sinterten zusammen, wobei sich in Analogie zum Modellpulver CS-Na ab 808 °C vorwiegend  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  am gemeinsamen Rand ausbildete. Auffallend war, dass die CaO und  $\text{SiO}_2$  Gehalte an den Rändern gegenüber dem gemeinsamen Zentrum erhöht waren, während Natrium vor allem im Zentrum der versinterten Körner vorlag und eine natrium- und aluminiumoxidreiche Phase bildete.  $\text{Na}_4\text{CaSi}_2\text{O}_7$  hingegen konnte nicht detektiert werden. Die Zusammenfassung des Phasenbestandes nach den Stufenglühungen ist in Tabelle 16 gegeben.

**Tabelle 16:** Modellpulver HS-Na, Phasenbestand nach den Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur

HOS-Na	750 °C	1150 °C	1250 °C
Hochofenschlacke	████████████████		
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	████████████████		
$\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$		████████████████████	
natrium- und aluminium-oxidreiche Phase		████████████████████	



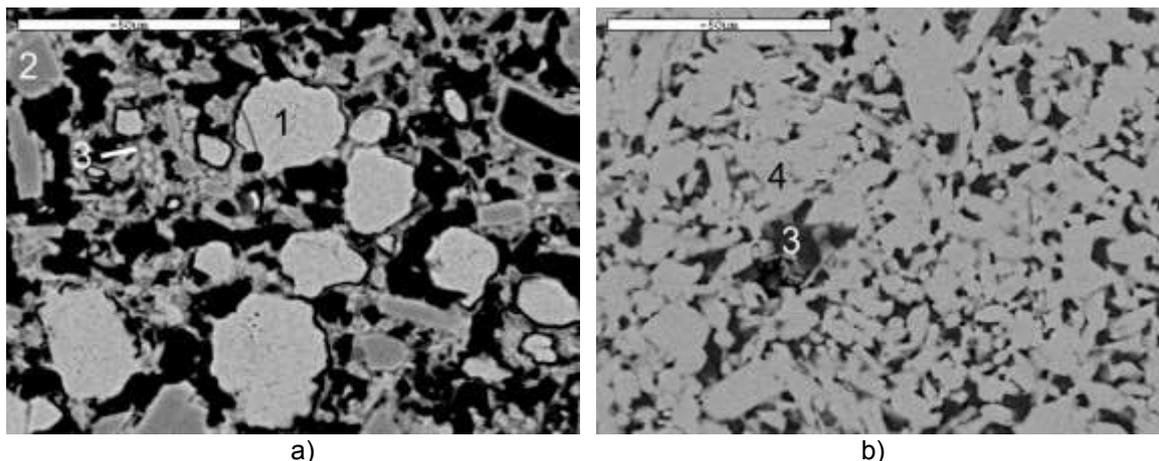
**Abbildung 22: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Modellpulvers HOS-Na nach Stufenglühung bei a) 750 °C und b) 1150 °C. (1) Hochofenschlacke, (2) Natriumcarbonat, (3)  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  und (4) natrium- und aluminumoxidreiche Phasen**

#### 4.1.6. Modellpulver CS-F-0,5Na

Aus der STA geht hervor, dass ab 560 °C die Dissoziation des Natriumcarbonats einsetzte. Einher ging die Bildung von Villiaumit. Der Peak in der DTA-Kurve, der seiner Bildung zugeordnet werden kann, erreicht bei 575 °C sein Maximum. Der Masseverlust betrug zwischen 400 °C und 770 °C ca. 8 %, was der zu erwarteten Menge an  $\text{CO}_2$  entspricht. Die RDA zeigte, dass nach einer Stufenglühung bei 625 °C neben Wollastonit und Fluoritresiduen auch Villiaumit und Cuspidin vorlagen. Wie in Abbildung 23a zu sehen ist, bildete sich Cuspidin um den Wollastonit, erkennbar durch ein Aufhellen der Ränder der Wollastonitkörner. Zwischen den großen Körnern bildete sich eine Matrix aus Cuspidin, Villiaumit und Schmelzphase. Aufgrund ihrer geringen Größe war eine genaue Analyse mittels EDS nicht durchführbar. Die Bildung von Cuspidin erfolgte im überwiegenden Ausmaß zwischen 810 °C und 890 °C, wobei in diesem Bereich zwei Peaks mit einem Maximum bei 820 °C bzw. 875 °C in der DTA auftraten. Da das Pulver nach der Stufenglühung bei 925 °C nur gesintert vorlag, ist davon auszugehen, dass die Bildung von Cuspidin über Feststoffdiffusionsprozesse erfolgte. Wie in Abbildung 23b dargestellt ist, war Cuspidin nach Stufenglühung bei 925 °C die Hauptphase. Villiaumit lag in den Zwickeln vor. Bei 1100 °C begann die Probe zu schmelzen. Gleichzeitig setzte ein Masseverlust ein. Die dendritische Struktur des Cuspidins nach der Stufenglühung bei 1220 °C lässt den Schluss zu, dass die Probe bei der Haltezeit vollständig flüssig war und die Kühlgeschwindigkeit nicht ausreichte, um eine Kristallisation zu verhindern. In Tabelle 17 ist ein Überblick über die Phasenvergesellschaftung nach den Stufenglühungen gegeben.

**Tabelle 17: Modellpulver CS-F-0,5Na, Phasenbestand nach den Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur**

CS-F-0,5Na	625 °C	925 °C	1220 °C
Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )	■		
Fluorit ( $\text{CaF}_2$ )	■		
Villiaumit ( $\text{NaF}$ )	■	■	
Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ )	■	■	
glasig erstarrte Schmelze			■



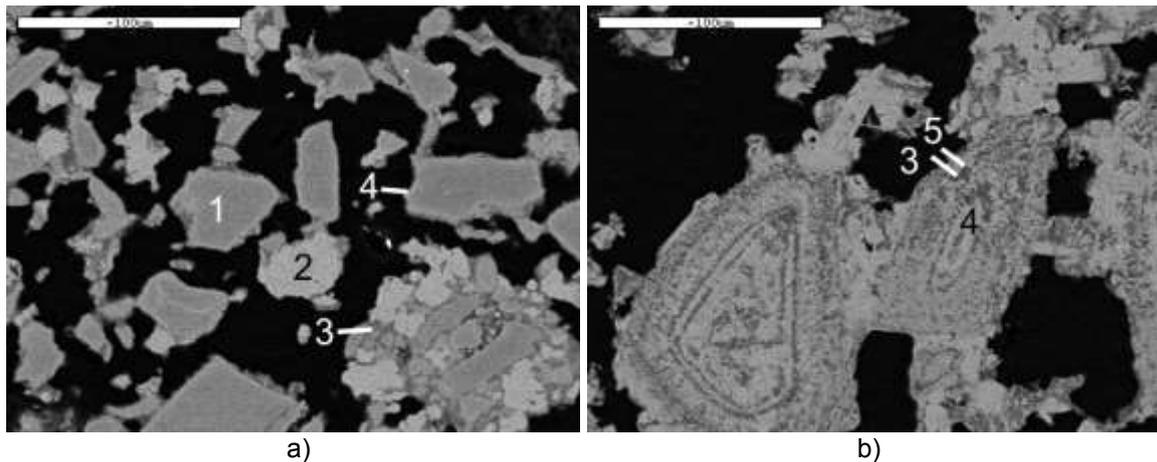
**Abbildung 23: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Modellpulvers CS-F-0,5Na nach der Stufenglühung bei a) 625 °C und b) 925 °C. (1) Fluorit, (2) Wollastonit, (3) Villiaumit und (4) Cuspidin**

#### 4.1.7. Modellpulver HOS-F-Na

Die DTA-Kurve zeigt, dass ab 520 °C die Dissoziation von Natriumcarbonat einsetzte, die in Gegenwart von Fluorit wie bei der vorangegangenen Mischung, zur Bildung von Villiaumit bei 561 °C führte. Bei 830 °C war die Dissoziation abgeschlossen. Nach der Stufenglühung bei 700 °C war zu beobachten, dass Cuspidin wie beim Modellpulver CS-F-Na durch Diffusionsvorgänge um die Hochofenschlackenkörner gebildet wurde, jedoch im Gegensatz zur Mischung mit Wollastonit keine netzartige Struktur aus Cuspidin und Villiaumit vorlag (Abbildung 24). Vielmehr diffundierte Natrium in die erweichenden Schlackenkörner, sodass es im Kontakt mit Fluorit zur Bildung einer Schmelzphase kam, in der Cuspidin und Villiaumit vorlag. Nach der Stufenglühung bei 925 °C fiel auf, dass das Pulver stark gesintert war und Bereiche vorlagen, die durch Diffusionsvorgänge einen ringförmigen Aufbau besitzen (Abbildung 24) indem sich Cuspidin, Villiaumit und eine Schmelzphase abwechseln. Ab 1000 °C schmolz die Mischung rasch auf. Bei 1050 °C bildete sich jedoch aus der Schlacke eine Natriumcalciumsilicatphase  $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$  aus. Nach der Stufenglühung bei 1100 °C war nur mehr eine geringe Menge an Cuspidin in der Probe vorhanden. Aufgrund der geringen Phasengröße war allerdings eine genaue Analyse des Phasenbestandes mittels EDS nicht möglich. Die mikroskopische Analyse der Probe nach Stufenglühung bei 1200 °C zeigte eine rein glasige Struktur.

**Tabelle 18: Modellpulver HS-F-0,5Na, Phasenvergesellschaftung nach den Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur**

HOS-F-0,5Na	700 °C	925 °C	1100 °C	1200 °C
Hochofenschlacke	■			
Villiaumit (NaF)	■	■		
Fluorit ( $\text{CaF}_2$ )	■	■		
Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ )	■	■		
Sodium-Calcium-Silicat $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$			■	
Glasig erstarrte Schmelze				■



**Abbildung 24:** Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Modellpulvers HOS-F-0,5Na nach Stufenglühung bei a) 700 °C und b) 925 °C. (1) Schlacke, (2) Fluorit, (3) Villiaumit, (4) Cuspidin und (5) glasig erstarrte Schmelze

#### 4.1.8. Zusammenfassung der Ergebnisse der Modellpulver

In Tabelle 19 sind die wichtigsten Ergebnisse der Modellpulver zusammengefasst. Die Bildung von Cuspidin konnte gemäß dem Phasendiagramm  $\text{SiO}_2\text{-CaO-CaF}_2$  aus [74] reproduziert werden. Cuspidin bildet sich im Wesentlichen unter Beisein einer Schmelzphase. Es ist allerdings zu ergänzen, dass Cuspidin bei niedrigen Temperaturen an den Korngrenzen des Wollastonits bereits durch Feststoffdiffusion gebildet wird. Durch das Ersetzen des Wollastonits durch Hochofenschlacke kristallisiert Cuspidin um 85 °C früher aus der Schmelze aus. Der Schmelzpunkt der Mischung sank von 1214 °C auf 1160 °C. Durch das gleichzeitige Vorliegen von Wollastonit und Hochofenschlacke wird die Bildung einer Schmelzphase um weitere 60 °C erniedrigt. Die Zugabe von Natriumcarbonat beeinflusst die Bildung von Cuspidin nachhaltig. Erfolgt die Bildung von Cuspidin ohne Natriumcarbonat hauptsächlich durch Kristallisation aus einer Schmelze, so verläuft die Bildung in Gegenwart von Natriumcarbonat großteils über Diffusion im festen Zustand. Es zeigte sich, dass im Beisein von Wollastonit die Entsäuerung von Natriumcarbonat bereits bei 625 °C einsetzt, durch die Anwesenheit von Fluorit wird sie sogar zu 580 °C verlagert. Der Einsatz von Schlacke reduziert die Starttemperatur der Dissoziation im Vergleich zum Wollastonit um nochmals 40 °C. In weiterer Folge diffundieren Natriumionen in die beiden silikatischen Phasen. Erst als zweiter Schritt diffundieren Fluorionen in die Natriumcalciumsilikatphasen und reagierten mit ihnen zu Cuspidin und natriumreichen Schmelzphasen. Bemerkenswert ist, dass Cuspidin Natrium in sein Gitter einbauen kann, und dies auch bei den hier untersuchten Proben sichtbar war. Als wichtigster Punkt ist anzuführen, dass die Schmelztemperatur senkende Wirkung des Natriums auch hier gezeigt werden konnte. Während die Liquidustemperatur der Mischung Wollastonit und Fluorit mit der DTA bei 1214 °C lag, wurde diese bei Zugabe von Natriumcarbonat auf 1100 °C gesenkt. Bei Verwendung von Schlacke anstelle von Wollastonit war dieser Effekt nicht so deutlich, hier wurde die Liquidustemperatur von 1160 °C auf 1080 °C verringert, war somit aber immer noch niedriger als bei der Mischung mit Wollastonit.

**Tabelle 19: Zusammenfassung der Reaktionen beim Aufheizen der Modellpulver**

	Dissoziation von Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / °C	1. Cuspidin- bildung (max.)/ °C	Cuspidin- bildung aus der Schmelze (max.)/ °C	Bildungs- temperatur der Natrium- silikate (max.)/ °C	Bildungs- temperatur Villiaumite/ °C	Liquidus- temperatur/ °C
CS-F			1140			1214
HOS- F		<925	1045			1160
0,5CS- 0,5HOS-F		800	1020			1100
CS-Na	625-1190			870 und 905		1190
HOS-Na <sub>3</sub>	580-1315			845		1130
CS-F-0,5Na	560-770	<625	820 und 875		575	1100
HOS-F- 0,5Na	520-830	<625	800	1050	575	1080

## 4.2. Gießpulver zum Vergießen von Knüppeln und Vorblöcken

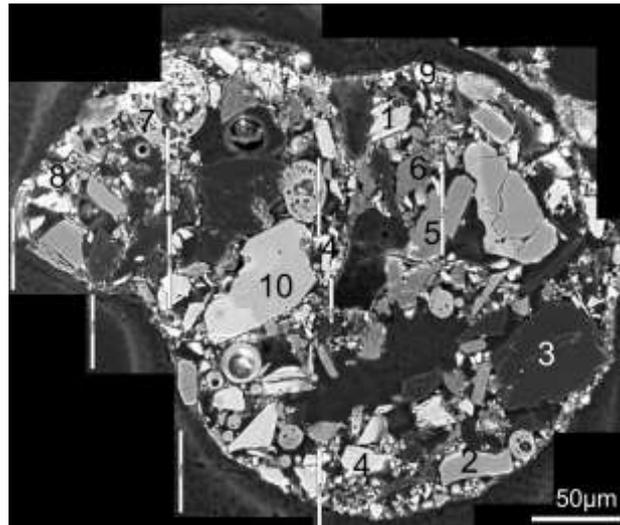
### 4.2.1. Gießpulver für das Vergießen von Federstählen

In nachstehender Tabelle ist die chemische Zusammensetzung des Gießpulvers 1 gegeben. Es wies ein C/S Verhältnis von 0,73 und einen hohen Kohlenstoffgehalt von 14,5 Gew.% auf. Im Anlieferungszustand bestand das Pulver aus den Hauptphasen Wollastonit, Quarz und Kohlenstoffträgern, den Nebenphasen Fluorit, einer Natrium-Calcium-Carbonatphase mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  von 0,5, das dem Mineral Shortit ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ ) entspricht, Flugasche und Hochofenschlacke, so wie in geringen Mengen aus Calcit, Periklas (MgO) und Diopsid. Sporadisch traten die Phasen Korund, Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und eine Natrium-Calcium-Carbonatphase mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  von 1, das dem Mineral Nyerereit ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ ) entspricht, auf (Abbildung 25).

Im Gegensatz zu den anderen Komponenten bildeten sich Natrium-Calcium-Carbonatphasen bei der Herstellung durch eine Lösungs-Fällungsreaktion zwischen Schlacke und Soda. Aufgrund ihrer Stöchiometrie wurde auf die Phasen Shortit ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ ) und Nyerereit ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ) geschlossen. Mittels RDA sind aber diese Phasen im Pulver nicht nachweisbar. Weil mit der EDS Wasserstoff nicht detektierbar ist, ist nicht auszuschließen, dass die Phasen zumindest Spuren von Kristallwasser enthalten könnten und es sich deshalb auch um die Phasen Gaylussit ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) oder Pirssonit ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) handeln könnte. Allerdings brachte der Spektrenvergleich der RDA auch hier kein Ergebnis.

**Tabelle 20: Chemische Zusammensetzung eines Gießpulver für das Vergießen von Federstählen**

		1
F	Gew.%	4,3
$\text{Na}_2\text{O}$	Gew.%	7,2
MgO	Gew.%	3,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Gew.%	6,2
$\text{SiO}_2$	Gew.%	35,5
$\text{SO}_3$	Gew.%	0,9
$\text{K}_2\text{O}$	Gew.%	0,2
CaO	Gew.%	26,0
$\text{TiO}_2$	Gew.%	0,3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Gew.%	1,5
BaO	Gew.%	0,1
$\text{B}_2\text{O}_3$	Gew.%	0,03
C	Gew.%	14,5
Summe	Gew.%	100
C/S		0,73

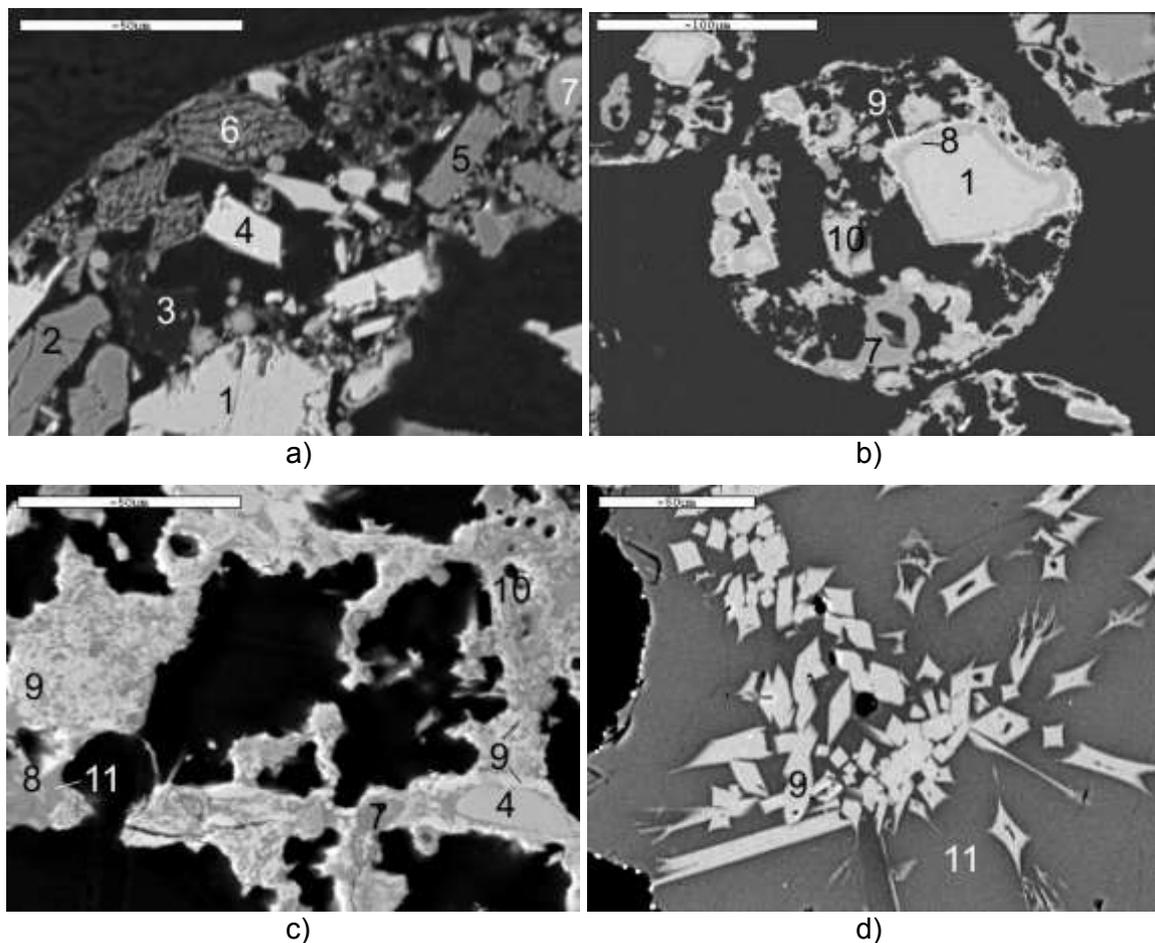


**Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Granalienquerschnittes des Pulvers 1 im Anlieferungszustand.** Phasen: (1) Wollastonit, (2) Quarz, (3) Kohlenstoffträger, (4) Fluorit, (5) Shortit, (6) Nyerereit, (7) Flugasche, (8) Hochofenschlacke, (9) Calcit und (10) Diopsid

Aus der STA geht hervor, dass anhaftendes Wasser bis ca. 170 °C verdampfte. Ab 170 °C setzten zwei sich überlagernde exotherme Reaktionen ein, die vermutlich auf die Verbrennung des organischen Bindemittels zurückzuführen sind. Die Peaks liegen bei 224 °C und 327 °C. Die Verbrennung der Kohlenstoffträger setzte ab 383 °C ein. Wie die TG- und DTA-Kurven zeigen, wurden mindestens drei Kohlenstoffträger verwendet, die ihre Peaks bei 449 °C, 556 °C und 643 °C aufwiesen. Daher wird vermutet, dass Ruß, Koks und Graphit dem Gießpulver zugegeben wurde. Ab 727 °C war mittels STA kein weiterer Masseverlust durch eine Verbrennungsreaktion zu erkennen. Im HTM konnten Kohlenstoffpartikel bis 858 °C beobachtet werden. Die Dissoziation der Carbonate konnte anhand der STA nicht detektiert werden, da der Kohlenstoffabbau die Reaktionen überlagerte. Die Ergebnisse der Stufenglühungen zeigen bereits nach der Stufenglühung bei 350 °C Veränderung der Form der Natrium-Calcium-Carbonatphasen, die vermutlich von ihrer Entwässerung herrührte. Nach der Stufenglühung bei 500 °C war die Zersetzung der Na-Ca-Carbonate deutlich zu erkennen (Abbildung 26a). Bei den nun skelettartig vorliegenden Phasen verschob sich das molare  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  Verhältnis von 0,5 auf 1. Außerdem nahmen die Phasen  $\text{SiO}_2$  sowie geringe Mengen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$  auf. Nach der Stufenglühung bei 600 °C waren die Natrium-Calcium-Carbonate unter Aufnahme von Siliziumoxid aus dem Quarz und den synthetischen Silikaten zu Combeit ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ) umgesetzt. Außerdem diffundierten Natriumionen in die Hochofenschlacke und die Flugasche. Außerdem war erster Cuspidin schon nach der Stufenglühung bei 600 °C zu beobachten.

Nach der Glühung bei 750 °C konnte Cuspidin um alle Wollastonitkörner detektiert werden (Abbildung 26b).  $\text{Na}_2\text{O}$  diffundierte in die Wollastonitkörner, was ebenfalls zur Bildung von Combeit führte. Gleichzeitig schmolzen Quarz, Hochofenschlacke so wie kleine Flugaschepartikel zur Gänze auf. Calcit war dissoziiert und war in der Schmelze gelöst. Die verbleibende Flugasche war in ihrer chemischen Zusammensetzung natriumreicher als im Originalzustand. Vereinzelt bildete sich  $\text{MgF}_2$  im direkten Kontakt mit Periklas und Fluorit. Obwohl die Granalienform nach der Stufenglühung bei 900 °C noch teilweise vorhanden war, bildeten sich während dieser Stufenglühung beträchtliche Mengen an Schmelze (Abbildung 26c). In dieser nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur erstarrten Schmelze konnten mit dem REM fein verteilte

Cuspidin, Diopsid und Residuen von Wollastonit und Flugasche detektiert werden. Nach der Stufenglühung bei 1000 °C lag eine lose zusammenhängende glasig erstarrte Schmelze vor, in der sich große Mengen an Cuspidin gebildet hatten. Vereinzelt waren aber noch immer Residuen von Wollastonit vorhanden. Mit dem HTM konnte die erste Schmelzphasenbildung erst bei 1034°C beobachtet werden. Mit steigender Temperatur kam es zur Ausbildung einer zusammenhängenden Matrix aus Schmelzphase, in der ab 1073 °C nur mehr Cuspidin als einzige feste Phase beständig war. Cuspidin bildete generell in den Schmelzen der Gießpulver gut ausgebildete Kristalle, die sich aufgrund des deutlich höheren Reflexionsvermögens von der flüssigen Matrix im HTM abhoben. Mittels STA konnte diese Kristallisationstemperatur bei 1040 °C festgelegt werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen des HTMs betrug die Größe der Cuspidinkristalle nach Stufenglühung bei 1100 °C ein Vielfaches derer bei 1000 °C (Abbildung 26d). Ab 1175 °C war das Pulver der STA zufolge vollständig aufgeschmolzen. Eine homogene Schmelze war mittels HTM ab 1180 °C sichtbar.



**Abbildung 26: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Pulvers 1 nach Stufenglühung bei a) 500 °C, b) 750 °C, c) 900 °C und d) 1100 °C. Phasen: (1) Wollastonit, (2) Quarz, (3) Kohlenstoffträger, (4) Fluorit, (5) Shortit, (6) Nyerereit, (7) Flugasche, (8) Combeit, (9) Cuspidin, (10) Diopsid und (11) glasig erstarrte Schmelze**

**Tabelle 21: Phasenbestand von Gießpulver 1 nach den Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur**

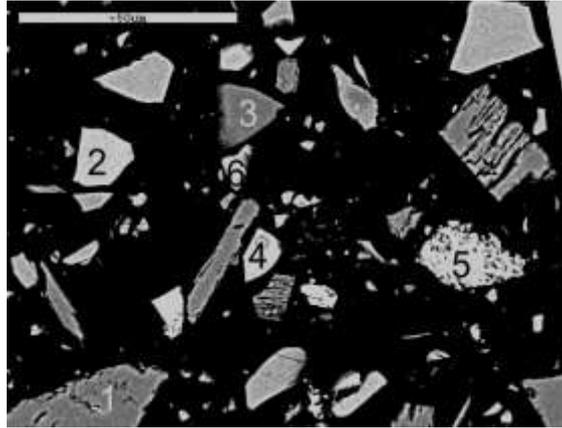
	original	350 °C	500 °C	600 °C	750 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1150 °C	1200 °C
Wollastonit (CaSiO <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Quarz (SiO <sub>2</sub> )	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Kohlenstoffträger (C)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Fluorit (CaF <sub>2</sub> )	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Shortit (Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Nyerereit (Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Flugasche	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Hochofenschlacke	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Calcit (CaCO <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Periklas (MgO)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Diopsid (CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Tonerde (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Hämatit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Cuspidin (Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>2</sub> )			■	■	■	■	■	■	■	■
Diopsid (CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )						■	■	■	■	■
Combeit (Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> )				■	■	■	■	■	■	■
glasig erstarrte Schmelze					■	■	■	■	■	■

#### 4.2.2. Gießpulver für das Vergießen von Schienenstählen

Das Gießpulver 2 lag im Anlieferungszustand pulverförmig vor. Seine chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 22 gegeben. Es wies so wie Pulver 9 das geringste C/S-Verhältnis aller untersuchten Pulver auf. Die Hauptbestandteile waren Albit (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), Calcit, Kohlenstoffträger, Fluorit, Glasbruch und Natriumhydrogencarbonat (NaHCO<sub>3</sub>). In geringen Mengen konnten Hämatit und Quarz detektiert werden (Abbildung 27).

**Tabelle 22: Chemische Zusammensetzung des Gießpulvers 2**

		2
F	Gew. %	5,1
Na <sub>2</sub> O	Gew. %	4,8
MgO	Gew. %	2,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	6,3
SiO <sub>2</sub>	Gew. %	40,3
SO <sub>3</sub>	Gew. %	0,4
K <sub>2</sub> O	Gew. %	0,1
CaO	Gew. %	34,4
TiO <sub>2</sub>	Gew. %	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	0,6
BaO	Gew. %	0,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	0,08
C	Gew. %	15,2
Summe	Gew. %	100
C/S		0,61



**Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Pulvers 2 im Anlieferungszustand.** (1) Albit, (2) Glasbruch, (3) Quarz, (4) Fluorit, (5) Calcit und (6) Hämatit

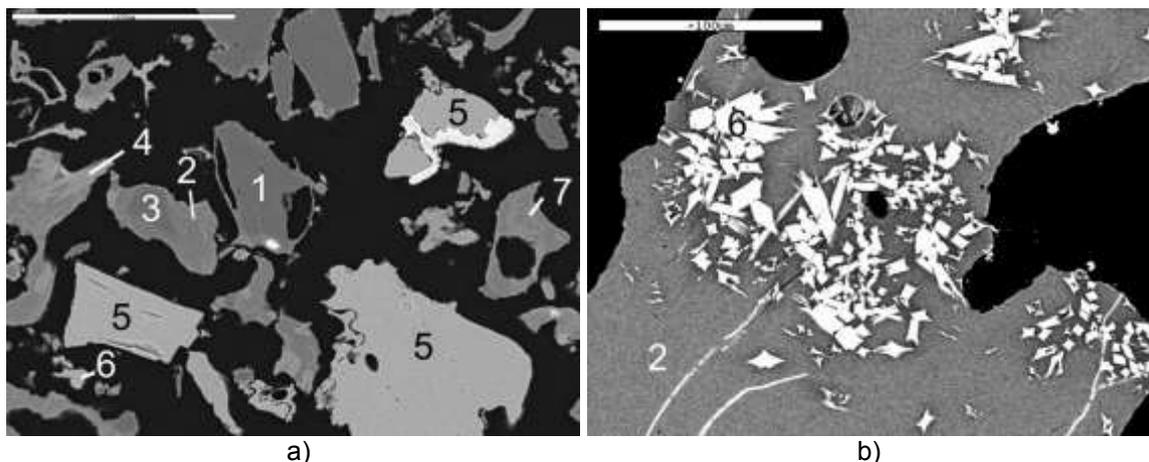
Während des Aufheizens dissoziierte Natriumhydrogencarbonat zwischen 63 °C und 102 °C zu Natriumcarbonat ( $\text{NaCO}_3$ ), Wasser und Kohlendioxid. Aus der STA geht außerdem hervor, dass mindestens drei Kohlenstoffträger verwendet wurden. Es dürfte sich hierbei um zwei verschiedenen Koksarten handeln, deren Verbrennung ab 420 °C einsetzte. Ihre Peaks überlagern sich stark und weisen Maxima bei 543 °C und 603 °C auf. Als dritter Kohlenstoffträger dürfte Graphit verwendet worden sein. Sein Peak zeichnet sich in der DTA-Kurve durch eine schmale Peakbreite aus. Sein Maximum liegt bei 696 °C. Der vollständige Kohlenstoffabbrand konnte mittels STA bei 719 °C und mittels HTM bei 727 °C bestimmt werden

Die TG- und DTA-Kurven zeigten die Dissoziation der Carbonate zwischen 719 °C und 765 °C. Nach der Stufenglühung bei 670 °C waren allerdings die Carbonate  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Calcit mikroskopisch nicht mehr beobachtbar. Außerdem waren nach dieser Stufenglühung die Kanten der Quarzes und der Glasphasen abgerundet, was auf eine Schmelzphasenbildung hinweist. Zudem war deren chemische Zusammensetzung calcium- und natriumreicher als es ihrer Ausgangszusammensetzung entspricht. Albit hingegen verarmte an  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zusätzlich bildete sich erster Cuspidin. Bei weiterem Aufheizen setzte sich dieser Prozess fort. Nach der Stufenglühung bei 750 °C war der Glasbruch zur Gänze geschmolzen. In der nun glasig erstarrten Schmelze lagen die neugebildeten Phasen Combeit und  $\text{NC}_3\text{S}_6$  ( $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ) vor. Außerdem konnte Cuspidin detektiert werden (Abbildung 28a).

Nach der Stufenglühung bei 870 °C war eine deutliche Versinterung des Pulvers zu erkennen. Glasig erstarrte Schmelze war die vorherrschende Phase. In dieser bildeten sich die Phasen Cuspidin, zusätzliches  $\text{NC}_3\text{S}_6$  und teilweise Wollastonit. Combeit war nicht mehr präsent. Mit dem HTM wurde die Bildung einer Schmelzphase bei 921 °C beobachtet. Ab 943 °C lagen in der Schmelze gut ausgebildete Cuspidinkristalle vor. Die DTA-Kurve zeigt einen äquivalenten exothermen Peak mit einer Onset -Temperatur von 945 °C und einem Maximum bei 1005 °C. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der STA und der HTM lag das Pulver nach den Stufenglühungen bei 1000 °C und 1050 °C in Form einer glasig erstarrten Schmelze vor, in der Cuspidin die einzige kristalline Phase war (Abbildung 28b). Seine Kristallgröße war allerdings nach der Stufenglühung bei 1050 °C größer als jene bei 1000 °C. Die Temperatur, ab der eine homogene Schmelzphase auftrat, lag mit dem HTM bei 1121 °C und mit der STA bei 1133 °C. Nach der Stufenglühung bei 1150 °C waren in der glasig erstarrten Schmelze keine kristallinen Phasen zu erkennen. In Tabelle 23 ist der Phasenbestand nach den Stufenglühungen zusammengefasst.

**Tabelle 23: Phasenbestand von Gießpulver 2 nach den Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur**

	original	400 °C	670 °C	750 °C	870 °C	1000 °C	1050 °C	1150 °C	1200 °C
Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Fluorit ( $\text{CaF}_2$ )	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Quarz ( $\text{SiO}_2$ )	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Glasbruch	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Kohlenstoffträger (C)	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ )	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Calcit ( $\text{CaCO}_3$ )	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Natriumcarbonat ( $\text{NaCO}_3$ )	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Combeit ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ )	■	■	■	■	■	■	■	■	■
$\text{NC}_3\text{S}_6$ ( $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ )	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ )	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )	■	■	■	■	■	■	■	■	■
glasig erstarrte Schmelze	■	■	■	■	■	■	■	■	■



**Abbildung 28: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Pulvers 2 nach Stufenglühung bei a) 750 °C und b) 1050 °C.** Phasen: (1) Albit, (2) glasig erstarrte Schmelze, (3) Quarz, (4)  $\text{NC}_3\text{S}_6$ , (5) Fluorit, (6) Cuspidin und (7) Combeit

#### 4.2.3. Gießpulver für das Vergießen von Kaltstauchgüten

Drei verschiedene Chargen ein und derselben Gießpulversorte wurden untersucht, da sie trotz nahezu identer chemischer Zusammensetzung (Tabelle 25) ein geringfügig unterschiedliches Aufschmelzverhalten in der STA zeigten (Abbildung 29). Die Proben waren pulverförmig, so dass die einzelnen Komponenten lose vorlagen. In der Mikroanalyse zeigte sich, dass die Hauptphasen aller drei Pulver Albit, Wollastonit, Hochofenschlacke, Flugasche, Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), Kohlenstoffträger und Fluorit waren. In geringeren Mengen waren Phosphorschlacke, die aus den Phasen Wollastonit, Cuspidin und Glasphase bestand, Tonderde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit ca. 0,3 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Quarz und Calcit enthalten. Sporadisch traten die Phasen Dicalciumsilikat ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) sowie metallisches Eisen in der Flugasche auf. Das Ergebnis der Rietveldanalyse ist in

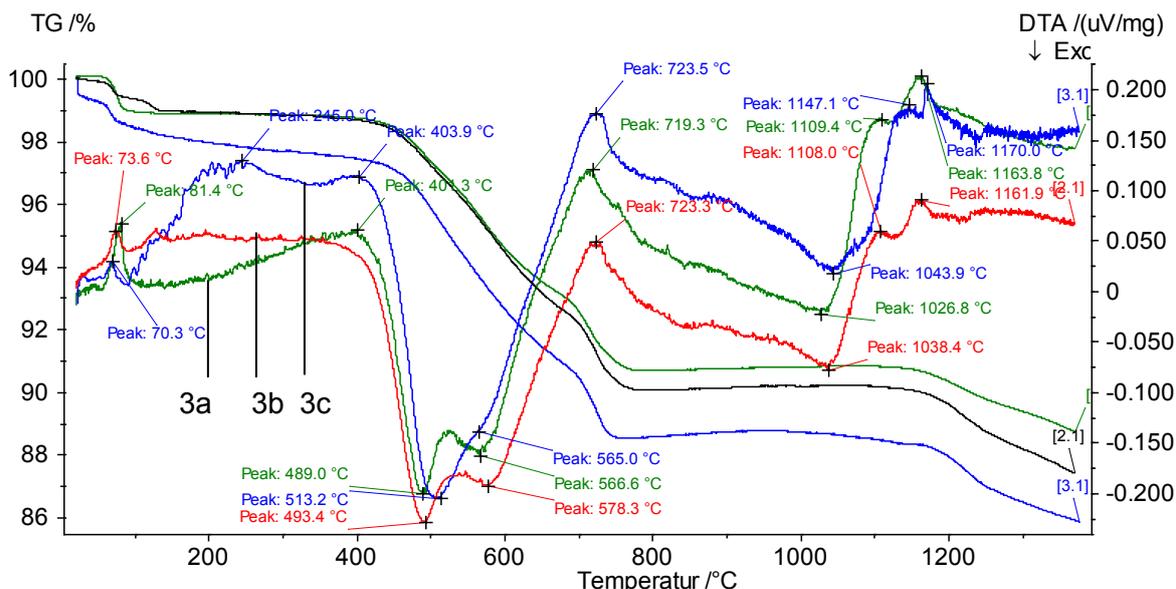
Tabelle 24 gegeben. In ihr ist Tonerde als Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ausgewiesen. Pulver 3b wies einen geringeren Gehalt an Wollastonit als Pulver Nummer 3a und 3c auf. Dafür schien der Gehalt an Albit in Pulver 3c verringert. Dies schien sich auch in der Mikroanalyse zu bestätigen. In einer Diskussion mit dem Gießpulverlieferanten stellte sich aber heraus, dass diese Schwankungen auf die Analysenstreuung zurückzuführen sind und den Aufzeichnungen des Herstellers zufolge bei allen drei Chargen die gleichen Rohstoffmengen eingewogen wurden.

