



Untersuchung des Schmelz-, Lösungs- und Kristallisationsverhaltens oxidisch-silikatischer Systeme mittels HT-LSCM

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

Volkmar Kircher

Leoben, Februar 2017

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig, ohne unzulässiger Hilfe Dritter verfasst, keine unerlaubten Hilfsmittel benutzt und Fakten, Zitate sowie Ideen, die aus Quellen abgeleitet wurden, als solche gekennzeichnet und im Literaturverzeichnis aufgelistet habe.

Leoben, Februar 2017

Volkmar Kircher

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand durch meine Forschungs- und Lehrtätigkeiten auf dem Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde der Montanuniversität Leoben. Mein Dank gilt dem Leiter dieses Lehrstuhls, Herrn O.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Harald Harmuth für die fachliche Unterstützung und für die laufende Ideeneinbringung, die ein unabdingbarer Beitrag für den erfolgreichen Abschluss dieser Dissertation waren.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen ehemaligen und aktuellen studentischen Mitarbeitern Selina Riedler, Dipl.-Ing. Stefan Schachner, Florian Lenzhofer und Lorenz Lechner, die mit mir gemeinsam unzählige HT-LSCM-Versuche durchführten und auswerteten.

Des Weiteren danke ich allen Kolleginnen und Kollegen des Lehrstuhls für Gesteinshüttenkunde und des Lehrstuhls für Eisen- und Stahlmetallurgie. Mein Dank gilt vor allem Ing.quim. Uxia Dieguez Salgado und Ing. Bernd Lederhaas für die gute Zusammenarbeit und das freundliche Arbeitsklima. Vielen Dank auch an Assoz.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Ernst Gamsjäger für die konstruktiven Gespräche und die gemeinsame Konferenzteilnahme.

Der österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft) vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), und den Ländern Steiermark und Tirol, vertreten durch die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH (SFG) sowie die Standortagentur Tirol, wird für die Förderung im Rahmen des COMET Förderprogramms herzlich gedankt.

Mein abschließender Dank gilt all denjenigen, die in der Zeit der Erstellung dieser Arbeit für mich da waren, insbesondere meiner Familie für ihre Unterstützung in allen Phasen dieser Arbeit und meiner Freundin, die während der letzten Monate auf viel gemeinsame Zeit verzichten musste.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abkürzung

C/S	CaO/SiO ₂ (Maß für die Basizität, Verhältnis der Gewichtsprozent)
CCT	Continuous Cooling Transformation
$D_{eff,i}$	Effektiver binärer Diffusionskoeffizient der Spezies i
DTA	Differentialthermoanalyse
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Gew. %	Gewichtsprozent
HT-LSCM	High Temperature Laser Scanning Confocal Microscope
HTM	Heiztischmikroskopie
HT-XRD	High Temperature X-ray diffraction (HT-Röntgendiffraktometrie)
IP	Invarianter Punkt
LC-Stahl	Low carbon-Stahl
LBM	Lattice Boltzmann dissolution model
MS	Mold Slag
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCM	Shrinking Core Model
SHTT	Single Hot Thermocouple Technique
TRIP-Stahl	Transformation Induced Plasticity-Stahl
TTT	Time Temperature Transformation

INHALTSVERZEICHNIS

1. PROBLEMSTELLUNG	1
2. STAND DER TECHNIK.....	2
2.1 Methoden zur Untersuchung des Schmelz-, Lösungs- und Kristallisationsverhaltens von oxidisch-silikatischen Systemen	2
2.1.1 High Temperature Laser Scanning Confocal Microscope (HT-LSCM)	2
2.1.1.1 Aufbau	2
2.1.1.2 Anwendungen.....	4
2.1.1.3 Versuchsauswertung	6
2.1.2 Alternative Methoden	6
2.1.2.1 Heitzschmikroskop.....	6
2.1.2.2 Hot Thermocouple Technique	8
2.1.2.3 Rotating Disc Test	9
2.1.2.4 Hochtemperatur-Viskosimetrie	10
2.1.2.5 Simultanthermoanalyse	10
2.1.2.6 Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie.....	11
2.1.2.7 Sonstige Untersuchungsmethoden	12
2.1.2.8 Thermochemische Berechnungen - FactSage	13
2.2 Auflösungskinetik von Partikeln in Gießschlacken	14
2.2.1 Ansätze für die Berechnung von Diffusionskoeffizienten	14
2.2.2 Zusammenfassung relevanter Ergebnisse von Auflösungsversuchen	20
2.3 Kristallisation von Gießschlacken	22
2.4 Schmelzphasenbildung in feuerfesten Ausbausteinen	27
3. DURCHFÜHRUNG VON HT-LSCM-VERSUCHEN	29
3.1 Probencharakterisierung.....	29
3.1.1 Probenvorbereitung und Schlackencharakterisierung	29
3.1.2 Verwendete Partikel für Auflösungsversuche	32

3.1.3	Verwendete Ausbausteine für die Bestimmung erster Schmelzphasen	34
3.2	Messanordnung für HT-LSCM-Versuche	39
3.2.1	Messanordnung für Auflösungsversuche	40
3.2.2	Messanordnung für Kristallisationsversuche	43
3.2.3	Messanordnung für die Bestimmung erster Schmelzphasen in Ausbausteinen	44
3.3	Auswertung von HT-LSCM-Versuchen	47
3.3.1	Auswertung von Auflösungsversuchen	47
3.3.2	Auswertung von Kristallisationsversuchen	51
3.3.3	Bestimmung erster Schmelzphasen in infiltrierten feuerfesten Ausbausteinen	53
4.	ERGEBNISSE DER AUFLÖSUNGSVERSUCHE	54
4.1	Messungen an Gießschlacken	54
4.1.1	Auflösung von ideal sphärischen Al_2O_3 - und ZrO_2 -Partikeln in originalen Gießschlacken	54
4.1.2	Vergleich des Auflösungsverhaltens von sphärischen und realen Partikeln	60
4.1.3	Ergebnisse für Zirkoniaauflösung in ZrO_2 -gesättigten Schlacken	65
4.2	Messungen an Schlacken im System CMAS	67
4.2.1	Vergleich von Messergebnissen mit Simulationsmethoden	67
4.2.2	Effektive binäre Diffusionskoeffizienten von Alumina in CMAS-Schlacken	75
4.2.3	Effektive binäre Diffusionskoeffizienten von Zirkonia in CMAS-Schlacken	76
4.2.4	Vergleich der effektiven binären Diffusionskoeffizienten von Alumina in einer originalen Gießschlacke und in synthetischen Schlacken	77
5.	ERGEBNISSE DER KRISTALLISATIONSVERSUCHE	79
5.1	Kristallisation bei konstanter Kühlgeschwindigkeit (CCT)	79
5.2	Kristallisation bei konstanter Temperatur (TTT)	82
6.	SCHMELZPHASENBILDUNG IM INFILTRATIONSPROFIL FEUERFESTER AUSBAUSTEINE	85
6.1	Infiltrierter Magnesiastein aus einem Kalkschachtofen	85
6.1.1	Thermochemische Berechnung invarianter Punkte im Magnesiastein	87

6.2 Infiltrierter Magnesiaspinellstein aus einem Kalkschachtofen	87
6.2.1 Thermochemische Berechnung invarianter Punkte im Magnesiaspinellstein	89
6.3 Infiltrierter Magnesiachromitstein aus einem Top Blown Rotary Converter (TBRC).....	90
6.3.1 Thermochemische Berechnung invarianter Punkte im Magnesiachromitstein	92
7. SCHLUSSFOLGERUNGEN ZU DEN ERGEBNISSEN	93
8. ANHANG	A 1
A Mineralphasenverzeichnis.....	A 1
B Abbildungen	A 2
C Tabellen	A 25
9. LITERATURVERZEICHNIS	L 1

KURZFASSUNG

Das Schmelz-, Lösungs- und Kristallisationsverhalten von oxidisch-silikatischen Systemen spielt in vielen Hochtemperaturprozessen eine zentrale Rolle. Die Korrosion durch Auflösung in Schmelzen und Schlacken ist auf einen thermochemischen Angriff zurückzuführen. Deshalb haben die Untersuchungen der Lösungskinetik von Refraktärkomponenten in Schlacken wie auch die Analyse von infiltrierten Ausbausteinen für die Feuerfestindustrie einen hohen Stellenwert, da die Ergebnisse dazu genutzt werden können, die Lebensdauer von Feuerfestprodukten zu verlängern. Im Bereich des Stranggusses von Stahl ist nicht nur die schnelle Aufnahme von nichtmetallischen Einschlüssen aus dem Stahl von Interesse, sondern auch die Kristallisation von Gießschlacken, da diese den Wärmetransfer von der Kokille zum Stahlstrang steuern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für ein Hochtemperatur Laser Scanning Konfokal Mikroskop (HT-LSCM) Messanordnungen und Auswertungsroutinen für Auflösungsversuche von Partikeln in Schlacken, für Kristallisationsversuche von Stranggießschlacken und für die Bestimmung erster Schmelzphasen in infiltrierten Ausbausteinen erarbeitet. Die Ergebnisse der Messungen bestätigen die Eignung dieser Methode für die Untersuchung des Schmelz-, Lösungs- und Kristallisationsverhaltens in oxidisch-silikatischen Systemen.

Ein wichtiges Kriterium für die Genauigkeit der jeweiligen Untersuchung ist die Temperaturmessung. Bei allen drei Messanordnungen wurden Probenthermoelemente vom Typ S verwendet, die bei 1600 °C eine Messgenauigkeit von $\pm 1,5$ °C aufweisen, um eine korrekte Proben temperatur zu gewährleisten. Da das HT-LSCM einen Temperaturgradienten innerhalb des Tiegels erzeugt, konnte eine Genauigkeit von etwa ± 5 °C erreicht werden.

Mittels HT-LSCM wurde die Lösungskinetik von Alumina- und Zirkonipartikeln in sieben originalen Stranggießschlacken untersucht und es konnte festgestellt werden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit bei beiden Oxiden mit dem C/S-Verhältnis zunimmt und mit zunehmender Viskosität abnimmt. Die Auflösungsgeschwindigkeit der Alumina ist im Mittel ca. 3-mal höher als jene der Zirkonia. Aufgrund der flüchtigen Bestandteile in originalen Gießschlacken ist es mit dieser Methode nicht möglich, exakte effektive binäre Diffusionskoeffizienten zu berechnen, aber Näherungen können über die Sättigungskonzentrationen vor und nach den Versuchen ermittelt werden. Für die Al_2O_3 -Auflösung liegen die $D_{eff, \text{Al}_2\text{O}_3}$ zwischen $1,36\text{E}-10$ und $2,50\text{E}-10$ m^2s^{-1} und für die ZrO_2 -Auflösung liegen die D_{eff, ZrO_2} zwischen $3,12\text{E}-10$ und $6,12\text{E}-09$ m^2s^{-1} . Durch die Messung unterschiedlicher Partikel konnten Diffusionskoeffizienten von der Auflösung ideal sphärischer (Al_2O_3 und ZrO_2) und realer sowie poly- und monokristalliner (ZrO_2)-Partikel in originalen Gießschlacken berechnet werden. Al_2O_3 -Partikel lösten sich schneller auf als die polykristallinen ZrO_2 -Partikel. Versuche an kubisch calciastabilsierter, monokristalliner Zirkonia zeigten, dass ein höherer Stabilisierungsoxidgehalt die Auflösung begünstigt. Bei Auflösungsversuchen von ZrO_2 -Partikeln in ZrO_2 -gesättigten Schlacken konnte ein erosiver Verschleiß von polykristalliner Zirkonia festgestellt werden, welcher bei monokristallinen ZrO_2 -Partikeln nicht beobachtbar war.

Auflösungsversuche von Al_2O_3 - und ZrO_2 -Partikeln in synthetischen Schlacken sowie in einer originalen Stranggießschlacke wurden mit vier unterschiedlichen Methoden simuliert und auf Fehler analysiert. Effektive binäre Diffusionskoeffizienten für die Alumina- und Zirkoniaauflösung wurden anschließend für jene Methode mit dem geringsten Fehler angegeben. Für die Aluminaauflösung in den verwendeten synthetischen Schlacken liegen die D_{eff,Al_2O_3} zwischen $2,89\text{E-}11$ und $6,97\text{E-}10 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und für die Zirkoniaauflösung liegen die D_{eff,ZrO_2} zwischen $2,01\text{E-}11$ und $4,00\text{E-}10 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Die Kristallisationsversuche wurden mit drei originalen Stranggießschlacken und unterschiedlichen Kühlgeschwindigkeiten und auch isotherm durchgeführt. Nach den Continuous Cooling Transformation- (CCT-) und Time Temperature Transformation- (TTT-) Versuchen wurden Kristallformen bestimmt, mittlere Kristallisationsgeschwindigkeiten berechnet und ein CCT-Diagramm sowie mehrere TTT-Diagramme erstellt. Bei unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeit konnte flockenförmige, nadelige oder flächige Kristallisation beobachtet werden. Zusätzlich zeigten alle drei Stranggießschlacken ein Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit bei 1100 °C und kristallisierten bei gleicher Temperatur mit zunehmender Viskosität und abnehmender Basizität langsamer aus.