**Tabelle 24: Röntgendiffraktometrische Untersuchung der Proben im Originalzustand**

		Anteile der kristallinen Phasen in Gew.% nach Rietveld		
		3a	3b	3c
Albit	Gew.%	36	36	32
Wollastonit	Gew.%	31	26	31
Fluorit	Gew.%	10	10	10
Cuspidin	Gew.%	8	7	8
Quarz	Gew.%	5	6	5
Calcit	Gew.%	4	5	5
Korund	Gew.%	3	4	4
Graphite 3R	Gew.%	3	6	5

**Tabelle 25: Chemische Zusammensetzung der drei Chargen des Gießpulvers 3**

		3a	3b	3c
F	Gew.%	3,5	3,1	4,1
$\text{Na}_2\text{O}$	Gew.%	6,0	5,8	5,7
MgO	Gew.%	2,3	2,5	2,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Gew.%	11,4	11,5	11,5
$\text{SiO}_2$	Gew.%	35,8	35,6	35,1
$\text{P}_2\text{O}_5$	Gew.%	0,33	0,34	0,33
$\text{SO}_3$	Gew.%	0,90	1,07	1,20
$\text{K}_2\text{O}$	Gew.%	0,13	0,12	0,16
CaO	Gew.%	32,5	32,3	32,2
$\text{TiO}_2$	Gew.%	0,45	0,44	0,45
MnO	Gew.%	0,08	0,08	0,08
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Gew.%	0,91	1,17	0,93
BaO	Gew.%	0,05	0,04	0,06
C	Gew.%	5,6	5,8	6,0
Summe	Gew.%	100	100	100
C/S		0,91	0,91	0,92



**Abbildung 29: Ergebniskurven der DTA Analyse der Pulver 3a-c**

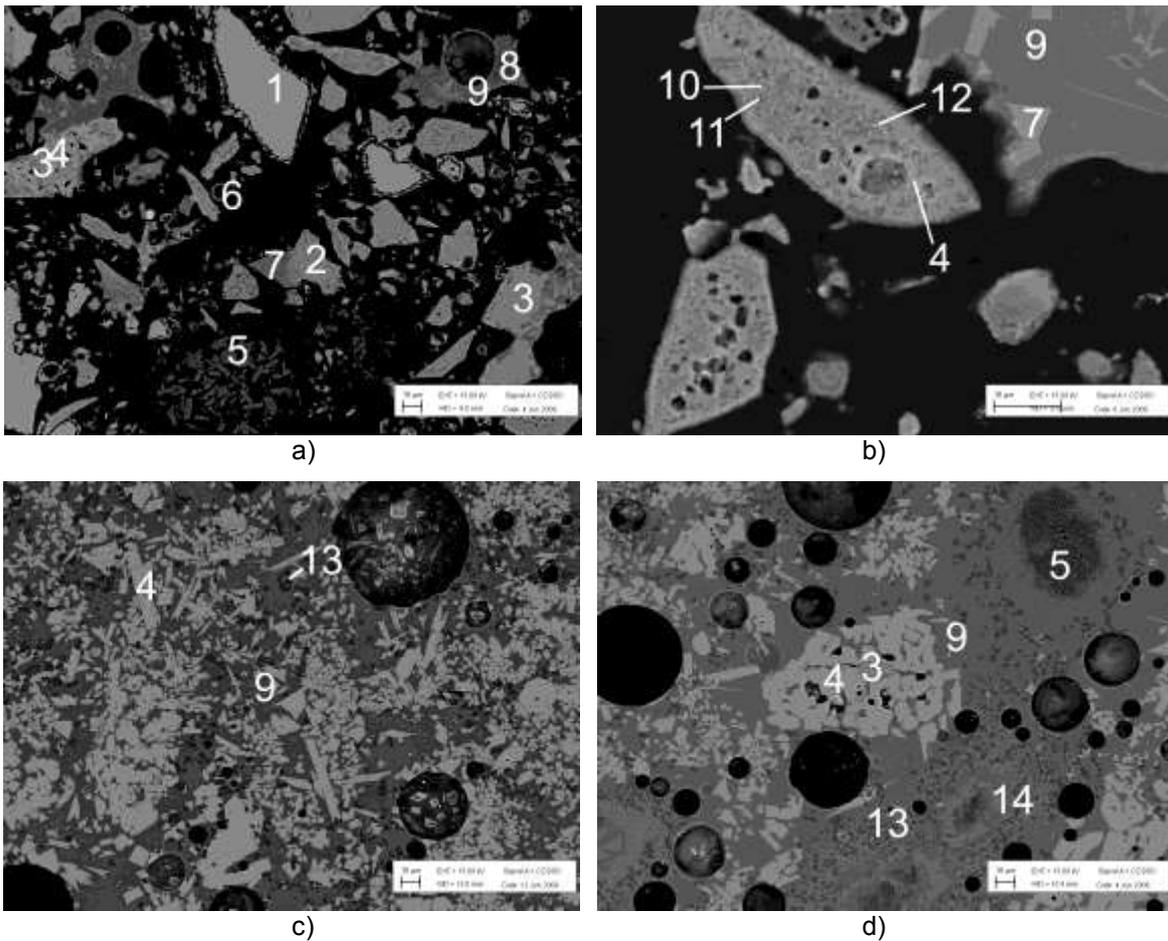
Wie schon erwähnt, zeigten die drei Gießpulverchargen Abweichungen in der DTA- und TG-Kurve. Erste Masseverluste bei ca. 75 °C resultieren aus der Dissoziation von Natriumhydrogencarbonat zu Natriumcarbonat, Wasser und Kohlendioxid. Der endotherme Anstieg bis 245 °C von Pulver 3c war verbunden mit einem Masseverlust und trat bei den anderen beiden Pulvern nicht auf. Der größte Unterschied zeigte sich bei den Kohlenstoffträgern. Während der Kurvenverlauf der Gießpulverchargen 3a und 3b nahezu ident war, wodurch auf die gleichen Mengen und dieselben Kohlenstoffträger geschlossen werden kann, wich die DTA-Kurve von Pulver 3c von jenen der anderen beiden ab. So lag der Peak des ersten Kohlenstoffträgers, vermutlich Ruß, um 20 °C höher als die der anderen beiden Kurven. Die Peaks des zweiten Kohlenstoffträgers, vermutlich Koks, lag bei allen drei Proben im selben Bereich, allerdings dürfte bei Probe 3c das Verhältnis Ruß zu Koks höher gewesen sein als bei den Pulvern 3a und 3b. Da die endothermen Effekte, hervorgerufen durch die Dissoziation der Carbonate, nahtlos an die des Kohlenstoffabbrand anschlossen, kann ein Ende des Kohlenstoffabbrandes aus der DTA-Analyse nicht angegeben werden. Mit dem HTM konnte der letzte Kohlenstoffabbrand in Probe 3a und 3b bei 780 °C beobachtet werden, während in Probe 3c schon ab 750 °C kein Kohlenstoff mehr detektiert werden konnte.

Ab vermutlich 675 °C setzte bei allen drei Pulvern die Dissoziation der Carbonate ein, die im Fall der Pulver 3a und 3c bei ca. 765 °C bzw. im Fall von 3b bei 790 °C abgeschlossen war. Mit dem Heitztischmikroskop konnte eine beginnende Transformation der Rohstoffe Fluorit, Albit, Wollastonit und Glasphase zwischen 460 °C und 530 °C beobachtet werden. Die Bildung des ersten Cuspidins trat im HTM zwischen 500 °C und 640 °C auf. In den Stufenglühungen waren große Veränderungen des Phasenbestandes erst nach der Stufenglühung bei 900 °C beobachtbar. Obwohl das Pulver noch lose vorlag, bildeten sich erste Schmelzphasen im Kontakt mit Quarz und Hochofenschlacke, in denen  $\text{N}_2\text{C}_3\text{S}_5$  ( $\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{Si}_5\text{O}_{15}$ ) und Wollastonit kristallisierten. Diopsid konnte nicht mehr detektiert werden. Außerdem war ein Schmelzen der Phasen Albit, Hochofenschlacke und der Glasphase der Phosphorschlacke zu erkennen. Die Flugaschenkörner zeigten an den Korngrenzen Veränderungen, die auf ein Erweichen hindeuteten. Ihre chemische Zusammensetzung war im Vergleich zu ihrer Ausgangszusammensetzung reicher an  $\text{Na}_2\text{O}$  und wies zusätzlich Fluorgehalte auf. Wenig Reaktion zeigten hingegen die Rohstoffe Wollastonit, Fluorit, Tonerde und

Diopsid. Von den drei Chargen bildete Gießpulver 3a die geringste Schmelzphasenmenge.

Mit dem Heitzschmikroskop konnten erste Schmelzphasen in Pulver 3a bei 920 °C, in Pulver 3b bei 925 °C und in Pulver 3c bei 970 °C beobachtet werden. Nach den Stufenglühungen bei 1000 °C war der Schmelzprozess weiter fortgeschritten, allerdings lagen die einzelnen Körner noch immer weitgehend separat vor (Abbildung 30a). Um den Wollastonit bildete sich durch Feststoffdiffusion Cuspidin. Quarz wurde zur Gänze in der Schmelzphase gelöst. Diopsid kristallisierte aus der Schmelze. Fluor diffundierte in die Hochofenschlacke, in der  $C_2S$ , Cuspidin und  $TiO_2$  kristallisierten (Abbildung 30b). Der dissoziierte Calcit wurde vollständig mit Quarz und Fluorit zu Cuspidin umgesetzt. Die Flugasche nahm im Vergleich zur Stufenglühung bei 900 °C weiter  $Na_2O$  auf. Durch die Abgabe von  $SiO_2$  in die Schmelze verschob sich ihre chemische Zusammensetzung in Richtung jener des Jadeits ( $NaAlSi_2O_6$ ). Fluorit konnte weiterhin detektiert werden und zeigte in direktem Kontakt keine Reaktionen. Außerdem waren die Phasen Albit und Tonerde präsent. Letztere war aber in einzelne, kleinere Kristalle zerfallen.

Ein Schmelzen trat bei den Pulvern der DTA zufolge ab 1027 °C bei 3a, ab 1038 °C bei 3b und ab 1044 °C bei 3c ein. Als Folge kristallisierte Cuspidin aus der Schmelze. Die Temperaturen, die mit den HTM beim Vorliegen von gut ausgebildeten Cuspidinkristallen aus der Schmelze ermittelt wurden, lagen außer bei Pulver 3c unter denen mit der STA ermittelten Schmelztemperaturen und betrugen 1023 °C bei Gießpulver 3a, 985 °C bei Gießpulver 3b und 1085 °C bei Gießpulver 3c. Die Proben nach den Stufenglühungen bei 1100 °C zeigten neben Cuspidin in einer zusammenhängenden, glasig erstarrten Schmelze die Phase Nephelin und Residuen der Tonerde, um die sich ein Reaktionssaum bildete (Abbildung 30c und d). Mit der DTA konnte das Vorliegen einer homogenen Schmelzphase ab 1133 °C für Pulver 3a, ab 1126 °C für Pulver 3b und ab 1151 °C für Pulver 3c detektiert werden. Mit dem HTM war in Pulver 3a ab 1220 °C, in Pulver 3b ab 1208 °C und in Pulver 3c ab 1217 °C eine homogene Schmelzphase zu beobachten. Zusammenfassend ist zu sagen, dass keine großen Unterschiede zwischen den einzelnen Chargen auftraten. Allerdings begann der Schmelzprozess bei Pulver 3c bei vergleichsweise höheren Temperaturen und war auch erst bei höheren Temperaturen abgeschlossen. Der Phasenbestand der Proben nach den Stufenglühungen ist in Tabelle 26 zusammengefasst.



**Abbildung 30: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Pulvers 3a nach Stufenglühung bei a), b) 1000 °C c), d) 1100 °C. Phasen: (1) Fluorit, (2) Hochofenschlacke, (3) Wollastonit, (4) Cuspidin, (5) Tonerde, (6) Flugasche, (7) Diopsid, (8) Albit, (9) glasig erstarrte Schmelze, (10)  $C_2S$ , (11) Na-reiche, glasig erstarrte Schmelze, (12)  $TiO_2$ , (13) Nephelin, (14) Reaktionssaum um Korund**

**Tabelle 26: Phasenbestand des Gießpulvers 3 nach den Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur**

	original	500°C	750°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )	■	■	■	■	■	■	■
Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )	■	■	■	■	■	■	■
Hochofenschlacke	■	■	■	■	■	■	■
Flugasche	■	■	■	■	■	■	■
Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ )	■	■	■	■	■	■	■
Fluorit ( $\text{CaF}_2$ )	■	■	■	■	■	■	■
Kohlenstoff (C)	■	■	■	■	■	■	■
Phosphorschlacke	■	■	■	■	■	■	■
Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )	■	■	■	■	■	■	■
Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ )	■	■	■	■	■	■	■
Glasphase	■	■	■	■	■	■	■
Quarz ( $\text{SiO}_2$ )	■	■	■	■	■	■	■
Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	■	■	■	■	■	■	■
Calcit ( $\text{CaCO}_3$ )	■	■	■	■	■	■	■
Dicalciumsilikat ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )	■	■	■	■	■	■	■
Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )	■	■	■	■	■	■	■
Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )	■	■	■	■	■	■	■
Kryolith ( $\text{Na}_2\text{AlF}_6$ )	■	■	■	■	■	■	■
Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	■	■	■	■	■	■	■
Natriumcarbonat ( $\text{NaCO}_3$ )		■	■	■	■	■	■
$\text{N}_2\text{C}_3\text{S}_5$ ( $\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{Si}_5\text{O}_{15}$ )				■	■	■	■
Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )					■	■	■
Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )				■	■	■	■
Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ )					■	■	■
Nephelin ( $\text{NaAlSiO}_4$ )						■	■
glasig erstarrte Schmelze				■	■	■	■
Dicalciumsilikat ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_3$ )					■	■	■

### 4.3. Gießpulver zum Vergießen von Brammen

#### 4.3.1. Gießpulver für das Vergießen von Baustahl

Das hier beschriebene granalienförmige Gießpulver wird seit mehreren Jahren für das Vergießen von mikrolegierten Baustählen eingesetzt. Im Zuge dieser Arbeit wurden drei Chargen untersucht. Ihre chemischen Zusammensetzungen sind in Tabelle 27 gegeben, wobei die Werte in allen drei Fällen innerhalb der vom Hersteller angegebenen Grenzen lagen. Von allen hier untersuchten Gießpulvern wies es mit ca. 1,3 das höchste C/S-Verhältnis auf.

Der Hauptrohstoff war in allen drei Fällen fluorhaltige Phosphorschlacke. Diese ist ein Abfallprodukt aus der Phosphorherstellung und lag teilweise kristallin vor. Als kristalline Mineralkomponenten konnten Cuspidin, Wollastonit und sporadisch Oldhamit (CaS) nachgewiesen werden. Die zweite Hauptkomponente war bei allen drei Pulvern Fluorit. In der Probe 4a konnten in geringeren Mengen die Phasen Albit, der eine Krongröße von bis 96 µm aufwies und Kryolith detektiert werden. Akzessorisch traten Periklas, Quarz, Tonerde, Calcit und Flugasche auf. Natriumcarbonat wurde vermutlich als Natriumträger verwendet. Weil es wahrscheinlich in Form von Soda zugesetzt wurde, sich bei der Sprühgranulierung in Wasser löste und nach der Trocknung in der sehr fein strukturierten Bindematrix verblieb, konnte es mit den angewendeten Analysemethoden nicht detektiert werden. Außerdem wurde die Verwendung von Lithiumcarbonat als Lithiumträger vermutet, da Lithium in der chemischen Analyse nachgewiesen wurde, aber aufgrund der geringen Massenzahl von Lithium und der Kohlenstoffbedampfung der Probe Lithiumcarbonat mittels EDS nicht nachgewiesen werden kann, aber auch keine andere der detektierten Phasen in ihrer chemischen Zusammensetzung einem bekannten Lithiumrohstoff entsprach. Die Zusammensetzungen der Pulver 4b und Pulver 4c sind jener von Pulver 4a sehr ähnlich. Allerdings konnte bei ihnen weder Kryolith, noch Tonerde oder Flugasche detektiert werden. Dafür hatte Soda während des Herstellungsprozesses zu Gaylussit reagiert. Im Fall von Pulver 4c wurde Lithiumcarbonat und Albit durch Spodumen ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) ersetzt. In Abbildung 31 sind alle drei Pulver bei Anlieferung dargestellt.

Tabelle 27: Chemische Zusammensetzung der drei Chargen des Gießpulvers 4

		4a	4b	4c
F	Gew. %	8,0	8,20	8,15
Na <sub>2</sub> O	Gew. %	7,	6,79	8,69
MgO	Gew. %	1,4	1,91	1,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	3,0	3,19	3,11
SiO <sub>2</sub>	Gew. %	31,2	31,47	30,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gew. %	0,9	1,27	1,02
SO <sub>3</sub>	Gew. %	0,5	0,41	0,48
K <sub>2</sub> O	Gew. %	0,1	0,41	0,25
CaO	Gew. %	41,9	40,53	39,99
TiO <sub>2</sub>	Gew. %	0,03	0,09	0,16
MnO	Gew. %	0,06	0,00	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	0,4	0,38	0,38
ZrO <sub>2</sub>	Gew. %	0,11	0,10	0,16
BaO	Gew. %	0,03	0,08	0,11
HfO <sub>2</sub>	Gew. %	0,00	0,01	0,01
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	0,00	0,00	0,03
Li <sub>2</sub> O	Gew. %	0,3	0,3	0,03
C	Gew. %	4,71	4,84	4,93
Summe	Gew. %	100,00	100,00	100,00
C/S		1,34	1,29	1,30

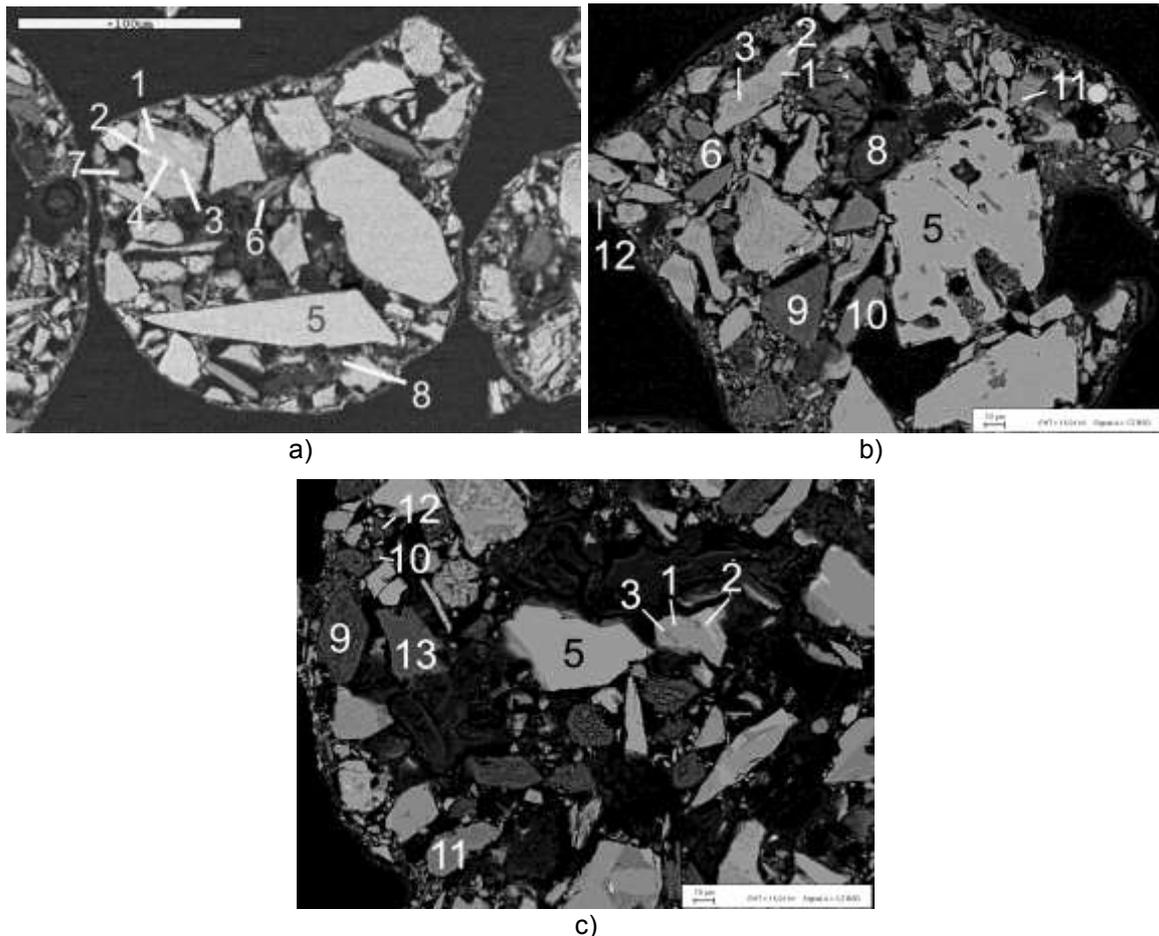


Abbildung 31: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Granalienquerschnittes im Anlieferungszustand der Pulver a) 4a, b) 4b und c) 4c. Phasen: (1) Wollastonit, (2) Cuspidin, (3) Glasphase der Schlacke, (4) Oldhamit, (5) Fluorit, (6) Albit, (7) Kryolit, (8) Kohlenstoff, (9) Gaylussit, (10) Quarz, (11) Calcit, (12) Periklas und (13) Spodumen

Aus der STA geht hervor, dass das organische Bindemittel aller drei Pulver zwischen 160 °C und 316 °C verbrannte. Ebenfalls ist daraus abzuleiten, dass in allen drei Pulvern dieselben Kohlenstoffträger verwendet wurden. Drei exotherme Peaks bei ca. 430 °C, ca. 495 °C und ca. 640 °C deuten auf Ruß, Koks und Graphit hin. Da die Peaks der Dissoziation der Carbonate und der Verbrennung des Kohlenstoffes in den DTA- und TG-Kurven überlagern, konnten die beiden Reaktionen nicht eindeutig voneinander getrennt werden. Mit der Heitzschmikroskopie war die Zersetzung von Kohlenstoff bei 4a zwischen 450 °C und 790 °C bzw. von 520 °C bis 750 °C bei Probe 4c beobachtbar. An Probe 4b wurde keine Heitzschmikroskopie durchgeführt, da der Phasenbestand nahezu gleich dem der Probe 4a war. Die Dissoziation des Gaylussit mit einer einhergehenden Diffusion von Natriumionen in den bereits dissoziierenden Calcit war bei Pulver 4c nach der Stufenglühung bei 500 °C sichtbar. Die Bildung von erstem, neu gebildeten Cuspidin trat im Heitzschmikroskop von 480 °C bis 560 °C bei Probe 4a bzw. von 520 °C bis 750 °C bei Probe 4c auf. Die Bildung einer Schmelzphase konnte mit dem HTM bei Probe 4c schon ab 630 °C beobachtet werden. Im Vergleich dazu begann Probe 4a erst bei 940 °C eine Schmelzphase auszubilden. Dieser in der Heitzschmikroskopie beobachtete durch Feststoffdiffusion gebildete Cuspidin war auch nach der Stufenglühung bei 750 °C als Saum um  $\text{NCS}_2$  ( $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ ) präsent. Dieses  $\text{NCS}_2$  wiederum war das Endprodukt der Diffusion von Natriumionen in den Wollastonit. Obwohl die Granalien ihre Kugelform während der Stufenglühung bei 750 °C beibehielten, bildeten die Glasphase der Phosphorschlacke, Quarz, Calcit, Fluorit und gegebenen Falls Kryolith, Lithiumcarbonat und Gaylussit eine Schmelzphase, aus der Cuspidin kristallisierte. In den Proben 4a und 4b war seine Form kompakt, während er sich im Fall von 4c nadelförmig ausbildete (Abbildung 32a und b). Größere Albitkörner waren nach der Stufenglühung der Pulver 4a und 4b bei 750 °C noch vorhanden, allerdings waren auch hier Diffusionsprozesse beobachtbar. So bildeten sich im Korn unterschiedliche Zonen aus, wobei die äußerste Diffusionszone reicher an  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  war als es seiner Grundzusammensetzung entsprach. Außerdem war er mit den Oxide  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$  angereichert. Diese Oxide diffundierten mit Ausnahme des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch ins Innere der Körner, die hier an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verarmt sind. Bei kleinern Albitpartikel waren diese Diffusionsprozesse, an deren Ende die Bildung von Nephelin und Glasphase steht, bereits abgeschlossen. Mit dem Heitzschmikroskop konnte die vollständige Auflösung des Albits bei 925 °C in der Schmelze beobachtet werden. Spodumen konnte hingegen bei Temperaturstufe 750°C nicht mehr detektiert werden. Durch Feststoffdiffusionsprozesse wurde an seiner Stelle eine Phase mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von 16,6 mol% Na, 9,7 mol% Al, 14,8 mol% Si, 2,2 mol% Ca, 1,4 mol% S, 1,1 mol% Mg und 57,2 mol% O gebildet. Fallweise konnte in ihr auch Fluor detektiert werden. Ob sie Lithium enthält, konnte mit der EDS nicht geklärt werden. In Probe 4c trat zusätzlich die Phase Villiaumit auf.

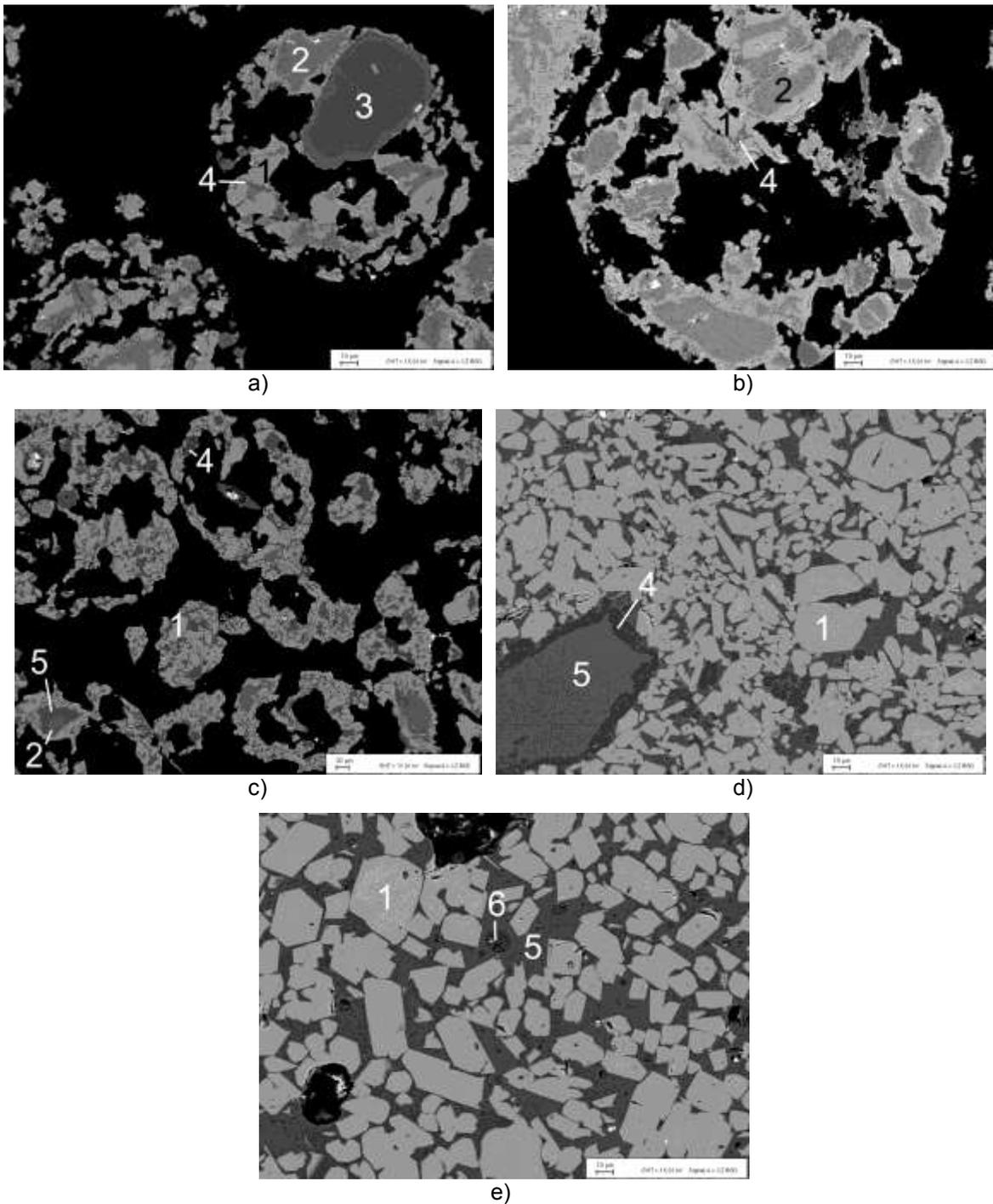
Obwohl nach Stufenglühung bei 900 °C alle Proben ihre Granalienform beibehielten, waren auch die letzten Residuen der Rohstoffe geschmolzen. (Abbildung 32c). Eine Ausnahme bildete die Tonerde, die vereinzelt bei 4a auch nach Stufenglühung bei 1000 °C noch vorhanden war. Um die ehemaligen Albitkörner traten bei Pulver 4a und 4b ringförmig Nephelin auf. Nephelin lag aber auch in Pulver 4c vor. Vereinzelt konnten Residuen von  $\text{NCS}_2$  detektiert werden. Die Cuspidinkristalle nahmen im Vergleich zur Stufenglühung bei 750 °C an Volumen zu. Auffallend war der wesentlich höhere  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gehalt von 12,5 Gew.% der glasig erstarrten Schmelze von Pulver 4c im Vergleich zu 3,8 Gew.% und 5,3 Gew.% im Fall von 4a und 4b, der sich wahrscheinlich auf das frühere Aufschmelzen des Spodumens im Vergleich zu Albit und Tonerde gründet. Als Folge konnte die Kristallisation von Cuspidin mit dem HTM bei Pulver 4c bereits bei 963 °C beobachtet werden, während sie bei Pulver 4a erst bei 1060 °C einsetzte. Nach

der Stufenglühung bei 1000 °C war das Pulver dicht gesintert, wobei Cuspidin den Hauptphasenanteil ausmachte (Abbildung 32d). Seine Kristallgröße nahm mit steigender Temperatur zu. Neben Cuspidin lag noch Nephelin vor. Nach Stufenglühung bei 1100 °C war Cuspidin die einzige kristalline Phase. Allerdings waren Entmischungen der Glasphase zu beobachten, die hauptsächlich aus den Elementen Natrium, Schwefel, Calcium, Fluor und Sauerstoff bestanden (Abbildung 32e). Das komplette Aufschmelzen der Pulver fand in der STA von 1110 °C - 1240 °C bei Pulver 4a bzw. 900 °C - 1260 °C bei Pulver 4b und 938 °C - 1210 °C bei Pulver 4c statt, wobei Cuspidin im HTM bei Pulver 4a erst ab 1100 °C aufschmolz und im Fall von Pulver 4c ab 1000 °C. Eine homogene Schmelze war bei Pulver 4a mit dem HTM ab 1305 °C beobachtbar, während diese bei Pulver 4c schon ab 1225 °C vorlag.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die geringfügigen Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung kaum Auswirkungen auf den Phasenbestand nach den Stufenglühungen haben. Allerdings verringert die Verwendung von Spodumen und Soda anstelle von Albit die Temperatur, ab der eine homogene Schmelze vorliegt, um 30 - 50 °C der STA, bzw. 80 °C der HTM zufolge. Dies ist vermutlich auf das frühere Auflösen von Spodumen zurückzuführen und die Bildung einer größeren Schmelzmenge bei geringeren Temperaturen; die die Auflösung der restlichen Phasen begünstigt. Der Phasenbestand der Proben nach den Stufenglühungen ist in Tabelle 28 zusammengefasst.

**Tabelle 28: Phasenbestand der drei Chargen des Gießpulvers 4a (orange) und 4c (grau) nach den Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur**

	original	500°C	750°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
Phosphorschlacke							
Wollastonit (CaSiO <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Cuspidin (Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>2</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Glasphase	■	■	■	■	■	■	■
Oldhamit (CaS)	■	■	■	■	■	■	■
Fluorit (CaF <sub>2</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Albit (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Kryolith (Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Flugasche	■	■	■	■	■	■	■
Lithiumcarbonat (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Spodumen (LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Quarz (SiO <sub>2</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Kohlenstoff (C)	■	■	■	■	■	■	■
Gaylussit (Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Natriumcarbonat (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Calcit (CaCO <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Periklas (MgO)	■	■	■	■	■	■	■
Tonerde (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
glasig erstarrte Schmelze			■	■	■	■	■
Entmischung in der Glasphase							■
Cuspidin (Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>2</sub> )			■	■	■	■	■
NCS <sub>2</sub> (Na <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )			■	■	■	■	■
Nephelin (NaAlSiO <sub>4</sub> )			■	■	■	■	■



**Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gießpulvers 4 nach Stufenglühung bei a) 750 °C (für Probe 4b), b) 750 °C (für Probe 4c), c) 900 °C (für Probe 4c), d) 1000 °C (für Probe 4c) und e) 1100°C (für Probe 4c). Phasen: (1) Cuspidin, (2) Nephelin, (3) Albit, (4)  $\text{NAS}_2$ , (5) glasig erstarrte Schmelze und (6) Entmischung in der Glasphase**

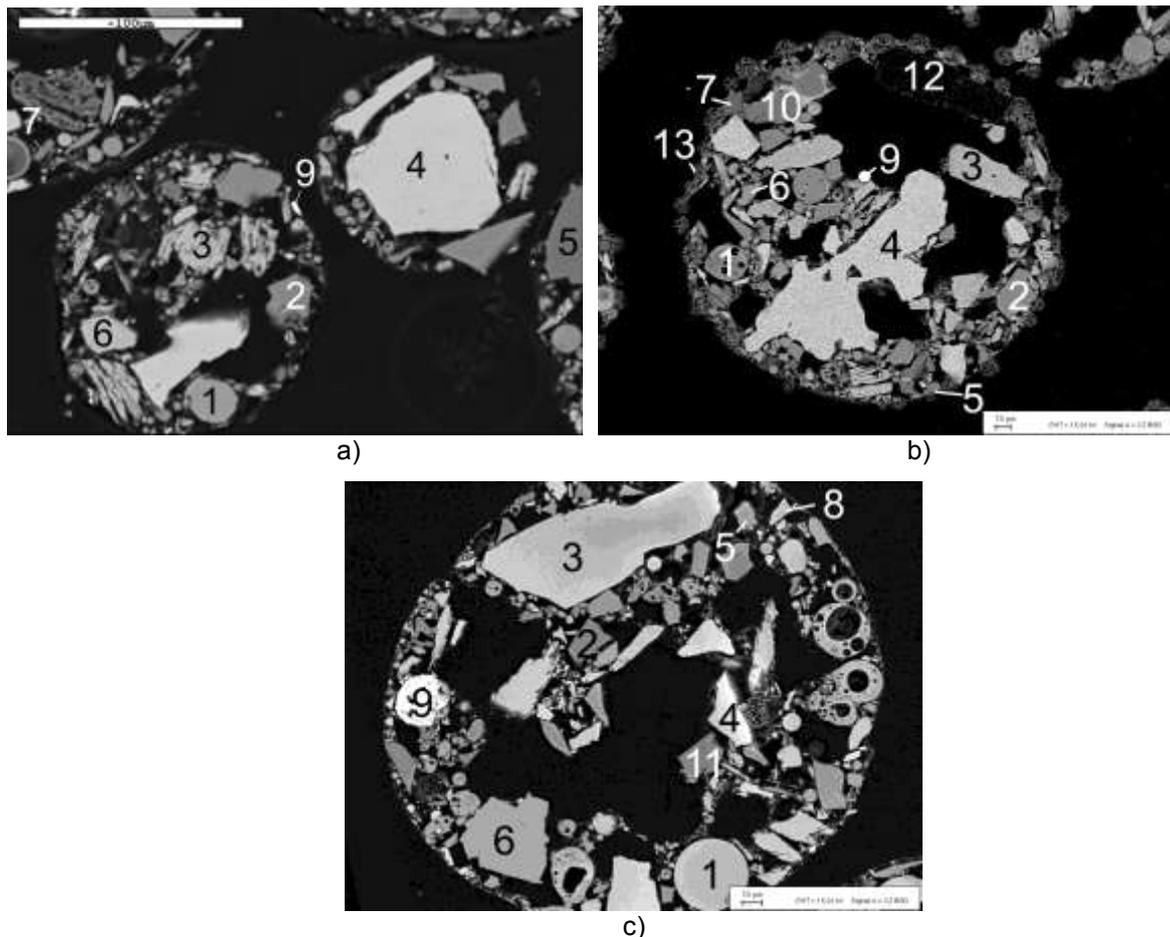
#### 4.3.2. Gießpulver für das Vergießen von Weichstahl

Für das Vergießen von Weichstahl wurden die Gießpulver 6 und 7 alternierend eingesetzt. Pulver 5 ist der Vorläufer des Pulvers 6. Ihre chemischen Zusammensetzungen waren sehr ähnlich. Wie aus Tabelle 29 hervorgeht, zeichnete sich Pulver 5 durch einen vergleichsweise hohen Natriumgehalt aus. Pulver 7 enthielt kaum MgO. Das C/S Verhältnis aller drei Proben war ähnlich.