In drei infiltrierten Ausbausteinen wurde die erste Schmelzphasenbildung bestimmt, indem sie zuerst chemisch und mineralogisch analysiert, nach der Anzahl der Mineralphasen gereiht und anschließend nach aufsteigender Phasenanzahl mittels HT-LSCM untersucht wurden. Die Ergebnisse wurden mit Phasendiagrammen und thermochemischen Berechnungen verglichen, um die Zuverlässigkeit dieser Untersuchungsmethode zu prüfen. Im **Magnesiastein** sind die Phasen Periklas, Monticellit und Merwinit vergesellschaftet. Die erste Schmelzphasenbildung (Aufschmelzen von Monticellit) wurde bei 1456 °C ermittelt und mit dem CMS-Phasensystem verglichen. Mittels thermochemischer Berechnungen konnte geklärt werden, dass die Zuwanderung von Al_2O_3 den invarianten Punkt im Vergleich zu dem des Phasensystems um 34 °C gesenkt hat. Die HT-LSCM-Untersuchungen eines **Magnesiaspinellsteins** ergaben, dass sich mit der Infiltrationstiefe die Phasenvergesellschaftungen und somit auch die Temperaturen der invarianten Punkte ändern. An der Heißeite ist Dicalciumsilikat mit Periklas, MA-Spinell und Mayenit vergesellschaftet. Die im invarianten Punkt zuerst aufschmelzende Phase ist Mayenit bei 1250 °C , gefolgt von C_2S und MA-Spinell, was sehr gut zu den thermochemischen Berechnungen passt, in denen ebenfalls Mayenit bei 1239 °C schmilzt. Mit der Infiltrationstiefe sinkt das C/S-Verhältnis, weshalb dann Merwinit, Monticellit und MA-Spinell neben festem Periklas vorliegen. Der gemessene invariante Punkt bei 1351 °C stimmt abermals mit dem berechneten bei 1359 °C gut überein. Im Bereich der Infiltrationsgrenze wurde ein niedrigschmelzendes, nephelinhaltiges Eutektikum mit einem invarianten Punkt bei 1061 °C gefunden. Der **Magnesiachromitstein** besitzt die komplexeste Phasenvergesellschaftung. Mittels unterschiedlicher Ofenatmosphären war es möglich, das Rösten von Sulfiden ab 319 °C und das Schmelzen der infiltrierten Sulfidschmelzen im Bereich von 431 °C bis 743 °C getrennt zu untersuchen. Im nicht infiltrierten Bereich liegt der invariante Punkt bei 1332 °C und stimmt auch mit dem berechneten bei $1349,7 \text{ °C}$ relativ gut überein.

1. PROBLEMSTELLUNG

Die Untersuchung von fest-flüssig Phasenübergängen ist ein wesentlicher Bestandteil bei der Erforschung von Hochtemperaturprozessen, bei denen sich Materialeigenschaften mit der Temperatur verändern. Da das Hochtemperatur Laser Scanning Konfokalmikroskop (engl. HT-LSCM) eine vergleichsweise neue Methode ist, um Phasenübergänge bei Betriebstemperatur in situ zu beobachten, soll im Rahmen dieser Arbeit die Anwendbarkeit des HT-LSCM für die Untersuchung des Schmelz-, Lösungs- und Kristallisationsverhaltens von oxidisch-silikatischen Systemen geprüft werden.

Die Lösungskinetik von Refraktärkomponenten in den entsprechenden Schlacken ist sowohl für die Feuerfestindustrie als auch für die Stahl- und Nichteisenindustrie von essentieller Bedeutung. Geringe Auflösungsgeschwindigkeiten wirken sich positiv auf die Lebensdauer von Feuerfestprodukten aus. Im Bereich der Metallurgie hingegen werden von der Schlacke Einschlüsse aus dem Stahl aufgenommen, wobei hier eine rasche Auflösung der Partikel wichtig ist, um eine hohe Produktqualität zu gewährleisten. Eine Aufgabe dieser Arbeit ist die Untersuchung der Lösungskinetik, inklusive der Bestimmung effektiver binärer Diffusionskoeffizienten, von ideal sphärischen und realen Zirkonia- und Aluminapartikeln in realen Gießschlacken sowie in synthetischen Schlacken.

Für die Charakterisierung von Schlacken ist neben der chemischen Zusammensetzung, der Viskosität und thermodynamischen Daten auch deren Kristallisationsverhalten zu untersuchen. Deshalb ist eine weitere Zielsetzung die Erarbeitung einer Messanordnung für HT-LSCM-Kristallisationsversuche von realen Gießschlacken und die Berechnung von Kristallisationsgeschwindigkeiten.

Das Hochtemperatur Laser Scanning Konfokalmikroskop ermöglicht nicht nur dynamische Untersuchungen für Auflösungs- und Kristallisationskinetik, sondern auch statische Untersuchungen. Deshalb ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit, die Eignung des HT-LSCMs für die Bestimmung der Temperatur erster Schmelzphasen in feuerfesten Ausbausteinen zu prüfen. Es sollen die invarianten Punkte in einem Magnesiastein aus einem Hochtemperatur-Kalkschachtofen, in einem infiltrierten Magnesiaspinellstein aus einem Normalschachtofen und in einem Magnesiachromitstein aus einem Top Blown Rotary Converter (TBRC) bestimmt werden.

2. STAND DER TECHNIK

2.1 Methoden zur Untersuchung des Schmelz-, Lösungs- und Kristallisationsverhaltens von oxidisch-silikatischen Systemen

2.1.1 High Temperature Laser Scanning Confocal Microscope (HT-LSCM)

Die Hochtemperatur Laser Scanning Konfokalmikroskopie ermöglicht sowohl bei Raum- als auch bei sehr hohen Temperaturen hochauflösende Bilder. Sie kombiniert die Vorteile eines Spiegelofens mit denen einer konfokalen Optik inklusive Laser. Dieses Kapitel zeigt die Vorteile dieser Methode gegenüber anderen Untersuchungsmethoden auf.

2.1.1.1 Aufbau

Widerstandsbeheizte Ofensysteme, wie sie zum Beispiel in Heiztischmikroskopen (Kapitel 2.1.2.1) häufig verwendet werden, sind durch relativ geringe Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten limitiert und auch deren Maximaltemperatur liegt je nach Ofenausführung meist unter 1500 °C. Für HT-LSCMs haben sich mittlerweile Spiegelöfen durchgesetzt, die deutlich höhere Heiz- und Kühlraten sowie Maximaltemperaturen erreichen. Der Spiegelofen des Hochtemperatur Laser Scanning Konfokalmikroskops, das für die Versuche dieser Arbeit verwendet wurde, befindet sich auf dem Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie an der Montanuniversität Leoben und ist in Abbildung 1 dargestellt.

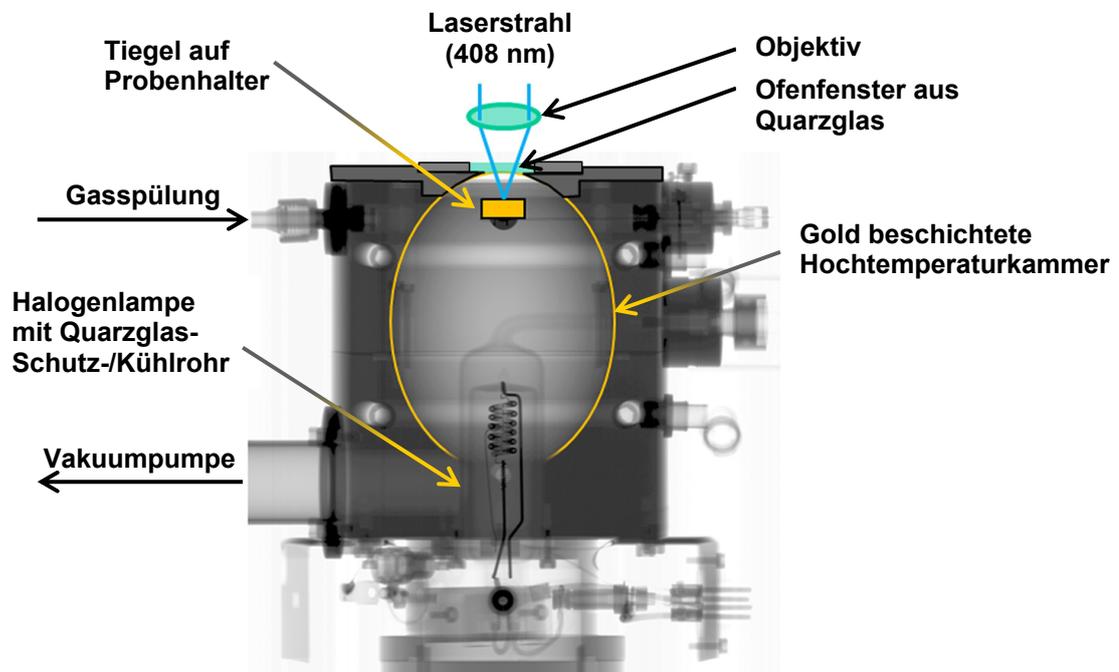


Abbildung 1: Radiografie des Spiegelofens auf dem Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie an der Montanuniversität Leoben, durchgeführt vom Österr. Gießerei-Institut.

Die wassergekühlte Hochtemperaturkammer hat die Form eines Ellipsoids, in dessen unterem Brennpunkt sich eine Halogenlampe mit einer Maximalleistung von 1500 Watt befindet, die eine Probe auf einem Probenträger im oberen Brennpunkt auf eine maximale Probentemperatur von ca. 1650 °C aufheizt. Diese Heizmethode ermöglicht Heizraten von bis zu 1200 °C/min und Kühlraten von maximal 1000 °C/min. Die Ofenkammer ist mit Gold beschichtet, da dieses Infrarotlicht sehr gut reflektiert [1] und chemisch inert ist. Die Halogenlampe ist von einem Quarzglasrohr, durch das Druckluft strömt, eingehaust. Der Durchfluss kann geregelt und die Lampe somit gekühlt werden. Der Ofenraum kann über eine Vakuumpumpe evakuiert und die Ofenatmosphäre mittels unterschiedlicher Spülgase inert, oxidierend oder reduzierend eingestellt werden. Die Steuereinheit für den Laserkopf des Laserkonfokalmikroskops von Lasertec (Typ VL2000DX) ermöglicht die Vertikalbewegung des Kopfs für die Fokussierung und den Arbeitsabstand. Der Regler für den Spiegelofen von Yonekura (Typ SVF17-SP) steuert die Horizontalbewegung des Ofens, um den gewünschten Probenbereich einzustellen beziehungsweise einem sich auflösenden Partikel in einer Schlacke zu folgen. Die Probentemperaturmessung sowie die Probenplatzierung im Platintiegel auf dem Probenträger ist den einzelnen Messanordnungen in Kapitel 3.2 zu entnehmen.

Neben dem Ofen ist vor allem das bildgebende System wichtig, um Phasenumwandlungen bei hoher Temperatur zu studieren. Der Strahlengang einer konfokalen Optik ist in Abbildung 2 [2] ersichtlich. Im HT-LSCM wird ein Laserstrahl über eine Lochblende durch ein Objektiv auf die Probe und das von der Probe reflektierte Licht (auch Fluoreszenzstrahlung) dann über einen Strahlteiler durch eine Lochblende auf einen Photonendetektor fokussiert. Durch das punkt- oder linienförmige Abrastern der Probe wird dann ein Bild der Probenoberfläche erstellt [3].