Auch die mineralogische Zusammensetzung war bei allen drei Pulvern sehr ähnlich (Abbildung 33). Die Hauptkomponenten waren in allen drei Fällen Flugasche, Glasbruch, Wollastonit und Fluorit. In geringeren Mengen war Quarz in der Mischung vorhanden, ebenso wie verschiedene Kohlenstoffträger. Calcit kam ebenfalls in allen drei Fällen zum Einsatz, trat allerdings im Gießpulver 5 nur sporadisch auf. Soda wurde vermutlich bei allen drei Pulvern verwendet. Während des Granulationsprozesses bildete sich im Gießpulver 5 Shortit als Reaktionsprodukt der Soda mit Glas und Calcit. Diese Phase trat auch sporadisch im Gießpulver 6 auf. In geringen Mengen waren Diopsid, Hämatit und Rutil in allen drei Gießpulvern nachweisbar. Periklas hingegen trat nur bei den Pulvern 5 und 6 auf. Tonerde wurde nur bei den Gießpulvern 5 und 7 verwendet.

**Tabelle 29: Chemische Zusammensetzung der Pulver für das Vergießen von Weichstahl**

		5	6	7
F	Gew. %	6,2	7,4	6,8
Na <sub>2</sub> O	Gew. %	12,3	5,8	6,6
MgO	Gew. %	1,7	2,5	0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	5,2	4,8	5,3
SiO <sub>2</sub>	Gew. %	35,1	38,7	38,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gew. %	0,2	0,07	0,07
SO <sub>3</sub>	Gew. %	0,3	0,4	0,4
K <sub>2</sub> O	Gew. %	0,3	0,3	0,2
CaO	Gew. %	30,5	32,6	33,5
TiO <sub>2</sub>	Gew. %	0,2	0,2	0,20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	0,0	0,03	0,00
MnO	Gew. %	0,05	0,03	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	1,6	1,6	1,6
NiO	Gew. %	0,00	0,02	0,00
ZrO <sub>2</sub>	Gew. %	0,00	0,20	0,15
BaO	Gew. %	0,10	0,10	0,10
C	Gew. %	6,5	5,57	6,76
Summe	Gew. %	100	100	100
C/S		0,87	0,84	0,88



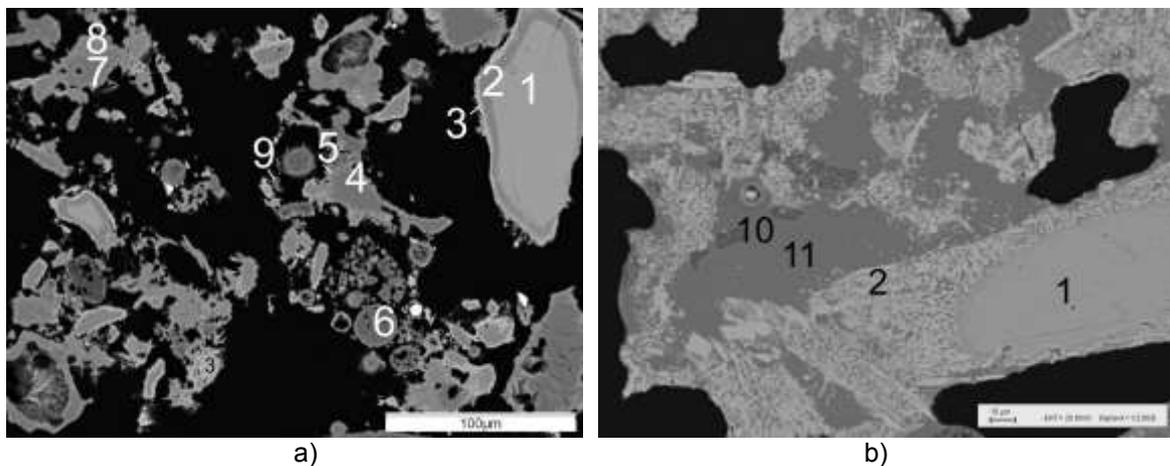
**Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Granalienquerschnittes im Anlieferungszustand der Pulver: a) 5, b) 6 und c) 7.** Phasen: (1) Flugasche, (2) Glasbruch, (3) Wollastonit, (4) Fluorit, (5) Quarz, (6) Calcit, (7) Shortit, (8) Diopsid, (9) Hämatit, (10) Magnesit, (11) Tonerde, (12) Kohlenstoff und (13) Soda

Beim Aufheizen trat bis ca. 200 °C bei allen Proben ein Masseverlust von 1-2 Gew.% durch das Entweichen anhaftender Feuchte auf. Aufgrund ähnlicher exothermer Peaks und Masseverlusten zwischen 175 °C und 395 °C kann geschlossen werden, dass für die Granulation von Gießpulver 5, 6 und 7 das gleiche organische Bindemittel verwendet wurde. Der STA zufolge waren die eingesetzten Kohlenstoffträger in Art und Menge bei Gießpulver 5 und 6 ident. Es dürfte sich hierbei um Ruß (Peak bei 440 °C), Koks (Peak bei 524 °C) und Graphit (Peak bei 675 °C) handeln. Im Fall des Pulvers 7 wurden andere Kohlenstoffträger verwendet, die Fläche unter dem Peak, der dem Ruß zugeschrieben werden kann, ist geringer als die der vorher genannten Pulver, woraus folgt, dass in diesem Fall weniger Russ im Gießpulver vorhanden war als in den anderen beiden Pulvern. Der Abbrand des letzten Kohlenstoffträgers erfolgte in der STA um 70 °C früher als bei den Gießpulvern 6 und 7. Mit dem Heitzmikroskop war die Gegenwart von Kohlenstoff beim Gießpulver 6 bis 689 °C beobachtbar, während Kohlenstoffpartikel im Gießpulver 5 nur bis 620 °C vorhanden waren und die Verbrennung bei Gießpulver 7 bereits bei 560 °C abgeschlossen war. Mit ansteigender Temperatur dissoziierten die Carbonate Calcit und Shortit, was mittels STA bei Pulver 5 zwischen 680 °C und 750 °C, bei Pulver 6 zwischen 680 °C und 790 °C und bei Pulver 7 zwischen 655 °C und 730 °C registriert werden konnte. Durch die Überlappung mit dem Kohlenstoffpeak kann der Beginn aus dem Kurvenverlauf der STA allerdings nur abgeschätzt werden. So konnte nach Stufenglühung bei 500 °C bereits eine teilweise Entsäuerung des Calcits nachgewiesen werden und auch die Ergebnisse des HTMs lagen unter den Temperaturen der STA. Erste Schmelzphasen bildeten sich im HTM bei

Pulver 5 ab 604 °C, bei Pulver 6 ab 696 °C und bei Pulver 7 ab 598 °C. Die Phasenvergesellschaftung aller drei Pulver nach den Stufenglühungen bei 750 °C war vergleichbar (Abbildung 34a). In allen Fällen diffundierten Natriumionen in den Wollastonit und bildete einen Saum aus Combeit. In weiterer Folge reagierte dieser mit Fluorit zu Cuspidin an der Kornoberfläche. Glasbruch nahm ebenfalls Na<sub>2</sub>O und Fluor auf, aber anders als bei Wollastonit bildete sich Cuspidin nicht nur am Rand sondern auch im Inneren der Körner aus. Quarz reagiert ebenfalls mit Na<sub>2</sub>O und formte gemeinsam mit dem Glasbruch die zuvor erwähnte erste Schmelzphase. Bei mangelndem Kontakt mit anderen Körnern bildeten sich als Folge der Reaktion von Glasphase und Quarz mit Na<sub>2</sub>O um diese Phasen natriumreiche Säume. Ebenfalls eine Zunahme an Na<sub>2</sub>O war in der chemischen Zusammensetzung der Flugasche zu beobachten. Durch ihren hohen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt war ihr Erweichen im Bereich von 699 °C - 995 °C bei Pulver 6 und 601 °C - 838 °C bei Pulver 7 zu beobachten. Für das Pulver 5 liegen diesbezüglich keine Daten vor, da bei dieser Probe die Heitzschmikroskopie nur an einer gepressten Probe durchgeführt wurde. Nach der Stufenglühung bei 900 °C konnte aber Flugasche noch nachgewiesen werden. Zwischen 750 °C und 900 °C sinterten die Pulver, es lag aber noch keine zusammenhängende Schmelze vor. Zusätzlich zu dem bereits gebildeten Cuspidin kristallisierte Cuspidin aus der Schmelze. Residuen ehemals großer Fluorit- und Wollastonitkörner waren noch vorhanden. Tonerde und Flugasche bildeten die Phase NAS<sub>3</sub> (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) (Abbildung 34b). Zwischen 900 °C und 1000 °C schmolzen mit Ausnahme einiger weniger Wollastonit- und Tonerdekörner alle Rohstoffe auf. Cuspidin war allerdings die vorherrschende feste Phase in der zusammenhängenden Glasphase. Mit dem HTM war der Beginn der Kristallisation von Cuspidin aus der Schmelze bei Probe 5 ab 870 °C beobachtbar. In Probe 6 und 7 lagen gut ausgebildete Cuspidinkristalle ab 1071 °C bzw. 1008 °C vor. Nach der Stufenglühung bei 1100 °C war eine deutliche Zunahme der Kristallgröße beobachtbar, bevor Cuspidin schmolz. Die aus der STA abgeleiteten Temperaturen, ab der eine homogene Schmelzphase vorlag, sind vergleichbar und betragen 1160 °C ± 20 °C. Die Werte die mit dem Heitzschmikroskop erzielt wurden liegen für die Pulver 5 und 6 im selben Bereich. Allerdings weist das Pulver 7 mit 1055 °C einen signifikant niedrigeren Wert auf. Der Phasenbestand der Proben nach den Stufenglühungen ist in Tabelle 30 zusammengefasst.

**Tabelle 30: Phasenbestand der Gießpulver 5 (orange), 6 (mittelgrau) und 7 (dunkelgrau) nach den Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur**

	original	500°C	750°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
Flugasche	■	■	■	■	■	■	■
Glasbruch	■	■	■	■	■	■	■
Wollastonit (CaSiO <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Fluorit (CaF <sub>2</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Calcit (CaCO <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Quarz (SiO <sub>2</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Kohlenstoff (C)	■	■	■	■	■	■	■
Shortit (Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> [CO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Diopsid (CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Periklas (MgO)	■	■	■	■	■	■	■
Tonerde (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Hämatit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Combeit (Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> )			■	■	■	■	■
Cuspidin (Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>2</sub> )			■	■	■	■	■
glasig erstarrte Schmelze				■	■	■	■
NAS <sub>3</sub> (Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )				■	■	■	■



**Abbildung 34: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Weichstahlpulver nach den Stufenglühungen bei a) 750 °C (für Pulver 5) und b) 900 °C (für Pulver 6). Phasen: (1) Wollastonit, (2) Combeit, (3) Cuspidin, (4) Glasbruch, (5) natriumreicher Reaktionssaum um den Glasbruch, (6) Flugasche, (7) Quarz, (8) natriumreicher Reaktionssaum um Quarz, (9) Tonerde, (10) NAS<sub>3</sub> (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) und (11) glasig erstarrte Schmelze**

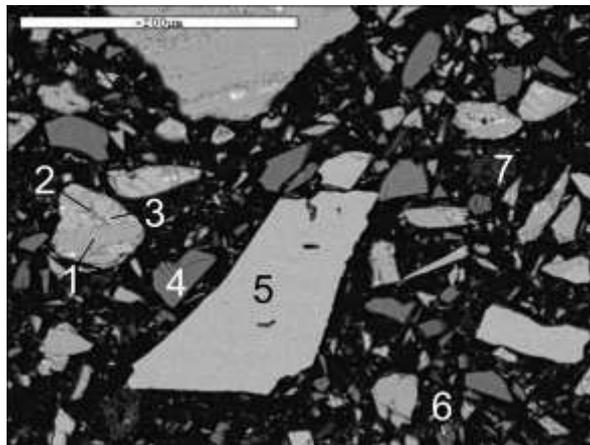
#### 4.3.3. Gießpulver für das Vergießen von ULC-Stahl

Gießpulver 8 war ein Pulverisat und wurde für das Vergießen von Stählen mit geringen Kohlenstoffgehalten eingesetzt. Seine chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 31 gegeben. Der Gesamtkohlenstoffgehalt von 2,24 % war sehr niedrig, um eine Aufkohlung des Stahls durch den Kontakt mit dem Gießpulver zu vermeiden. Die Hauptkomponente war Phosphorschlacke, wie sie auch bei den Pulvern 4a - 4c verwendet wurde. Als Natriumträger wurden die Komponenten Soda und wasserfreier

Natrit ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) zugegeben. Weitere Hauptrohstoffe waren Quarz und Fluorit, so wie in geringeren Mengen Kohlenstoffträger und Periklas. Vereinzelt konnte auch Baryt ( $\text{BaSO}_3$ ) im Pulver detektiert werden (Abbildung 35).

**Tabelle 31: Chemische Zusammensetzung der Pulver für das Vergießen von ULC-Stahl**

		8
F	Gew.%	5,6
$\text{Na}_2\text{O}$	Gew.%	6,7
MgO	Gew.%	4,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Gew.%	2,0
$\text{SiO}_2$	Gew.%	39,2
$\text{P}_2\text{O}_5$	Gew.%	0,8
$\text{SO}_3$	Gew.%	0,08
$\text{K}_2\text{O}$	Gew.%	0,1
CaO	Gew.%	37,8
$\text{TiO}_2$	Gew.%	0,09
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Gew.%	0,7
NiO	Gew.%	0,01
$\text{ZrO}_2$	Gew.%	0,33
BaO	Gew.%	0,11
C	Gew.%	2,24
Summe	Gew.%	100
C/S		0,97



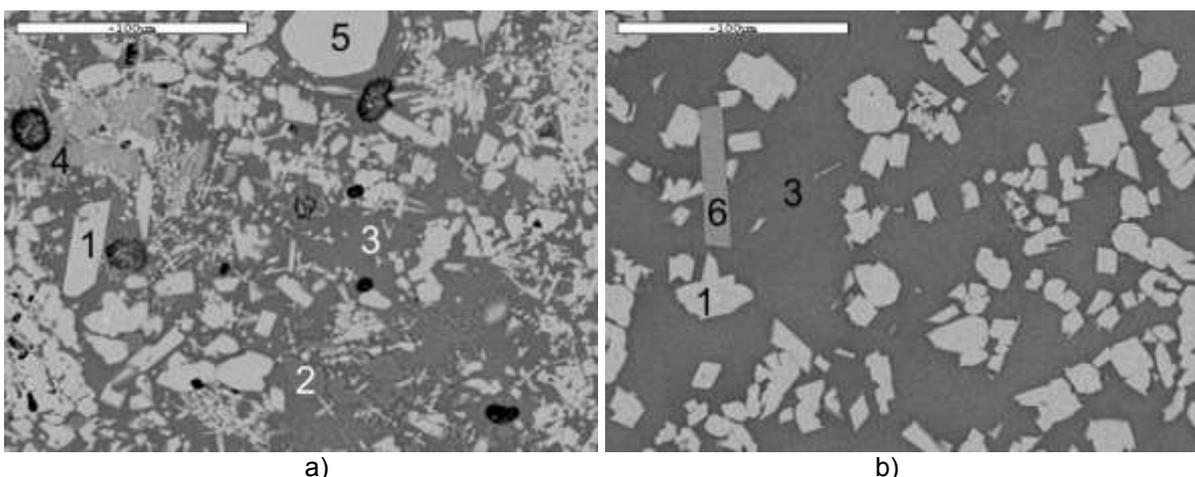
**Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Pulvers 8 im Anlieferungszustand.** Phosphorschlacke bestehend aus (1) Wollastonit, (2) Glasphase und (3) Cuspidin, (4) Quarz, (5) Fluorit (6), Periklas und (7) Soda

Die DTA-Kurve zeigte zwischen 100 °C und 160 °C einen endothermen Peak, der auf die Entwässerung von Soda zu Natriumcarbonat, Kohlendioxid und Wasser zurückzuführen ist. Aus der Kurve ging weiters hervor, dass hauptsächlich Ruß (Peak bei 424 °C) neben geringen Mengen an Koks (Peak bei 515 °C) als Kohlenstoffträger verwendet wurde. Aufgrund des geringen Masseverlusts von 0,9 % war aber der freie Kohlenstoffgehalt sehr gering. Mit dem Heitzschmikroskop konnte der vollständige Kohlenstoffabbau bei 588 °C beobachtet werden, mittels STA bei 530 °C.

Aufgrund der Überlagerung mit dem Kohlenstoffpeak konnte der Beginn der Dissoziation der Carbonate in der STA nicht eindeutig bestimmt werden. Nach der Stufenglühung bei 500 °C war aber bereits eine deutliche Veränderung der Kanten der Natritkörner im Mikroskop erkennbar. Ab 530 °C war die Dissoziation auch in den STA

zu erkennen, die bei 690 °C endete. In diesem Bereich lagen zwei endotherme Peaks bei ca. 570 °C und 670 °C. Da drei Carbonate im Pulver vorhanden waren, ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. An den zweiten Carbonatpeak schließt ab 700 °C ein weiterer endothermer Peak bei 747 °C an, mit dem kein Gewichtverlust einhergeht. Der Peak dürfte auf die Bildung einer Schmelzphase zurückzuführen sein, da mit dem Heitzschmikroskop ab 718 °C die Bildung einer flüssigen Phase beobachtet werden konnte. Die Ergebnisse der Stufenglühungen zeigten, dass nach einer Temperaturbehandlung bei 750 °C die Körner teilweise versinterten. Zuerst erweichten die Quarzkörner und die Glasphase der Phosphorschlacke. Aus der Reaktion dieser Silikatphasen mit dem Natrium- und Magnesiumcarbonaten bildeten sich die neugebildeten Phasen „Fluorpektolith“ ( $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{F}$ ) und Fluorrichterit ( $\text{Na}(\text{Na},\text{Ca})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ ). Erstere wurde in der Literatur bisher noch nicht erwähnt. Es ist aber bei Mineralien oft zu beobachten, dass, wie im Falle des Richterits ( $\text{Na}(\text{Na},\text{Ca})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{OH}_2$ ), eine OH Gruppe durch Fluorionen ersetzt wird. Neben diesen neugebildeten Phasen nahm Cuspidin Natrium in sein Kristallgitter auf. Zwischen 850 °C und 950 °C schmolz das Pulver in der STA rasch auf. Gleichzeitig war ab 854 °C mittels HTM die Bildung von Cuspidin aus der Schmelze beobachtbar. Die Ergebnisse der Stufenglühung bei 900 °C (Abbildung 36a) zeigten eine starke Versinterung des Pulvers. In einer zusammenhängenden glasigen Matrix sind noch Residuen der Komponenten Quarz, Wollastonit und Periklas, so wie die Phasen „Fluorpektolith“ und Fluorrichterit vorhanden. Cuspidin war wiederum frei von Natrium und lag in Form gut ausgebildeter Kristalle vor. Zusätzlich wurde während dieser Stufenglühung Diopsid gebildet.

Nach der Stufenglühung bei 1000 °C (Abbildung 36b) lag hauptsächlich Cuspidin in einer glasig erstarrten Schmelze vor. Vereinzelt konnte Wollastonit detektiert werden, dessen Erscheinungsbild auf eine Kristallisation aus der Schmelze hinwies. Obwohl nach der Stufenglühung bei 1100 °C keine kristallinen Phasen in der glasig erstarrten Schmelze auftraten, zeigte die DTA-Kurve zwei weitere endotherme Peaks mit einem Maximum bei 1060 °C und 1115 °C, die auf das Schmelzen des Wollastonits und des Cuspidins zurückzuführen sein dürften. Die Temperatur, ab der eine homogene Schmelze vorlag, betrug mit dem HTM 1123 °C und mit der STA 1139 °C.



**Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Pulvers 8 nach den Stufenglühungen bei a) 900 °C und b) 1000 °C. (1) Cuspidin, (2) Diopsid, (3) glasig erstarrte Schmelze, (4) Fluorpektolith, (5) Periklas, (6) Wollastonit**

**Tabelle 32: Phasenbestand des Gießpulvers 8 nach den Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur**

	original	500 °C	750 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
Phosphorschlacke							
Wollastonit (CaSiO <sub>3</sub> )		████████████████████	████████████████████	████████████████████	████████████████████		
Cuspidin (Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>2</sub> )		████████████████████	████████████████████	████████████████████			
Glasphase		████████████████████	████████████████████	████████████████████			
Oldhamit (CaS)		████████████████████	████████████████████				
Fluorit (CaF <sub>2</sub> )		████████████████████	████████████████████	████████████████████	████████████████████		
Quarz (SiO <sub>2</sub> )		████████████████████					
Natriumhydrogencarbonat (NaHCO <sub>3</sub> )		████████████████████					
Natrit (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )		████████████████████	████████████████████				
Periklas (MgO)		████████████████████	████████████████████	████████████████████	████████████████████		
Kohlenstoff (C)		████████████████████					
Baryt (BaSO <sub>4</sub> )		████████████████████	████████████████████				
Natriumcarbonat (NaCO <sub>3</sub> )			████████████████████				
Cuspidin (Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>2</sub> )					████████████████████	████████████████████	
„Fluorpektolith“ (NaCa <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> F)				████████████████████	████████████████████		
Fluorrichterit (Na(Na,Ca)Mg <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> F <sub>2</sub> )				████████████████████	████████████████████		
Diopsid (CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )					████████████████████		
Wollastonit (CaSiO <sub>3</sub> )						████████████████████	
glasig erstarrte Schmelze							████████████████████

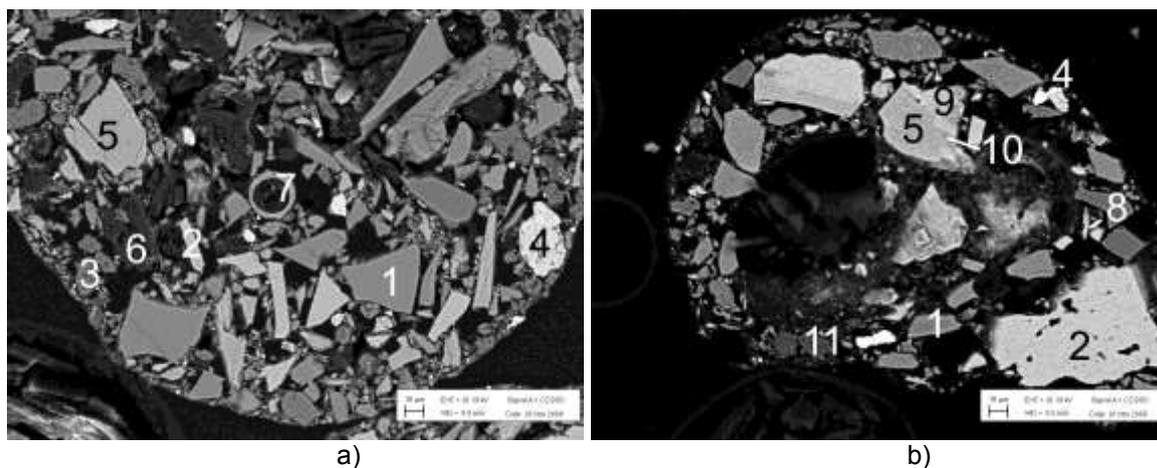
#### 4.3.4. Gießpulver für das Vergießen von TRIP-Stahl

Die folgenden beiden Pulver wurden zum Vergießen von TRIP-Stählen eingesetzt. Pulver 9 war hierbei das Standardpulver, wo hingegen Pulver 10 wegen der vermehrten Schlackenkranzbildung nur zum Angießen verwendet wurde. In ihrer chemischen Zusammensetzung unterschieden sie sich stark (Tabelle 33). Während Pulver 9, wie auch Pulver 2, mit einem C/S-Verhältnis von 0,61 das geringste C/S-Verhältnis aller untersuchten Pulver aufwies, lag das C/S-Verhältnis von Pulver 10 mit 1,19 vergleichsweise hoch. Außerdem wurde im Vergleich zu Pulver 9 bei Pulver 10 die Hälfte des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ersetzt. Als Besonderheit enthielt Pulver 9 5,5 Gew.% MnO.

Die Hauptkomponente war bei Pulver 9 Glasbruch (Abbildung 37). In geringeren Mengen wurden Fluorit, Wollastonit, Kryolith, Pyrolusit (MnO<sub>2</sub>) und Kohlenstoffträger dem Pulver zugegeben. Vereinzelt konnten die Komponenten Tonerde, Quarz, NC<sub>3</sub>S<sub>6</sub>, Flugasche, Villiaumit und Diopsid detektiert werden. Soda und Lithiumcarbonat wurden vermutlich auch eingesetzt, waren aber mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht eindeutig nachweisbar. Im Gegensatz zu Pulver 9 wurde bei Pulver 10 der Gehalt an Glasbruch reduziert. Dafür wurde zur Erreichung des gewünschten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes vermehrt Tonerde eingesetzt (Abbildung 37). Als dritte Hauptkomponente wurde Fluorit identifiziert. In geringen Mengen enthielt dieses Pulver außerdem Phosphorschlacke, Kohlenstoff und Villiaumit. Sporadisch waren die Komponenten Quarz, Flugasche, Calcit und Pyrolusit im Gießpulver vorhanden. Wie bei den anderen Granulaten bildete sich im Herstellungsprozess Shortit, der vereinzelt auftrat. Der Nachweis von Lithiumcarbonat war auch bei Pulver 10 nicht möglich. Da aber die chemische Analyse Lithiumgehalte aufwies, ist das Vorhandensein von Lithiumcarbonat wahrscheinlich.

Tabelle 33: Chemische Zusammensetzung der Pulver 9 und 10

		9	10
F	Gew.%	9,6	9,6
Na <sub>2</sub> O	Gew.%	8,9	10,6
MgO	Gew.%	1,0	0,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew.%	4,3	25,3
SiO <sub>2</sub>	Gew.%	38,4	19,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gew.%	0,04	0,25
SO <sub>3</sub>	Gew.%	0,24	0,3
K <sub>2</sub> O	Gew.%	0,17	0,22
CaO	Gew.%	23,6	23,3
TiO <sub>2</sub>	Gew.%	0,00	0,9
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew.%	0,00	0,05
MnO	Gew.%	5,5	0,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew.%	0,97	0,78
BaO	Gew.%	0,17	0,09
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew.%	0,3	0,33
Li <sub>2</sub> O	Gew.%	2,0	2,57
C	Gew.%	4,9	4,56
Summe	Gew.%	100	100
C/S		0,61	1,19



**Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Granalienquerschnittes im Anlieferungszustand der Pulver a) 9 und b) 10.** Phasen: (1) Glasbruch, (2) Fluorit (3) Kryolith, (4) Pyrolusit, (5) Wollastonit, (6) Lithiumcarbonat, (7) Flugasche, (8) Tonerde, Phosphorschlacke bestehend aus (5) Wollastonit, (9) Cuspidin und (10) Glasphase und (11) Shortit

Aufgrund der deutlich unterschiedlichen chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der beiden Pulver wich auch das Schmelzverhalten stark voneinander ab. Eine Gemeinsamkeit stellte das verwendete organische Bindemittel dar, das, wie aus der STA hervorging, zwischen 180 °C und 380 °C abbrannte und zwei exotherme Peaks bei 220 °C und 285 °C in der DTA-Kurve aufwies. In beiden Gießpulvern waren vermutlich drei Kohlenstoffträger vorhanden. Die STA-Untersuchungen deuteten darauf hin, dass in beiden Fällen der Hauptanteil an Kohlenstoff in Form von Ruß in das Pulver eingebracht wurde, jedoch trat der zugehörige Peak bei Pulver 9 bei 465 °C auf, während dieser bei Pulver 10 bei 431 °C lag. Bei beiden Pulvern trat zwischen ca. 490 °C und 560 °C ein zweiter Kohlenstoffpeak auf, der aber jeweils vom ersten Peak überlagert wurde. Im Fall von Pulver 9 war ein dritter großer Kohlenstoffpeak in der DTA-Kurve vorhanden, der sein

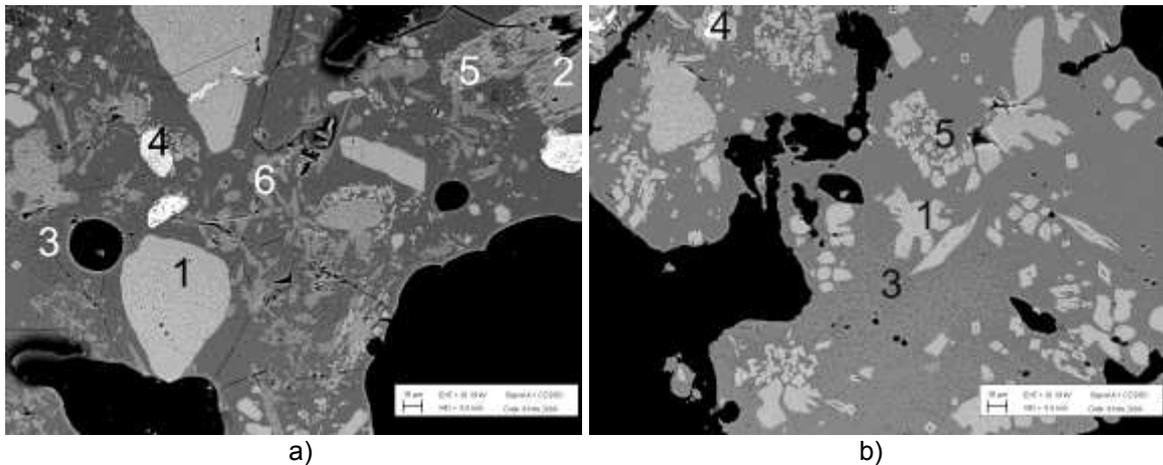
Maximum bei 600 °C hatte und bei Pulver 10 nur schwach ausgeprägt war. Der begleitende Masseverlust deutete auf eine Überlagerung der Verbrennung des Kohlenstoffes mit der Dissoziation der Carbonate hin. Mit dem HTM konnte im Fall von Pulver 9 nach 470 °C und im Fall von Pulver 10 ab 550 °C kein weiterer Kohlenstoffabbrand beobachtet werden. Aufgrund der Überlagerung mit der Dissoziation der Carbonate kann anhand der STA-Ergebnisse keine genaue Temperatur für das Ende des Kohlenstoffabbrandes angegeben werden. Anhand der Verringerung des Masseverlusts ab 640 °C bei Pulver 9 kann davon ausgegangen werden, dass ab dieser Temperatur kein Kohlenstoff mehr vorlag. Bei Pulver 10 blieb die Masse ab 689 °C bis zum Schmelzen konstant. Ab der Bildung einer Schmelzphase kam es zu Masseverlusten durch Verdampfen von Fluor und Alkalien.

Als Besonderheit begann Pulver 9 als frühestes von allen untersuchten Pulvern aufzuschmelzen. So konnte mit dem HTM der Schmelzbeginn bei 643 °C beobachtet werden. In den TG- und DTA-Kurven konnte der Beginn bei ca. 640 °C festgelegt werden. Der konstante Masseverlust bis 1067 °C deutete auf die Bildung einer größeren Menge an Schmelzphase hin, aus der flüchtige Bestandteile abdampften. Die Ergebnisse der Stufenglühung bei 750 °C zeigten, dass zwischen 500 °C und 750 °C Glasbruch und Kryolith aufschmolz und gemeinsam mit Fluorit und Shortit eine Schmelzphase bildeten, aus der Fluorpectolit kristallisierte (Abbildung 38a). Flugaschekörner reicherten sich an Natrium an, zeigten aber in ihrer chemischen Zusammensetzung gegenüber der Ausgangszusammensetzung geringere Aluminiumgehalte. Um die Residuen des Wollastonits bildete sich Cuspidin, der im HTM ab 680 °C beobachtet werden konnte. Combeit konnte im Gegensatz zu den Pulvern 1, 2, 4, und 5 nicht detektiert werden. Pyrolusit wurde zu  $Mn_2O_3$  reduziert. Außerdem konnten Residuen der Komponenten Diopsid, Flugasche und Quarz ausgemacht werden. Die DTA-Kurve zeigte während des Erhitzens drei exotherme Peaks bei 821 °C, 881 °C und 949 °C. Der erste Peak konnte aufgrund des Phasenbestandes nach Stufenglühung bei 750 °C der Bildung von „Fluorpektolith“ zugeordnet werden. Einer oder beide der restlichen Peaks markierte die Kristallisation von Cuspidin und der andere die Kristallisation von Wollastonit aus der Schmelze, da die Probe nach der Stufenglühung bei 900 °C zum Großteil aus einer glasigen Matrix bestand, in der idiomorphe Cuspidinkristalle sowie Residuen von Fluorit, Quarz und  $Mn_2O_3$  detektiert werden konnten (Abbildung 38b). Bereits bei 956 °C war das Pulver bis auf geringe Mengen an Cuspidin und vereinzelt aus der Schmelze ausgeschiedene Wollastonitkristalle geschmolzen, wie die Auswertung der STA und der Stufenglühung bei 1000 °C ergab. Ab 1043 °C konnte die Bildung einer homogenen Schmelze mittels HTM beobachtet werden. In der STA Analyse deuten der zunehmende Masseverlust ab 1020 °C sowie das Ende des letzten endothermen Peaks auf das Vorliegen einer homogenen Schmelzphase hin.

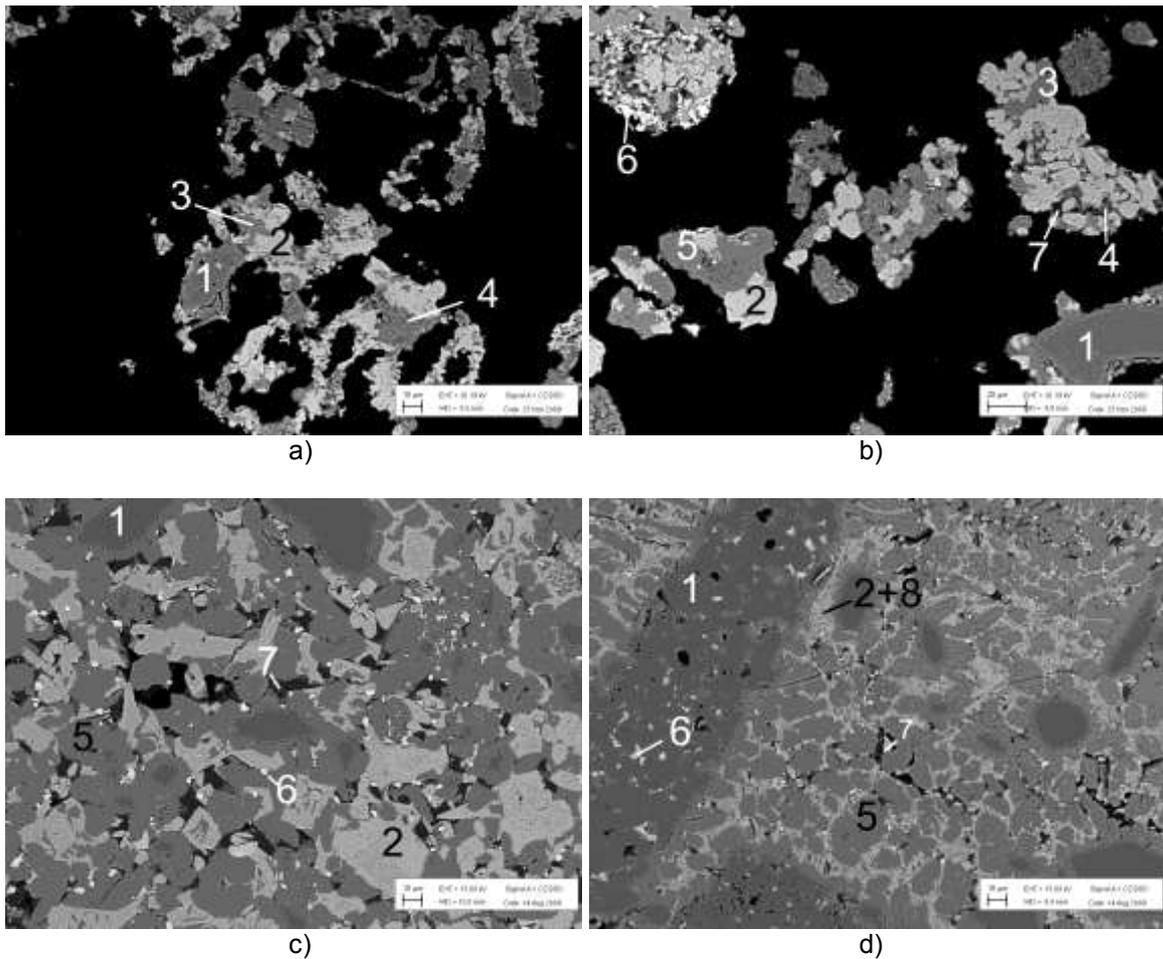
Obwohl bei Pulver 10 die ersten Schmelzphasen ebenfalls bereits bei 650 °C mit dem HTM beobachtet und in der DTA-Kurve einem endothermen Peak mit einem Maximum bei 690 °C die Bildung einer Schmelzphase zugeordnet werden konnte, lag das Pulver nach Glühung bei 750 °C noch immer in Form von Granalien vor. Die Mikroanalyse zeigte, dass der eingebrachte Glasbruch und die Glasphase der Phosphorschlacke zwischen 500 °C und 750 °C schmolzen und mit der Tonerde erste Reaktionen zeigten. Aufgrund ihrer geringen Menge kam es aber zu keiner Sinterung des Pulvers. Die gebildete Schmelzphase reagierte außerdem mit Wollastonit und Fluorit zu Cuspidin. Diesem Ereignis konnte der endotherme Peak bei 747 °C in der DTA-Kurve zugeordnet werden. Ab 870 °C lagen im HTM gut ausgebildete Cuspidin vor. Bei 870 °C zeigte auch ein weiterer endothermer Peak in der DTA-Kurve sein Maximum, der auf das

Erweichen der Tonerde und der Bildung einer Aluminatphase zurückzuführen sein dürfte, denn nach der Stufenglühung bei 900 °C konnte mikroskopisch neben Cuspidin eine Aluminatphase als zweite Hauptphase in Form eines Saumes um die Tonerderesiduen detektiert werden (Abbildung 39c). Als weitere Besonderheit konnten nach der Stufenglühung bei 900 °C Villiaumit und Lithiumfluorid (LiF) detektiert werden. Außerdem kristallisierte Perovskit ( $\text{CaTiO}_3$ ) aus der Schmelzphase. Das hierfür notwendige  $\text{TiO}_2$  stammte aus den Verunreinigungen der Tonerde. Nach der Stufenglühung bei 1000 °C lag das Pulver gesintert vor und ein Großteil der Tonerde war zu Aluminatphase umgewandelt worden. Der Phasenbestand war außer dem Fehlen des Villiaumits dem nach der Stufenglühung bei 900 °C sehr ähnlich. Im Gegensatz dazu bildete die kristalline Aluminatphase nach Glühung bei 1100 °C die Hauptphase, in ihren Zwickeln lag vorwiegend Fluorit vor. Cuspidin konnte nur noch in geringen Mengen und immer in Verbindung mit Fluorit detektiert werden. Residuen der Tonerde sowie Lithiumfluorid und Perovskit waren auch nach dieser Temperaturstufe vorhanden. Auffallend war das Fehlen einer Schmelzphase wie sie bei den übrigen untersuchten Gießpulvern auftrat. Mit dem Heitzmikroskop konnte ab 1240°C eine homogene Schmelzphase beobachtet werden. Aus der TG- und DTA Kurve ist das Vorliegen einer Schmelze ab 1139 °C abzuleiten.

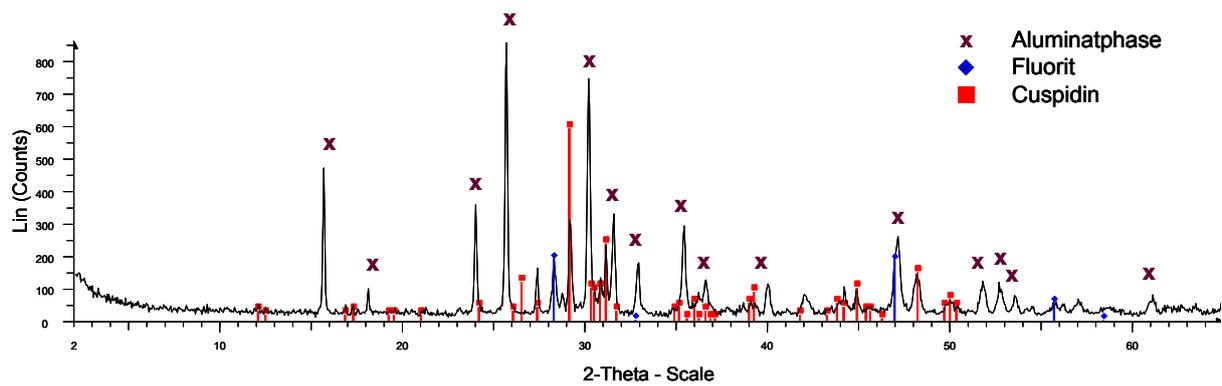
In der Literatur wurde die gebildete Aluminatphase in dieser Form bisher noch nicht beschrieben. Im RDA-Spektrum wies sie bei  $2\theta = 30,12^\circ$  den höchsten Peak auf. Weitere Peaks lagen bei  $2\theta = 25,63^\circ$ ,  $31,46^\circ$ ,  $15,60^\circ$  und  $23,99^\circ$  (Abbildung 40). Seine näherungsweise Formel lautet  $\text{Na}_{10,5}\text{Ca}_{6,7}\text{Al}_{5,3}\text{Si}_{6,7}\text{O}_{44,3}\text{F}_7$  wobei die Zusammensetzung nach Stufenglühung bei 900 °C erhöhte Natriumgehalte aufwies



**Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Pulvers 9 nach der Stufenglühung bei (a) 750 °C und (b) 900 °C. Phasen: (1) Fluorit, (2) Wollastonit, (3) glasig erstarre Schmelze, (4)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , (5) Cuspidin und (6) Fluorpektolith**



**Abbildung 39: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Pulvers 10 nach der Stufenglühung bei (a) 750 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C und (d) 1100 °C. Phasen: (1) Tonerde, (2) Cuspidin, (3) glasig erstarrte Schmelze, (4) Villiaumit (5) Aluminatphase bei 900 °C, (6) Perovskit, (7) LiF 9 und (8) Fluorit**



**Abbildung 40: RDA Spektrum des Pulvers 10 nach Stufenglühung bei 900 °C**

#### 4 Ergebnisse

**Tabelle 34: Phasenbestand der Gießpulver 9 nach Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur**

	original	500 °C	750 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
Glasbruch	■	■					
Tonerde (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	■	■					
Fluorit (CaF <sub>2</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Wollastonit (CaSiO <sub>3</sub> )	■	■	■	■			
Kryolith (Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> )	■	■	■	■			
Quarz (SiO <sub>2</sub> )	■	■	■	■	■		
Soda (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O)	■	■					
NC <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	■	■	■				
Flugasche	■	■	■	■			
Kohlenstoff (C)	■	■	■	■			
Pyrolusit (MnO <sub>2</sub> )	■	■	■	■			
Villiaumit (NaF)	■	■	■	■			
Diopsid (CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	■	■	■	■			
Lithiumcarbonat (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	■	■	■				
Cuspidin (Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>2</sub> )			■	■	■		
„Fluorpektolith“ (NaCa <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> F)			■	■			
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			■	■	■		
glasig erstarrte Schmelze			■	■	■	■	■

**Tabelle 35: Phasenbestand der Gießpulver 10 nach Stufenglühungen in Abhängigkeit der Temperatur**

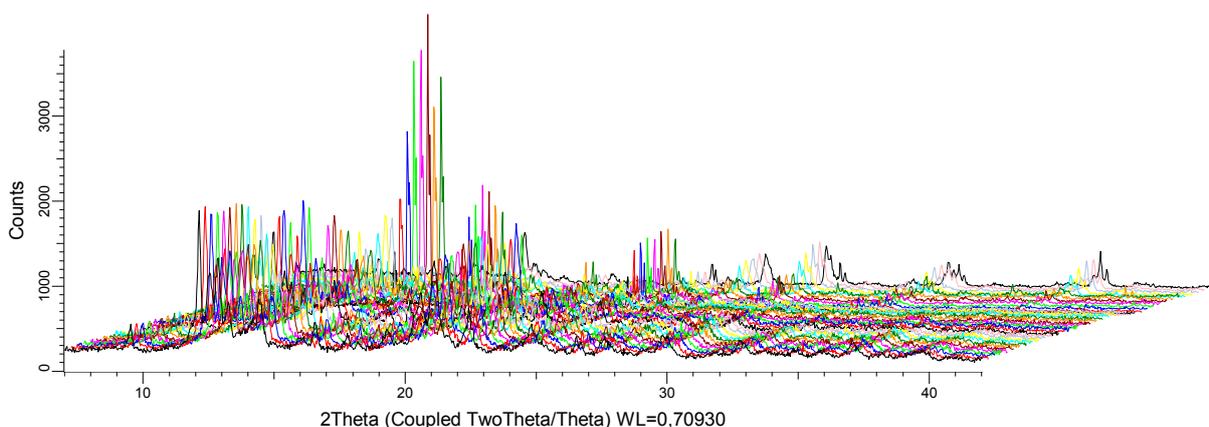
	original	500 °C	750 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
Glasbruch	■	■					
Tonerde	■	■	■	■	■	■	■
Fluorit (CaF <sub>2</sub> )	■	■	■	■	■	■	■
Pyrolusit (MnO <sub>2</sub> )	■	■	■				
Phosphorschlacke							
Wollastonit (CaSiO <sub>3</sub> )	■	■	■				
Cuspidin (Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>2</sub> )	■	■	■				
Glasphase	■	■	■				
Oldhamit (CaS)	■	■	■				
Villiaumit (NaF)	■	■	■	■			
Quarz (SiO <sub>2</sub> )	■	■	■				
Shortit (Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> [CO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> )	■	■	■				
Flugasche	■	■	■				
Calcit (CaO)	■	■					
Kohlenstoff (C)	■	■	■	■			
Lithiumcarbonat (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	■	■	■				
Cuspidin (Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>2</sub> )			■	■	■	■	■
Calcium-Aluminat-Phase			■	■	■		
LiF				■	■	■	■
Perovskit (CaTiO <sub>3</sub> )				■	■	■	■
Fluorit (CaF <sub>2</sub> )						■	■
glasig erstarrte Schmelze			■	■	■		■

## 4.4. Ergebnisse der RDA mit Heizkammer

Wie in 2.4.8 beschrieben wurde an Probe 8 eine RDA mit integrierter Heizkammer durchgeführt. Im ersten Versuch wurde nahezu eine Monokornschicht auf ein Platinheizband appliziert, die Durchführung erfolgte unter Vakuum. Als Folge schmolz das Pulver nicht auf, da zwischen den Rohstoffen kaum Kontakt vorlag. Im zweiten Versuch war die Schichtdicke wesentlich stärker, sodass ein Aufschmelzen der Phasen beobachtbar war. Beim diesem Versuch bestand das Heizband aus Tantal. Der Versuch wurden unter Luft durchgeführt. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 41 dargestellt. Ab 200 °C verringert sich die Höhe der Quarzpeaks geringfügig. Bei 450 °C war Fluorit nicht mehr vorhanden, dafür bildete sich eine neue Phase, die nicht in der Datenbank der Auswertesoftware enthalten war. Zwischen 650 °C und 750 °C verringerte sich die Höhe der Wollastonitpeaks zu Gunsten der Bildung von Cuspidin, dessen Peaks ab 750 °C verzeichnet werden konnten. Bei 800 °C war eine deutliche Verringerung des Quarzgehaltes zu erkennen, ehe bei 850 °C kein Quarzpeak mehr detektiert werden konnte. Dafür traten ab dieser Temperaturstufe zusätzlich zu den noch vorhandenen Phasen neue Peaks auf, die aber keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnten. Ab 1000 °C war eine Reduzierung der dem Cuspidin zugehörigen Peaks zu erkennen, die sich bis 1050 °C fortsetzte. Zwischen 1050 °C und 1100 °C kam es zu keinen Reaktionen, da sich die Spektren von 1050 °C und 1100 °C deckten. Bei 1150 °C war eine Verringerung der Peakhöhe aller restlichen Phasen zu erkennen, so dass auf ein Aufschmelzen geschlossen werden kann. Das bei 1200 °C aufgenommene Spektrum zeigte außer einer Phase, die vermutlich durch die Reaktion der Schmelze mit dem Tantalheizband entstand, keine weiteren Peaks.

Die Spektren sind mit denen der Proben nach den Stufenglühungen vergleichbar, jedoch schmolzen die Rohstoffe in der Heizkammer durchwegs später auf. Die Bildung der Phasen, bei denen es sich der mikroskopischen Analyse zufolge um Fluorrichterite und Fluorpectolit handelt, traten in den Stufenglühungen bei Temperaturstufe 750 °C auf, während sie in der Heizkammer erst bei 850 °C detektiert werden konnten. Auch das Vorliegen einer homogenen Schmelze erfolgte im Vergleich mit den Stufenglühungen bei einer um 100 °C höheren Temperatur.

Die Vermutung liegt nahe, dass der Kontakt zwischen den einzelnen Körnern aufgrund der geringen Schichtstärke nicht im gleichen Maße bestand wie in den Stufenglühungen, und so Diffusionsprozesse, die zur Bildung einer Schmelze führten, vermindert abliefen.



**Abbildung 41: RDA Spektrenübersicht ; Probe 8 beim Aufschmelzen in der Heizkammer**

## 4.5. Ergebnisse der an die STA gekoppelte Massenspektroskopie

Wie in 3.2.2 beschrieben wurde bei Probe 8 der Abgasstrom der STA an ein Massenspektrometer gekoppelt. Die Ergebnisse der simultanen Massenspektrometeruntersuchung des Pulvers sind in Abbildung 42 dokumentiert. Die beobachteten MS-Peaks für die Massenzahlen 18, 19, 20, 30, 44, 48, 64 und 85 sind höchstwahrscheinlich auf das Entweichen von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SiF}_3$  zurückzuführen. Die anderen in [76,77,78] beschriebenen Verbindungen konnten in dieser Messung nicht detektiert werden. In Verbindung mit der DTA-Kurve geht hervor, dass, sobald das Pulver zu schmelzen beginnt, Fluorverluste auftreten und mit steigender Temperatur zunehmen. Der große Massenverlust ab ca.  $1000^\circ\text{C}$  von 10,47 % ist auf das Abdampfen von  $\text{F}_2$  aus der Schmelze zurückzuführen. In geringen Mengen evaporieren auch  $\text{HF}$  und  $\text{SiF}_3$ . Der ausgewiesene Masseverlust von 1,16 % erfolgte durch die Verbrennung von Ruß, während die 3,53 % Masseverlust auf die Dissoziation der Carbonate zurückzuführen waren.

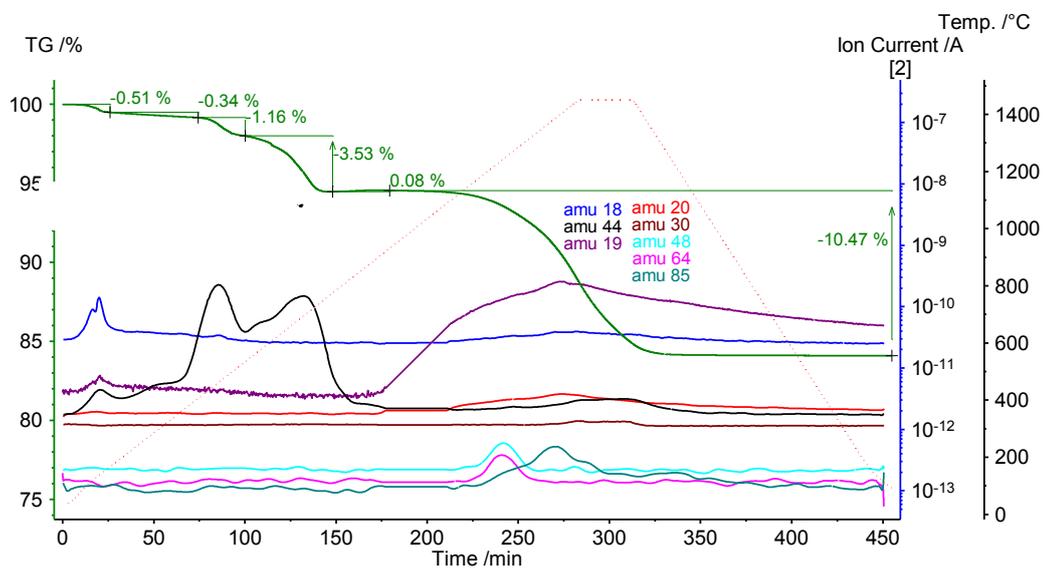


Abbildung 42: Ergebnisse der Thermogravimetrie gekoppelt mit einer Massenspektrometrie

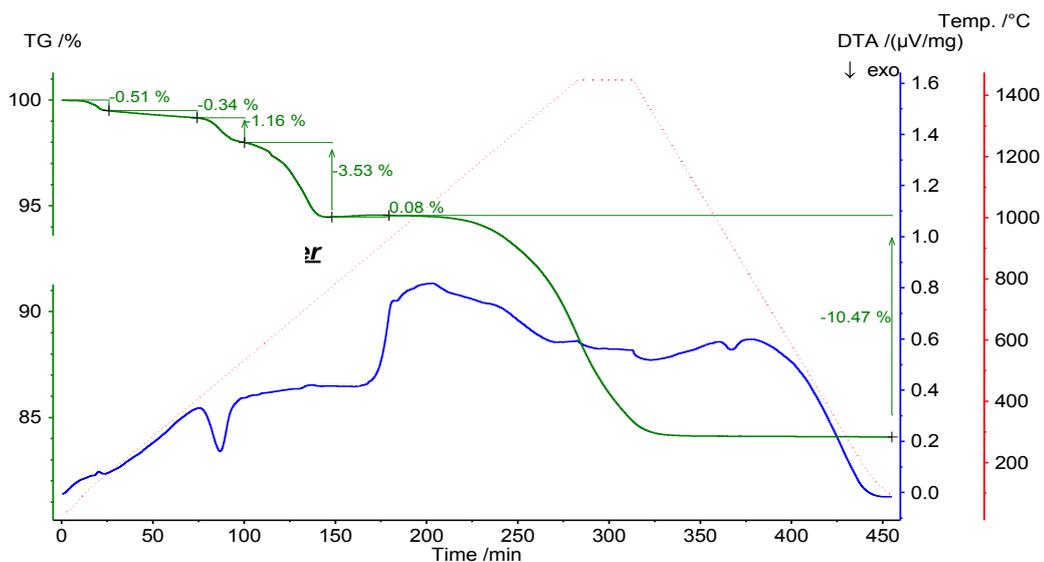


Abbildung 43: Ergebnisse der Simultanthermoanalyse der Probe 8

## 5. Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

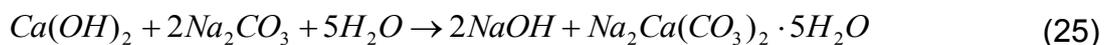
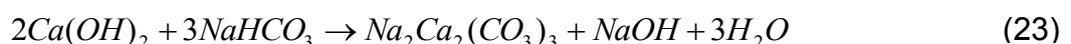
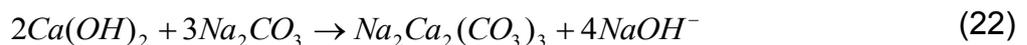
### 5.1. Zusammenfassung der Rohstoffe

Die Hauptkomponenten der Gießpulver, deren SiO<sub>2</sub> Gehalt größer als 30 Gew.% ist, bilden die natürlichen Silikate Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>), Albit (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) und Quarz (SiO<sub>2</sub>), sowie die synthetischen Silikate Glasbruch, Phosphorschlacke, Hochofenschlacke und Flugasche. Wie die Analysen der EDS zeigen, ist ihre chemische Zusammensetzung unabhängig vom Gießpulverhersteller. Beispielhafte Zusammensetzungen dieser Rohstoffe sind in Tabelle 36 gegeben.

**Tabelle 36: Chemische Zusammensetzung der synthetischen Silikate ermittelt mit der EDS**

		Glasbruch	Phosphor- schlacke	Glasphase der Phosphor- schlacke	Hochofen- schlacke	Flugasche
GPNr.		2	8	8	1	1
F	Gew. %		3,2	1,16		
CaO	Gew. %	8,3	43,6	24,3	40,7	1,2
SiO <sub>2</sub>	Gew. %	75,4	43,3	45,7	40,8	56,4
MgO	Gew. %	2,4	1,2	3,0	4,8	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	1,2	3,1	15,0	11,1	29,6
Na <sub>2</sub> O	Gew. %	11,6	1,6	4,4		2,9
K <sub>2</sub> O	Gew. %	1,1	0,4	1,5	0,2	5,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gew. %		1,8	4,1		
SO <sub>3</sub>	Gew. %		1,8	1,6	2,7	
TiO <sub>2</sub>	Gew. %					0,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %					4,1
C/S		0,15	1,00	0,53	1,00	0,02

Zur Senkung der Viskosität der Gießschlacke wird den Gießpulver Fluor zugegeben. Dies geschieht immer in Form von Fluorit (CaF<sub>2</sub>). Vereinzelt wird zusätzlich Kryolith (Na<sub>2</sub>AlF<sub>6</sub>) oder Villiaumit (NaF) zugesetzt. Eine weitere Fluorquelle ist die Phosphorschlacke. Natriumoxid senkt sowohl den Schmelzpunkt als auch die Viskosität der Gießpulver. Neben dem bereits in den Silikaten und Kryolith enthaltenen Natrium wird der gewünschte Natriumgehalt durch die Verwendung von Natriumcarbonaten eingestellt. In den pulverförmigen Proben 2 und 3 wurde Natriumhydrogencarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) als Natriumträger verwendet, in Pulver 8 Soda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O). Bei Pulver 2 war auch Natrit (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) enthalten. Im Fall der sphärischen Granulate kann anhand der Proben nicht gesagt werden, ob Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat eingesetzt wurde, da es bereits während des Sprühtrockenprozesses zur Bildung von Shortit (Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) und/oder Gaylussit (NaCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O) durch Fällungsreaktionen gemäß Gleichungen (15) und (23) bis (24) kommt.



Besonders große Mengen an Shortit und Gaylussit treten in Gegenwart von Hochofenschlacke und vermehrt auch bei der Verwendung von Phosphorschlacke auf. Wenn jedoch Calcium in Form von Wollastonit eingebracht wird, sind diese Phasen in einem weitaus geringeren Maß in den Granalien vorhanden. Grund dafür ist, dass Calciumionen leichter aus einem Glasnetzwerk als aus einem Kristallgitter gelöst werden und die Anwesenheit von calciumhaltigen Glasphasen die Bildung von Natrium-Calcium-Carbonaten begünstigt. Der vergleichsweise geringe Calciumgehalt des Glasbruchs ist für die Bildung von Natrium-Calcium-Carbonaten nicht ausreichend, so dass bei den Gießpulvern auf Basis Glasbruch diese Doppelcarbonate nicht detektiert werden konnten.

Zur Einstellung der Aufschmelzgeschwindigkeit werden verschiedenen Kohlenstoffträger eingesetzt. Anhand der STA Analyse können Graphit, Ruß und Petrolkoks unterschieden werden. Je nach Anwendungsbereich der Gießpulver beträgt der Kohlenstoffgehalt 2-16 Gew. %.

In geringen Mengen finden zur Korrektur der chemischen Zusammensetzung der Gießpulver Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ) oder Periklas ( $\text{MgO}$ ) und Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Verwendung. Eine Ausnahme bilden Gießpulver auf Calcium-Aluminat-Basis, bei denen Tonerde eine Hauptkomponente ist.

Selten wird Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) oder Spodumen ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) als Lithiumträger eingesetzt. Nur in einem Fall war Pyrolusit ( $\text{MnO}_2$ ) als Manganquelle im Pulver enthalten.

## 5.2. Reaktionen während des Aufschmelzens

Die untersuchten Proben spiegeln die breite Palette an Gießpulvern wider. In Tabelle 37 sind die Temperaturen der wichtigsten Reaktionen zusammengefasst. Die Temperaturbeständigkeit der Rohstoffe in den Gießpulvern ist in Tabelle 38 aufgelistet.

**Tabelle 37: Zusammenfassung der Reaktionen die beim Aufheizen der Gießpulver auftreten**

	C/S	Vollständiger Kohlenstoff-abbrand (HTM/DTA)/°C	Dissoziation der Carbonate (STA)/°C	1. Schmelzphasenbildung (HTM)/°C	Cuspidinbildung aus der Schmelze (HTM)/°C	Natrium-silicate (Stufenglühung)/°C	Homogene Schmelze (HTM/STA)/°C
1	0,73	858/ 727	n.b.	1034	1073	600, 750, 900	1180/ 1175
2	0,61	727/ 717	719-765	921	943, 1005	750, 870	1121/ 1133
3a	0,91	780/ n.b	675-765	920	1023	900, 1000, 1100	1220/ 1133
3b	0,91	780/ n.b	675-790	925	985	900, 1000, 1100	1208/ 1126
3c	0,92	750/ n.b	675-765	970	1085	900, 1000, 1100	1217/ 1151
4a	1,34	790/ 728	n.b.	940	1060	750, 900	1230/ 1060
4b	1,29	n.b,	n.b.	n.b.	n.b.	750, 900	n.d/ 1260
4c	1,30	750/ 617	n.b.	633	963	750, 900	1100/ 1000
5	0,87	620/ 734	680-750	604	870	750	1160/ 1160
6	0,84	689/ 690	680-790	696	1071	750, 900	1160/ 1180
7	0,88	560/ 630	655-730	598	1008	750	1055/ 1140
8	0,97	588/ 530	530-690	718	854	750, 900	1123/ 1139
9	0,61	470/ 640	n.b.	643	690	750	1043/ 1020
10	1,19	550/ 689	n.b.	650	870		1240/ 1139

Tabelle 38: Stabilität der Rohstoffe

		HTM			Stufenglühungen	
		Mittelwert	Min.	Max.	Min.	Max.
Dissoziation Soda	Anfang	320	310	330	500	500
	Ende	485	430	540	750	750
Dissoziation Calcit	Anfang	480	480	480	25	
	Ende	580	580	580		
Auflösen des Kalks	Anfang	613	505	670		900
	Ende	720	565	820		1000
Veränderung der Kanten von Fluorit, Albit, Wollastonit und Glas	Anfang	463	460	470		
	Ende	533	530	540		
Cuspidinbildung	Anfang	509	470	580	500	
	Ende	610	520	750	750	
Schmelzphasenbildung	Anfang	757	598	1020	500	750
	Ende	1140	930	1300	750	900
Auflösung der Phosporschlacke	Anfang	607	470	720	500	750
	Ende	893	740	1000	750	900
Auflösung des Spodumens	Anfang	630	630	630	500	500
	Ende	740	740	740	750	750
Auflösung der Gläser	Anfang	633	470	698	400	750
	Ende	776	650	918	500	900
Auflösung der Flugaschen	Anfang	650	601	699	25	1000
	Ende	917	838	995	500	1100
Auflösung des Fluorits	Anfang	678	550	938	500	1000
	Ende	900	690	1070	750	1100
Auflösung des Kryoliths	Anfang	710	710	710	500	900
	Ende	770	770	770	750	1000
Auflösung des Diopsid	Anfang	734	615	995	600	900
	Ende	910	797	1105	750	1000
Auflösung des Korunds	Anfang	755	660	850	500	1100
	Ende	875	810	940	750	1200
Auflösung des Quarz	Anfang	756	525	1000	25	900
	Ende	905	655	1150	500	1000
Auflösung der Hochofenschlacke	Anfang	757	700	790	750	900
	Ende	1123	1110	1150	900	1000
Auflösung des Periklas	Anfang	790	630	900	350	900
	Ende	862	680	1005	500	1000
Auflösen von Wollastonit	Anfang	821	600	1000	500	1000
	Ende	991	850	1150	750	1100
Auflösung des Albits	Anfang	960	920	1000	750	1000
	Ende	1073	930	1150	900	1100

### 5.2.1. Kohlenstoffabbrand

Kohlenstoff war in allen Gießpulverproben präsent. Die TG- und DTA-Kurven zeigen generell mehrere exotherme Peaks, die auf die Verbrennung unterschiedlicher Kohlenstoffträger hindeuten. Die für die Granulation verwendeten organischen Bindemittel verwendet, brennen zwischen ca. 170 °C und 380 °C aus und weisen zwei exotherme Peakmaxima bei ca. 220 °C und ca. 280 °C auf. Der erste große exotherme Peak in den Gießpulvern dürfte auf die Verbrennung von Ruß zurückzuführen sein. Aufgrund seiner geringen Partikelgröße und der Tatsache, dass er in der Bindematrix neben anderen Feinstpartikeln in der Granalien vorliegt konnte er aber mikroskopisch nicht verifiziert werden. Bei den Pulverisaten ging dieser Feinteil überhaupt durch die

Schliffpräparation verloren. Die Peaklage der Verbrennung von Ruß erstreckt sich von 430 °C im Fall von Pulver 4a bis 543°C im Fall von Pulver 2. Die Verbrennung von vermutlich Koks reicht von 490 °C im Fall von Pulver 4b und 9 bis zu 603°C im Fall von Pulver 2. Ein dritter großer exothermer Peak, der der Verbrennung von Graphit zugeschrieben werden kann, konnte nicht bei allen Pulvern detektiert werden. Die Spanne der Lage seines Peaks reicht von 600 °C (Pulver 9) bis 696 °C (Pulver 2). Mit dem Heitzschmikroskop konnte die Temperatur, ab der die Kohlenstoffträger vollständig abgebrannt waren, im Fall von Pulver 9 bereits bei 470 °C festgelegt werden. Im Gegensatz dazu konnten Residuen von Graphit im Pulver 1 bis 828 °C beobachtet werden.

Die Versuchparameter wurden so gewählt, dass der Gleichgewichtszustand möglichst erreicht werden sollte. Aufgrund der geringen Probenmasse und der Heizrate von 5 °C/min bei der Durchführung der STA und HTM sowie einer 15 minütigen Haltezeit bei den Stufenglühungen ist die Versuchsanordnung nicht geeignet, um den in der Literatur beschriebenen Einfluss der Menge und Art der unterschiedlichen Kohlenstoffträger auf die Schmelzrate zu untersuchen. Allerdings zeigte sich der Einfluss der Kohlenstoffträger auf das Schmelzverhalten der Gießpulver im direkten Vergleich der Proben 6 und 7, die eine nahezu identische chemische Zusammensetzung aufwiesen. So lag bei Gießpulver 7 mit dem höheren freien Kohlenstoffgehalt bereits bei 1055 °C eine homogene Schmelze im HTM vor, während dies bei Pulver 6, mit einem vergleichsweise geringeren freien Kohlenstoffgehalt, erst bei 1160 °C der Fall war. Grund dafür dürfte ein höherer Anteil an Ruß im zweiten Fall sein, der die anderen Rohstoffe und die ersten Schmelzperlen umhüllt und durch seine Unbenetzbarkeit für eine Separation der Partikel sorgt. Aufgrund dieses mangelnden Kontaktes werden die Phasen an der Reaktion gehindert. Diese Dispergierung durch den Kohlenstoff wirkte sich auf die Bildung erster Schmelzphasen im HTM (Abbildung 44) aus. Auffallend war, dass besonders die Gießpulver für das Vergießen von Knüppeln und Vorblöcken hohe Temperaturen für die Schmelzphasenbildung aufgrund des späten Kohlenstoffabbrandes aufwiesen. Bei singulärer Betrachtung der Gießpulver zum Vergießen von Brammen korrelieren die Werte allerdings nicht, da die Temperatur, ab der sich ersten Schmelzphasen bilden, auch von der Art der verwendeten Silikate und dem Natriumgehalt des Pulvers abhängt. Der Verdacht, dass die Temperatur des vollständigen Kohlenstoffabbrandes im HTM sowie in der STA im direkten Zusammenhang mit dem Gesamtkohlenstoffgehalt steht, erwies sich als falsch, da diese auch von der Art der eingesetzten Kohlenstoffträger beeinflusst wird.

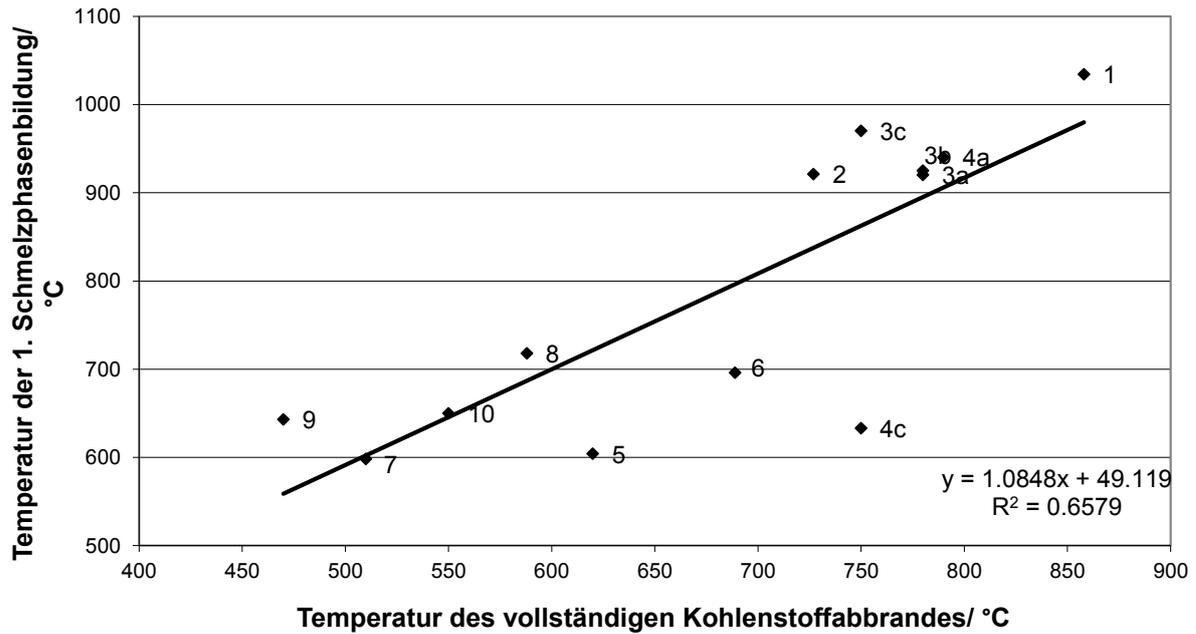


Abbildung 44: Bildung einer ersten Schmelze im HTM in Abhängigkeit von der Temperatur des vollständigen Kohlenstoffabbrandes im HTM für alle untersuchten Gießpulver

### 5.2.2. Die Dissoziation der Carbonate

Die Dissoziation der Carbonate ist eng mit der Bildung der ersten Schmelzphasen verbunden. Ab 63 °C dissoziiert Natriumhydrogencarbonat gemäß Gleichung (26) zu Natriumcarbonat ( $\text{NaCO}_3$ ), Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ).