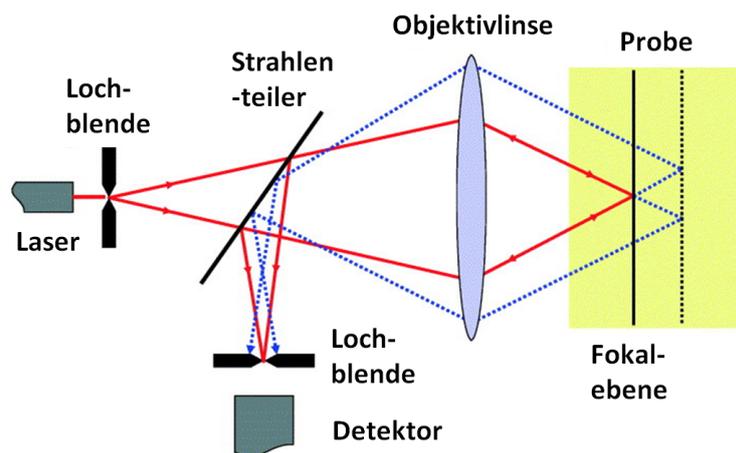


Abbildung 2: Strahlengang einer konfokalen Optik, wie sie bei HT-LSCM eingesetzt wird; adaptiert nach Van de Velde [2].

Da ein LSCM mit einer konfokalen Lochblende arbeitet, die nur das einfallende Licht der Fokalebene passieren lässt und sowohl dem Streulicht als auch dem durch Eigenstrahlung der Probe emittierten Licht, außerhalb der Fokalebene, den Durchgang verwehrt, ermöglicht dieses Bildgebungsverfahren eine hohe Auflösung in der Schnittebene bei begrenzter

Tiefenschärfe. Jones et al. [3] untersuchten das Bildauflösungsvermögen von einem LSCM im Vergleich zu konventioneller Mikroskopie (Abbildung 3) und zeigten, dass die maximale Strahlungsintensität beim LSCM auf den Fokus (die fokussierten Punkte) konzentriert wird, wodurch eine höhere axiale Auflösung als bei handelsüblichen Mikroskopen erreicht werden kann.

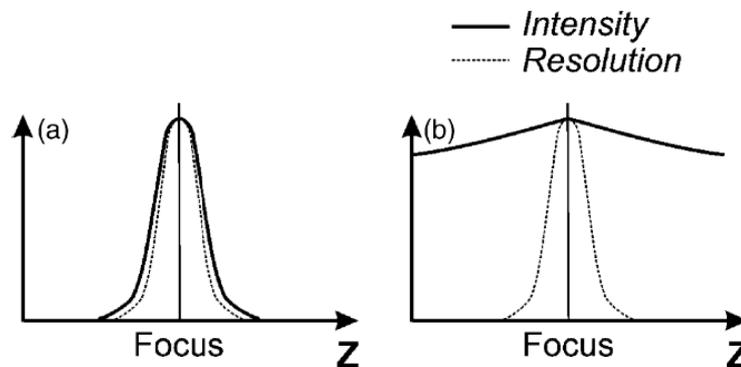


Abbildung 3: Vergleich zwischen a) konfokaler und b) konventioneller Mikroskopie, wobei Z eine auf die optische Achse senkrechte Koordinate darstellt [3].

Bei der Verwendung einer Hochtemperaturkammer in Kombination mit einem Lichtmikroskop verringert sich der Kontrast bei hohen Temperaturen, da sich das charakteristische Spektrum glühender Körper mit zunehmender Temperatur dem der Standardbeleuchtungen von Mikroskopen annähert. Das HT-LSCM überwindet diese Limitation, indem ein Laser als Strahlungsquelle verwendet wird, dessen Wellenlänge (408 nm in der vorliegenden Arbeit) weit unterhalb der des charakteristischen Spektrums eines bei 1600–1700 °C glühenden Körpers liegt [4].

2.1.1.2 Anwendungen

Die Laser Scanning Konfokalmikroskopie deckt schon heute ein breites Anwendungsspektrum ab. Sie ist zum Beispiel ein leistungsfähiges optisches Werkzeug zur Visualisierung der Struktur von Biopolymermischungen und Lebensmittelprodukten im Mikrometerbereich [2, 5, 6]. Es sind Topographiemessungen an Bauteiloberflächen, sowie deren thermische Veränderungen während einer Temperaturbehandlung möglich, sofern das Gerät mit einem Ofen kombiniert wird.

Sridhar [7] fasste Hochtemperaturstudien im Bereich der Metallurgie zusammen. T. Emi und Mitarbeiter an der Tohoku University (Sendai, Japan) leisteten demnach Pionierarbeit in der Erforschung metallurgischer Prozesse. Sie untersuchten in situ Gamma-Austenit Kristallwachstum in Fe-C-Legierungen [8], peritektische Erstarrung in Fe-C-Legierungen [9], das Einschließen von nichtmetallischen Partikeln durch eine sich bewegende Erstarrungsfront („engulfment“) [10] und morphologische Instabilität der Delta-Ferrit-/Gamma-Austenit-Phasengrenze in LC-Stählen [11]. Vor allem in Europa gibt es derzeit nur wenige Forschergruppen, die über ein Hochtemperatur-Konfokalmikroskopie-Equipment verfügen und sich mit Phasenübergängen in Schmelzen beschäftigen [4].

Ein wesentlicher Teil der hier vorliegenden Arbeit ist die Auflösung nichtmetallischer Partikel in realen Stranggieß- und synthetischen Schlacken. In diesem Bereich wurden lt. Literaturangaben [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29] bislang Forschungsarbeiten über Auflösungsversuche an folgenden Partikeln durchgeführt: Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , MgO , ZrO_2 , SiC und TiN . Die Lösungskinetik wurde analysiert, geschwindigkeitslimitierende Faktoren wurden bestimmt und effektive binäre Diffusionskoeffizienten oder Reaktionsraten berechnet. Hierfür wurden hauptsächlich synthetischen Schlacken verwendet, da eine Limitation des HT-LSCM ist, dass nur transparente oder zumindest transluzente Schlacken für Auflösungsversuche herangezogen werden können. Somit ist nur ein geringer Gehalt färbender Elemente wie Eisen und Mangan in der Schlacke zulässig (MnO oder $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 2,5$ Gew.%). Eine detaillierte Zusammenfassung von bisher publizierten Versuchsergebnissen ist in Kapitel 2.2.2 sowie im Anhang in den Tabellen C 1 – C 3 zu finden.

Liu et al. [12] untersuchten das Auflösungsverhalten von Magnesia (MgO) bei 1600°C in einer $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Schlacke und entdeckten die Bildung einer dunklen Reaktionsschicht. Untersuchungen mittels wellenlängendispersiver Elektronenstrahlmikroanalyse zeigten, dass post mortem Spinell (MgAl_2O_4) und Monticellit (CaMgSiO_4) in einer Schicht um das partiell aufgelöste Magnesiapartikel vorlagen. Nach Liu et al. [12] bildete sich Monticellit während des Abkühlens von 1600°C und ist demnach ein post mortem Artefakt (PMA). Spinell bildete sich in situ während des Auflösens bei 1600°C , wodurch die Auflösung von MgO , nach [12], als ein indirekter Lösungsprozess angesehen werden kann [12]. Neue kristalline Phasen entstehen aber nicht nur während des Auflösens an der Reaktionsfront, sondern vor allem beim Erstarren von Schmelzen. Mittels HT-LSCM können die Kristallisation in situ beobachtet, die Kristallmorphologie analysiert und auch Kristallwachstumsgeschwindigkeiten ermittelt werden. In der Literatur wird sowohl die homogene Kristallisation aus der Schmelze [30] als auch die heterogene Kristallisation [30, 31], bei der meist Partikel, Blasen, der Tiegelboden oder Thermolemente als Keimbildner fungieren, beschrieben. Näher auf die Kristallisation von Schlacken wird in Kapitel 2.3 eingegangen.

Eine weitere vielversprechende Anwendung des HT-LSCMs ist die Studie des Verhaltens von komplexen keramischen Materialien bei hohen Temperaturen. Jones et al. [3] realisierten eine erste Studie für die Anwendbarkeit des Hochtemperatur-Konfokalmikroskops in diesem Forschungsfeld. Sie führten Versuche im System Magnesia-Chromit durch und analysierten die Lösungsmechanismen von sekundären Spinellneubildungen in der Periklasmatrix bei 1600°C [3]. Untersuchungen zur ersten Schmelzphasenbildung in feuerfesten Ausbausteinen werden in Kapitel 2.4 näher erläutert.

Eine große Herausforderung ist die Bestimmung von invarianten Punkten in infiltrierten Feuerfestprodukten aufgrund der hohen Phasenanzahl und der korrekten Proben temperaturmessung der ersten Schmelzphasen

2.1.1.3 Versuchsauswertung

Während der Durchführung von HT-LSCM-Versuchen werden Bilder von dem zu untersuchenden Probenbereich erstellt und zusammen mit Ofentemperatur- und Zeitinformationen als Video ausgegeben.

Bei der Auswertung von Auflösungsversuchen werden mittels Bildbearbeitung die Flächen der Projektionen der schrumpfenden Partikel bestimmt, aus denen anschließend äquivalente Radien berechnet werden. Die Ergebnisse werden in Form von Radius/Zeit-Diagrammen dargestellt und Diffusionskoeffizienten werden berechnet [18, 26].

Bei Kristallisationsversuchen wird der kristalline Anteil in den HT-LSCM-Bildern ermittelt und in Abhängigkeit von der Zeit als Continuous Cooling Transformation- (CCT-) oder Time Temperature Transformation- (TTT-) Diagramm dargestellt. Aus den gewonnenen Daten können Kristallformen beschrieben und Kristallisationsgeschwindigkeiten ermittelt werden [32, 33, 34].

Die ersten Schmelzphasen in komplexen keramischen Materialien werden mittels Vergleichs von REM- und HT-LSCM-Bildern der zu untersuchenden Probenstelle bestimmt. Im Kapitel 3.3 wird die Auswertung der hier angeführten Versuche im Detail erläutert.

2.1.2 Alternative Methoden

2.1.2.1 Heiztischmikroskop

Die Heiztischmikroskopie (HTM) ist eine bewährte Methode, um das Aufschmelzverhalten von Gießpulvern für den Strangguß von Stahl während des Aufheizens zu analysieren (Abbildung 4a) und nach dem vollständigen Aufschmelzen die Kristallisation der daraus gebildeten Gießschlacke zu beobachten (Abbildung 4b).

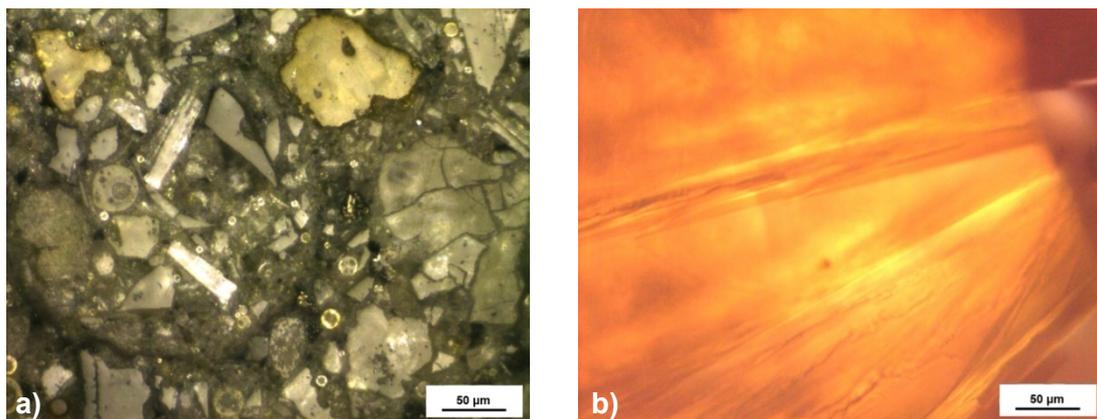


Abbildung 4: Heiztischmikroskopische Darstellung eines Gießpulvers während des Aufheizens a) bei 555 °C und des Abkühlens der Gießschlacke b) bei 1130 °C [35].

Das HTM am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde an der Montanuniversität Leoben ist für die Charakterisierung von Gießpulvern und deren Schlacken ausgelegt. Es besteht aus einem

Auflichtmikroskop der Firma Olympus (BX 51 M) inklusive Objektiven mit großem Arbeitsabstand, da eine gasdichte Heizkammer (TS1500) der Firma Linkam direkt darunter angebracht und kardanisch gelagert ist. Ein elektrisch beheizbarer Korundofen mit 60 Watt Leistung sorgt für eine maximale Ofenraumtemperatur von 1500 °C innerhalb der Heizkammer. Diese kann mit Gas gespült werden, um die gewünschte Atmosphäre einzustellen. Der Ofen wird über ein Ofenthermoelement gesteuert und die Probertemperatur gemessen, indem die Probe als Pulver oder als herausgeschnittenes Stück eines Anschliffs auf einer Schleife aus verdrehten Platinthermodrähten platziert wird. Die Auswertung erfolgt schließlich über aus Versuchsvideos einer Digitalkamera entnommene Bilder.

Marschall [36] charakterisierte mit dieser Methode das Aufschmelzverhalten von 14 Gießpulvern und definierte Kennwerte/Temperaturen, die das Verhalten beim Aufheizen beschreiben. Diese markanten Temperaturen sind [36]:

- Temperatur des vollständigen Kohlenstoffabbrandes,
- Temperatur der ersten Cuspudinbildung, welche sich durch Feststoffdiffusion in Wollastonit, Fluorit und Glasbruch bildet,
- Temperatur der ersten Schmelzphasen,
- Temperatur, ab der gut ausgebildete Cuspidinkristalle in der Schmelze vorliegen und
- Temperatur einer homogenen Schmelzphase.

Der Aufbau des verwendeten Heitztischmikroskops ist in Abbildung 5 dargestellt [37].

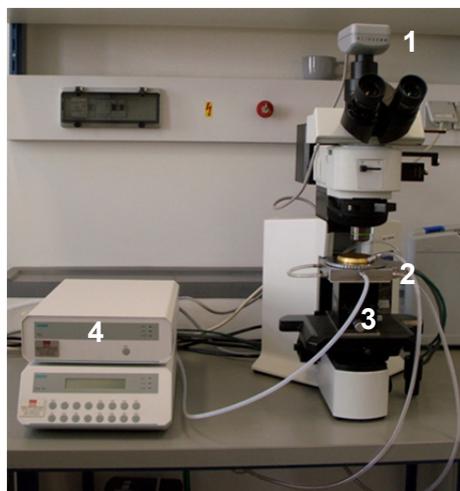


Abbildung 5: Aufbau des Heitztischmikroskops: (1) 1,3 Megapixel-Kamera, (2) Heiztisch, (3) Kardantisch und (4) Regeleinheit [37].

Auch Musante et al. [38] nutzten das HTM, um die Schmelztemperatur einer basischen Pfannenschlacke mit den Hauptkomponenten CaO (54,9 Gew.%), MgO (8,2 Gew.%), Al₂O₃ (30,8 Gew.%) und SiO₂ (5,13 Gew.%) zu untersuchen (1393 ± 5 °C). Sie legten aufgrund dessen die Versuchstemperatur für einen Tiegeltest mit einem Al₂O₃-MgO-C-Feuerfeststein bei 1450 °C fest, um eine ausreichend niedrige Viskosität zu gewährleisten. Carli et al. [39] erforschten das Schmelzverhalten von fluor- und natriumoxidhaltigen Schlacken mittels

HTM, Differentialthermoanalyse und Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie. Sie zeigten, dass bei 900 °C und der Zugabe des Flussmittels Na_2CO_3 ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit für die Phasenumwandlung von Wollastonit (CaSiO_3) zu Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) und Combeit ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$) stattfindet [39].

2.1.2.2 Hot Thermocouple Technique

Das Kristallisationsverhalten von Schlacken wird neben dem HT-LSCM (Kapitel 2.1.1) und dem HTM (Kapitel 2.1.2.1) auch mit der Hot Thermocouple Technique (HTT) untersucht. Hierfür wird eine gepresste Gießpulver- oder Gießschlackenprobe zwischen Heizdrähten aufgeschmolzen und anschließend zu einem dünnen Schlackenfilm auseinandergezogen. Während des Abkühlens der transparenten oder transluzenten Schlacke kann bei dieser Methode ebenfalls die Kristallisation in situ beobachtet werden. Die HTT kann auf zwei unterschiedliche Arten betrieben werden: als SHTT - Single Hot Thermocouple Technique (Abbildung 6a) oder als DHTT - Double Hot Thermocouple Technique (Abbildung 6b). Das Kristallwachstum von Gießschlacken für den Strangguss von Stahl ist eine Schlüsseleigenschaft für den Wärmeübergang vom Stahlstrang zur Kokille. Die Double Hot Thermocouple Technique ermöglicht es, diesen Bereich in der Kokille zu simulieren, indem sie den Temperaturgradienten zwischen Stahlstrang und Kokillenwand innerhalb der Gießschlacke einstellt. Bei Versuchen mit SHTT-Anordnung ist eine relativ homogene Temperatur innerhalb der Schlacke anzunehmen [37].

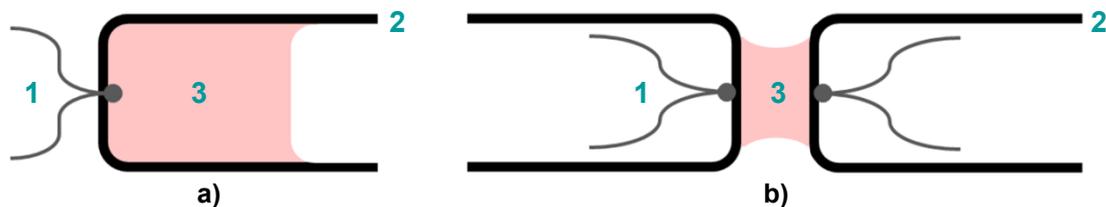


Abbildung 6: Aufbau der HTT als a) SHTT und b) DHTT; (1) Thermoelement, (2) Heizdraht und (3) Schlacke [40]

Die HTT auf dem Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde an der Montanuniversität Leoben wurde dem Funktionsprinzip des von A. Cramb [41] beschriebenen Gerätes nachgebaut und modifiziert. Sie besteht aus einer beheizbaren Ofenkammer mit zwei Heizdrähten inklusive zweier, jeweils innerhalb der Heizdrahtbögen angeschweißter, Thermoelemente. Außerdem ist die HTT aus einem Stativ für die Kamera mit Objektiv, einer Regeleinheit, einem Regel- und Steuer-PC sowie einem PC zur Bildaufzeichnung zusammengesetzt.

In Abbildung 7 ist die grafische Auswertung des kristallinen Anteils (blau eingefärbt) eines Versuches mit SHTT-Anordnung dargestellt. Das Typ S-Thermoelement (1) mit 0,25 mm Durchmesser dient der Temperaturmessung, der 0,5 mm dicke Heizdraht (2) liefert die Wärme und mittels Aufspannhilfe (4) wird die Dicke des Schlackenfilms (3) eingestellt.

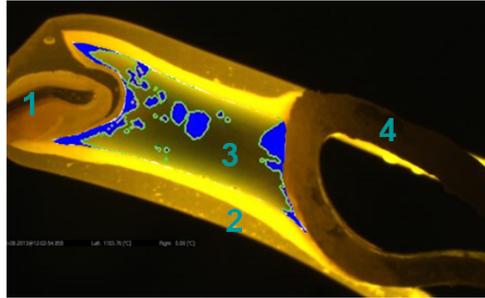


Abbildung 7: Bild mit eingefärbter kristalliner Fläche eines SHTT-Versuches; (1) Thermo-element, (2) Heizdraht (Pt-Rh_{10%}), (3) Schlacke und (4) Aufspannhilfe [40].

Weitere Untersuchungen, die die Kristallisation von Schlacken während HTT-Versuchen betreffen, werden in Kapitel 2.3 behandelt.

2.1.2.3 Rotating Disc Test

Außer den mikroskopischen Methoden werden auch Korrosionstests auf Basis des Rotating Disc Tests herangezogen, um das Lösungsverhalten feuerfester Materialien in Schlacken zu beschreiben. Je nach Probengeometrie wird diese Korrosionsprüfmethode in der Literatur als Rotating Disc Test, Rotating Cylinder Test oder Rotating Finger Method bezeichnet. Alle funktionieren nach dem gleichen Prinzip. Ein Probekörper wird bei hohen Temperaturen in flüssige Schmelze getaucht, mittels Motor in Rotation versetzt und der Verschleiß, beziehungsweise der Lösungsangriff, wird analysiert [42, 43, 44].

Harmuth et al. [42, 45] untersuchten mittels Rotating Finger Method die Korrosion und Erosion von Zirkonia (ZrO₂)-Graphit (C)-Tauchrohrmaterial aus dem Schlackenband in Abhängigkeit der Stahlqualität (LC, TRIP) und zugehöriger Gießschlacken. Die Lebensdauer von Tauchrohren (ZrO₂-C) hängt demnach maßgeblich vom Verlust der Kohlenstoffbindung ab. Entscheidend ist hier der Beitrag des SiO₂ in der Schlacke, das an der 3-Phasengrenze-Tauchrohr/Schlacke/Stahl durch den Kohlenstoffgehalt des Tauchrohres zu Silizium reduziert wird. SiO₂ dient somit genau dort als Hauptsauerstoffquelle für die Oxidation des Kohlenstoffs, wo das Verschleißmaximum auftritt. Ein Effective Equilibrium Reaction Zone Model wurde verwendet, um die Veränderungen der chemischen Zusammensetzungen von Stahl und Schlacke in Abhängigkeit von Ort und Zeit zu berechnen. Die Sauerstoffaktivitäten der zwei tauchrohrnächsten Reaktionszonen wurden für die Berechnung der Grenzflächenspannung σ zwischen Stahl und Schlacke herangezogen. Während $\Delta\sigma$ zwischen den beiden Zonen nach 20 Minuten Gießzeit für LC-Stahl 150 mN/m beträgt, ist die Grenzflächenspannungsdifferenz für TRIP-Stahl mit -4 mN/m verschwindend gering, wodurch die Marangoni-Konvektion praktisch zum Erliegen kommt. Die höhere Lebensdauer des Tauchrohres beim Vergießen von TRIP-Stahl wurde damit erklärt, dass ohne Marangoni-Konvektion die Stoffübergangskoeffizienten in diesem Bereich für alle Reaktionen zwischen Tauchrohr, Stahl und Schlacke stark vermindert werden. Neben der zuvor beschriebenen Redoxreaktion und der Marangoni-Konvektion sind laut Harmuth et al. auch die Destabilisierung der Zirkonia und die darauf folgende Erosion der Zirkonia bedeutend für den Verschleiß der eingangs genannten Tauchrohrqualität [45].

Wenn man Probekörper, die nur aus einer Komponente bestehen, mittels Rotating Disc Test auflöst und einen Masseverlust durch Erosion vermeidet, zum Beispiel durch die Verwendung von Einkristallen oder dichten Probekörpern, dann können Verschleißraten sowie effektive binäre Diffusionskoeffizienten aus den Versuchsergebnissen ermittelt werden. Das ist möglich, weil die effektive Nernst'sche Diffusionsgrenzschichtdicke berechnet und über die Rotationsgeschwindigkeit eingestellt werden kann [43]. Grundlagen und kinetische Modelle für die diffusionskontrollierte Auflösung von Feuerfestkomponenten sind in Kapitel 2.2 beschreiben.

2.1.2.4 Hochtemperatur-Viskosimetrie

Die Hochtemperatur-Viskosimetrie liefert wichtige Daten für die Bestimmung der für den Rotating Disc Test benötigten Diffusionsgrenzschichtdicke und für die Kristallisation von Schmelzen. Hierfür werden meist Rotationsviskosimeter oder Rotationsrheometer inklusive Heizkammern verwendet, in denen ein Platinrotor in flüssiger Schlacke rotiert und/oder Hubbewegungen ausführt, um das Torsionsmoment und die dynamische Viskosität temperaturabhängig aufzuzeichnen. In der Literatur [19, 24, 26] wird häufig angenommen, dass der Diffusionskoeffizient invers proportional zur dynamischen Viskosität ist und der Eyring-Gleichung (Kapitel 2.2, Gleichung (15b)) genügt. Andere Quellen [13, 27, 46] leiten eine Abhängigkeit der Auflösungszeit vom Verhältnis der dynamischen Viskosität zur Triebkraft für die Lösung, der Konzentrationsdifferenz der diffundierenden Spezies, ab. Somit sind die Viskositäten von Schlacken wichtige physikalische Eigenschaften für das Verständnis von Massentransportphänomenen bei hoher Temperatur. Zusätzlich ist die Schlackenviskosität bei definierten Temperaturen ein wichtiger Kennwert für die Stahlindustrie, um die Schmierwirkung von Gießschlacken in der Kokille beim Strangguss von Stahl abschätzen zu können. Hier ist die Break Temperature (T_{br}), bei der die Viskosität der Schlacke sprunghaft ansteigt, von Interesse, da die Schmierwirkung der Schlacke bei dieser Temperatur auf Grund erhöhter innerer Reibung stark abnimmt [47]. Obwohl T_{br} die Kristallisation nicht dezidiert beschreibt, kann angenommen werden, dass die Erstkristallisation einer Schlacke in einem ähnlichen Temperaturbereich auftritt.