Wie die Ergebnisse der Stufenglühungen zeigen, beginnen unter 350 °C Umwandlungsprozesse in den Doppelcarbonaten, die auf eine Entwässerung derselben hindeuten. Die Dissoziation des Natrit ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) setzte im Modellpulver HOS-F-0,5Na der STA zufolge bei 520 °C ein. Anhand der Stufenglühungen konnten in den Gießpulvern der Beginn der Dissoziation des Natrits (Abbildung 45), des Calcits und der Natrium-Calcium-Carbonate bereits bei der Temperaturstufe unter 500 °C detektiert werden.

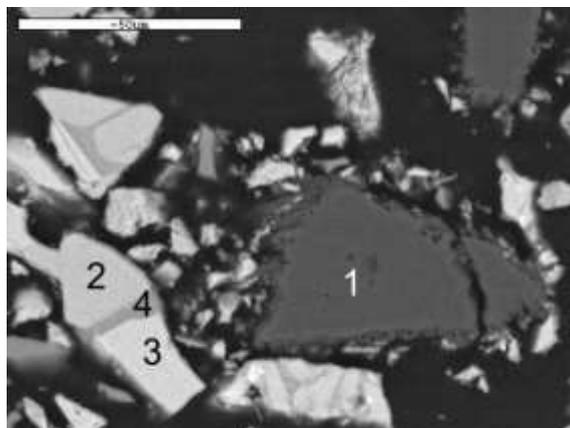


Abbildung 45: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Natrits bei einsetzender Dissoziation (GP 8 nach Stufenglühung bei 500 °C) Phasen: (1) Natrit, (2) Wollastonit, (3) Cuspidin und (4) Glasphase der Phosphorschlacke

Weil der Beginn der Dissoziation der Carbonate immer vom Kohlenstoffabbbrand überlagert wird, kann der frühe Beginn mittels STA nicht bestätigt werden. Mit dem HTM gelang es allerdings, die Dissoziation von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Gießpulver 3a und 3b von 330-540 °C und die Dissoziation von Calcit in Pulver 9 zwischen 480 °C und 580 °C zu beobachten. Die Spanne des vollständigen Auflörens vom Kalk (CaO) im HTM reicht von 565-820 °C. In der STA ist der Dissoziationsprozess der Carbonate mit Ausnahme von Pulver 8 zwischen 690°C und 790°C abgeschlossen.

Nach der Stufenglühung bei 750°C waren Reaktionen zu beobachten, die an Gleichung (6) aus Kapitel 2.5.6 angelehnt sind.

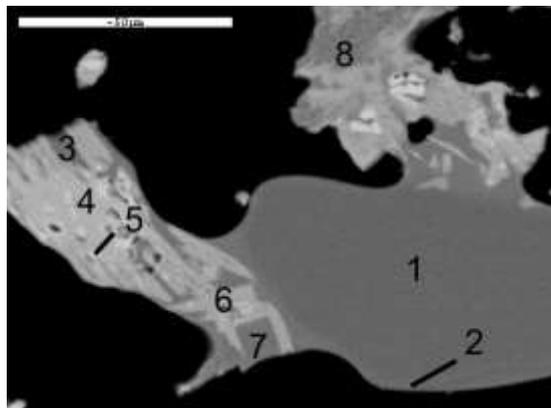


An Stelle des Calcits ( $\text{CaCO}_3$ ) kann Natrit, Gaylussite, Shortit und gegebenenfalls Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) stehen. Die Reaktionspartner sind Quarz, Wollastonit, synthetische Glasphasen, Albit und Spodumen. Durch die Gegenwart von Fluorit, Kryolith und NaF geht mit der Dissoziation der Carbonate meist die Bildung von Cuspidin durch Feststoffdiffusion einher. Außerdem wird in den meisten Fällen eine Schmelzphase gebildet, die die erste auftretende Schmelzphase darstellt und aus der Natrium-Calcium-Silikatphasen auskristallisieren. Die wichtigsten Reaktionen im Einzelnen werden nachfolgend beschrieben.

### 5.2.3. Reaktionen der Silikate

#### Quarz

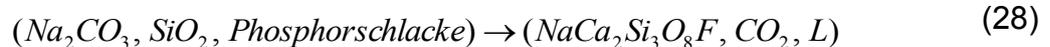
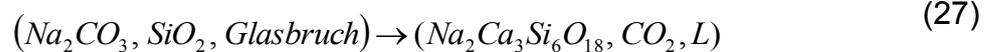
Die Untersuchungen der Stufenglühung bei 750°C zeigten, dass Quarz eine der ersten Phasen ist, die mit Natriumcarbonat reagiert. Am Beispiel des Gießpulvers 8 (Abbildung 46) ist gut zu erkennen, wie sich um den Quarz ein Diffusionsaum bildet, und als Folge der Quarz durch Schmelzphasenbildung seine Form verliert.



**Abbildung 46: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Reaktion von Quarz und Phosphorschlacke und Natriumcarbonat am Beispiel des Pulvers 8 nach Glühung bei 750°C** Phasen: (1) Quarz, (2) Diffusionszone um Quarz, (3) Glasphase der Phosphorschlacke, (4) Wollastonit, (5) Cuspidin, (6) Fluorpectolit, (7) Glasphase, (8) Fluorrichterit

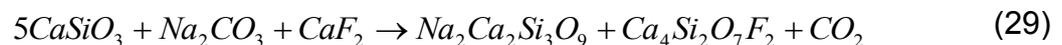
Quarz formt aber in Beisein von  $\text{Na}_2\text{O}$  auch mit anderen Rohstoffen eine Schmelzphase. Insbesondere herauszuheben ist Glasbruch, aus deren gemeinsamer Schmelzphase  $\text{NC}_3\text{S}_6$  kristallisierte (27) und Phosphorschlacke, die zur Kristallisation von „Fluorpectolith“ ( $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{F}$ ) führt (28). In Gegenwart der Doppelcarbonate kann die Bildung von Cuspidin beobachtet werden. Außerdem kommt es in Kontakt mit Kryolith und Calcit zur Schmelzphasenbildung. Die Auflösung des Quarzes konnte mit dem Heitzschmikroskop im Schnitt zwischen 785 °C und 936 °C beobachtet werden.

Auffallend war die große Spanne des letzten Auftretens von Quarz, die in den Stufenglühungen von 400 °C bis 900 °C und im HTM von 525 °C bis 1110 °C reichte, wobei ein gleichsinniger Zusammengang mit der Bildungstemperatur der ersten Schmelzphase erkennbar war.



### Wollastonit

Im Fall von Wollastonit diffundieren Natriumionen in das Innere des Kornes. Liegt natürlicher Wollastonit vor, wird ohne Beteiligung einer flüssigen Phase durch Feststoffdiffusion die Phase Combeit ( $Na_2Ca_2Si_3O_9$ ), wie in [18] beschrieben gebildet. In den Proben konnte er nach Stufenglühung bei 600°C bis max. 900°C beobachtet werden (4.2.1, Abbildung 26b). Als Folge diffundiert CaO an die Korngrenzen, wo sich als nächster Schritt Cuspidin ( $Ca_4Si_2O_7F_2$ ) gemäß Gleichung (29) bildet.



Residuen von Wollastonit konnten bis teilweise 1000 °C anhand der Stufenglühungen nachgewiesen werden. Daraus ist zu schließen, dass besonders bei größeren Wollastonitkörnern die Menge an Natrium und/ oder die Zeit für eine vollständige Umwandlung nicht ausreichten. Das Vorhandensein einer Schmelzphase wirkt auf den Umwandlungsprozess beschleunigend. Dies spiegelt eine gute, positive Korrelation zwischen dem Ende der Bildung einer Schmelzphase im HTM und der Anfangstemperatur der Umsetzung des Wollastonits wieder. (Siehe Korrelationsmatrix im Anhang)

Der Wollastonit, der in der Phosphorschlacke vorliegt, nimmt ebenfalls Natriumoxid auf, reagiert aber in Beisein der Glasphase zu NCS<sub>2</sub> ( $Na_2CaSi_2O_7$ ). In Analogie zum natürlichen Wollastonit bildet sich auch hier ein Ring aus Cuspidin um die NCS<sub>2</sub> Phase aus, aber im Gegensatz zum natürlichen Wollastonit ist an dieser Reaktion die umgebende Glasphase beteiligt (4.3.1, Abbildung 32b).

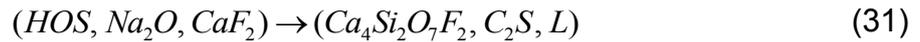


Liegt die Phosphorschlacke neben einer ausreichenden großen Menge Quarz vor, geht der in der Schlacke vorliegende Wollastonit zuerst in eine Schmelzphase über, aus der die Phase Flourpektolith auskristallisiert (28) (Abbildung 46).

### Synthetische Glasphasen

Durch die Diffusion von Natriumionen in die synthetischen Silikate (Abbildung 47) senkt dieses deren Schmelzpunkt bzw. deren Schmelzbereich. Anhand der Stufenglühungen konnte beobachtet werden, dass besonders Glasbruch zwischen 670 °C und 750 °C Natriumoxid aufnimmt und eine flüssige Phase bildet. Gleichzeitig formiert sich Cuspidin in und um diese Schmelzphase. Mit dem Heitzschmikroskop konnte seine Auflösung im Schnitt zwischen 666 °C und 802 °C beobachtet werden.

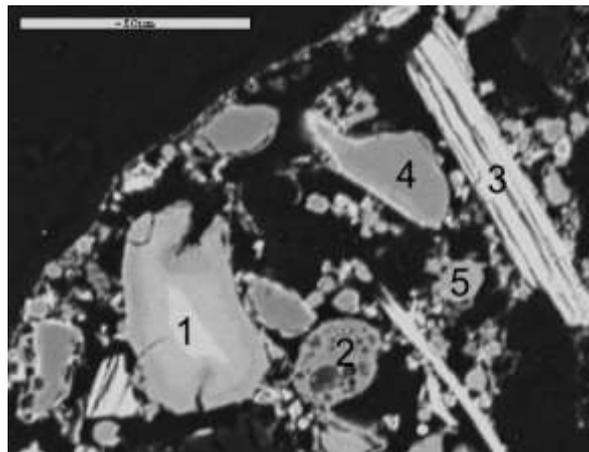
Das Schmelzen der Hochofenschlacke (HOS) setzte vergleichsweise spät ein und war in Gegenwart von Quarz und Carbonaten anhand der Stufenglühungen ab 750 °C beobachtbar. Wie das Beispiel des Gießpulvers 3 nach Stufenglühung bei 900°C zeigt, erfolgt bei mangelndem Kontakt eine Rekristallisation der Hochofenschlacke. Trotzdem ist auch hier eine Feststoffdiffusion von Na<sub>2</sub>O und CaF<sub>2</sub> in die Schlackenköerner beobachtbar, die zur Bildung von Cuspidin führt.



Die Auflösung dieser rekristallisierten Schlackenkörner fand im HTM im Schnitt zwischen 757 °C und 1123 °C statt.

Flugasche ist in unterschiedlichen Mengen Bestandteil aller Gießpulver und wird zwischen 750 °C und 1000 °C in einer Schmelze gelöst. Im HTM lagen die Temperaturen zwischen 650 °C und 917 °C. Allerdings tritt auch hier, wie bei allen anderen Silikaten, zuvor eine Feststoffdiffusion von Natriumionen in das Innere der Körner auf. Flugasche trägt somit nicht zur Bildung der ersten Schmelzen bei. Eine Ausnahme bildete Gießpulver 3. Aus Ermangelung einer ausreichenden Schmelzmenge war nach Stufenglühung bei 900 °C das isolierte Schmelzen der Flugasche anhand einer Formänderung der Körner ersichtlich.

Eine Sonderstellung unter den synthetischen Silikaten nimmt die Phosphorschlacke ein. Ihr Glasphasenanteil beginnt schon bei 600 °C zu schmelzen, während Cuspidin und Wollastonit weiterhin kristallin in der Schmelze vorliegen. Die Reaktion des Wollastonit ist auf der vorhergehenden Seite schon beschrieben. Auffällig ist, dass obwohl Cuspidin bereits kristallin in den Schlackenkörnern vorliegt, dieser bei Temperaturstufe 750 °C und 900 °C ebenfalls Natriumionen in sein Gitter einbaut, bei Temperaturen darüber Cuspidin aber wieder natriumfrei vorliegt und die letztschmelzende Phase im Gießpulver darstellt.



**Abbildung 47:** Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Feststoffdiffusion von  $Na_2O$  in die Hochofenschlacke (GP 1 nach Stufenglühung bei 600°C) Phasen: (1) Hochofenschlacke mit Diffusionssaum, (2) Flugasche, (3) Wollastonit, (4) Quarz, (5)  $NC_2S_3$

#### *Albit und Spodumen*

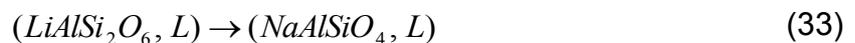
Albit zählt zu den Phasen, die erst unter Beteiligung einer Schmelzphase reagieren. Die Beständigkeit des Albits in Gießpulvern hängt somit stark von der Bildung silikatischer Schmelzen ab. Ist die umliegende Schmelzmenge ausreichend groß, wird Albit direkt in der Schmelze gelöst. Die Bildung von Diffusionszonen war bei Gießpulver 4 im Kontakt mit der Phosphorschlacke zu beobachten, weil in diesem Fall die das Korn umgebende Schmelzmenge für einen sofortigen Abtransport des Reaktionsproduktes zu gering war. Die chemische Zusammensetzung des in Abbildung 48 ersichtlichen dunklen Randes des ehemaligen Albitkorns ist reicher an Natrium- und Aluminiumoxid, als er der Zusammensetzung von Albit entspricht, ist an  $SiO_2$  verarmt und enthält geringe Mengen an F, MgO,  $SO_3$ ,  $K_2O$  and CaO. Im Gegensatz dazu konnten in der heller erscheinenden Diffusionszone im Inneren keine erhöhten  $Al_2O_3$  Gehalte detektiert

werden. Das Endprodukt dieses Diffusionsprozesses ist die Bildung von Nephelin. Ab einer Korngröße des Albits von ca. 95µm sind seine Kristalle ringförmig angeordnet und markieren die ehemaligen Korngrenzen des Albits.

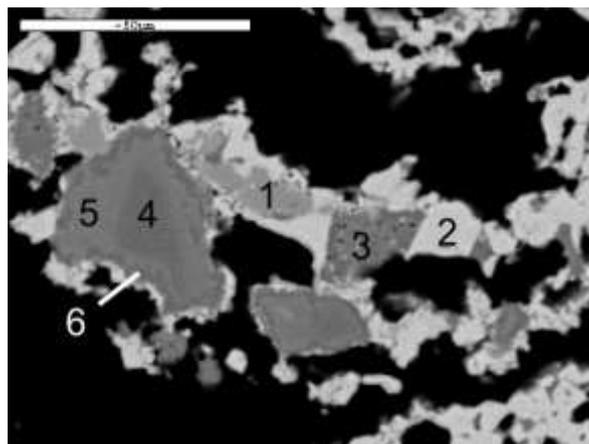


Obwohl im Dreistoffsystem  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (81) die eutektische Temperatur der Phasen Albit, Nephelin und  $Na_2Si_2O_5$  bei 732°C liegt, konnte Albit in den Stufenglühungen bis max. 1000°C detektiert werden. Mit dem HTM war seine Auflösung im Schnitt zwischen 960 °C und 1073 °C beobachtbar.

Der in Gießpulver 4c eingesetzte Spodumen war bis 500 °C in den Stufenglühungen bzw. bis 750 °C im HTM sichtbar und reagiert ähnlich wie Albit. Auch hier war eine Natriumzunahme und eine  $SiO_2$  Abnahme detektierbar. In Analogie zum Albit steht am Ende der Diffusionsvorgänge die Kristallisation von Nephelin aus einer lokal übersättigten Schmelze (Abbildung 32d).



Der Ersatz von Lithiumcarbonat und Albit durch den Einsatz der niedriger schmelzenden Rohstoffe Spodumen und Soda bewirkt die Senkung der Bildungstemperatur einer homogenen Schmelze. Bei den untersuchten Pulvern betrug der Unterschied 80 °C.



**Abbildung 48: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Ausbildung von Diffusionssäumen im Albit** 1) NCS2, (2) Cuspidin, (3) glasig erstarrte Schmelze, (4) Albit, (5) Innere Diffusionszone, (6) äußere Diffusionszone

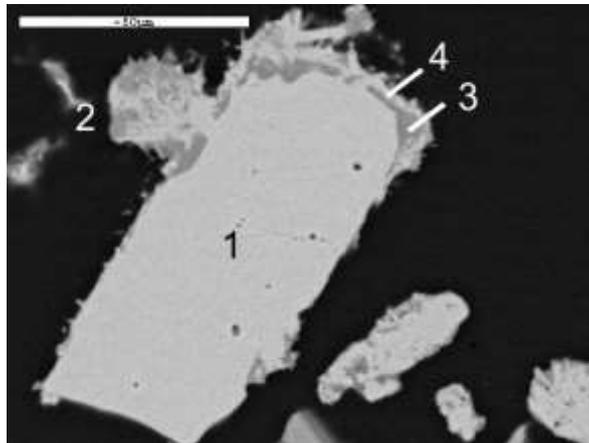
#### 5.2.4. Fluorit, Kryolith und Villiaumit

##### Fluorit

Kurz nach der Bildung der ersten Schmelzphase beginnt Fluorit bei ca. 550°C (HTM) mit seiner Zersetzung, so dass die Schmelzphasen nach Stufenglühung bei 750°C Fluorgehalte bis 10 Gew.% aufweisen. Residuen von Fluorit konnten in den meisten Fällen in den Stufenglühungen bis 900°C und in seltenen Fällen im HTM bis 1070°C beobachtet werden. Es besteht ein schwacher Trend, dass die Temperatur der vollständigen Umsetzung des Fluorits bei steigender Bildungstemperatur der ersten Schmelzphase sinkt. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass Fluorit in Kontakt mit einer silikatischen Phase eine fluorreiche Schmelze bildet, aus der sich erst in einem gewissen Abstand zum verbliebenen Fluorit Cuspidin ausscheidet (Abbildung 49). Teilweise zeigen die Kornkanten des Fluorits auch ohne direkten Kontakt

Veränderungen. Zusätzlich war die Bildung von Poren im Inneren der Fluoritkörner zu beobachten, die auf eine Gasentwicklung hindeuten (4.3.3, Abbildung 38a).

Durch die Kopplung des Abgasstroms der STA an ein Massenspektrometer konnte gezeigt werden, dass Fluorverlust bei der Bildung einer fluorhaltigen Schmelzphase auftreten. Ohne Massenspektrometrie ist der Beginn des Fluorverlusts nicht festzulegen, da der Gewichtsverlust durch die Dissoziation der Carbonate nahtlos in den Gewichtsverlust durch das Entweichen von Fluor übergeht. Im Schnitt betrug der Masseverlust 0,6 % vom Ende der Dissoziation der Carbonate bis zum Ende des Schmelzprozesses. Im Fall der Pulver 3a-c und 6 wurden die geringen Gewichtsverluste zu Beginn von einer Gewichtszunahme vermutlich durch die Oxidation von FeO zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Hochofenschlacke überlagert. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Fluorgehalt im Gießpulver und Höhe des Gewichtsverlusts lag nicht vor, da der Dampfdruck fluorhaltiger Spezies über der Schmelzphase höher ist als über der festen Phase.



**Abbildung 49: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Reaktion von Fluorit im Kontakt mit Glasbruch am Beispiele des Pulver 8 nach Glühung bei 750°C** 1) Fluorit, (2) ehemaliger Glasbruch, (3) glasig erstarrte Schmelze, (4) Cuspidin

### *Kryolith und Villiaumit*

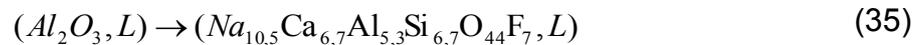
Kryolith war in Gießpulver 3, 4 und 9 enthalten und bildete mit den synthetischen Gläsern, Quarz und den Carbonaten die erste Schmelzphase. So konnte Kryolith nur bis Stufenglühung 500 °C bzw. bis 770°C im HTM beobachtet werden. Villiaumit war in geringen Mengen nur Bestandteil der Pulver 9 und 10. In beiden Fällen war er an der Bildung erster Schmelzphasen beteiligt und nach Glühung bei 750 °C bzw. 900 °C nicht mehr präsent.

### *5.2.5. Korund, Periklas, Diopsid und Pyrolusit*

Tonerde war meist der Rohstoff, der in den Proben am längsten beständig war. Er wurde während der Stufenglühungen in der Schmelze zwischen 900 °C und 1100 °C gelöst. Mit dem HTM konnte Tonerde nur bis max. 940 °C beobachtet werden, weil diese meist nur in geringen Mengen vorlag und sich somit nicht immer im Sichtfeld des HTMs befand. Hierbei konnte ein schwacher Trend beobachtet werden, dass die Schmelztemperatur mit zunehmendem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt der Pulver stieg. Weil der Umwandlungsprozess feststoffdiffusionsorientiert ist, wie anhand der Diffusionszone um Tonerderesiduen ersichtlich ist (Abbildung 30d und), spielt die Korngröße auf die Auflösungsgeschwindigkeit der Tonerde eine entscheidende Rolle.



Eine Ausnahme bildet Gießpulver 10. Aufgrund des geringen SiO<sub>2</sub> Gehalts des Pulvers wird der hohe Tonerdegehalt nicht in einer silikatischen Schmelze gelöst, sondern bildet in Kontakt mit einer silikatischen Schmelze durch Feststoffdiffusion eine Phase auf Basis Aluminiumoxid.



Die Temperaturen bei denen Diopsid noch detektiert werden konnten reichen in den Stufenglühungen von 750 °C bis 1000 °C. Im HTM konnte seine Auflösung ohne Verbindungsbildung von 615 °C bis 1105 °C beobachtet werden. Periklas war auf Grund seiner Basizität weniger lang als Diopsid in der silikatischen Schmelze beständig. Die Temperaturen, bei denen er noch beobachtet werden konnte erstreckten sich von 350 °C bis 900°C in den Stufenglühungen bzw. von 630 °C bis 1005 °C im HTM. Als Folge wurde Diopsid aus einer lokal übersättigten Schmelze ausgeschieden.



Im Kontakt mit Phosphorschlacke kann es zwischen 500 °C und 750 °C zur Bildung von Fluorrichterit kommen.



In seltenen Fällen konnte im direkten Kontakt mit Fluorit die Bildung von MgF detektiert werden.



Pyrolusite war nur in Gießpulver 9 enthalten. Im Gleichgewicht reduziert MnO<sub>2</sub> bei 1 atm und 466 °C zu Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Mittels EDS Analyse der Proben der Stufenglühung bei 750°C, konnte nachgewiesen werden, dass dieser Prozess auch bei Gießpulvern stattfindet. In weiterer Folge wird Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ohne eine Verbindungsbildung zwischen 900 °C und 1000 °C in der Schmelze gelöst.

#### 5.2.6. Bildung der Schmelzphasen

Die eutektischen Temperaturen der Gießpulver liegen zwischen 500°C und 750°C. Weil die Mengen der ersten gebildeten Schmelzphasen sehr gering sind, reichen sie nicht aus, um mit dem HTM oder DTA detektiert werden zu können. Daher sind genauere Temperaturangaben nicht möglich. Eine der beteiligten Komponenten ist immer ein Natrium- oder Natrium-Calcium-Carbonat das wie in 5.2.2 beschrieben mit den Silikaten reagiert. Diese sind Quarz, Glasbruch und der Glasphase der Phosphorschlacke, welche sich durch hohe SiO<sub>2</sub> Gehalte und ein niedriges C/S Verhältnis auszeichnen. Obwohl die Flugasche einen höheren SiO<sub>2</sub> als die Glasphase der Phosphorschlacke aufweist, führt ihr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt von ca. 30% dazu, dass sie nicht an der Bildung der ersten Schmelze beteiligt ist. Wenn Kryolith und Villiaumit im Pulver enthalten sind, nehmen auch diese an der Bildung der ersten Schmelzphasen teil. Die chemischen Zusammensetzungen der ersten Schmelzphasen spiegelten die eingesetzten Silikate Quarz, Glasbruch, Glasphase der Phosphorschlacke und Hochofenschlacke wider, wiesen aber zusätzlich Natriumgehalte zwischen 10 Gew.% und 17 Gew.% auf. Die Werte streuen allerdings innerhalb der einzelnen Proben, da die gebildeten Phasen davon abhängen, welche Partikel konkret in Kontakt standen.

Wie der Vergleich von Pulver 9 und 10 zeigte, ist die Bildungstemperatur der ersten Schmelzphasen unabhängig von der Menge der verwendeten Silikate. Der weitere Schmelzverlauf der Gießpulver wird aber vor allem von der Art und Menge der verwendeten synthetischen Gläser bestimmt. Anhand der Stufenglühungen ist zu erkennen, dass die Gießpulver, die auf der Komponente Glasbruch basieren, bereits bei Glühung bei 750°C größere Mengen an Schmelze bilden, während vor allem bei den Gießpulvern auf Basis Wollastonit und Hochofenschlacke erst nach Glühung bei 1000°C zusammenhängende Schmelzphasen zu erwarten ist. Wie schon erwähnt bedarf es bei der Heitzschmikroskopie einer gewissen Menge an flüssiger Phase, um sie detektieren zu können. Die Gießpulver die Glasbruch beinhalten weisen mit 643-696 °C die geringste Bildungstemperatur einer erkennbaren Schmelzphase im HTM auf. Aufgrund seines hohen Kohlenstoffgehaltes bildet Gießpulver 2 mit einer Bildungstemperatur von 921 °C eine Ausnahme. Die Gruppe der Gießpulver, die Phosphorschlacke enthielten, bildeten im HTM zwischen 633 °C und 940 °C eine Schmelzphase. Bemerkenswert ist, dass die Gruppe der Gießpulver, die auf Hochofenschlacke und Wollastonit basiert, im Gegensatz zu den Gießpulvern, die auf Glasbruch und Phosphorschlacke aufgebaut sind, erst zwischen 920 °C und 1034 °C eine erkennbare Schmelzphase zeigen. In Übereinstimmung mit den Stufenglühungen zählte Hochofenschlacke durch ihr hohes C/S Verhältnis somit zu den vergleichsweise spät schmelzenden synthetischen Silikaten. Da die Bildungstemperatur der ersten Schmelzphasen mit dem Natriumgehalt der Proben nur schwach korreliert, ist davon auszugehen, dass mit steigendem C/S Verhältnis der synthetischen Silikate die Temperatur des Schmelzbereiches ansteigt, wenn die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gehalte entsprechend gering sind. Denn wie am Beispiel der Flugasche zu sehen, wirken sich hohe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gehalte auf den Schmelzbereich erhöhend aus.

### 5.2.7. Intermediäre Phasenneubildung

Die ersten auftretenden neugebildeten Phasen sind Natriumcalciumsilikate, als Folge der Reaktion der Natriumcarbonate bzw. Natriumcalciumcarbonate mit den Silikaten, die geringe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gehalten aufweisen. Sie werden zwischen 500°C und 750°C gebildet und lösen sich zwischen 900°C und 1000°C in der der Schmelze.

Durch Feststoffdiffusion von Natriumionen in den Wollastonit werden die Phasen Combeit und  $\text{NCS}_2$  gemäß Gleichung (29) und (30) aus 5.2.3 gebildet. Vereinzelt entsteht Combeit auch in der äußersten Diffusionszone der Hochofenschlacke. Mit dem Heitzschmikroskop können diese Reaktionen nicht direkt beobachtet werden, da diese neugebildeten Phasen von einer Schicht aus Cuspidin umhüllt sind, dessen Bildung mit der Combeitbildung einhergeht und im Schnitt zwischen 509°C und 613°C erfolgt.

Aus einer flüssigen Phase kristallisiert die Phase  $\text{NC}_3\text{S}_6$  durch die Reaktion der Natrium- bzw. Natriumcalciumcarbonate mit Quarz und Glasbruch gemäß Gleichung (27). Die Temperaturen liegen hierbei höher als die der Bildung von Combeit, da sich wie in 5.2.3 beschrieben Quarz und Glasphase im Schnitt zwischen 666 °C und 802 °C bzw. 785 °C und 936 °C auflösen. Ist an Stelle von Glasbruch Phosphorschlacke enthalten, kann es zur Bildung von „Fluorpektolith“ nach Gleichung (28) kommen, wobei das Schmelzen der Phosphorschlacke im Schnitt zwischen 607 °C und 893 °C mittels HTM beobachtet wurde.

Liegt der MgO Gehalt des Pulvers über 2%, ist bei Temperaturstufe 900 °C Diopsid in der Probe zu erwarten. Ist Diopsid nicht schon als Rohstoff im Pulver vorhanden, kristallisierte er zwischen 750°C und 900°C gemäß Gleichung (36) aus der Schmelze aus. Im HTM fand die Auflösung des Periklas im Schnitt zwischen 790 °C und 862 °C

statt. Eine Ausnahme bildete Pulver 8. In diesem wurde MgO zusätzlich in der Phase Fluorrichterit bei Temperaturstufe 750 °C und 900 °C gebunden.

Die Gegenwart von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt in Gießpulvern zwischen 750 °C und 900 °C zur Bildung von Natrium-Aluminium-Silikaten. Die Ausnahme bildet Gießpulver 8, dessen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt von 2 Gew.% dafür nicht ausreichte. Ist Albit oder Spodumen als Rohstoff vorhanden, wird Nephelin wie in 5.2.3 beschrieben, gebildet. In den Stufenglühungen trat dieser bei Temperaturstufe 1000°C, teilweise aber auch schon ab 750°C auf. Eine Ausnahme bildet Pulver 2, bei dem Albit aufgrund des Mangels an niedriger schmelzenden Silikatphasen bis 850°C beobachtet werden konnte. Wurde hingegen der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt in Form von Tonerde eingebracht, konnte nach Stufenglühung bei 900°C und 1000°C zumeist die Phase Albit detektiert werden. Selten war auch das Auftreten eines Saumes um die Tonerde zu beobachten. Durch den hohen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt des Pulvers 10 wich die Phasenparagenese stark von der der anderen Pulver ab. In diesem Fall bildete eine nicht näher identifizierte Phase auf Basis Calcium-Aluminat mit der durchschnittlichen Zusammensetzung Na<sub>10,5</sub>Ca<sub>6,7</sub>Al<sub>5,3</sub>Si<sub>6,7</sub>O<sub>44,3</sub>F<sub>7</sub> (4.3.4, 5.2.5) den Hauptteil des Gefüges nach Glühung bei 900 -1100°C.

Reduziert man die Pulver auf die Komponenten CaO, SiO<sub>2</sub> und CaF<sub>2</sub>, liegt mit Ausnahme von Pulver 4a-c die Zusammensetzung nicht im Ausscheidungsfeld von Cuspidin sondern in dem des Wollastonits. Es ist auch das einzige, das im Konjugationsdreieck CaSiO<sub>3</sub>- Ca<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>F<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> liegt. Alle anderen befinden sich im Konjugationsdreieck CaSiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>. Somit ist es weiter nicht verwunderlich, dass während der Stufenglühung bei 1000°C neben Cuspidin auch Wollastonit aus der Schmelze kristallisierte. C<sub>2</sub>S hingegen wurde in den isoliert vorliegenden Hochofenschlackenkörnern während der Stufenglühung bei 1000 °C in Pulver 3a-c gebildet.

Die Phase MgF<sub>2</sub> trat nur bei Pulver 1 in direkter Umgebung von Periklas auf. Bei SiO<sub>2</sub> Mangel, wie er in Calcium-Aluminatgießpulvern herrscht, ist CaF<sub>2</sub> und LiF stabil. Im untersuchten Gießpulver 10 war CaF<sub>2</sub> bei Temperaturstufe 1100°C und bei LiF bei Temperaturstufen 900 °C und 1000 °C beobachtbar.

Die wichtigste Phase stellte der Cuspidin dar, die in allen silikatischen Gießpulvern die letztschmelzende Phase war. Sobald Fluorit zu zersetzen beginnt, erfolgt seine Bildung durch Feststoffdiffusionsvorgänge in die Silikate. Als Folge konnte mit dem HTM ab 500 °C ein Aufhellen der Körner beobachtet werden. Durch die Gasentwicklung war für die Bildung des Cuspidins die räumliche Nähe zwischen Silikat- und Fluoritkörnern nicht nötig. Natrium wirkte bei der Umsetzung der Calciumsilikate zu Cuspidin in gewisser Weise als Katalysator. So ging der Cuspidinbildung stets die Diffusion von Natrium in die Silikate voraus. Besonders gut war dies am Beispiel des Wollastonit zu beobachten, der wie in 5.2.3 beschrieben durch die Diffusion von Natrium einen Saum aus Combeit bildete. Erst dann konnte Cuspidin um diesen Saum als Folge der Reaktion zwischen Combeit und Fluor entstehen. Daraus resultierend diffundiert das nun wieder freigewordene Natrium in das Innere des Wollastonits und bildet erneut die Phase Combeit. Da Cuspidin Na-Ionen in sein Kristallgitter einbauen kann, weisen die ersten gebildeten Cuspidin Natriumgehalte auf, die sie aber mit zunehmenden Temperaturen wieder abgeben. Aufgrund des Glasnetzwerks des synthetischen Silikate diffundiert einerseits Natrium leichter in das Innere der Körner, zum anderen stellt es auch keine Barriere für Fluor da, so dass in ihrem Fall Cuspidin auch im Korninneren gebildet wird.

Der Großteil des gebildeten Cuspidins kristallisierte aus der Schmelze. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Bildungstemperatur der ersten Schmelzphasen und der Kristallisation von Cuspidin konnte in dieser Arbeit nicht gefunden werden, ein

schwacher Trend, dass mit sinkender Bildungstemperatur der ersten Schmelzphase auch die Solidustemperatur des Cuspidins sinkt, war allerdings erkennbar. Von größerer Bedeutung war die gebildete Schmelzphasenmenge. Cuspidin kristallisierte erst dann aus der Schmelze, wenn die Schmelzphasenmenge dafür ausreichend war und ging daher in den Stufenglühungen und im HTM mit der Bildung zusammenhängender Schmelzphasen einher (Abbildung 50). Im frühesten Fall (Pulver 9) betrug die Solidustemperatur des Cuspidin 690 °C und im spätesten Fall (Pulver 3c) 1085 °C. Das Temperaturintervall der Liquidustemperaturen reichte von 840 °C (Pulver 9) bis 1200 °C (Pulver 3a) und lagen im Mittel bei 960 °C, wobei die Solidus und die Liquidustemperatur positiv korrelieren (Abbildung 51). Außerdem besteht ein schwacher Zusammenhang dieser Ergebnisse der HTM mit dem C/S Verhältnis der Gießpulverzusammensetzung.