2.1.2.5 Simultanthermoanalyse

Die Simultanthermoanalyse (STA) vereint die Differenzial-Thermoanalyse (DTA) mit der Thermogravimetrie (TG). Sie ist ein wichtiges Werkzeug zur Bestimmung endothermer und exothermer Reaktionen, wodurch Phasenumwandlungen, bei gleichzeitiger Aufzeichnung von Massenänderungen, bestimmt werden können. Diese Analysemethode basiert auf dem Temperaturvergleich beziehungsweise der Thermospannungsdifferenz einer Probe und eines Referenzmaterials, welches keinen Phasenübergang im zu betrachtenden Temperaturbereich aufweisen darf. Die Kristallisation aus Schmelzen geht mit der Freisetzung latenter Wärme einher und wird daher als exothermer Peak in einem Thermogramm dargestellt. Die Kristallisationstemperatur ist nach Prapakorn et al. als die Onset-Temperatur des exothermen Peaks definiert [30]. Neben der Kristallisation werden auch das Abbrennen organischer Bindemittel oder Kohlenstoffträger von Stranggießpulvern

als exotherme Peaks aufgezeichnet, während das Schmelzen von kristallinen und glasigen Phasen sowie die Dissoziation von Karbonaten als endotherme Peaks detektiert werden [30, 35, 36, 37].

Watanabe et al. forschten ebenfalls im Bereich der Gießschlacken für den Strangguss von Stahl, im Speziellen über die invarianten Punkte der kristallinen Hauptphase (Cuspidin) von erstarrten Gießschlacken. Sie bestimmten das Erstausscheidungsfeld von Cuspidin ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$) im $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\text{-CaO}\cdot \text{SiO}_2\text{-CaF}_2$ -System, wobei alle ternären Eutektika und Peritektika mittels DTA festgelegt wurden [48].

2.1.2.6 Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie

Im Vergleich zu anderen Prüfmethode hat die Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie (HT-XRD) einen großen Vorteil, da sie in der Lage ist, Phasenneubildungen sowie Modifikationsänderungen temperatur- und zeitabhängig in situ zu untersuchen und qualitativ zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Technik können Hochtemperaturmodifikationen oder Phasen, die auch bei schnellem Abschrecken auf Raumtemperatur nicht mehr vorhanden sind, der Forschung zugänglich gemacht werden [39].

Pagliari et al. [49] untersuchten die Quarz-Cristobalit Transformationskinetik mittels HT-XRD. Cristobalit ist eine Hochtemperatur-Modifikation von Siliziumdioxid, die in Folge der Polymorphie von SiO_2 während des Aufheizens entsteht. Laut Pagliari et al. wandelt sich bei 573 °C die Tieftemperaturmodifikation des Quarzes, hier α -Quarz genannt, zur Hochtemperaturmodifikation, hier β -Quarz genannt, um. Liegen Fremdoxide vor, entsteht bei 870 °C die Hochtemperaturmodifikation des Tridymit und anschließend, bei 1470 °C , die Hochtemperaturmodifikation des Cristobalit, hier β -Cristobalit genannt. Diese Modifikationswechsel gehen mit Volumsänderungen einher, die zu Problemen bei der Herstellung von keramischen Produkten führen können. Die Versuche wurden mit einem Philips X'Pert Diffraktometer mit einer Anton-Paar-Heizkammer (HTK 16 MSW) inklusive Platin (Pt)- Heizband, das eine Maximaltemperatur von ca. 1600 °C erreicht, durchgeführt. Die Quarzpulverproben wurden sowohl bei Raumtemperatur (mit und ohne vorheriger Temperaturbehandlung) als auch bei Temperaturen bis 1300 °C gemessen (isotherme- und Versuche mit konstanten Heizraten). Nach Pagliari et al. [49] konnten die experimentellen Ergebnisse der Veränderung der mittleren Partikelgröße mit der Temperatur mit kinetischen Ansätzen berechnet und verglichen werden. Am besten korrelierte ein Modell (Gleichung (1)), das auf der Avrami-Gleichung basiert [49].

$$\alpha(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad (1)$$

Der Umwandlungsgrad α stellt den Anteil der Phasenneubildung dar, wobei α bei t (Zeit) gegen unendlich „1“ entspricht. Nach den Untersuchungen [49] hängt der Term n von der mittleren Partikelgröße ab, k wird nach Pagliari et al. [49] als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet, die zugehörigen Aktivierungsenergien liegen im Bereich von 181 bis 234 kJ mol^{-1} und die Werte für den exponentiellen Koeffizienten n befinden sich zwischen

0,9 und 1,5. Die Resultate zeigen außerdem, dass sich die Geschwindigkeit der Bildung von Cristobalit bei Temperaturen über 1200 °C bemerkenswert steigert [49].

Wie in Kapitel 2.1.2.1 erwähnt, verwendeten Carli et al. [39] die Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie, um das Schmelzverhalten von fluor- und natriumoxidhaltigen Schlacken zu charakterisieren. Durch die Rietveld-Methode war es ihnen möglich, neben der qualitativen Phasenanalyse auch quantitative Aussagen über die Entwicklung der kristallinen Komponenten zu treffen. Die Dekarbonatisierung von Natrit (Na_2CO_3) und Calcit (CaCO_3) fand zwischen 600 °C und 700 °C statt. Das entstandene Na_2O wirkte als Flussmittel und beschleunigte die nicht diffusionslimitierte Festkörperreaktion von Wollastonit unter Beteiligung von Fluorit zu Cuspidin und Combeit. Wollastonit wandelte sich bis 900 °C beinahe vollständig zu Cuspidin um, wobei sich auch eine geringe Menge an Nebenphasen wie Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), Larnit (Ca_2SiO_4) und Rankinit ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) bildete. In diesem Schlackensystem liegen die Liquidustemperaturen von Cuspidin zwischen 1114 °C und 1407 °C, wobei letztere der Schmelztemperatur von reinem Cuspidin entspricht [38].

Chowdhury et al. [50] setzten die HT-XRD im Bereich der Metallurgie ein und beschrieben die Versuchsanordnung, mit der sie Experimente an stark verformtem Ti-modifiziertem Edelstahl durchführten, um die mikrostrukturelle Entwicklung in einem frühen Stadium des Glühens in situ zu untersuchen. Die Versuche wurden unter Vakuum mittels eines Bruker AXS D8 Advance Pulverdiffraktometers mit einer Anton Paar Hochtemperaturkammer HTK 16N inklusive Platin (Pt)-Heizband, auf dem die Probe montiert wurde, durchgeführt. Für die Messungen wurde Co-K α -Strahlung verwendet. Es konnte eine systematische Erhöhung der Domänengröße mit dem Anstieg von Temperatur und Zeit beobachtet werden. Der Kinetik der mikrostrukturellen Entwicklung lagen vor allem zwei unterschiedliche Mechanismen zugrunde: einer ist die Umordnung von Versetzungen und der andere ist ihre Vernichtung bei höheren Temperaturen [50].

2.1.2.7 Sonstige Untersuchungsmethoden

Für Korrosionsstudien ist das Benetzungsverhalten von Schlacken auf Feuerfestmaterialien sehr wichtig, da es Informationen über das Infiltrationsverhalten liefert. Mittels Static Drop Methode, auch Drop Shape Analysis (DSA) oder Sessile Drop Test (SDT) genannt, ist es möglich, den Benetzungswinkel θ zwischen Schlacke und Feuerfestmaterial in Abhängigkeit von der Temperatur in einem spülbaren Röhrenofen mit Bilderfassungssystem zu untersuchen. Die theoretische Beschreibung des Kontaktwinkels ergibt sich aus der Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den drei Phasen flüssig (L), fest (S) und gasförmig (G). Die "Gasphase" könnte auch eine andere, nicht mischbare flüssige Phase, sein. Die Form einer Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche (Abbildung 8) wird durch die Young-Laplace-Gleichung beschrieben, wobei der Kontaktwinkel θ als Randbedingung über die Youngsche Gleichung (Gleichung (2)) eingeht.

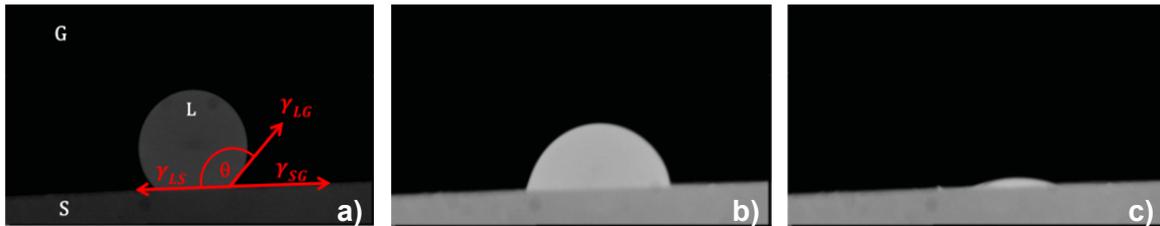


Abbildung 8: Bilder eines DSA-Versuches mit basischer CMAS-Schlacke (C/S=1,13) auf Hochofenkoks mit steigender Temperatur; a) nicht benetzende flüssige Schlacke bei 1480 °C, b) Wechsel des Benetzungswinkels unter 90° bei 1593 °C und c) Infiltration kurz vor dem kompletten Absinken der Schlacke bei 1600 °C; adaptiert nach Bhattacharyya et al. [51].

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LG}} \quad (2)$$

Die Youngsche Gleichung (Gleichung (2)) beschreibt mit dem Kontaktwinkel θ das Gleichgewicht der Grenzflächenenergien, Feststoff/Gas γ_{SG} , Feststoff/Flüssigkeit γ_{LS} und Flüssigkeit/Gas (Oberflächenspannung) γ_{LG} [51, 52, 53, 54].

Der Slag Penetration Test ermöglicht es, das Eindringen von Schmelzen in Feuerfestmaterial quantitativ zu ermitteln. Der Aufbau gleicht jenem der DSA, jedoch ist es hier auch möglich, mit erhöhtem Druck zu arbeiten. Die vorgeschmolzene Schlacke wird auf das zu untersuchende Feuerfestmaterial aufgebracht und bei einer definierten Temperatur gehalten. Nach den Versuchen ist es möglich, post mortem Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) inklusive Röntgenmikroanalyse oder Pulverdiffraktometrie durchzuführen. Durch unterschiedliche isotherme Versuche kann die Temperatur beginnender Schlackenpenetration festgelegt und die Eindringfläche sowie die Eindringtiefe für jede Temperaturstufe bestimmt werden [55].

Eine weitere Methode um Gießpulver, Gießschlacken, synthetische Schlacken oder feuerfeste Baustoffe in Abhängigkeit der Temperatur mineralogisch zu untersuchen, stellt das Stufenglühen bei definierten Temperaturen dar. Hier werden die Proben auf einer definierten Haltetemperatur bis zum Phasengleichgewicht gehalten, abgeschreckt und anschließend ebenfalls mittels Auflichtmikroskopie und REM inklusive Röntgenmikroanalyse oder Pulverdiffraktometrie analysiert [35, 36, 56].

2.1.2.8 Thermochemische Berechnungen - FactSage

FactSage ist eine Software, die Datenbanken nutzt, um thermochemische Berechnungen durchzuführen. 2001 entstand FactSage durch die Fusion zweier bekannter Softwarepakete auf dem Gebiet der Berechnung chemischer Thermodynamik: F*A*C*T (später Fact-Win) und ChemSage/SOLGASMIX. Das FactSage Softwarepaket läuft unter dem Betriebssystem Microsoft Windows®. Es liefert thermochemische beziehungsweise thermodynamische Informationen und besteht aus Datenbanken sowie Berechnungs- und Bearbeitungsmodulen für die Erstellung von Tabellen, Grafiken und Phasendiagrammen [57].