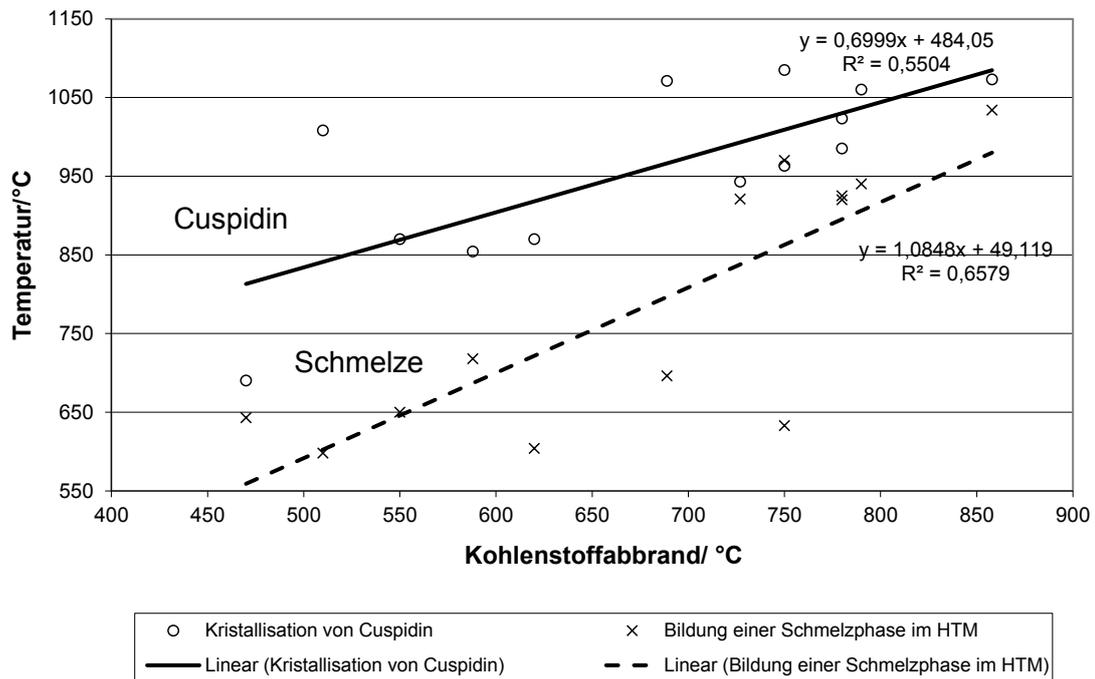


Abbildung 50: Kristallisationstemperatur von Cuspidin aus der Schmelze

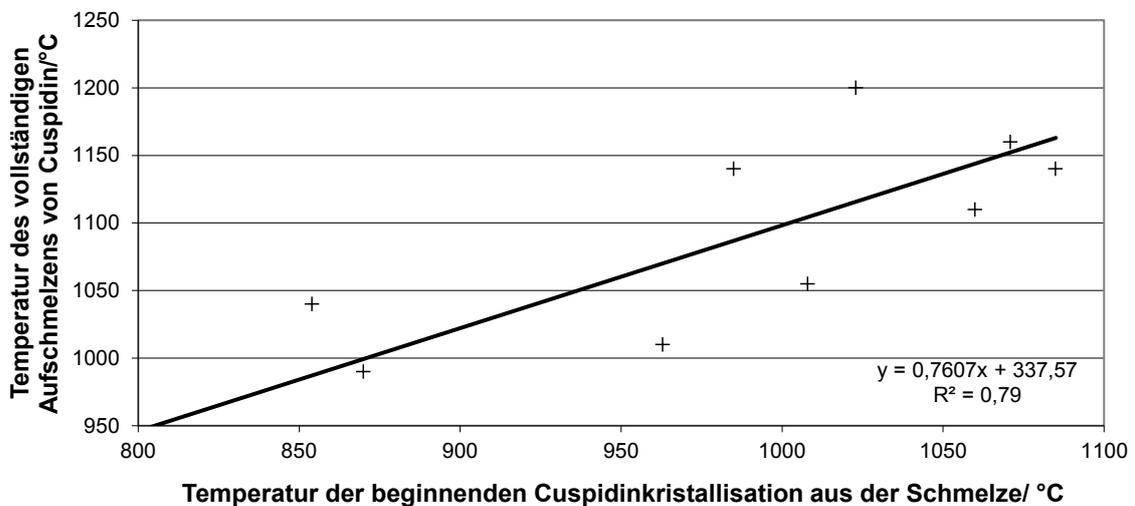


Abbildung 51: Temperatur des vollständigen Aufschmelzens von Cuspidin in Abhängigkeit seiner Kristallisationstemperatur aus der Schmelze

### 5.2.8. Bildung einer homogenen Schmelzphase

Die Bildung der homogenen Schmelzphase ist im Heitzschmikroskop definiert als die Temperatur, ab der keine Konzentrationsunterschiede in der Schmelze in Form von Schlieren beobachtbar und keine weitere Gasentwicklung durch aufsteigende Gasblasen erkennbar sind. Sie korreliert kaum mit der Schmelztemperatur des Cuspidins. Im Vergleich dazu wird bei Auswertung der STA hierfür das Ende des letzten Schmelzpeaks herangezogen, bei dem gleichzeitig ein starker Masseverlust einsetzt. Zwischen der Bildungstemperatur einer homogenen Schmelze und der Bildung der ersten Schmelzphasen besteht kein Zusammenhang. Vielmehr hängt sie vom C/S-Verhältnis des Gießpulvers ab, wie in Abbildung 52 zu sehen ist.

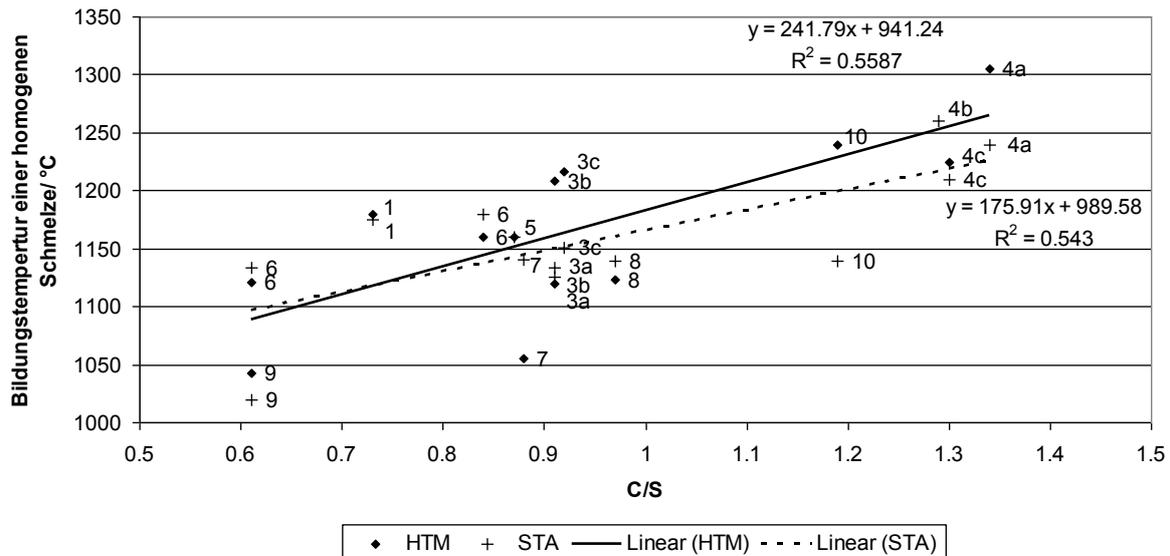


Abbildung 52: Abhängigkeit der Bildungstemperatur der homogenen Schmelze vom C/S Verhältnis

### 5.2.9. Vergleich der Laborergebnisse mit denen aus dem Betrieb

Im Zuge der Arbeit wurden auch Proben von Schlackenkränzen aus dem Betrieb genommen und untersucht. Es zeigte sich, dass der obere Teil dieser Kränze aus teilgeschmolzenem Pulver bestand, und die Phasenparagenese mit der der Stufenglühungen übereinstimmte. Phasen deren Schmelzbereich tendenziell bei höheren Temperaturen angesiedelt sind und größere Korngrößen aufwiesen, stellten auch in den Schlackenkränzen die letztschmelzenden Rohstoffe dar. Die dominierende Phase war mit Ausnahme der Kränze von Pulver 10 Cuspidin. Im Fall von Pulver 10 herrschte die Calcium-Aluminat-Phase vor.

## 5.3. Beurteilung der verwendeten Messmethoden

### 5.3.1. Bestimmung des Rohstoffzusammensetzung

In dieser Arbeit wurden vier verschiedenen Methoden zu Untersuchung der Phasenvergesellschaftung von Gießpulvern vor und während des Schmelzens verwendet. Am Anfang der Untersuchung eines Gießpulvers stand immer die Bestimmung der Rohstoffe. Diese erwies sich als sehr zeitaufwendig und die Ergebnisse sind teilweise mit Unsicherheiten behaftet. Rückschlüsse auf die Kohlenstoffträger lässt eine STA Analyse zu. Anhand der Lage der exothermen Peaks kann auf die Art der Kohlenstoffträger geschlossen werden. Gut unterscheiden lassen sich Ruß, Koks und Graphit. Um detailliertere Aussagen treffen zu können, müssten

Referenzmessungen an bekannten Kohlenstoffträgern mit denselben Versuchsparametern durchgeführt werden. Der Schwerpunkt der Arbeit lag aber auf der Phasenvergesellschaftung im Gleichgewicht, sodass diesbezüglich keine zusätzlichen Untersuchungen stattfanden. Die Menge der Kohlenstoffträger kann aus der Thermogravimetrie ermittelt werden, da mit der Kohlenstoffverbrennung ein Masseverlust einhergeht. In der TG-Kurve ist dies in Form von Stufen ersichtlich, die mit der Lage der Peaks konform gehen. Wenn sich die Peaks der einzelnen Kohlenstoffträger überlagern, werden die Ergebnisse ungenau. Außerdem setzt die Dissoziation der Carbonate vor Beendigung des Kohlenstoffabbrandes ein, was vor allem die Werte für Graphit beeinflusst. Weiters hängen die gewonnenen Temperaturen der Oxidation der Kohlenstoffträger von der Durchwärmung der Probe ab, so dass die Probenmenge und die Heizrate die Ergebnisse beeinflussen. Wenn die Versuchsparameter gleich gelassen werden, eignet sich die Methode für die Qualitätskontrolle um zu prüfen, ob die eingesetzten Kohlenstoffträger geändert wurden. Außerdem kann in Pulverisaten Natriumhydrogencarbonat anhand eines endothermen Peaks identifiziert werden, dessen On-set ca. 62°C beträgt und mit dem ein Gewichtsverlust einhergeht. Die Entwässerung von Soda tritt bei 120°C ein

Die RDA ist zur Beurteilung der Kohlenstoffträger nicht geeignet, da sie große röntgenamorphe Anteile besitzen. Auch die Peaks der Graphitanteile sind im Untergrundrauschen der anderen kristallinen Phasen nur selten detektierbar. Kristalline Phasen lassen sich mit einer röntgendiffraktometrischen Analyse (RDA) erfassen. Die große Zahl an Komponenten und ihre teils niedrige Symmetrie der Kristallstrukturen führen allerdings zu einer Vielzahl an Peaks, die sich überlagern, sodass Phasen, die in geringen Mengen vorliegen, nicht analysiert werden können. Eine weitere Einschränkung stellen Komponenten dar, die eine bevorzugte Orientierung der Kristallflächen aufweisen, sodass diese Komponenten quantitativ überschätzt werden. In Gießpulvern können ohne Probleme und Auswirkung auf den Untergrund die Phasen Fluorit, Calcit, Quarz und Periklas detektiert werden. Albit, Wollastonit und Cuspidin, Nephelin und Combeit sind ebenfalls gut analysierbar, weisen aber viele Peaks auf und sorgen für den oben genannten hohen Untergrund. Dies wirkte sich auch als besonders störend bei der quantitativen Analyse aus. Glasphasen, die im Wesentlichen röntgenamorph sind, können mittels RDA nur bedingt in Form eines breit gestreckten Peaks detektiert werden. Natriumhydrogencarbonat, Shortit und Gaylussite konnten nicht erfasst werden. Zur Qualitätskontrolle ist die Methode insofern geeignet, als sich damit eine qualitative Veränderung der mineralischen Komponenten gut erfassen lässt. Die Spektren wurden auch quantitativ mittels Rietveld Analyse ausgewertet. Aufgrund der oben genannten Einschränkungen stellen die Ergebnisse lediglich eine grobe Abschätzung dar, wie die Untersuchung an drei verschiedenen Chargen einer Gießpulversorte zeigte.

Da wie erwähnt Glasphasen röntgenamorph sind, ist für die Untersuchung des Schmelzverhaltens eine mikroskopische Untersuchung der Gießpulver im Anlieferungszustand unabdingbar. Allerdings führen die teils sehr kleinen Partikelgrößen von unter 2 µm auch die Methode der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) an ihre Auflösungsgrenze. Deshalb ist auch die Verifizierung von Ruß mit dieser Methode nicht möglich. Koks und Graphit können aber sehr wohl mit der Auflichtmikroskopie detektiert werden.

Bei dem HTM handelt es sich um ein Auflichtmikroskopisches Verfahren, bei dem unter dem Objektiv eine Heizkammer positioniert ist, in der die Probe liegt. Charakteristische Phasen wie Graphit, Koks, Fluorit, Shortit, Gaylussit, Flugasche und teilweise Wollastonit sind mit ihr gut zu unterscheiden. Für eine genaue Kenntnis der

vorliegenden Phasen muss aber zuvor eine Schliffpräparation erfolgen, die eine Voruntersuchung mit der EDS ermöglicht.

### 5.3.2. Bestimmung des Schmelzverlaufes

Die STA erwies sich als vergleichsweise schnelle Methode, um Reaktionen während des Aufschmelzen anzuzeigen. Anhand ihrer Kurven ist, wie zuvor beschrieben, der Kohlenstoffabbrand gut zu bewerten. Vor allem bei geringen Kohlenstoffgehalten ist die Dissoziation der Carbonate zu erkennen. Die Bildung einer Schmelzphase ist, wie die Koppelung mit dem Massenspektrometer zeigte, mit Fluorverlusten verbunden. Sofern diese Massenabnahme nicht durch Oxidationsprozesse überlagert wird, kann durch sie die Bildung der ersten Schmelzphase abgeschätzt werden. Eine große Gewichtsabnahme setzte ein, sobald die Probe komplett aufgeschmolzen ist. Der zugehörige endotherme Peak ist in der DTA-Kurve klar ersichtlich. Leider treten im Verlauf der Kurve durch das vorliegende Vielkomponentensystem derart viele Effekte auf, dass eine erschöpfende Interpretation des gesamten Kurvenverlaufes trotz Stufenglühungen in einem vernünftigen Zeitrahmen nicht möglich ist. Weiteres zeigte sich eine Abhängigkeit der Temperaturen von der Heizrate und der Probenmenge. Werden diese beiden Parameter konstant gehalten, ist sie eine für den Betrieb praktikable Methode zur Eingangskontrolle. Die Koppelung mit dem Massenspektrometer zeigte auf, dass die Gewichtsverluste zum überwiegenden Teil durch die Verbrennung von Kohlenstoff als auch durch das Verdampfen von  $F_2$  zustande kommen. Leider können bedingt durch die tiefen Temperaturen in der Kapillare Alkalien nicht gemessen werden, da sie bereits kondensierten. Weil in fluorhaltigen Gießpulvern keine anderen Masseverluste zu erwarten sind, ist die Chance eines weiteren Wissenszuwachs als gering zu bewerten.

Als weitere Methode wurde am Lehrstuhl die Heitzschmikroskopie implementiert. Sie ermöglicht die in situ Beobachtung des Schmelzverlaufes. Der Abbrand von Koks und Graphit ist wegen ihres großen Reflexionsvermögens gut beobachtbar. Diese Methode ist somit gut geeignet zur Bestimmung der Temperatur, ab der kein freier Kohlenstoff in der Probe mehr vorliegt. Ruß und Mikrographite schwimmen beim Einbetten der Pulvers auf, bzw. liegen bei Granalien neben anderen Mikropartikeln vor, sodass sie aufgrund ihrer geringen Korngröße mikroskopisch nicht auflösbar sind. Wurde vor dem Versuch eine Mikroanalyse an der Probe durchgeführt, kann die Veränderung der einzelnen Komponenten, vom ersten Formverlust der Partikel bis zum völligen Aufschmelzen, dokumentiert werden. Die Bildung des ersten Cuspidins durch Feststoffdiffusionsvorgänge ist anhand eines Aufhellens vor allem der Phasen Wollastonit und Glasbruch zu erkennen, trat aber auch um Albit auf. Zur Beobachtung der allerersten Schmelzen ist die Schmelzphasenmenge oft nicht ausreichend, sodass die aufgezeichneten Temperaturen der ersten Schmelzphase nicht die exakten eutektischen Temperaturen wiedergeben. Sie sind auch vergleichsweise höher, als jene, die anhand der Stufenglühungen evaluiert werden konnten.

Die Bildung intermediärer Phasen kann zwar beobachtet, aber nicht analysiert werden, so dass hiermit keine Aussage über die Art der gebildeten Phasen getroffen werden kann. Die Stufenglühungen zeigten aber, dass der Großteil der aus der Schmelze kristallisierten Phase Cuspidin ist, sodass die beobachtete Kristallisation der Bildung von Cuspidin gleichgesetzt werden kann. Besonders gut eignet sich diese Methode zur Bestimmung der Bildung einer homogenen Schmelze. Auch wenn bereits alle festen Phasen aufgeschmolzen sind, sind Konzentrationsunterschiede in der Schmelze anhand von Schlieren beobachtbar. Erst wenn das Reflexionsvermögen im gesamten Sichtfeld konstant ist, liegt eine homogene Schmelze vor. Ein Problem stellte bei dem

verwendeten Gerät die Sichtfeldeinschränkung durch den Strahlschutz dar. Somit ist der beobachtbare Bereich stark limitiert und mehrere Versuche müssen für ein befriedigendes Ergebnis durchgeführt werden. Obwohl die Auswertung der Ergebnisse einer gewissen Erfahrung bedarf ist die Methode generell für eine Eingangskontrolle im Betrieb geeignet.

Für die genaue Untersuchung der Reaktionen während des Aufschmelzens waren die Stufenglühungen unabdingbar. Nur mit dieser Methode können Diffusionsvorgänge umfassend ergründet und neugebildete Phasen bestimmt werden. Sie sind allerdings sehr zeitintensiv und für eine schnelle Beurteilung des Aufschmelzverhaltens nicht geeignet. Aufgrund des großen Zeitaufwandes der Auswertung können die Temperaturstufen nicht zu klein gewählt werden, wodurch die Stufenglühungen auch wenig geeignet ist um geringe Abweichungen in der Zusammensetzung, wie sie bei unterschiedlichen Chargen vorkommen, zu beurteilen.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Stufenglühung mit denen der , die für die Beständigkeiten der einzelnen Phasen erzielt wurden, fällt auf, dass durch die großen Temperaturstufen im niedrigeren Temperaturbereich die mit dem HTM erzielten Temperaturen durchwegs niedriger liegen. Sobald die Temperaturintervalle geringer werden, ist eine Trendumkehr zu bemerken. Der Grund dafür ist, dass bei den Stufenglühungen zum Einstellen eines Gleichgewichtes die Temperatur für 15 min gehalten wurde. Im Gegensatz dazu wird im Heiztischmikroskop die Probe mit einer konstanten Heizrate von  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  die Probe erwärmt, so dass sich die Phasen im Ungleichgewicht befindet. Dies hat besondere Auswirkungen auf den Kohlenstoffabbau und in Folge auf die Schmelzphasenbildung durch dispergierende Wirkung der Kohlenstoffpartikel auf die Schmelzperlen. Als letztes ist noch anzumerken, dass im Gegensatz zu den Stufenglühungen die beobachteten Phasen an der Oberfläche nicht von allen Seiten umschlossen sind.

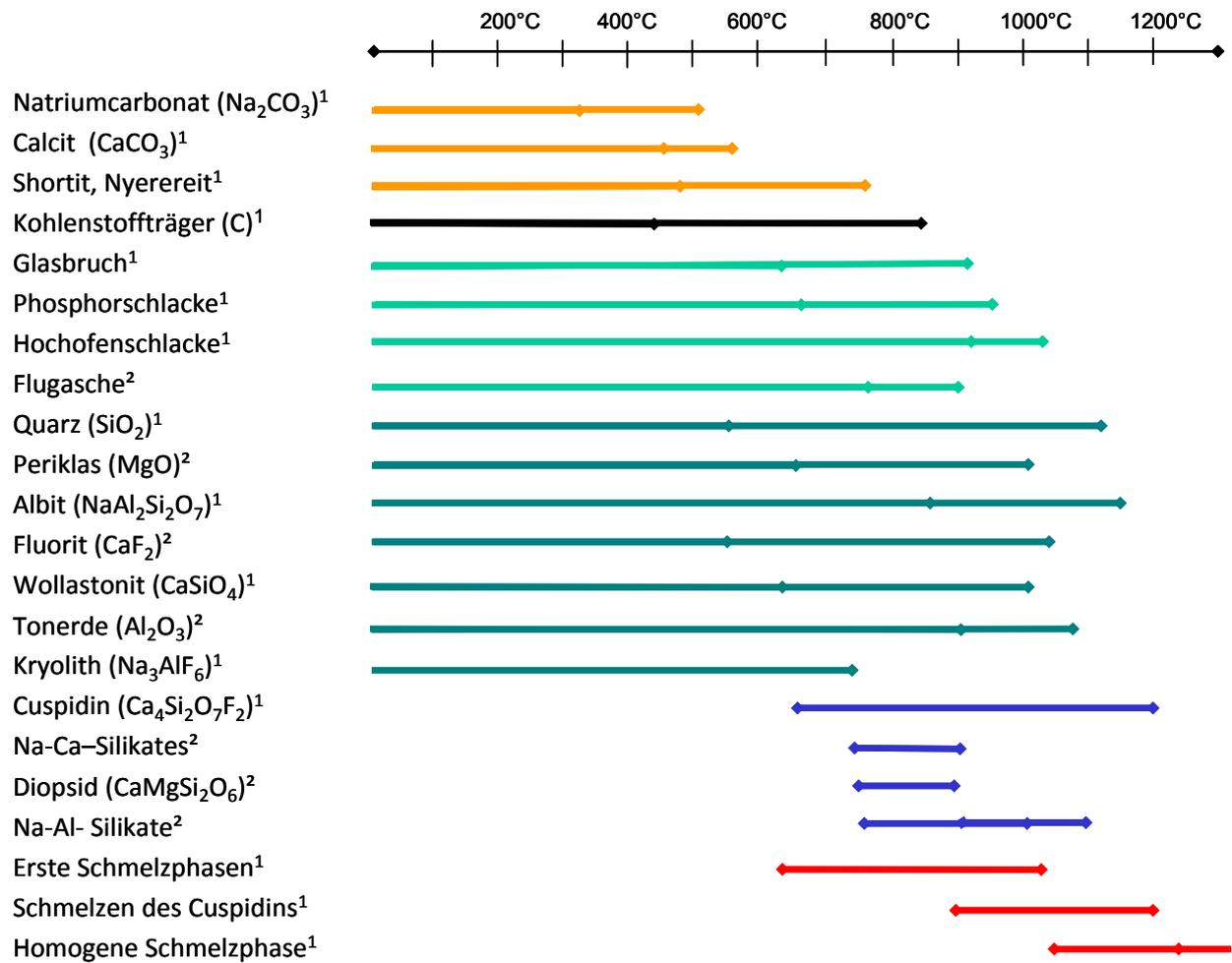
Die Verwendung einer Heizkammer in der RDA stellt eine Alternative dar, da es sich hierbei um eine rasche Methode zur Detektierung mineralischer Phasen handelt, bei der Spektren in relativ kleinen Temperaturschritten in situ aufgezeichnet werden können. Aufgrund ihrer röntgenamorphen Eigenschaft können Glasphasen gleich wie Schmelzphasen nur als breiter Peak, der sich über mehrere Grad erstreckt, detektiert werden. Die beim Aufschmelzen entstehenden Glasphasen haben ihrer Peaklage bei ca.  $30^{\circ}$ , das ist derselbe Bereich in dem auch die Hauptpeaks des Cuspidins liegen, so dass eine quantitative Auswertung der Schmelzphasenmenge nicht sinnvoll ist. Ein großer Nachteil der RDA ist, dass die Auswertung der Analyse auf dem Abgleich der gemessenen Peaks mit dem Peakmuster bekannter Phasen beruht, die in einer Datenbank gesammelt vorliegen. Bei der Analyse der neugebildeten Phasen stieß diese Methode oftmals an ihre Grenzen, weil keine entsprechenden Datensätze vorlagen. Durch die selbst im Vergleich zu HTM und STA geringen Probenmenge und vor allem Schichtstärke der Probe in der Heizkammer kommt es einerseits zu einem geringen Kontakt der Phasen und einer geringeren Menge an Schmelzphase. Auf der anderen Seite ist die spezifische Oberfläche relativ groß, die ein Abdampfen von Alkalien und Fluor begünstigt. Aus diesen Gründen liegen die Schmelztemperaturen in der Heizkammer höher als bei den anderen angewendeten Methoden und hängen zudem stark von der aufgetragenen Schichtstärke ab.

Da jede Methode wie in Tabelle 39 dargestellt, wo anders ihre Stärken aufweist, ist die Kombination für das umfassende Charakterisieren des Schmelzverhaltens notwendig. Allen vier Methoden ist gemeinsam ist, dass der Einfluss des Kohlenstoffs auf die Bildung einer zusammenhängenden Schmelze mehr oder weniger in die Ergebnisse einfließt, dieser aber nicht erfasst und bewertet werden kann.

**Tabelle 39: Beurteilung der der verwendeten Methoden**

	STA	HTM	Stufenglühung	RDA
Bestimmung der Art der Kohlenstoffträger	++	+-	+-	-
Masse der der Kohlenstoffträger	+	-	-	-
Bestimmung des letzten Kohlenstoffabbrandes	+-	++	-	-
Qualitative Analyse der kristallinen Komponenten	-	+	++	++
Quantitative Analyse der kristallinen Komponenten	-	-	+	++
Qualitative Analyse von Gläsern	-	-	++	+-
Quantitative Analyse von Gläsern	-	-	+	-
Dissoziation der Carbonate	+	+	+	-
Bildung der ersten Schmelzphase	-	+-	++	-
Bildung größerer Mengen an Schmelze	+	++	+	+-
Auflösung der Komponenten	+-	++	+	+
Bildung neuer Phasen	+-	+	++	+
Bildung einer homogenen Schmelze	+	++	+	+

## 6. Graphische Zusammenfassung des Reaktionsverlaufes beim Aufheizen



- <sup>1</sup> Heitzschmikroskopie  
<sup>2</sup> Stufenglühungen  
 — Carbonate  
 — Kohlenstoffträger  
 — Synthetische Silikate  
 — Natürliche Rohstoffe  
 — Intermediäre Phasen neubildungen  
 — Bildung der Schmelze  
 —◆◆ Streuung des Aufschmelzens der Phasen  
 ◆◆ Streuung der intermediären Phasen neubildung