Für diese Arbeit wurde die Version FactSage 6.4 [58] verwendet. Die Berechnungen für Schlackensättigung (Kapitel 3.3.1.1) und invariante Punkte (Kapitel 3.3.3.1) wurde mit dem Modul Equilib im Berechnungsblock durchgeführt. Das Modul verwendet Gibbs-Energie-Minimierung, um Gleichgewichtszustände zu berechnen. Es wird von vielen Forschergruppen [13, 14, 15, 16, 17, 56] herangezogen, um Schlackensättigungen zu kalkulieren. Im Bearbeitungsblock wurde mit dem Viskositätsmodul die Viskositätsberechnung der verwendeten Schlacken durchgeführt.

Liu et al. verwendeten ebenfalls das Equilib-Modul, um thermodynamische Gleichgewichtszustände zu berechnen. Mit Hilfe der Datenbank FToxide führten sie Simulationen im quaternären System CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO durch, um den Einfluss von Basizität, Al₂O₃- und MgO-Gehalt auf die Kristallisation von mineralischen Phasen zu untersuchen. Zusätzlich führten sie Schmelzversuche durch, bei denen die Mineralphasen im Gleichgewicht mit der Schlacke abrupt in Wasser abgeschreckt wurden, um diesen Zustand „einzufrieren“. Die mineralischen Phasen der Proben wurden anschließend mittels Diffraktometrie bestimmt und den Temperaturen zugeordnet. Die Ergebnisse stimmten sehr gut mit jenen der Simulation überein und zeigten, dass die Kristallisationstemperaturen der kristallinen Hauptphasen Melilith (Ca,Na)₂(Mg,Al)[Si₂O₇] und Anorthit CaAl₂Si₂O₈ mit zunehmender Basizität und zunehmendem Al₂O₃- sowie MgO-Gehalt ansteigen. Liu et al. leiteten davon ab, dass für die Herstellung von künstlicher Mineralwolle aus Hochofenschlacke diese Gehalte gesenkt werden sollten, um die Zerfaserungstemperatur herabzusetzen [56].

Thermochemische Berechnungen sind aber auch eine wirksame Methode, um unerwartete Untersuchungsergebnisse zu interpretieren. Kölbl et al. klärten bei der Charakterisierung eines Gießpulvers den Umstand, warum die Kalzination des Calcit bei deutlich zu niedriger Temperatur (500 °C) stattfand. In diesem Fall konnte das Verhalten von Calcit dadurch erklärt werden, dass die Anwesenheit von Wollastonit und Quarz die Dissoziationstemperatur deutlich herabsetzt [59].

2.2 Auflösungskinetik von Partikeln in Gießschlacken

2.2.1 Ansätze für die Berechnung von Diffusionskoeffizienten

Feuerfeste Produkte verschleifen durch thermische, chemische oder mechanische Belastung, wobei in der Regel eine Kombination der Belastungsfälle vorherrscht. Korrosion durch Auflösung in Schmelzen und Schlacken sowie der Verlust der Kohlenstoffbindung können auf thermochemischen Angriff zurückgeführt werden. Der Verschleißmechanismus Erosion entsteht durch Scherspannungen zwischen Schlacke und Feuerfestmaterial. Erosion benötigt jedoch den Bindungsverlust und tritt daher nur zusammen mit Korrosion auf, da die Scherspannungen in den meisten Industrieaggregaten zu gering wären, um Körner aus einer intakten keramischen Bindung oder Kohlenstoffbindung zu entreißen. Somit ist die Korrosion ein wesentlicher Mechanismus, der für die Beschreibung des Verschleißes von feuerfesten Materialien nicht vernachlässigt werden darf [60].

Die Auflösungskinetik von Refraktärkomponenten in Schlacken kann als diffusionskontrollierter Auflösungsprozess verstanden werden. In Abbildung 9 ist die schematische Darstellung eines Feuerfestmaterials in Kontakt mit flüssiger Schlacke zu sehen. Die Schlacke infiltriert das Material, bis die Erstarrungstemperatur der Schlacke erreicht ist. Die Auflösung beginnt an der Heißseite und findet dann im gesamten infiltrierten Bereich statt. Vorrangig werden die feinen Körner gelöst, wodurch die Korn/Matrix-Bindung degeneriert und erosiven Verschleiß ermöglicht [61].

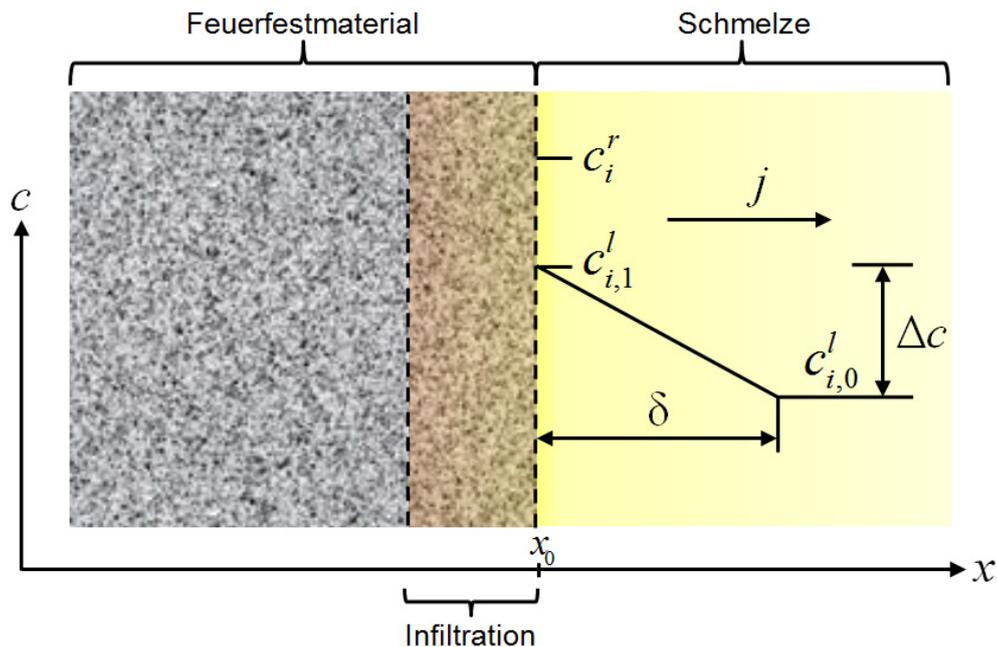


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Diffusionsprozesses, welcher die refraktäre Korrosion bestimmt; adaptiert nach [60, 61].

Die Indizes der in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationen c sind so zu verstehen, dass der erste tiefgestellte Index die diffundierende Spezies i (z.B. Al_2O_3 , ZrO_2 usw.) benennt, während der zweite tiefgestellte Index, nach dem Komma, entweder für die Sättigungskonzentration s , die Konzentration von i an der Feuerfest-Schlacken-Grenzfläche 1 oder für die ungesättigte Schlacke 0 steht. Ein hochgestellter Index r bezeichnet die Konzentration einer Spezies i im Refraktärmaterial und l die Konzentration einer Spezies i in der Schlacke.

Die chemische Diffusion wird über das erste Fick'sche Gesetz beschrieben, das den Stoffmengenstrom j einer Spezies i pro Flächeneinheit angibt. Wenn man nun eindimensionale Diffusion der Spezies i annimmt, dann kann die Massenstromdichte durch Diffusion, wie in Gleichung (3) ersichtlich, mittels effektivem binärem Diffusionskoeffizienten $D_{\text{eff},i}$ und dem Konzentrationsgradienten in x -Richtung berechnet werden. Binär erklärt sich dadurch, dass die Spezies i diffundiert und alle restlichen Spezies insofern berücksichtigt werden, als dass sie zu einer weiteren Spezies b zusammengefasst werden ($D_{\text{eff},i} = D_{\text{eff},b}$).

$$j_{diff} = -D_{eff,i} \left. \frac{dc_i^l}{dx} \right|_{x=x_0} = D_{eff,i} \frac{c_{i,1}^l - c_{i,0}^l}{\delta} \quad (3)$$

Die Triebkraft für die Lösung ist die Konzentrationsdifferenz der diffundierenden Spezies i zwischen der Konzentration von i an der Feuerfest-Schlacken-Grenzfläche $c_{i,1}^l$ und der Konzentration $c_{i,0}^l$ der unbeeinflussten Schlacke ohne Sättigung durch das Refraktärmaterial [60, 61].

Das in der Literatur häufig verwendete Shrinking Core Model (SCM) für die Auflösung sphärischer Partikel in Schlacken sagt aus, dass die Auflösung unterschiedlichen geschwindigkeitslimitierenden Mechanismen unterworfen sein kann. Die Auflösung kann nach Levenspiel [62], Monaghan [19] und Fox [22] diffusions- oder reaktionskontrolliert sein. Nach [19, 22, 62] kann oberflächenreaktionskontrollierte Auflösung mittels Gleichung (4) beschrieben werden, in der k_{rxn} eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante darstellt, R_0 für den Anfangsradius, τ für die Auflösungszeit und ρ für die Partikeldichte steht.

$$\tau = \frac{\rho \cdot R_0}{k_{rxn}} (c_{i,s}^l - c_{i,0}^l) \quad (4)$$

Harmuth [60] vergleicht hingegen die lineare Lösungsgeschwindigkeit [mol/(m²s)] eines Feststoffes (i) in Gleichung (5) mit dem diffusiven Massentransport (ii) an der Grenzfläche, wodurch ersichtlich wird, dass bei (i) die Länge a und bei (ii) die Nernst'sche Grenzschichtdicke δ die Auflösungsgeschwindigkeit maßgeblich bestimmen. Da a im Größenbereich eines Ionendurchmessers liegt und damit um ein Vielfaches kleiner ist als die Nernst'sche Grenzschichtdicke ($a \approx \delta \cdot 10^{-7}$), kann die Annahme getroffen werden, dass der Engpass und limitierende Mechanismus für die Auflösung von Oxiden in Schmelzen, bis auf wenige Ausnahmen, die Diffusion sein muss. Des Weiteren kann der Schluss aus Gleichung (5) gezogen werden, dass die Schlacke in der Regel an der Grenzschicht gesättigt ist ($c_{i,1}^l \approx c_{i,s}^l$) [60].

$$c_i^s \cdot \underbrace{\frac{D_{eff,i} \cdot f}{a} \cdot e^{\frac{\Delta\mu_c}{RT}} \cdot \frac{a_s - a_1}{a_s}}_{(i) \text{ Lösungskinetik}} = \underbrace{\frac{D_{eff,i}}{\delta} \cdot \frac{c_i^s}{c_i^s - V_v \cdot c_{i,1}^l}}_{(ii) \text{ Diffusion}} \cdot (c_{i,1}^l - c_{i,0}^l) \quad (5)$$

- $D_{eff,i}$ Effektiver binärer Diffusionskoeffizient
- f Frequenzfaktor
- a Abstand (\sim Ionendurchmesser)
- a_s Aktivität der der sich auflösenden Spezies i in gesättigter Schlacke
- a_1 Aktivität der Spezies i in der Schlacke an der Grenzfläche

$\Delta\mu_c$	Differenz der chemischen Potentiale der Spezies i fest – flüssig
$c_{i,0}^l$	Konzentration Spezies i in der durch den Feststoff unbeeinflussten Schlacke
$c_i^{s(r)}$	Konzentration der sich auflösenden Spezies i im Feststoff (Refraktärmaterial)
$c_{i,1}^l$	Konzentration von i an der Feststoff-Schlacken-Grenzfläche
$c_{i,s}^l$	Konzentration der durch die Spezies i gesättigten (s) Schlacke (l)
V_v	Volumetrisches Volumen

Aufgrund dieser Überlegung wurden die Auflösungsversuche unter der Annahme einer Limitierung durch Diffusion in der Nernst'schen Grenzschichtdicke ausgewertet und die Lösungskinetik nicht als limitierender Mechanismus eingestuft.

Für die durch die Diffusion in der Grenzschicht kontrollierte Auflösung zogen Monaghan et al. [19, 20, 24] das Modell von Levenspiel [62] heran. Sie berechneten effektive binäre Diffusionskoeffizienten von Alumina, die in einer CaO-SiO₂-Al₂O₃-Schlacke aufgelöst wurde. Dafür setzten sie den Masseverlust eines Aluminapartikels mit dem Massenfluss der Spezies in der Schmelze gleich, wie in der Differentialgleichung (Gleichung (6a)) zu sehen ist. Durch das Lösen und Umformen der Gleichung (6a) konnte dann der Diffusionskoeffizient $D_{eff,i}$ aus der Konzentrationsdifferenz, dem Anfangsradius R_0 , der Auflösungszeit τ und der Partikeldichte $\rho_{particle}$ anhand der Gleichung (6b) berechnet werden.

$$(c_{i,s}^l - c_{i,0}^l) \frac{dR}{dt} = -D_{eff,i} \left. \frac{dc_i^l}{dr} \right|_{r=R} \quad (6a) \xrightarrow{\text{Monaghan et al.}} (6b) \quad \tau = \frac{R_0^2 \cdot \rho_{particle}}{2 \cdot D_{eff,i} \cdot (c_{i,s}^l - c_{i,0}^l)} \quad (6)$$

Es ist erstaunlich, dass praktisch alle heute angewandten Verfahren zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten den konvektiven/advektiven Term vernachlässigen. Aufgrund der Tatsache, dass Masse von der Grenzfläche in die Schlacke strömt (siehe Abbildung 9), muss im Gegenzug das Feststoffvolumen mit der Zeit abnehmen, wodurch sich die Grenzfläche in die Richtung des Feststoffes zurückzieht. Deshalb ist die Korrosion in Schmelzen nicht alleine durch den diffusiven Transport zu beschreiben; es entsteht zusätzlich ein konvektiver/advektiver Transport aufgrund der wandernden Grenzschicht [60, 18].

Die Gleichung (7) kombiniert sowohl den diffusiven wie auch den konvektiven Transport und beschreibt damit den gesamten Massenfluss einer Spezies i von der Grenzschicht in die Schlacke [60].

$$j_i = \underbrace{-D_{eff,i} \left. \frac{dc_i^l}{dx} \right|_{x=x_0}}_{\text{diffusiver Term}} \underbrace{- \frac{dx_0}{dt} \cdot V_v \cdot c_{i,s}^l}_{\text{konvektiver Term}} \quad (7)$$

Der konvektive Teil der Gleichung setzt sich aus der Geschwindigkeit der Grenzfläche ($\frac{dx_0}{dt}$), dem partiellen volumetrischen Volumen V_v , welches näherungsweise dem Verhältnis der Dichten von Refraktärkomponente ρ^r zu Schlacke ρ^l entspricht, und der Konzentration der durch die Spezies i gesättigten Schlacke $c_{i,s}^l$ zusammen [60].

Wird der konvektive Teil der Gleichung vernachlässigt, dann ist die Stefan-Bedingung (Gleichung (8) [60]), die den Masseverlust eines Feststoffes oder einer feuerfesten Spezies mit dem Massenfluss der Spezies in der Schmelze bilanziert, für dieses Diffusionsproblem nicht richtig angewandt. Hauptsächlich wird in der Literatur [12, 13, 19, 20, 23, 24, 26, 27] ein parabolisches Gesetz (Gleichung (6b)) für die diffusionskontrollierte Auflösung eines Teilchens in einer Schlacke im stationären Zustand mit praktisch verschwindender Reynolds-Zahl angewendet.

$$-\frac{dx_0}{dt} \cdot c_i^r = -D_{eff,i} \left. \frac{dc_i^l}{dx} \right|_{x=x_0} - \frac{dx_0}{dt} \cdot V_v \cdot c_{i,s}^l \quad (8)$$

Stellt man die Stefan-Bedingung für eine Partikelauflösung in Schlacken auf, so tritt bei Einführung sphärischer Koordinaten der Kugelradius R an die Stelle von x_0 . Beim Ersatz des Differenzialquotienten der Konzentration durch den Differenzenquotienten und durch das Gleichsetzen der effektiven Diffusionsgrenschichtdicke mit dem Kugelradius R (Partikelradius) ergibt sich Gleichung (9). Die Grenschichtdicke $\delta = R$ gilt für den stationären Fall unter kugelsymmetrischen Bedingungen, d.h. der Radius der Kugel ändert sich nicht (näheres siehe Kapitel 3.3.1 ab Gleichung (21)).

$$-\frac{dR}{dt} \cdot c_i^r = -D_{eff,i} \frac{c_{i,0}^l - c_{i,s}^l}{R} - \frac{dR}{dt} \cdot V_v \cdot c_{i,s}^l \quad (9)$$

Durch Umformen und Integration kann man schließlich den effektiven binären Diffusionskoeffizienten $D_{eff,i}$ mittels Anfangsradius R_0 und Radius R nach der Zeit t sowie der Sättigungskonzentration $c_{i,s}^l$ wie folgt berechnen [60]:

$$D_{eff,i} = \frac{(R_0^2 - R^2) \cdot (c_i^r - V_v \cdot c_{i,s}^l)}{2 \cdot t \cdot (c_{i,s}^l - c_{i,0}^l)} \quad (10)$$

Feichtinger [21] bediente sich eines anderen Ansatzes, um die Auflösungskinetik von SiO_2 Partikeln in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Schlacken zu bestimmen. Er adaptierte die von Whelan [63] hergeleitete Formel (11), der auch eine Massenbilanz zwischen dem Massenfluss an der Grenzfläche und der Massenverlustrate des sich auflösenden Partikels zugrunde liegt. Whelan ermittelte die erste Ableitung der Konzentration nach der radialen Koordinate aus der analytischen Lösung für eine stationäre Grenze, unter Vernachlässigung jeder Strömung

für reine Diffusion. Da er die Lösung von Ausscheidungen in einer festen Phase beschreibt, ist in diesem Modell der konvektiven Teil der Diffusion nicht zu berücksichtigen.

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

Die dimensionslose Sättigung k in Gleichung (12) ist nach [63]:

$$k = \frac{c_{i,s}^l - c_{i,0}^l}{c_i^r - c_{i,s}^l} \quad (12)$$

Feichtinger [21] konnte die Gleichung (11) zur Auswertung gemessener Radius/Zeit-Kurven heranziehen, indem er einen zusätzlichen Faktor f (Gleichung (13)) einführte, der eine Korrelation mit der Schlackenviskosität aufwies. Im dimensionslosen d/d_0 gegen t/t_{total} Diagramm zeigt die Funktion eine S-Kurvenform, deren Ausprägung mit steigender dimensionsloser Sättigung k zunimmt. Für die Auflösung in Schlacken mit unendlich hoher Viskosität geht $f \rightarrow 1$, für unendlich niedrige Viskosität geht $f \rightarrow 0$, wodurch der zweite Term wegfällt. Dieser beschreibt, laut Interpretation von Feichtinger, das zeitabhängige Konzentrationsprofil und damit die hohe Auflösungsgeschwindigkeit am Auflösungsbeginn. Durch den Verlust des Terms bekommt die Funktion eine parabolische Kurvenform und gleicht jener des SCM [21].

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{k \cdot D}{R} - f \cdot k \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad (13)$$

Wie man in den Gleichungen (12) und (13) erkennen kann, berücksichtigte Feichtinger beim konvektiven Teil der Diffusion die Größe V_v nicht. Eine logische Weiterentwicklung der Formel nach Feichtinger ist in Gleichung (14) angeführt. Sie ergibt sich durch die Miteinbeziehung des konvektiven Anteils der Diffusion in der dimensionslosen Sättigung.

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{D_{\text{eff},i}}{R} \underbrace{\left(\frac{c_{i,s}^l - c_{i,0}^l}{c_i^r - V_v \cdot c_{i,s}^l} \right)}_k - f \cdot \underbrace{\left(\frac{c_{i,s}^l - c_{i,0}^l}{c_i^r - V_v \cdot c_{i,s}^l} \right)}_k \cdot \sqrt{\frac{D_{\text{eff},i}}{\pi \cdot t}} \quad (14)$$

In der Regel wird angenommen, dass der Diffusionskoeffizient invers proportional zu der Viskosität ist. Das geben auch die Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung (15a)) und die Eyring-Gleichung (Gleichung (15b)) wieder [20, 64]. Eine niedrige Schlackenviskosität führt somit zu einem höheren Diffusionskoeffizienten und zu schnellerer Auflösung. Da die Viskosität bei steigender Temperatur abnimmt, wird D in diesem Fall ebenfalls steigen.

$$D_{\eta} = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot x_0 \cdot \eta} \quad (15a) \quad D_{\eta} = \frac{k_B \cdot T}{\lambda \cdot \eta} \quad (15b) \quad (15)$$

Hier steht k_B für die Boltzmannkonstante, T für die Temperatur, η für die dynamische Viskosität und λ für die Sprungdistanz der diffundierenden Spezies. Für x_0 kann der Durchmesser des diffundierenden Ions angenommen werden. Der Diffusionskoeffizient sollte folglich für Spezies mit kleineren Ionenradien vergleichsweise höher ausfallen [20, 64].

Eine allgemeinere Betrachtung beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Auflösungskinetik. Da sowohl Diffusionskoeffizienten wie auch Geschwindigkeitskonstanten einem Arrhenius-Ansatz genügen, kann für eine Eigenschaft Y folgende Gleichung (16) angeschrieben werden [19]:

$$Y = Y_0 \cdot e^{-\frac{A}{RT}} \quad (16)$$

Y_0 steht hier für einen präexponentiellen- oder Frequenzfaktor, A ist eine Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Aufgrund dieses Zusammenhanges ist ableitbar, dass mit steigender Temperatur sowohl Geschwindigkeitskonstanten als auch Diffusionskoeffizienten und weiterführend die Stoffmengenströme sowie die Auflösungsgeschwindigkeiten ansteigen müssen [19].

Fox et al. beschäftigten sich ebenfalls mit Auflösungsgeschwindigkeiten und führten deshalb Auflösungsversuche von Zirkonia- und Aluminapartikeln in einer fluorfreien Gießschlacke (siehe Kapitel 2.2.2 Tabelle 1 [22]) durch. Sie stellten mit Hilfe experimenteller Daten empirische Gleichungen zur Vorhersage der Auflösungszeit τ in Abhängigkeit von der Temperatur T und vom Partikelradius R auf. Die Gleichung (17) beschreibt die Auflösungsgeschwindigkeit in besagter Schlacke für ZrO_2 , Gleichung (18) für Al_2O_3 [22].

$$\ln \tau_{ZrO_2} = -19,25 + 1,525 \cdot \ln R + \frac{32200}{T} \quad (17)$$

$$\ln \tau_{Al_2O_3} = -31,82 - 3,643 \cdot \ln R + \frac{90523}{T} \quad (18)$$

2.2.2 Zusammenfassung relevanter Ergebnisse von Auflösungsversuchen

In den nachfolgenden Tabellen ist eine Literaturstudie über die durch HT-LSCM ermittelten Daten der Auflösungskinetik von Al_2O_3 - (Tabelle 1) und ZrO_2 -Partikeln (Tabelle 2) in Schlacken zusammengefasst. Die Tabellen wurden auf Basis der Zusammenfassung von Sridhar [7] und weiteren Quellen erstellt, Diffusionskoeffizienten sowie Aktivierungsenergien (Q_a) wurden ergänzt. Sowohl die Anfangsdurchmesser d_0 , die Auflösungszeit t_0 als auch die effektiven binären Diffusionskoeffizienten ($D_{eff,i}$) wurden gemittelt, sofern mehrere Versuche bei der gleichen Temperatur durchgeführt wurden.

Tabelle 1: Literaturzusammenfassung über die Al_2O_3 -Auflösungskinetik in Schlacken [14, 15, 16, 18, 19, 23, 24, 25].