## 7. Anhang

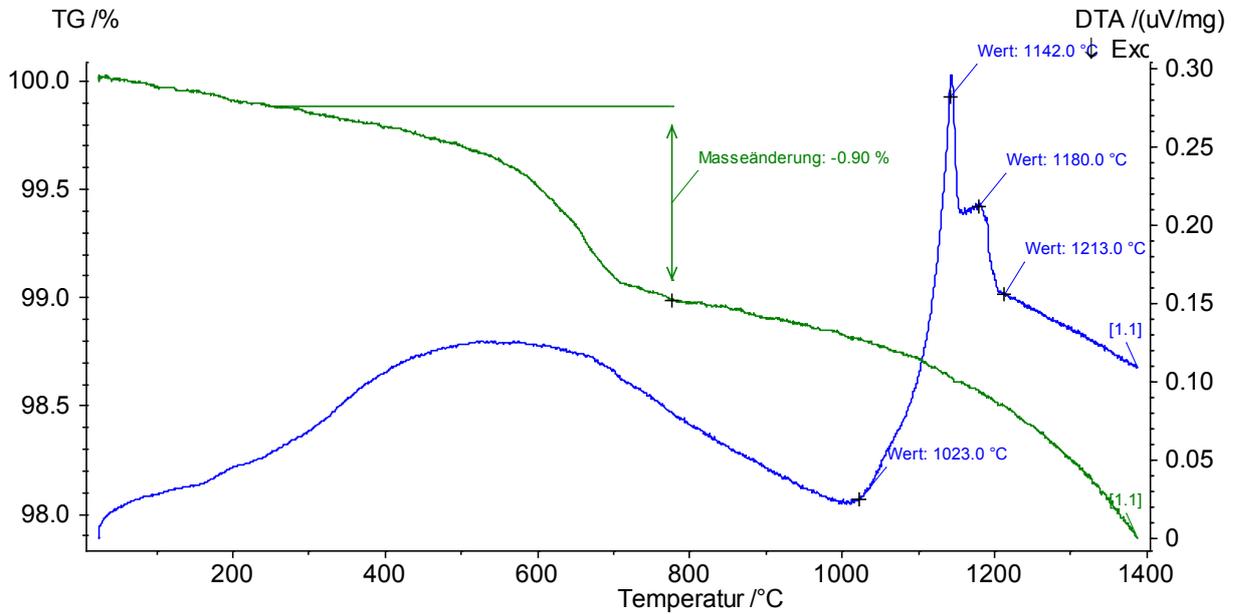


Abbildung A1: Kurvenverlauf des Modellpulvers CS-F

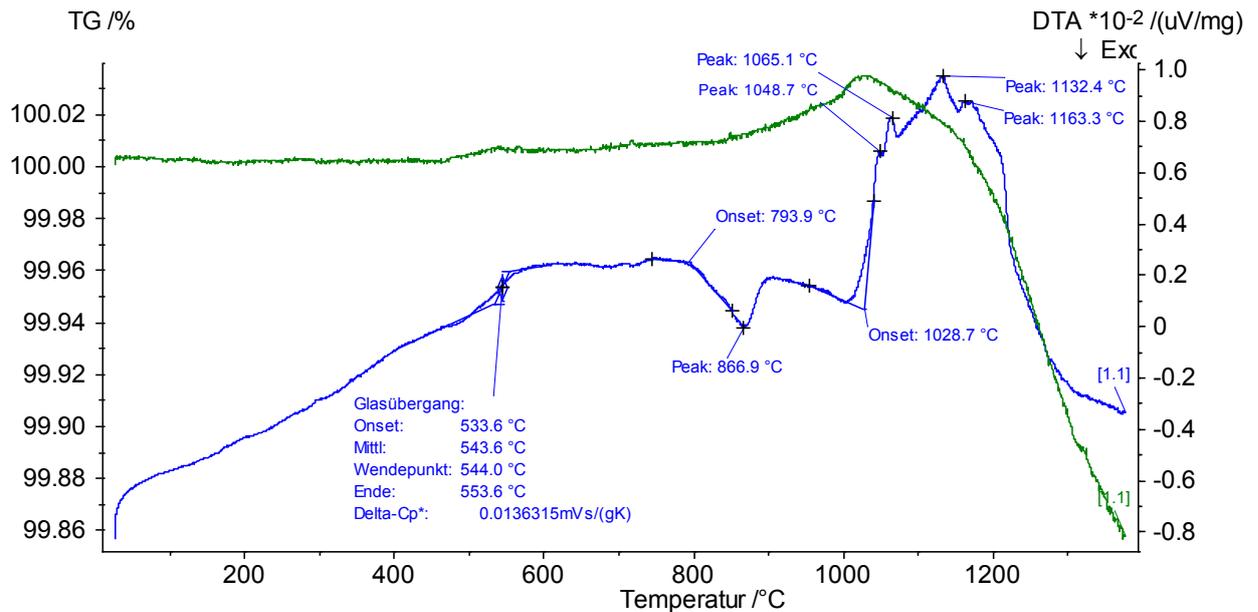


Abbildung A2: Kurvenverlauf des Modellpulvers HOS-F

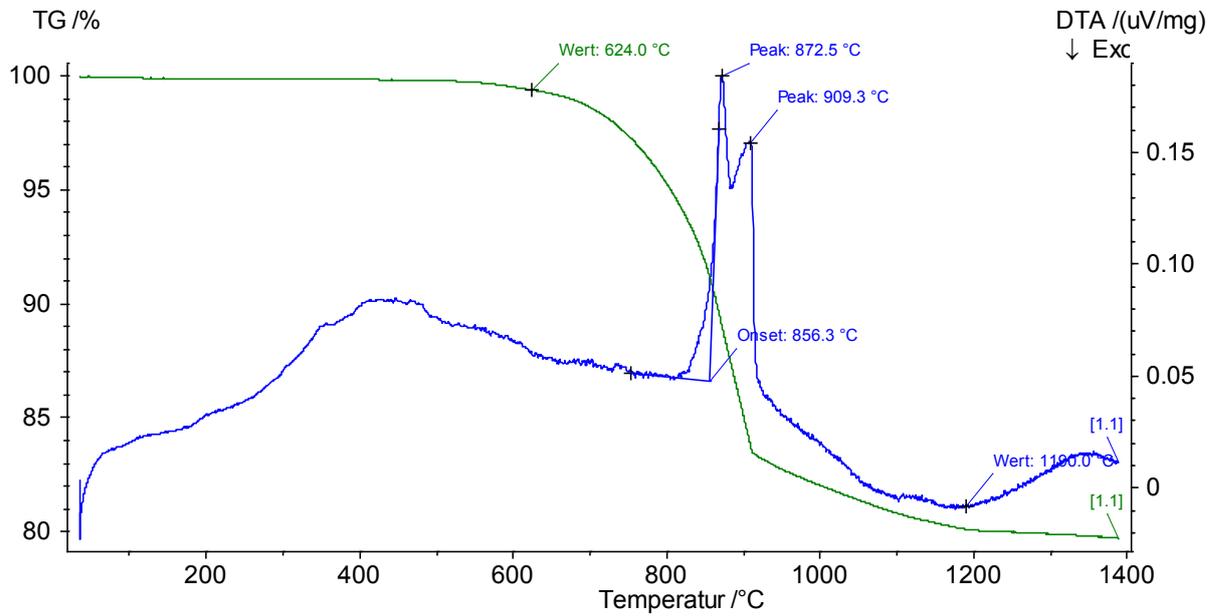


Abbildung A3: Kurvenverlauf des Modellpulvers CS-Na

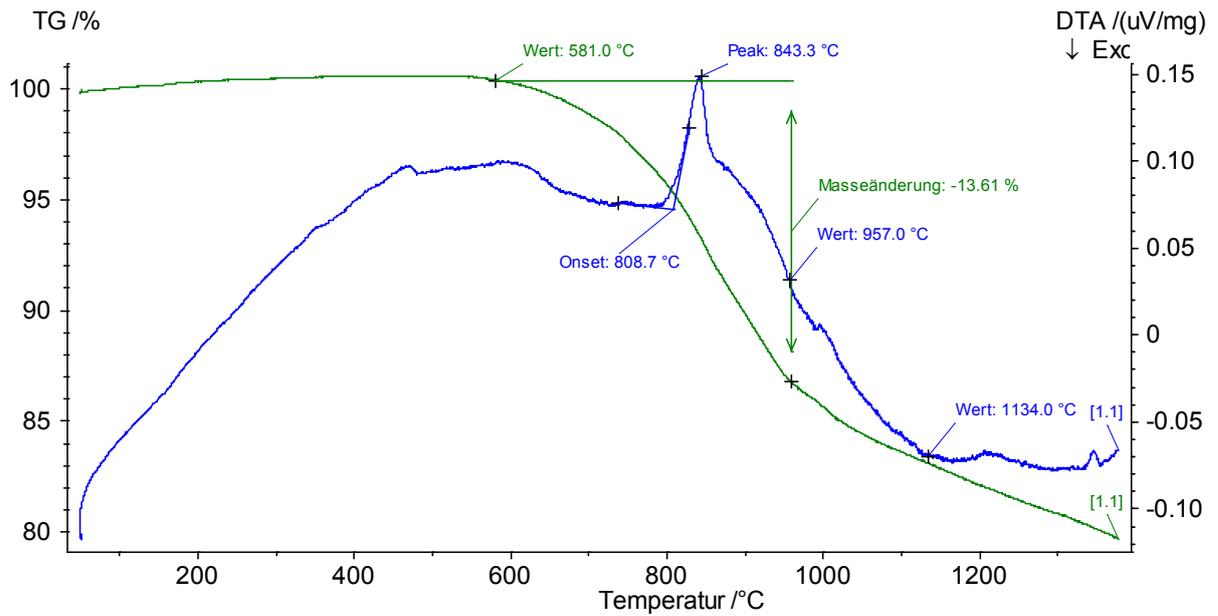


Abbildung A4: Kurvenverlauf des Modellpulvers HOS-Na

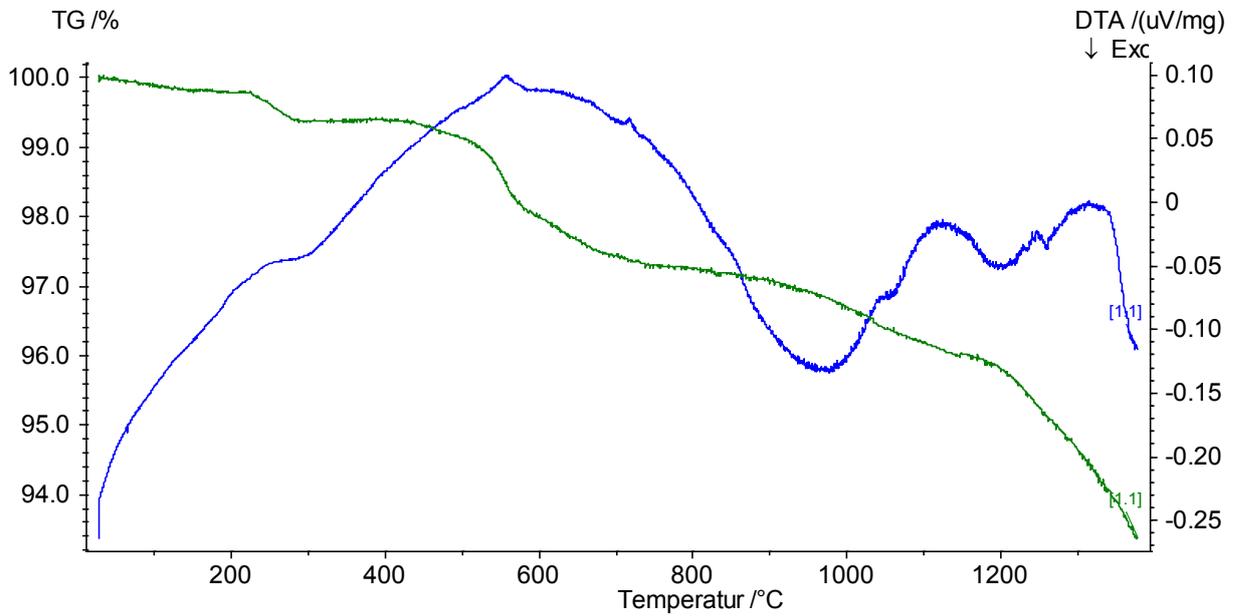


Abbildung A5: Kurvenverlauf des Modellpulvers CS-F-0,5Na

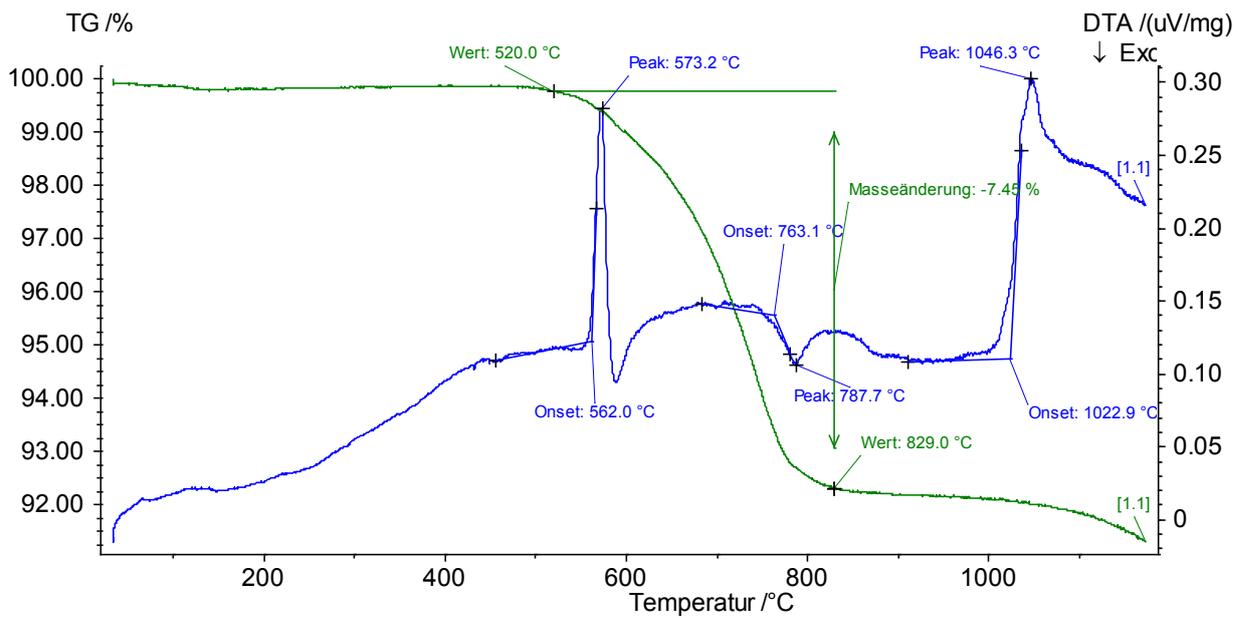


Abbildung A6: Kurvenverlauf des Modellpulvers HOS-F-0,5Na

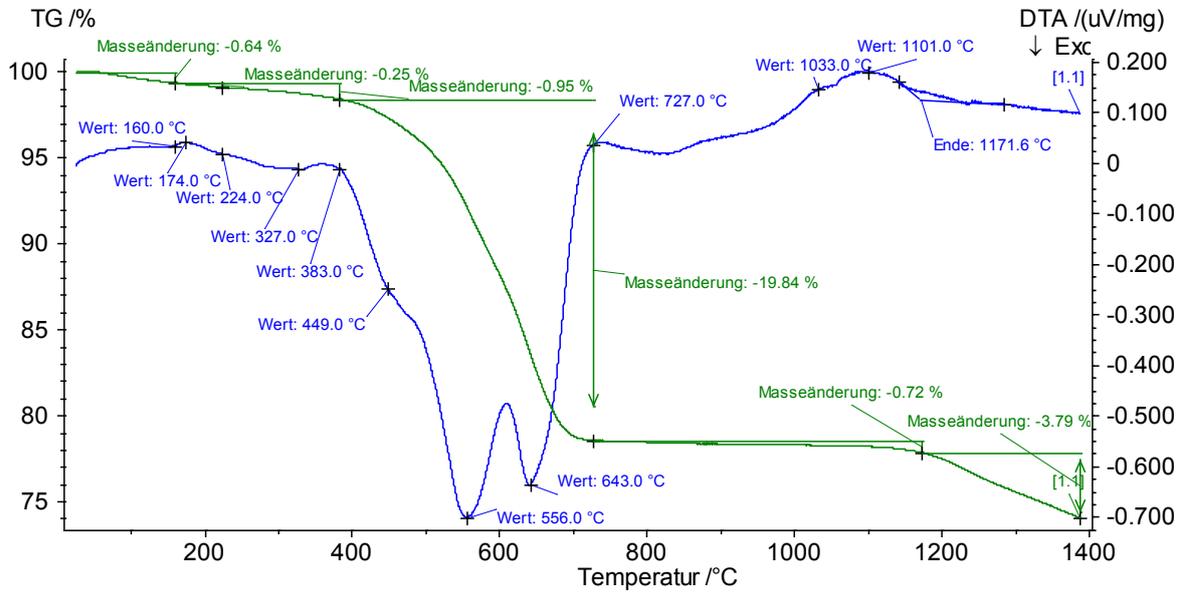


Abbildung A7: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 1

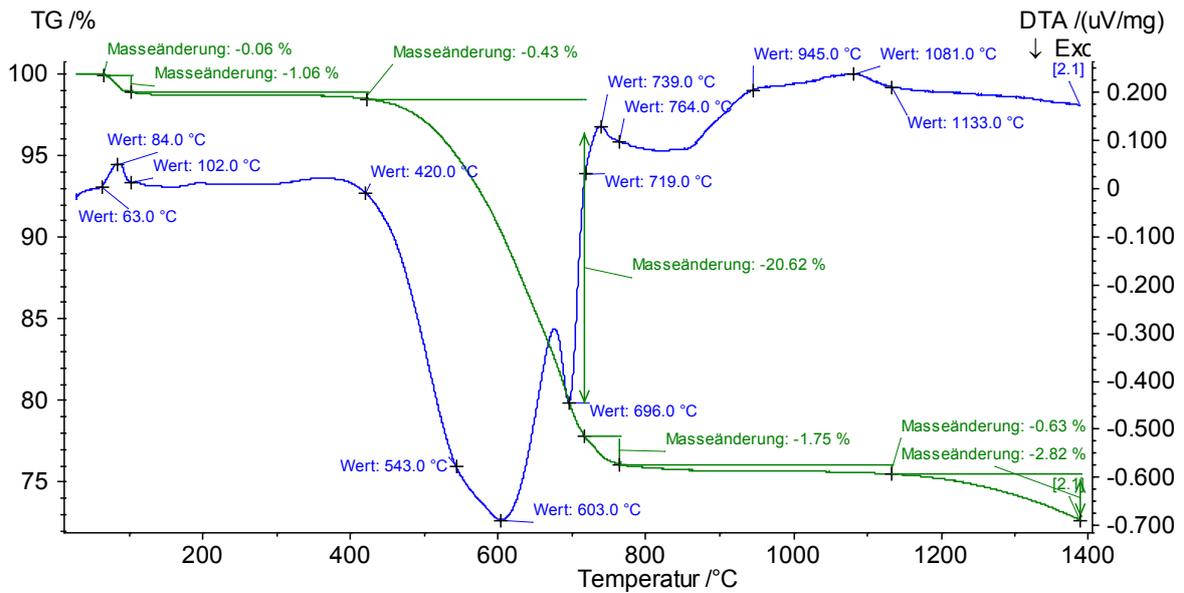


Abbildung A8: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 2

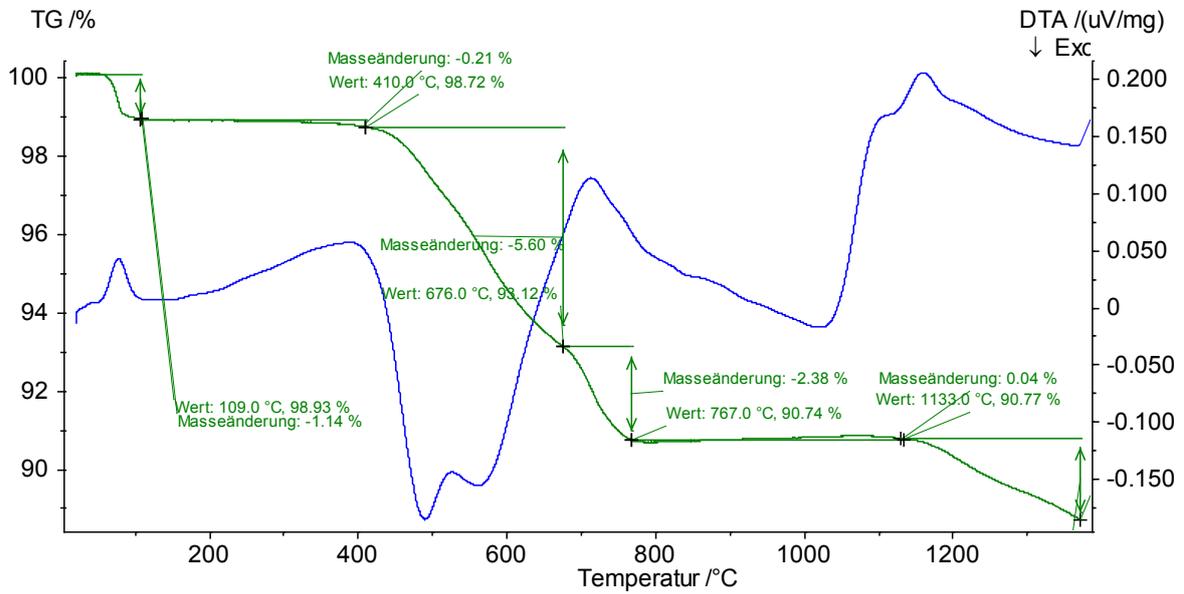


Abbildung A9: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 3a

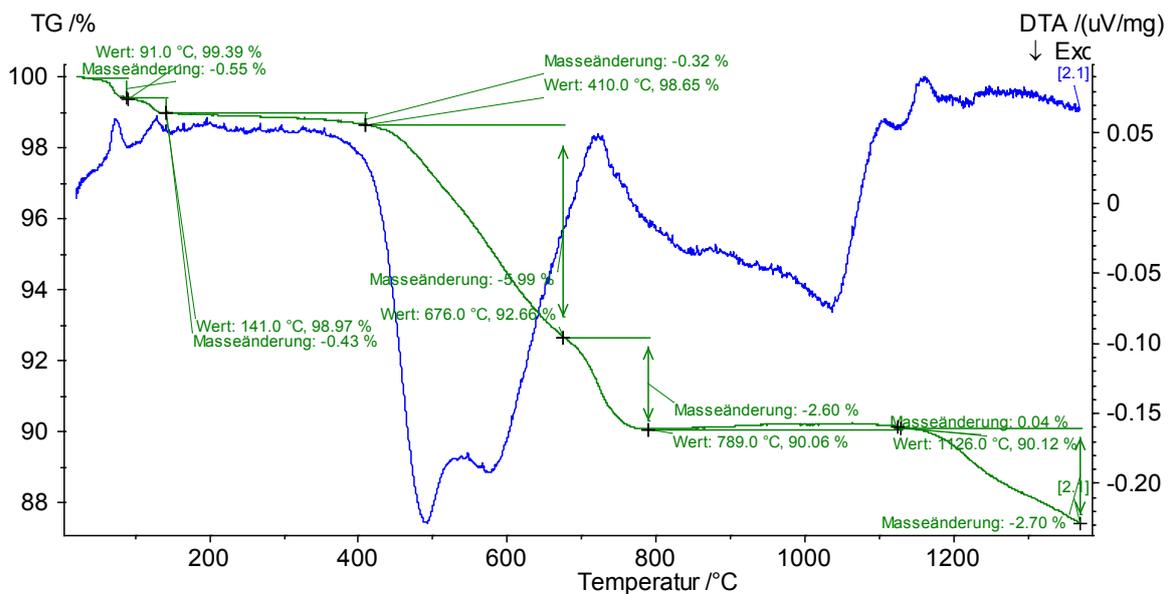


Abbildung A10: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 3b

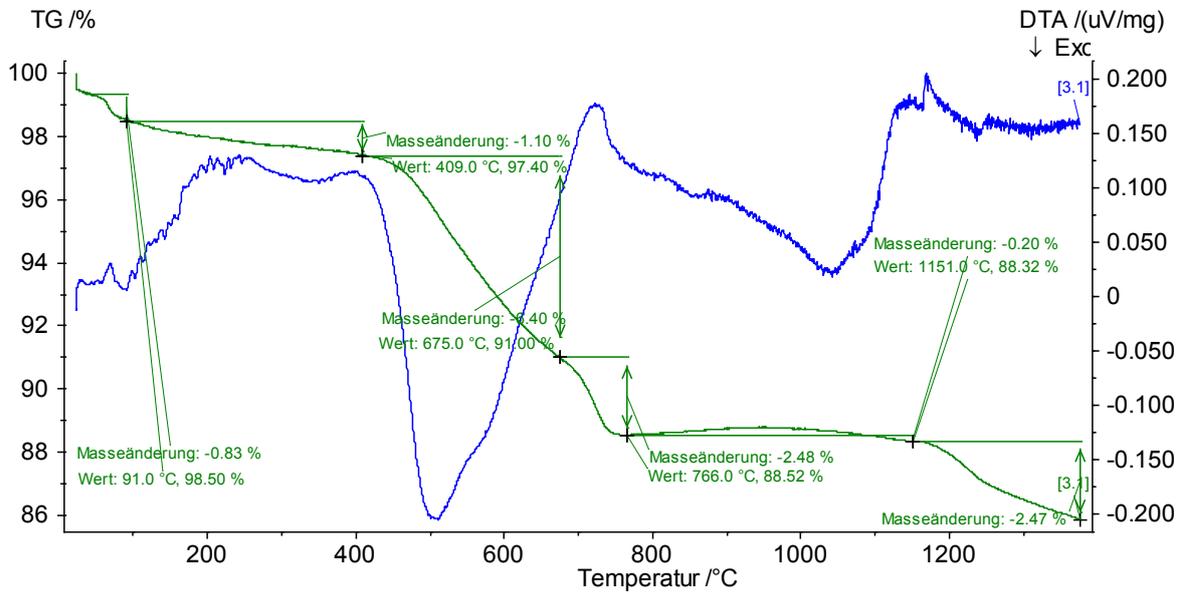


Abbildung A11: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 3c

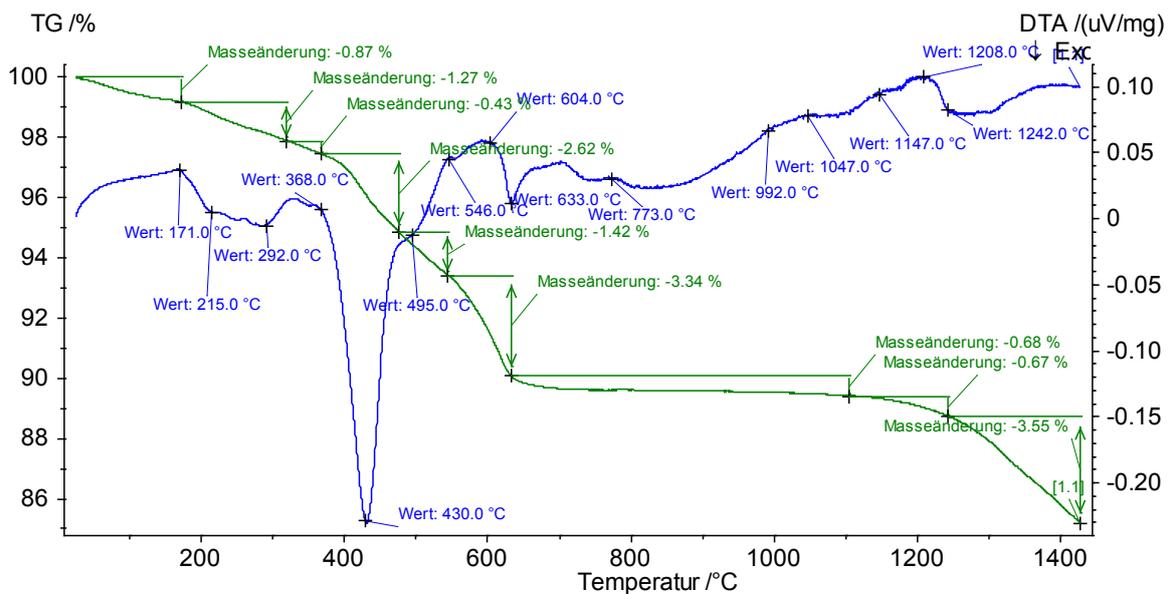


Abbildung A12: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 4a

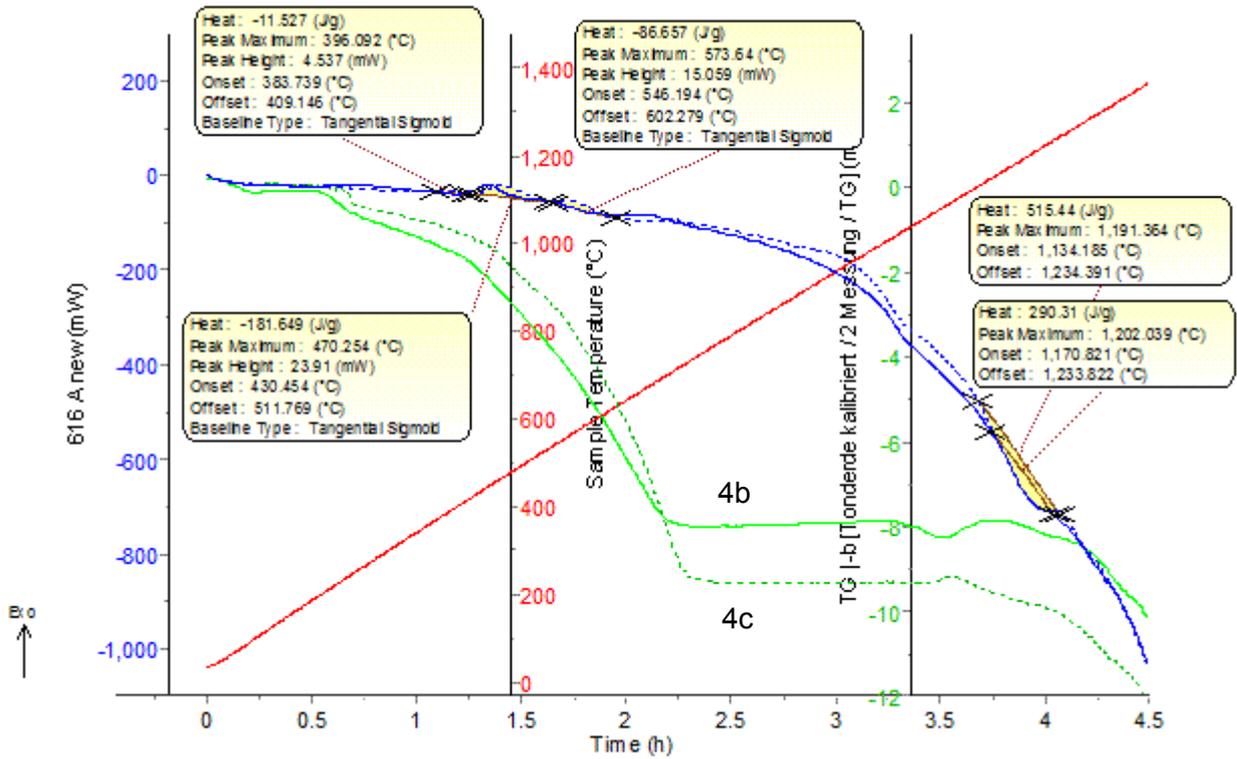


Abbildung A13: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 4b und 4c

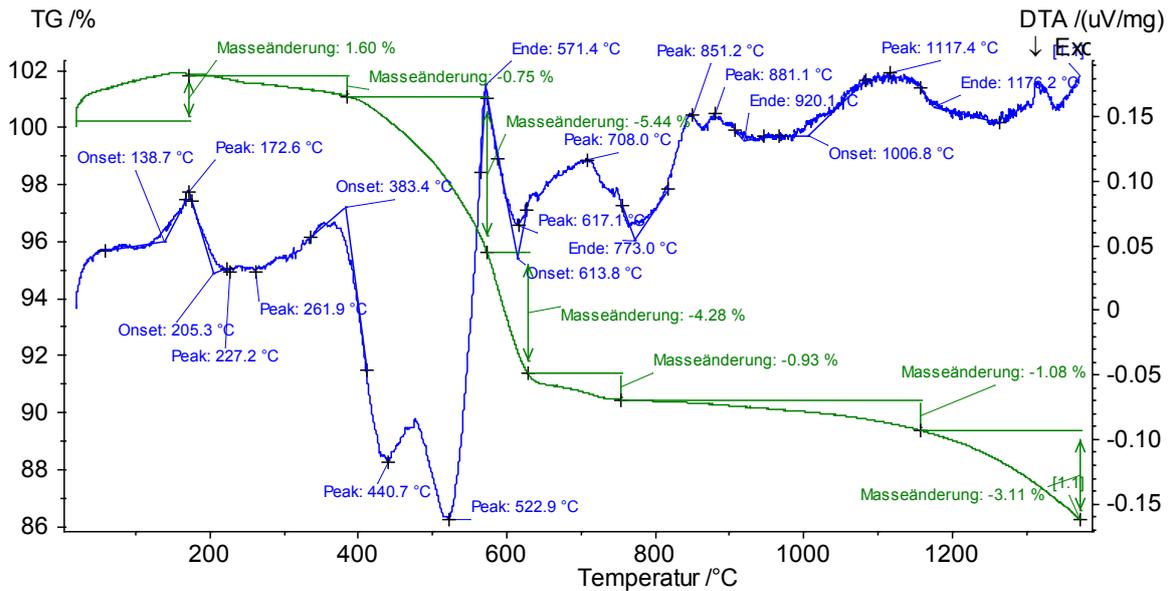


Abbildung A14: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 5

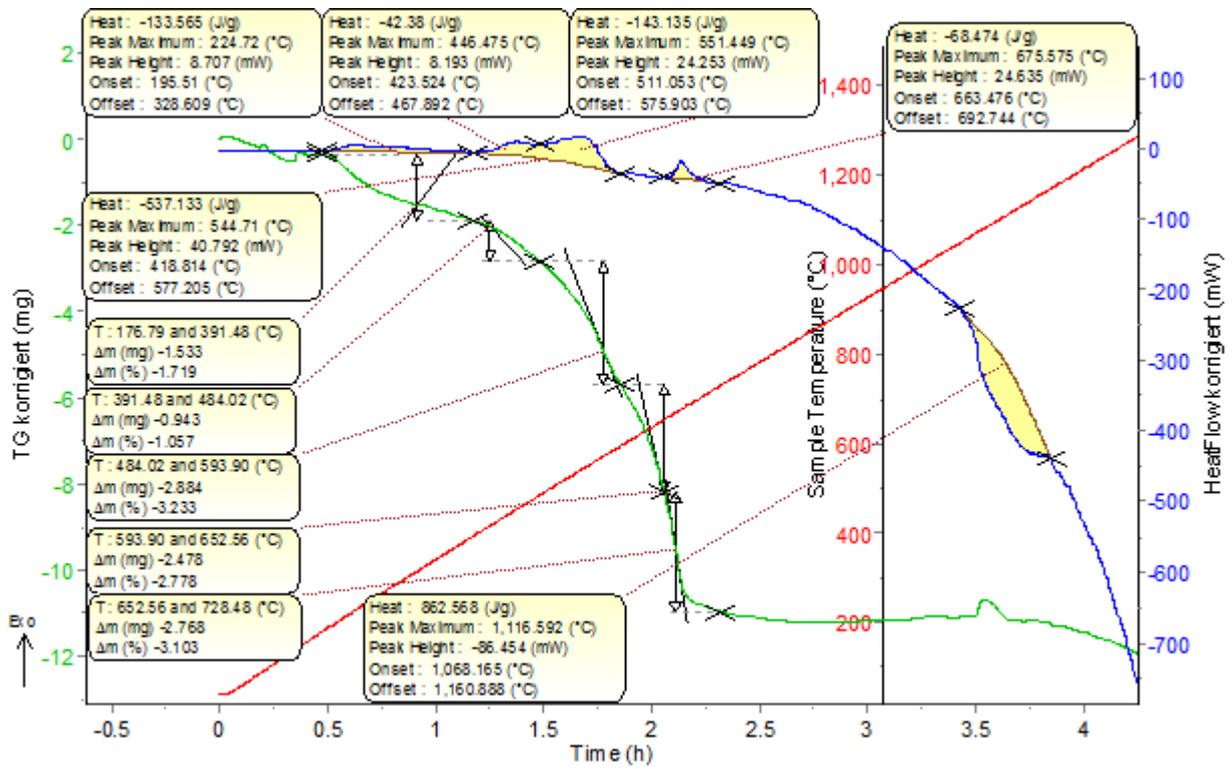


Abbildung A15: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 6

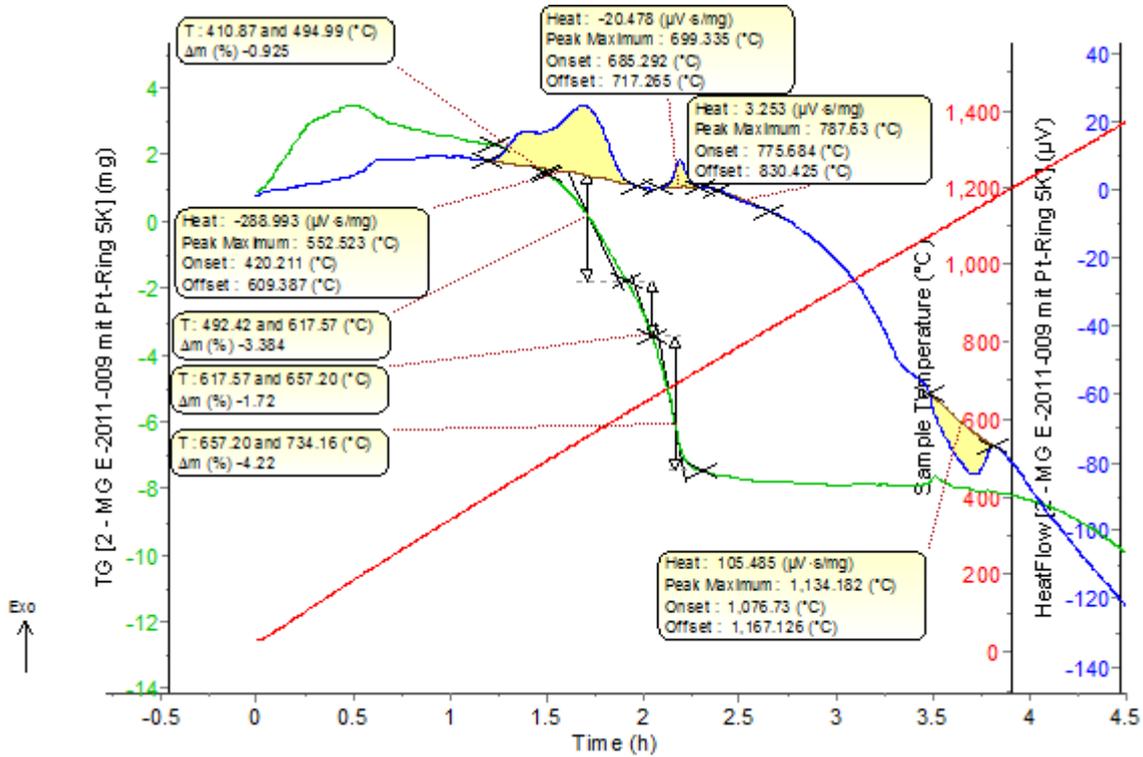


Abbildung A16: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 7

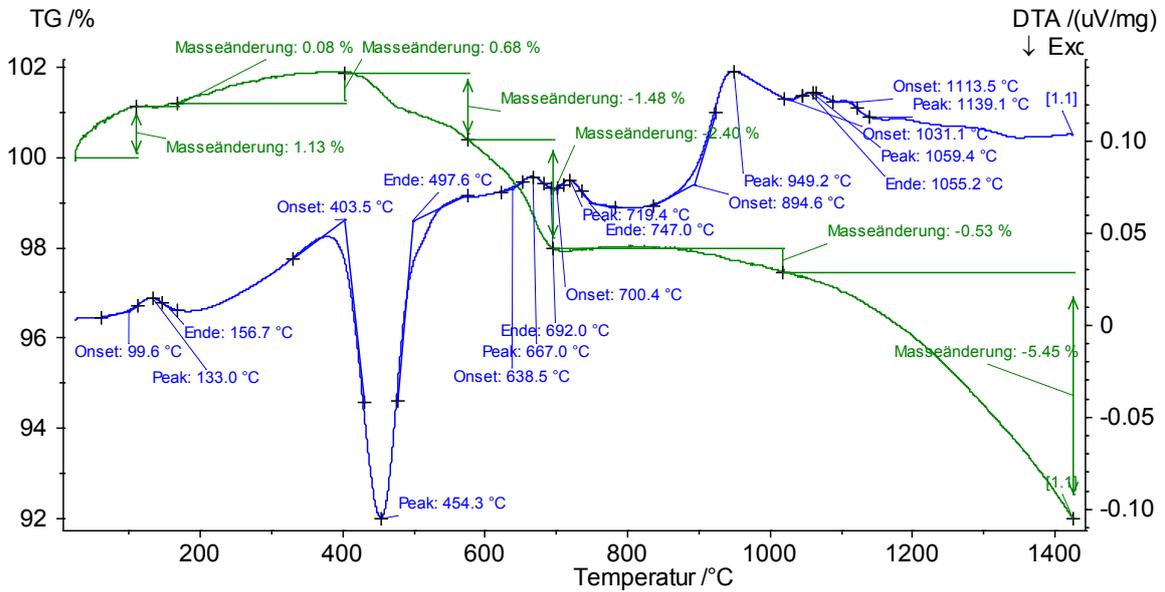


Abbildung A17: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 8

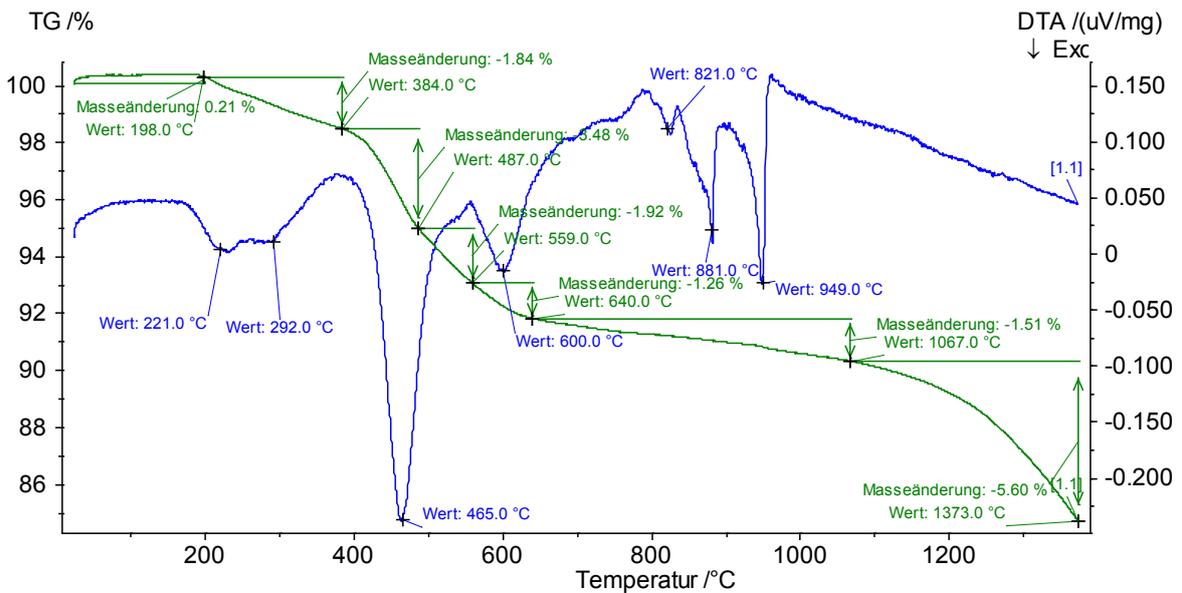


Abbildung A18: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 9

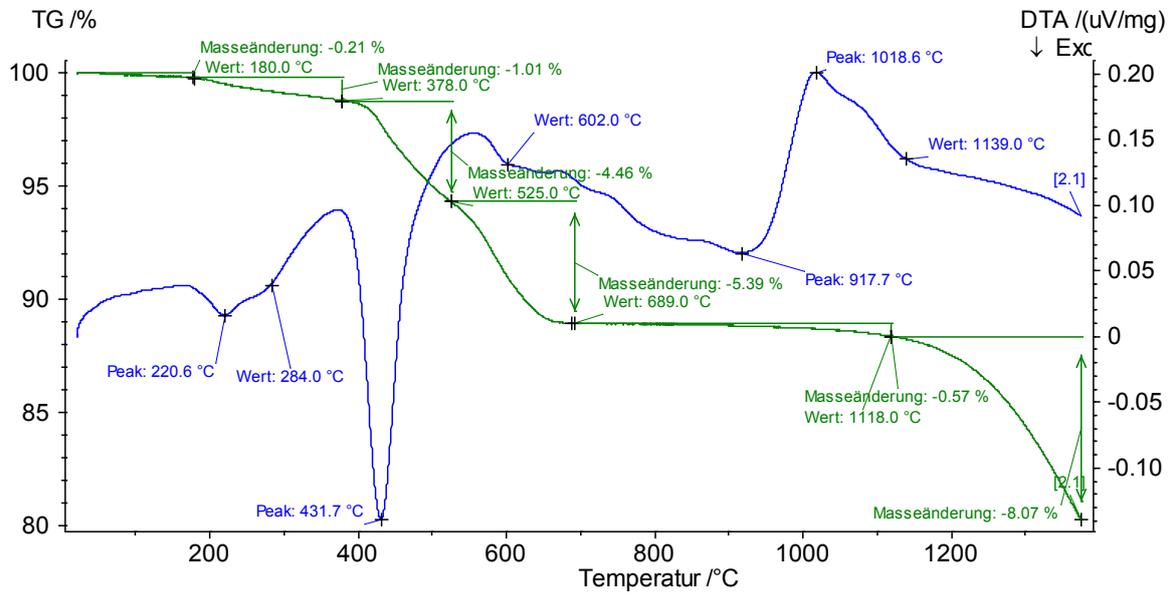


Abbildung A19: Kurvenverlauf der STA des Gießpulvers 10

Tabelle A1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Pulver 1 bis 4c

Pulver		1	2	3a	3b	3c	4a	4b	4c
<b>Hauptphasen</b>		Wollastonit, Quarz	Albit, Calcit, Fluorit, Glasbruch	Albit, Wollastonit, Hochofenschlacke	Albit, Wollastonit, Hochofenschlacke	Albit, Wollastonit, Hochofenschlacke	Phosphor- schlacke	Phosphor- schlacke	Phosphor- schlacke
<b>Glasphasen</b>		Hochofen- schlacke	Glasbruch	Hochofen- schlacke, Phosphor- schlacke	Hochofen- schlacke, Phosphor- schlacke	Hochofen- schlacke, Phosphor- schlacke	Phosphor- schlacke	Phosphor- schlacke	Phosphor- schlacke
<b>C/S</b>		0,7	0,6	0,9	0,9	0,9	1,3	1,3	1,3
<b>C/Gew%</b>		14,5	15,2	5,6	5,8	6,0	4,7	4,8	4,9
<b>Na<sub>2</sub>O /Gew%</b>		7,2	4,8	6,0	5,8	5,7	7,0	6,8	8,7
<b>Na<sub>2</sub>O ohne C/Gew%</b>		8,4	5,7	6,4	6,2	6,1	7,3	7,1	9,1
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Gew%</b>		6,2	6,3	11,4	11,5	11,5	3,0	3,2	3,1
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ohne C/Gew%</b>		7,3	7,4	12,1	12,2	12,2	3,1	3,4	3,3
<b>MgO/Gew%</b>		3,4	2,4	2,3	2,5	2,3	1,4	1,9	1,7
<b>MgO ohne C/Gew%</b>		4,0	2,8	2,4	2,7	2,4	1,5	2,0	1,7
<b>F/Gew%</b>		4,3	5,1	3,5	3,1	4,1	8,0	8,2	8,2
<b>F ohne C/Gew%</b>		5,0	6,0	3,7	3,3	4,4	8,4	8,6	8,6
<b>1.Schmelzphasen- bildung (HTM)/°C</b>		1034	921	920	925	970	940		633
<b>Schmelzenbildung DTA/°C</b>		845	860	1030	1038	1045	840		
<b>Cuspidinbildung aus der Schmelze (HTM)/°C</b>		1073	943	1023	985	1085	1060		963
<b>Schmelzen Cuspidin (HTM)/°C</b>				1200	1140	1140	1110		1010
<b>Natriumcalciumsilicate</b>		Combeit	Combeit, NC <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	NCS <sub>2</sub>	NCS <sub>2</sub>	NCS <sub>2</sub>
<b>Temperaturstufen/°C</b>		600, 750, 900	750, 870	900, 1000, 1100	900, 1000, 1100	900, 1000, 1100	750, 900	750, 900	750, 900
<b>Natriumaluminimsilikate</b>				Nephelin	Nephelin	Nephelin	Nephelin	Nephelin	Nephelin
<b>Temperaturstufen/°C</b>				900	900	900	750, 900, 1000	750, 900, 1000	750, 900, 1000
<b>Calciummagnesiumsilicate</b>		Diopsid		Diopsid	Diopsid	Diopsid			
<b>Temperaturstufen/°C</b>		900		900	900	900			
<b>Tonerde/°C</b>		900		1100	1100	1100	900		
<b>Homogene Schmelze HTM/°C</b>		1180	1121	1120	1208	1217	1305		1225
<b>Homogene Schmelze STA/°C</b>		1175	1133	1133	1126	1151	1240	1260	1210
<b>Ergebnisse der HTM</b>									
<b>Kohlenstoff 1, 2 Abbrand</b>	Anfang /°C								
	Ende /°C								
<b>Kohlenstoff 3 Abbrand</b>	Anfang /°C	580	540	460	460	480	450		520
	Ende /°C	830	730	780	780	750	790		750
<b>Dissoziation Soda</b>	Anfang /°C			330	310				
	Ende /°C			540	430				
<b>Veränderung der Kanten von Fluorit, Albit, Wollastonit und Glas</b>	Anfang /°C			460	460	470			
	Ende /°C			540	530	530			
<b>Cuspidinbildung</b>	Anfang /°C	580	550	500	490	500	480		510
	Ende /°C	750	710	640	600	600	560		660
<b>Schmelzphasenbildung</b>	Anfang /°C	1020	910				940		630
	Ende /°C	1040	930				1300		1220
<b>Auflösung der Hochofenschlacke</b>	Anfang /°C			790	780	700			
	Ende /°C			1150	1110	1110			
<b>Auflösung der Phosphorschlacke</b>	Anfang /°C						470		630
	Ende /°C						740		940
<b>Auflösung des Quarz</b>	Anfang /°C			920	1000	1000			650
	Ende /°C			1150	1110	1100			820
<b>Auflösen von Wollastonit</b>	Anfang /°C			920	1000	1000			770
	Ende /°C			1150	1110	1100			860
<b>Auflösen des Hämatits</b>	Anfang /°C								530
	Ende /°C								820
<b>Auflösung des Diopsid</b>	Anfang /°C								710
	Ende /°C								880
<b>Auflösung des Spodumens</b>	Anfang /°C								630
	Ende /°C								740
<b>Auflösung des Periklas</b>	Anfang /°C								840
	Ende /°C								900
<b>Auflösung des Fluorits</b>	Anfang /°C			600	580	550	620		660
	Ende /°C			970	1070	720	690		900
<b>Auflösung des Albits</b>	Anfang /°C			920	1000	1000	920		
	Ende /°C			1150	1110	1100	930		
<b>Kristallisation von Cuspidin</b>	Anfang /°C	1010	860	1020	990	1090	830		830
	Ende /°C	1090	960	1170	1120	1120	1080		1000
<b>Schmelzen von Cuspidin</b>	Anfang /°C	1080	960	1170	1130	1130	1100		1000
	Ende /°C	1100	970	1200	114	1140	1110		1010
<b>homogene Schmelzphase</b>	Anfang /°C	1200	1120	1200	1200	1210	1300		1220
	Ende /°C			1210	1210	1220	1310		1230

Tabelle A2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Pulver 5 bis 10

Pulver		5	6	7	8	9	10
Hauptphasen		Flugasche, Glasbruch, Wollastonit	Flugasche, Glasbruch, Wollastonit	Flugasche, Glasbruch, Wollastonit	Phosphorschlacke	Glasbruch	Glasbruch, Tonerde
Glasphasen		Glasbruch	Glasbruch, Wollastonit	Glasbruch, Wollastonit	Phosphorschlacke	Glasbruch	Glasbruch
C/S		0,9	0,8	0,9	1,0	0,6	1,2
C/Gew%		6,5	5,6	6,8	2,2	4,9	4,6
Na <sub>2</sub> O /Gew%		12,3	5,8	6,6	6,7	8,9	10,6
Na <sub>2</sub> O ohne C/Gew%		13,2	6,1	7,1	6,9	9,4	11,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Gew%		5,2	4,8	5,3	2,0	4,3	25,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ohne C/Gew%		5,6	5,1	5,7	2,0	4,5	26,5
MgO/Gew%		1,7	2,5	0,3	4,2	1,0	0,7
MgO ohne C/Gew%		1,8	2,6	0,3	4,3	1,1	0,7
F/Gew%		6,2	7,4	6,8	5,6	9,6	9,6
F ohne C/Gew%		6,6	7,8	7,3	5,7	10,1	10,1
1.Schmelzphasenbildung (HTM)°C		604	696	598	718	643	650
Schmelzenbildung DTA° C		775	1068	1066	720	600	917
Cuspidinbildung aus der Schmelze (HTM)°C		870	1071	1008	854	690	870
Schmelzen Cuspidin (HTM)°C			1160	1055	1040	840	990
Natriumcalciumsilicate		Combeit	Combeit	Combeit	Fluorpektolit	Fluorpektolit	
Temperaturstufen/°C		750	750, 900	750	750, 900	750	
Natriumaluminimsilikate		NAS <sub>3</sub>	NAS <sub>3</sub>	NAS <sub>3</sub>			
Temperaturstufen/°C		900, 1000	900	900			
Calciummagnesiumsilicate					Fluorrichterit, Diopsid		
Temperaturstufen/°C					750, 900		
Tonerde/°C		1000	500	900		500	1100
Homogene Schmelze HTM° C		1160	1243	1193	1123	1043	1240
Homogene Schmelze STA° C		1160	1180	1140	1139	1020	1139
Ergebnisse der HTM							
Kohlenstoff 1, 2 Abbrand	Anfang /°C			373			
	Ende /°C			510			
Kohlenstoff 3 Abbrand	Anfang /°C	490	496		470	420	440
	Ende /°C	520	689		620	470	550
Reduktion Pyrolusit	Anfang /°C					180	180
	Ende /°C					220	220
Auflösung Mn2O3	Anfang /°C					520	450
	Ende /°C					790	925
Auflösen Na-Ca-Fluorid	Anfang /°C			270			
	Ende /°C			505			
Dissoziation Calcit	Anfang /°C					480	
	Ende /°C					580	
Auflösen des Kalzits	Anfang /°C	650	670	505	630	610	
	Ende /°C	710	805	565	700	820	
Cuspidinbildung	Anfang /°C	470	500	503	550	480	500
	Ende /°C	520	618	550	580	570	570
Schmelzphasenbildung	Anfang /°C	670	696	598	820	640	650
	Ende /°C	1200	1243	1193	1160	1040	1070
Auflösung der Gläser	Anfang /°C	670	698	620	660	680	470
	Ende /°C	870	918	690	740	790	650
Auflösung Glas 2	Anfang /°C					810	
	Ende /°C					840	
Auflösung der Flugaschen	Anfang /°C		699	601			
	Ende /°C		995	838			
Auflösung der Phosphorschlacke	Anfang /°C	720					
	Ende /°C	1000					
Auflösung des Quarz	Anfang /°C	690		592	660	770	525
	Ende /°C	920		697	850	840	655
Auflösen von Wollastonit	Anfang /°C	690	925	600	660		
	Ende /°C	920	1078	860	850		
Auflösen des Hämatits	Anfang /°C			607			
	Ende /°C			950			
Auflösung des Diopsid	Anfang /°C	690	995	615	660		
	Ende /°C	920	1105	797	850		
Auflösung des Periklas	Anfang /°C		900		630		
	Ende /°C		1005		680		
Auflösung des Kryoliths	Anfang /°C					710	
	Ende /°C					770	
Auflösung des Fluorits	Anfang /°C	710	938	735	880	640	550
	Ende /°C	1030	986	935	940	830	830
Auflösung des Korunds	Anfang /°C			850			660
	Ende /°C			940			810
Kristallisation von Cuspidin	Anfang /°C	890	925	888	870	690	870
	Ende /°C	1120	1071	1008	1000	830	890
Schmelzen von Cuspidin	Anfang /°C	1100	1160	1055	990	830	980
	Ende /°C	1120	1160	1055	1000	840	990
Rekristallisation	Anfang /°C					920	710
	Ende /°C					950	790
homogene Schmelzphase	Anfang /°C	1200	1160	1055	1150	1040	1240
	Ende /°C				1160	1050	

Tabelle A3: Korrelationsmatrix Teil 1

	C/S	C	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O ohne C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ohne C	MgO	MgO ohne C	F	F ohne C	Schmelzenbildung DTA	Schmelzen Cuspidin (HTM)/°C	Homogene Schmelze HTM	Homogene Schmelze STA	Tonerde Stufen-glühung
C/S	1,00	-0,56	0,20	0,13	0,07	0,05	-0,22	-0,27	0,38	0,34	0,20	0,16	<b>0,73</b>	0,74	0,46
C		1,00	-0,26	-0,14	-0,04	0,00	0,19	0,30	-0,38	-0,29	0,02	0,32	-0,16	-0,04	0,03
Na <sub>2</sub> O			1,00	0,99	0,21	0,19	-0,40	-0,42	0,51	0,50	-0,48	-0,77	-0,03	-0,09	0,04
Na <sub>2</sub> O ohne C				1,00	0,20	0,19	-0,38	-0,38	0,47	0,47	<b>-0,48</b>	<b>-0,77</b>	-0,04	-0,09	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					1,00	1,00	-0,27	-0,26	-0,02	-0,03	0,35	0,06	0,19	-0,24	<b>0,57</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C						1,00	-0,26	-0,24	-0,04	-0,05	0,35	0,07	0,19	-0,24	<b>0,58</b>
MgO							1,00	0,99	-0,60	-0,61	-0,10	0,40	-0,18	0,10	0,07
MgO ohne C								1,00	-0,62	-0,62	-0,10	0,42	-0,19	0,09	0,07
F									1,00	1,00	-0,42	-0,74	0,13	0,08	<b>-0,54</b>
F ohne C										1,00	<b>-0,43</b>	<b>-0,73</b>	0,11	0,07	<b>-0,55</b>
Schmelzenbildung DTA											1,00	<b>0,79</b>	<b>0,54</b>	0,37	0,38
Schmelzen Cuspidin (HTM)/°C												1,00	0,46	<b>0,54</b>	0,44
Homogene Schmelze HTM													1,00	<b>0,82</b>	0,26
Homogene Schmelze STA														1,00	0,27
Tonerde															1,00
Kohlenstoff 3. Abbrand															
Cuspidin-bildung															
Schmelzphasenbildung															
Auflösung der Gläser															
Auflösung des Quarz															
Auflösen von Wollastonit															
Auflösung des Diopsid															
Auflösung des Fluorits															

Tabelle A4: Korrelationsmatrix Teil 2

	Kohlenstoff 3. Abbrand		Cuspidinbildung		Schmelzphasenbildung		Auflösung der Gläser		Auflösung des Quarz		Auflösen von Wollastonit		Auflösung des Diopsid		Auflösung des Fluorit	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende
Cl/S	-0,25	0,19	-0,30	-0,30	-0,12	<b>0,66</b>	<b>-0,81</b>	<b>-0,54</b>	-0,38	-0,28	-0,14	-0,43	-0,23	-0,29	-0,24	-0,38
C	<b>0,78</b>	0,38	<b>0,62</b>	<b>0,75</b>	<b>0,58</b>	<b>-0,65</b>	0,09	0,26	0,27	0,22	0,19	0,32	0,07	0,11	-0,28	0,20
Na <sub>2</sub> O	-0,22	<b>-0,69</b>	-0,39	-0,46	-0,47	0,13	-0,35	-0,04	<b>-0,60</b>	-0,51	<b>-0,51</b>	-0,51	-0,33	-0,14	-0,15	0,05
Na <sub>2</sub> O ohne C	-0,12	-0,65	-0,31	-0,38	-0,40	0,05	-0,34	-0,02	<b>-0,59</b>	-0,49	-0,50	-0,49	-0,32	-0,13	-0,16	0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,30	-0,12	-0,14	-0,07	-0,21	-0,33	<b>-0,94</b>	<b>-0,56</b>	-0,01	-0,06	<b>0,77</b>	<b>0,96</b>	0,19	0,24	-0,58	-0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C	-0,26	-0,10	-0,11	-0,04	-0,18	-0,36	<b>-0,94</b>	<b>-0,56</b>	0,00	-0,05	<b>0,77</b>	<b>0,95</b>	0,18	0,23	<b>-0,58</b>	-0,08
MgO	0,49	0,41	<b>0,65</b>	0,48	<b>0,62</b>	-0,14	0,44	0,35	0,40	<b>0,52</b>	0,25	0,16	0,22	0,25	0,44	0,29
MgO ohne C	0,58	0,45	<b>0,70</b>	<b>0,56</b>	<b>0,67</b>	-0,21	0,45	0,37	0,42	0,55	0,28	0,19	0,24	0,27	0,43	0,29
F	-0,38	<b>-0,61</b>	-0,35	-0,39	<b>-0,63</b>	0,23	-0,47	-0,27	<b>-0,77</b>	-0,85	<b>-0,58</b>	<b>-0,69</b>	0,40	0,30	0,10	-0,39
F ohne C	-0,31	<b>-0,60</b>	-0,30	-0,33	<b>-0,61</b>	0,16	-0,46	-0,26	<b>-0,77</b>	<b>-0,85</b>	<b>-0,57</b>	<b>-0,68</b>	0,39	0,30	0,10	-0,39
Schmelzenbildung																
Schmelzenbildung DTA	0,13	<b>0,61</b>	-0,09	0,10	-0,16	0,31	-0,22	-0,02	0,35	0,33	<b>0,57</b>	<b>0,63</b>	0,44	0,31	-0,08	0,18
Schmelzen Cuspidin (HTM)/°C	0,42	<b>0,84</b>	0,05	0,36	0,42	<b>0,85</b>	0,13	0,35	<b>0,57</b>	<b>0,69</b>	<b>0,77</b>	<b>0,96</b>	<b>0,87</b>	<b>0,86</b>	0,06	0,24
Homogene Schmelze HTM	0,06	0,44	-0,19	-0,11	0,10	<b>0,65</b>	-0,45	-0,04	-0,11	-0,12	0,36	0,12	<b>0,65</b>	<b>0,55</b>	-0,09	-0,29
Homogene Schmelze STA	0,41	<b>0,58</b>	0,10	0,15	0,34	<b>0,61</b>	-0,09	0,21	-0,17	0,00	-0,10	-0,34	0,44	0,42	0,12	-0,17
Tonerde	0,03	0,34	0,05	-0,01	0,15	-0,01	-0,73	<b>-0,58</b>	0,22	0,36	0,13	0,16	<b>-0,93</b>	<b>-0,83</b>	-0,70	0,02
Kohlenstoff 3. Abbrand	1,00	0,51	<b>0,73</b>	<b>0,81</b>	<b>0,52</b>	-0,26	0,41	<b>0,67</b>	-0,04	0,13	-0,33	<b>-0,54</b>	0,19	0,14	0,39	0,31
Cuspidinbildung		1,00	<b>0,39</b>	<b>0,63</b>	<b>0,72</b>	0,14	0,18	0,32	<b>0,62</b>	<b>0,68</b>	<b>0,77</b>	<b>0,59</b>	0,35	0,17	-0,17	-0,08
Schmelzphasenbildung			1,00	0,78	<b>0,64</b>	<b>-0,52</b>	-0,06	-0,36	-0,22	-0,17	-0,28	-0,38	-0,17	-0,29	0,45	0,08
Auflösung der Gläser				1,00	<b>0,59</b>	<b>-0,52</b>	0,13	0,21	0,36	0,39	0,54	0,36	0,43	0,30	-0,03	0,08
Auflösung des Fluorit					1,00	-0,25	0,27	0,17	0,14	0,40	0,06	0,02	0,10	0,13	0,10	-0,52
Auflösung des Diopsid						1,00	<b>0,46</b>	<b>0,54</b>	-0,12	0,28	<b>0,83</b>	<b>0,75</b>	0,78	0,75	0,32	0,00
Auflösung des Wollastonit							1,00	<b>0,78</b>	<b>0,87</b>	<b>0,83</b>	<b>0,89</b>	<b>0,82</b>	<b>0,85</b>	<b>0,92</b>	<b>0,69</b>	<b>0,56</b>
Auflösung des Fluorit								1,00	<b>0,79</b>	<b>0,94</b>	<b>0,85</b>	<b>0,87</b>	<b>0,81</b>	<b>0,92</b>	<b>0,57</b>	<b>0,66</b>
Auflösen von Wollastonit									1,00	0,95	<b>0,97</b>	<b>0,96</b>	<b>0,76</b>	<b>0,94</b>	-0,45	0,04
Auflösung des Diopsid										1,00	<b>0,91</b>	<b>0,95</b>	<b>0,73</b>	<b>0,93</b>	-0,33	0,20
Auflösung des Fluorit											1,00	<b>0,92</b>	<b>0,96</b>	<b>0,94</b>	-0,44	-0,14
Auflösung des Diopsid												1,00	<b>0,95</b>	<b>0,96</b>	-0,40	0,00
Auflösung des Fluorit													1,00	<b>0,98</b>	<b>0,63</b>	0,32
Auflösung des Fluorit														1,00	0,59	0,49
Auflösung des Fluorit															1,00	0,39
Auflösung des Fluorit																1,00

## 8. Literaturnachweis

- [1] Soares, R. W.; Fonseca, M. V. A.; Neuman, R.; Menezes, V. J.; Lavinhas, A. O.; Dweck, J.: An application of differential thermal analysis to determine the change in thermal properties of mold powders used in continuous casting of steel slabs. *Thermochimica Acta*, Vol. 318, 131-136 (1998)
- [2] Wolf, M. M.: Mold powder consumption – a useful criterium. METEC Congress 94. 2nd European Continuous Casting Conference. 6th International Rolling Conference. Vol. 1; Dusseldorf; Germany, 78-85 (1994)
- [3] Stewart, B.; Jones, N.; Bain, K.; McDonald, M.; Burniston, R.; Bugdol, M; Ludlow, V.: Development of the Mould Slag Film and its Impact on the Surface Quality of Continuously Cast Semis. Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Santiago Chile, 1061-1071 (2009)
- [4] Susa, M.; Mills, K. C.; Richardson, M. J.; Taylor, R.; Stewart, D.: Thermal properties of slag films taken from continuous casting mold. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 21, 279-286 (1994)
- [5] Mills, K.C.; Fox, A.B.; Thackray, R.P.; Li, Z.: The performance and properties of mould fluxes. in VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Cape Town, South Africa, 713-721 (2004)
- [6] Sardemann, J.; Schrewe, H.: Einfluss des Gießpulvers auf die Rissbildung beim Stranggießen von Brammen. *Stahl und Eisen*, Vol 111, Vol11, 39-46 (1991)
- [7] McPherson, N. A.; McIntosh, S. L.; Mold powder related defects in some continuously cast steel products. *Iron&Steelmaker* June 19-25 (1987)
- [8] Ludlow, V.; Harris, B.; Riaz S.; Normanton, A.: Continuous casting mould powder and casting process interaction: why powders do not always work as expected. *Ironmaking and Steelmaking* Vol. 32 (2), 120-126 (2005)
- [9] Chavez, J. F.; Rodriguez, A.; Morales, R.; Tapia, V.: Laboratory and plant studies on thermal properties of mold powders. *Steelmaking Conference Proceedings*, 679-686 (1995)
- [10] Schürmann, E.; Steinhoff, H.; Lachmund, H.: Einfluss von Kohlenstoff und Eisenoxid in synthetischen Stranggießpulvern auf die Metall-, Schlacken- und Gasphase. *Stahl und Eisen*, Vol.110, 125-133 (1990)
- [11] Homepage Kemprocast Mould Powders <http://www.kempro.com/mould.htm>
- [12] Mills, K. C.: Continuous casting powders and their effect on surface quality and sticker breakouts. *Molten Slags, fluxes and salts '97, conference*, Sydney, Australia, 675-682 (1997)
- [13] Schwerdtfeger, K. (Herausgeber): *Metallurgie des Stranggießens*, ISBN 3-514-00350-5, Verlag Staheisen, Düsseldorf, 233-255 (1992)
- [14] Bommaraju, R.: Optimum selection and application of mold fluxes for carbon steels. *Steelmaking conference proceedings*, 131-146 (1991)
- [15] Unamuno, I.; Ciriza, J.; Arteaga, A.; Laraudogoitia, J.J.: Mould powder properties characterisation for billet casting at Sindenor Basauri. Proceedings of the 6th European Conference on Continious Casting, Riccione, Italy, CD (2008)

- [16] Borhani, S.; Monshi, A: Comparison of Properties of mould powders with identical chemical composition produced from different raw materials. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 34, No 4, 325-331 (2007)
- [17] Kriegel, R.; Buchwald, A; Amorpher Anteil und Reaktivität von Flugaschen. 15. Internationale Baustofftagung, Bd.1, Weimar, Deutschland, Poster/Vortrag P1.53 (2003)
- [18] Kromhout, J.A., Liebske, C.; Melzer, S.; Kampermann, A.A.; Boom, R.: Mould powder investigations for high-speed casting. *Proceedings of the 6th European Conference on Continuous Casting*, Riccione, Italy, CD (2008)
- [19] Phillips et al.: Mould Fluxes used in the continuous casting of steel. *United states Patent Nr. 5,577,549* (1996)
- [20] von Bonin, W.; von Gizycki, U.; Krüger, K: Verfahren zur Herstellung von Formteilen. *PatentNr. 0458150* (1994)
- [21] Kishi, T., Nakano, T.; Maruyamano, T.; Taniguchi, H.; Fuji, M.; Nagano, K.; Yoshimitsu, T.: Prefused mold powder and its manufacturing technology. *Nippon Steel Technical Report Vol 34*, 48-52 (1987)
- [22] Park, J. H.; Sun Park, J.; Ko, J. Y.: Improvement of slab surface quality by the use of sintered and fused mould fluxes. *Steel times/steel times international [Sept.] CC14-CC17* (1998)
- [23] Eitel, H.J.: Entwicklung und Produktion von Gießpulvergranulaten mittels Sprühtrocknungsverfahren so wie dessen Bedeutung für die Stahlindustrie. *Dissertation, Technische Hochschule Aachen* (1990)
- [24] Kromhout, J.; Boom, R.; Kawamoto, M.; Hanao, M.: Development of Mould Flux for High Speed Thin Slab Casting. *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, Santiago Chile, 1041-1052 (2009)
- [25] Kromhout, J. A.; Van der Plas, D. W.: Melting speed of mould powders: determination and application in casting practice. *Ironmaking and Steelmaking Vol. 29 No.4* 303-307 (2002)
- [26] Spitzer, K.-H.; Holzhauser, J.-F.; Brückner, F.-U.; Siera, B.; Grethe, H.-J.; Schwerdtfeger, K.: Neuere Messverfahren zur Beurteilung von Gießpulvern. *Stahl und Eisen*, Vol. 108, No 9, 441-450 (1988)
- [27] Pinheiro, C. A.; Smarasekera, I. V.; Brimacombe, J. K.: Mold flux for continuous casting of steel. Part IX: Molten Structure and Melting Rate. *Iron and Steelmaker*, June 43-44 (1995)
- [28] Gilles, H. L.; Byrne, M.; Rußo, T. J; DeMasi, G. A.: The use of an instrumented mold in the development of high speed slab casting. *9th PTD conference proceedings*, 123-138 (1990)
- [29] Koyama, K.; Nagano, Y.; Nagano, K.; Nakano, T.: Design for chemical and physical properties of continuous casting powders. *Nippon steel technical report*, Vol. 34, 41-47 (1987)
- [30] Nakamori, Y.; Mimura, Y.; Kunimoto, M.; Ohta, M.; Yamaguchi, K.: Development of a measuring system for powder film thickness and molten powder pool thickness in continuous casting. *Nippon steel technical report*, Vol. 34, 53-61 (1987)

- [31] Kawamoto, M.; Nakajima, K.; Kanazawa, T.; Nakai, K.: The melting rate of the mold powder for continuous casting. *Iron&Steelmaker* [Sept.] 65-70 (1993)
- [32] Singh, D.; Bhardwaj, P.; Yang, Y. D.; McLean, A.; Hasegawa, M.; Iwase, M.: The influence of Carbonaceous Material on the Melting Behaviour of Mold Powder. *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Santiago Chile, 1073-1082* (2009)
- [33] Brandaleze, E.; Castella, L.; Madias, J.: Behavior of continuous casting fluxes during heating and cooling. *VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Cape Town, South Africa, 807-811* (2004)
- [34] Pinheiro, C. A.; Smarasekera, I. V.; Brimacombe, J. K.: Mold flux for continuous casting of steel. Part X: Melting Rate. *Iron and Steelmaker* [July], 41-43 (1995)
- [35] Kim, J.-W.; Kim, S-K.; Lee, Y-D.: Y-D. Effects of Carbon Particle size and content on the Melting rate of Mould Powders. *4th European Continuous Casting Conference,*) Birmingham, UK, Vol. 1, S. 371-377(2002)
- [36] Jablonka, A.; Harste, K.; Schwerdtfeger, K.: Thermomechanical properties of iron and iron-carbon alloys: density and thermal contraction. *Steel Research Vol. 62* 24-33 (1991)
- [37] Däcker, C.-Å.; Eggertsson, C.; Lönnqvist, J.: Development of a Laboratory Method for Characterisation of Mould Powder Melting Rate. *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Santiago Chile, 1111-1120* (2009)
- [38] Supradist, M.; Cramb, A. W.; Schwerdtfeger, K.: Combustion of carbon in casting powder in a temperature gradient. *ISIJ International* 44, 817-826 (2004)
- [39] Supraist, M.; Cramb. A. W.; Schwerdtfeger, K.: Mold phenomena: mathematical and physical model of heating and melting of casting powder. *CISR Progress Report – October* (2000)
- [40] Carli, R.; Righi, C.; Dapiaggi, M.: Melting Process of Mold Fluxes: In situ Investigation. *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Santiago Chile, 1121-1128* (2009)
- [41] Gronebaum, R.-H.; Pischke. J.: The function of mould fluxes and the estimation of its properties by thermal analysis. *49. Internationales Feuerfest-Kolloquium* (2006)
- [42] Fischer, G.; Golloch, A.; Kasajanow, Optimization of the measuring conditions for thermal analysis of casting powders and evaluation of the results by means of factor analysis. *Steel Research Vol. 67, 479-484* (1996)
- [43] Mills, K. C.; Olusanya, A.; Brooks, R.; Morrell, R.; Bagha, S.: Physical properties of casting powders. Part 4: Physical properties relevant to fluid and thermal flow. *Ironmaking and Steelmaking Vol. 15, No.5, 257-264* (1988)
- [44] Grieveson, P.; Bagha, S.; Machingawuta, N.; Liddell, K.; Mills, K. C.: Physical properties of casting powders. Part 2: Mineralogical constitution of slags formed by powders. *Ironmaking and Steelmaking Vol.15, No. 4, 181-186* (1988)
- [45] Fox, A. B.; Valdez, M. E.; Gsiby, J.; Atwood, R. C.; Lee, P. D.; Sridhar, S.: Dissolution of ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles in a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing commercial fluoride-free mould slag. *ISIJ International Vol.44, 836-845* (2004)

- [46] Cruz, A.; Chávez, F.; Romero, A.; Palacios, E.; Arredono, V.: Mineralogical phases formed by flux glasses in continuous casting mould. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 182, 358-362 (2007)
- [47] Jung, I.-H.; Van Ende M.-A.; Kim D.-G.: Thermodynamic database development for CaF<sub>2</sub>-containing oxide systems and applications to the steelmaking process. *Proceedings of UNITECR 2011 Congress, Kyoto, Japan, CD 1-E-15* (2011)
- [48] Riboud, V.; Olette, M.; Leclerc, J.; Pollak, W.: Continuous casting slags: theoretical analysis of their behavior and industrial performances *Steelmaking conference proceedings* 61, 411-417 (1978)
- [49] Attia, A. K. M.; Hassan, M. S.; Shalabi, M. E. H.; El-Maksoud, A. A.: Effect of mineralogical composition of mould powder on continuous casting. *la metallurgia italiana*, Vol.1, 55-60 (1999)
- [50] Delhalle, A.; Larrecq, M.; Marioton, J. F.; Riboud, P. V.: Slag melting and behaviour at meniscus level in a cc mold. *Steelmaking conference proceedings* 69, 145-152 (1986)
- [51] Maas, H.: *Stahlerzeugung – Gießen und Erstarren von Stahl III. Bericht EUR 8569 I+II+III DE*
- [52] Pinheiro, C. A.; Smarasekera, I. V.; Brimacombe, J.K.: Mold flux for continuous casting of steel. Part XI: Behavior of the flux in the mold. *Iron and Steelmaker Aug.*, 41-43 (1995)
- [53] Kromhout, J. A.; Kamperman, A. A.; Kick, M.; Trouw, J.: Mould powder selection for thin slab casting. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Cape Town, South Africa, 731-736 (2004)
- [54] Neumann, F.; Neal, J.; Pedroza, M. A.; Castillejos, A. H.; Acosta, E. and F. A.: Mold fluxes in high speed thin slab casting. *Steelmaking Conference Proceedings* 249-257(1996)
- [55] Valentin, P.; Bruch, CH.; Harste, K.; Lachmund, H.; Hecht, M.; Pötschke, J.: Carbon pickup in continuous casting processes. *Steel Research Vol. 74 No.3* 139-146 (2003)
- [56] Pinheiro, C. A.; Smarasekera, I. V.; Brimacombe, J. K.: Mold flux for continuous casting of steel. Part XII: Modeling of melting behaviour. *Iron and Steelmaker [Sept.]*, 71-72 (1995)
- [57] Goldschmit, M. B.; González, J. C.; Dvorkin, E. N.: Finite element model for analysing liquid slag development during continuous casting of round bars. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol.20, 379-385 (1993)
- [58] Zinni, M; Johnson, D.; Hiembach, H.: Characterization of mold flux performance *MetSoc*, 3-17
- [59] Mayer, A.: Stranggießpulver, Teil I: Aufbau. Sonderdruck aus „Radex-Rundschau“, Heft 2/3 (1988) 597-615
- [60] Mills, K. C.; Fox, A. B.: Review of mould Flux Performance and Properties. 4th European Continuous Casting Conference, Birmingham, UK, Vol. 1, S. 345-358 (2002)
- [61] Schwerdtfeger, K.; Jablonka, A.: Kinetics of carbon combustion in packings of casting powder *Steel Research* 64 (1993) 77-83

- [62] Schwerdtfeger, K.; Sardemann, J.; Grethe, H.-J.: Oxidation von Kohlenstoff und Zersetzung von Karbonat beim Erhitzen von Gießpulvern. Stahl und Eisen Vol. 114, No.2; 57-64 (1994)
- [63] Abratis, H.; Höfer, F.; Jünemann, M.; Sardemann, J.; Stoffel, H.: Wärmeübergang in der Stranggießkokille bei Einsatz unterschiedlicher Gießpulver. Stahl und Eisen Vol. 116 No.9 73-78 (1996)
- [64] FactSage Version 6.23
- [65] Kim, J.-W.; Lee, H.-G.: Decomposition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Thermal and Carbothermic Metallurgical and Materials Transactions B 32B, 17-24 (2001)
- [66] Kim, J.-W.; Lee, Y.-D.; Lee, H.-G.: Decomposition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  by interaction with  $\text{SiO}_2$  in mold flux of steel continuous casting ISIJ International 41, 116-123 (2001)
- [67] Kim, J.-W.; Lee, Y.-D.; Kang, Y.-B.; Lee, H.-G.: Decomposition of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in existence of  $\text{SiO}_2$  in mould flux of steel casting. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Cape Town, South Africa, 737-743 (2004)
- [68] Maletzki, K.-H.: Die chemischen Reaktionen im Umsetzungsgemenge und ihr Einfluss auf das Einschmelzverhalten. Silikatechnik Vol. 31 No 8 241-245 (1980)
- [69] Smith, J. W.; Johnson, D. R.; Robb, W. A.: Thermal synthesis of sodium-calcium carbonate – a potential thermal analysis standard. Thermochemica Acta, Vol. 2, 305-312 (1971)
- [70] Nagata, K.; Fukuyama, H.: Physicochemical properties of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-NaF}$  Slag system as a mold flux of continuous casting. Steel Research Vol.74 No.1, 31-35 (2003)
- [71] Fukuyama, H.; Tabata, H.; Nagata, K.: Determination of Gibbs energy of formation of cuspidine ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$ ) from the electromotive force method using  $\text{CaF}_2$  as the solid electrolyte. Metallurgical and Materials Transactions 34B, 307-311 (2003)
- [72] Maruo, H.; Iyama, H.; Suehiro, T.; Tanaka, T.; Hara, S.: Measurement of heat content of cuspidine ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$ ). J. High Temp. Soc. 26, 145-148 (2000)
- [73] Watanabe, T.; Fukuyama, H.; Susa, M.; Nagata K.: Phase diagram cuspidine ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$ )- $\text{CaF}_2$ . Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 31B No 12, 1273-1281(2000)
- [74] Watanabe, T.; Fukuyama, H.; Nagata, K.: Stability of cuspidine ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$ ) and phase relations in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  system. ISIJ Int. Vol. 42, 489-497 (2002)
- [75] Hering, L.; Heller, H-P.; Frenzke, H-W.: Untersuchungen zur Gießpulverauswahl beim Brammenstranggießen. Stahl und Eisen Vol. 112, 61-65 (1992)
- [76] Zaitsev, A. I.; Leites, A. V.; Litvina, A. D.; Mogutnov, B. M.: Investigation of the mould powder volatiles during continuous casting. Steel Research, Vol. 65, No.9, 368-374(1994)
- [77] Abratis, H.; Höfer, F.; Jünemann, M.; Sardemann, J.; Stoffel, H.: Einsatz von unterschiedlichen Gießpulvern beim Stranggießen von Vorblöcken und Knüppeln. Stahl und Eisen, Vol. 116, No. 4, 85-91(1996)
- [78] Park, J. H., Min, D. J.: Thermodynamics of fluoride vaporisation from slags containing  $\text{CaF}_2$  at 1173K, Steel Research int. Vol. 75 No.12, 807-811 (2004)

- [79] Homepage Fa. Anton Paar. [http://www.anton-paar.com/Hochtemperatur-Kammern-HTK-16-und-HTK-2000/R%C3%B6ntgenstrukturanalyse/60\\_Austria\\_de?product\\_id=137](http://www.anton-paar.com/Hochtemperatur-Kammern-HTK-16-und-HTK-2000/R%C3%B6ntgenstrukturanalyse/60_Austria_de?product_id=137)
- [80] Koelbl, N., Harmuth, H.: Hot stage microscopy for in situ observations of the melting and crystallisation behaviour of mould powders. In Proceedings of Scanmet III 3rd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, Lulea, Sweden, 73 – 81 (2008)
- [81] Levin, E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F.: Phase Diagrams for Ceramists Volume I, 0-916094-04-9, The American Ceramic Society, Inc. 1964, Fig. 501