Al_2O_3 Auflösung in Schlacken									
T [°C]	Schlackenzusammensetzung [Gew. %]				d_0 [μm]	t_0 [s]	Berechnungsmethode	$D_{\text{eff},i}$ [m^2s^{-1}] oder Q_a	REF.
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO					
1430	33,4	39,5	19,5	7,3	138	2112	Gleichung (6b)	506 kJ	[23]
1480	33,4	39,5	19,5	7,3	132	954	Gleichung (6b)	506 kJ	[23]
1530	33,4	39,5	19,5	7,3	98	318	Gleichung (6b)	506 kJ	[23]
1550	33,4	39,5	19,5	7,3	96	203	Gleichung (6b)	506 kJ	[23]
1504	16,3	64,5	19,3	-	114,6	~1750	Gleichung (6b)	$1,90 \times 10^{-11}$	[19], [24]
1550	16,3	64,5	19,3	-	91,2	~1100	Gleichung (6b)	$1,46 \times 10^{-11}$	[19], [24]
1577	16,3	64,5	19,3	-	105,4	~150	Gleichung (6b)	$1,10 \times 10^{-10}$	[19], [24]
1477	28,0	48,3	23,7	-	99,8	~550-700	Gleichung (6b)	$1,25 \times 10^{-10}$	[19], [24]
1504	28,0	48,3	23,7	-	104,5	~120-200	Gleichung (6b)	$2,36 \times 10^{-10}$	[19], [24]
1550	28,0	48,3	23,7	-	65,5	<50	Gleichung (6b)	$1,74 \times 10^{-10}$	[19], [24]
1470	29,7	46,2	24,1	-	500	4311	Gleichung (19) mit LBM	$2,45 \times 10^{-11}$	[14], [25]
1500	29,7	46,2	24,1	-	500	3712	Gleichung (19) mit LBM	$2,70 \times 10^{-11}$	[14], [25]
1550	29,7	46,2	24,1	-	500	2015	Gleichung (19) mit LBM	$3,50 \times 10^{-11}$	[14], [25]
1600	29,7	46,2	24,1	-	500	1268	Gleichung (19) mit LBM	$4,37 \times 10^{-11}$	[14], [25]
1630	29,7	46,2	48,9	-	500	620	Gleichung (19) mit LBM	$7,90 \times 10^{-11}$	[14], [25]
1600	28,1	28,1	37,4	6,4	359	1700	Gleichung (13)	$1,45 \times 10^{-10}$	[15], [16]
1600	37,0	18,5	37	7,5	-	-	Gleichung (13)	$4,11 \times 10^{-12}$	[15], [16]
1600	46,0	18,4	27,6	8,0	410	52	Gleichung (13)	$1,45 \times 10^{-09}$	[15], [16]
1600	57,2	19,1	19,1	4,6	285	16	Gleichung (13)	$1,94 \times 10^{-09}$	[15], [16]
1600	33,6	33,6	16,8	16,0	427	400	Gleichung (13)	$3,38 \times 10^{-09}$	[15], [16]
1450	48,4	-	48,9	0,52	~200	~570	Gleichung (19)	$414,44 \text{ kJ mol}^{-1}$	[18]
1470	48,4	-	48,9	0,52	~210	~260	Gleichung (19)	$414,44 \text{ kJ mol}^{-1}$	[18]
1500	48,4	-	49,9	0,52	~190	~175	Gleichung (19)	$414,44 \text{ kJ mol}^{-1}$	[18]

Verhaeghe und Liu [14, 25] verwendeten das Lattice Boltzmann Modelling (LBM), um diffusionskontrollierte Auflösung (Gleichung (19)) in Abhängigkeit des lokalen Aufenthaltsortes eines Partikels in einem mit Schlacke gefüllten Tiegel zu beschreiben. Sie definierten drei mögliche Aufenthaltsorte für ein Partikel. Entweder schwebt es in der Mitte der Schlacke, erreicht rasch den Boden des Tiegels, oder es bewegt sich schnell an der Wand des Schmelztiegels, ohne den Boden zu erreichen. Sie zeigten, dass der Ort der Partikelauflösung in einem Tiegel die Auflösungskinetik beeinflusst [14, 25].

Yi et al. [18] berücksichtigten für die diffusionskontrollierte Auflösung ohne Grenzschicht bei ihren Berechnungen das partielle volumetrische Volumen V_v nicht (bzw. $V_v = 1$) und lösten nur die Diffusionsgleichung (Gleichung (19)) für den Fall sphärischer Symmetrie.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{eff,i} \cdot \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \cdot \left(R^2 \cdot \frac{\partial c}{\partial R} \right) \quad (19)$$

Tabelle 2: Literaturzusammenfassung über die ZrO₂-Auflösungskinetik in Schlacken [13, 20, 22]

ZrO ₂ Auflösung in Schlacken									
T [°C]	Schlackenzusammensetzung [Gew. %]				d ₀ [µm]	t ₀ [s]	Berechnungsmethode	D _{eff,i} [m ² s ⁻¹] oder Q _a	REF.
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Sonstige Oxide					
1450	39,0	39,0	10,0	10N/2B	380	4085	Gleichung (6b)	2,39 x 10 ⁻¹²	[13]
1480	39,0	39,0	10,0	10N/2B	286-516	2045	Gleichung (6b)	3,1 x 10 ⁻¹² bis 5,6 x 10 ⁻¹²	[13]
1510	39,0	39,0	10,0	10N/2B	429	2310	Gleichung (6b)	3,58 x 10 ⁻¹²	[13]
1450	26,0	52,0	10,0	10N/2B	213	4445	Gleichung (19)	7,50 x 10 ⁻¹¹	[13]
1480	26,0	52,0	10,0	10N/2B	274	3975	Gleichung (19)	1,15 x 10 ⁻¹⁰	[13]
1510	26,0	52,0	10,0	10N/2B	244	3307	Gleichung (19)	1,07 x 10 ⁻¹⁰	[13]
1300	~20	~40	<10,0	20N/<10 M/L/B	200	>3000	Gleichung (4)	128,8 kJ mol ⁻¹	[22]
1500	~20	~40	<10,0	20N/<10 M/L/B	550	1400	Gleichung (4)	128,8 kJ mol ⁻¹	[22]
1500	~20	~40	<10,0	20N/<10 M/L/B	200	270	Gleichung (4)	128,8 kJ mol ⁻¹	[22]
1477-1577	16,3	64,5	19,3	-	100	-	Blasenbildung bei Y-stab. ZrO ₂ (keine Berechnung)	-	[20]

N...Na₂O, B...B₂O₃, M...MgO, L...Li₂O

Die Autoren [19, 22] definieren bei reaktionskontrollierter Auflösung (Gleichung (4)) nicht genau, um welche Art der Reaktion es sich zwischen Partikel und Schlacke handelt oder ob sie die Lösung des Kristalls in der Schlacke meinen.

Umfassendere Tabellen für die Auflösungskinetik von Al₂O₃-, ZrO₂-, MgO-, MgAl₂O₄-, SiO₂- und TiN-Partikeln sind im Anhang zu finden (Tab. C 1-3).

2.3 Kristallisation von Gießschlacken

Neben der Korrosion in Schmelzen und Schlacken ist vor allem auch deren Kristallisation für die Keramische Industrie, die Glasindustrie und, wie in diesem Kapitel beschrieben, für die Stahlindustrie von Interesse. Das Kristallisationsverhalten von Gießschlacken spielt eine wichtige Rolle für den Strangguss von Stahl, da die Schlacken die Schmierung des Stahlstranges in der Kokille gewährleisten und zusätzlich den horizontalen Wärmetransport vom Stahlstrang durch den Schlackenfilm zur gekühlten Kupferkokille bestimmen. Handelsübliche Gießschlacken erstarren in einem Temperaturbereich von etwa 900°C bis 1100°C [65]. Silikatische Schmelzen erstarren im Laufe des Abkühlens, abhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit und der chemischen Zusammensetzung, glasig und/oder kristallin. Im Kontakt mit der gekühlten Kokillenwand erstarrt die eingezogene Schlacke partiell und bildet eine ca. 1-2 mm dicke, feste glasig-kristalline und eine ca. 0,1 mm dicke flüssige Schlackenschicht, die die Schmierung der Strangschale übernimmt. Die

Gesamtreibung im Gießspalt zwischen Strang und Kokille ist somit nicht nur über die Dicke der flüssigen, infiltrierten Schlackenschicht und deren Viskosität zu steuern; man muss auch die Art und Anteile der Mineralphasen im Kristallisationsgebiet der Gießpulverschlacken berücksichtigen [66].

Cuspidin ist die am häufigsten vorkommende Mineralphase bei der Kristallisation aus Gießschlacken, sofern der Na_2O -Gehalt im Gießpulverrezept nicht zu hoch ist, denn dann unterdrückt Na_2O die Kristallisation von Cuspidin [67]. Griveson et al. untersuchten das Erstarrungsverhalten von 40 Gießpulvern und fanden heraus, dass sich bei geringen Al_2O_3 - (<6 Gew.%) und Na_2O -Gehalten Pseudowollastonit bildet. Combeit ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$) entsteht bei niedrigen Al_2O_3 - und hohen Na_2O -Gehalten (>6 Gew.%), während sich Gehlenit (C_2AS) bei hohen Al_2O_3 - (>6 Gew.%) und niedrigen Na_2O -Gehalten (<6 Gew.%) bildet. Bei hohen Na_2O - (>8 Gew.%) und hohen Al_2O_3 -Gehalten (>6 Gew.%) formiert sich N_2AS_2 . Nephelin (NAS_2) kristallisiert sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Gehalten von Al_2O_3 und Na_2O [68].

Im Gegensatz zur mineralogischen Bestimmung von kristallinen Phasen mittels Rasterelektronenmikroskopie oder Pulverdiffraktometrie liefern in-situ-Beobachtungen der Kristallisation von Schlacken Informationen über das Kristallwachstum und sie ermöglichen die Bestimmung der Kristallform. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, werden vor allem das HT-LSCM, das HTM, die HTT und die DTA verwendet, um die Kristallisation von Schlacken zu untersuchen. Durchgeführt werden entweder Continuous Cooling Transformation- (CCT-) Experimente mit konstanter Kühlgeschwindigkeit oder Time Temperature Transformation- (TTT-) Experimente mit isothermer Kristallisation.

Prapakorn et al. [30] ermittelten die Kristallisationstemperatur einer $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Schlacke mittels HT-LSCM, DHTT und DTA. Sie verglichen CCT-Ergebnisse und konnten durch alle drei Prüfmethoden bestätigen, dass die Kristallisationstemperatur mit zunehmender Kühlgeschwindigkeit absinkt. Die Kristallisationstemperaturen der DHTT-Versuche waren für alle Kühlraten die höchsten, die des HT-LSCM die niedrigsten, wie in Abbildung 10 zu sehen ist. Da die DTA die durch die Kristallisation freigesetzte Wärme detektiert und deren Wärmetönung bei Kühlraten unter 1 °C min^{-1} zu gering ausfiel, konnte die Kristallisationstemperatur bei diesen niedrigen Kühlraten nicht bestimmt werden. Bei zu hoher Abkühlgeschwindigkeit unterkühlte die Schmelze, die Kristallisation wurde durch die hohe Viskosität gehemmt und die Schlacke erstarrte glasig [30].

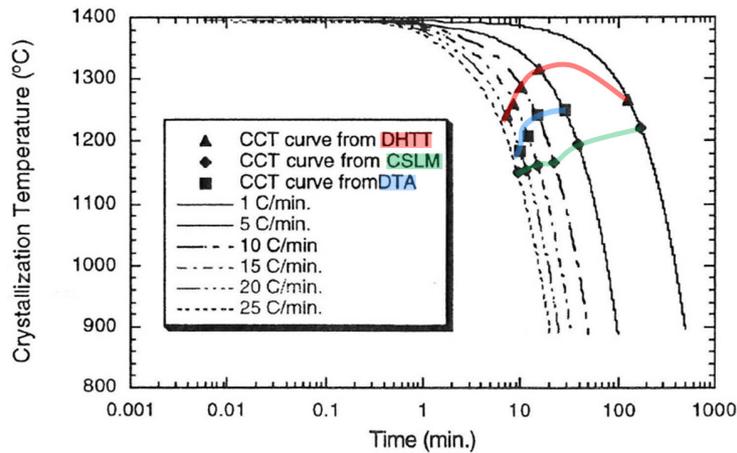


Abbildung 10: CCT-Kristallisationskurven einer CMAS-Schlacke, ermittelt durch DHTT, HT-LSCM und DTA; adaptiert nach Prapakorn et al. [30].

Sohn und Dippenar [32] fassten HT-LSCM-Kristallisationsstudien an Stranggießschlacken der Forschergruppen Ryu et al. [33], Zhang et al. [34] und Park et al. [69] zusammen. Sie überführten die in TTT- und CCT-Versuchen bestimmten Erstkristallisationstemperaturen in die entsprechenden Diagramme (Abbildung 11).

Ryu et al. [33] erforschten das Kristallisationsverhalten von TRIP-Stahl-Schlacken mit variierenden Al_2O_3 -Gehalten und unterschiedlicher Basizität. Bei einem C/S-Verhältnis von 0,95 und 3,05 Gew.% Al_2O_3 kristallisierten Monticellit (CaMgSiO_4) und Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$). Durch die Erhöhung des Aluminagehaltes kristallisierte CaF_2 während des Kühlprozesses aus, wodurch sich anstatt Cuspidin Gehlenit bildete. Durch die Erhöhung des Aluminagehaltes und der Basizität steigt sowohl der Kristallisationstemperaturbereich als auch die Kristallisationsneigung, während die Inkubationszeit dadurch abnimmt [33].

Zhang et al. [34] untersuchten mittels SHTT und HT-LSCM den Einfluss der Basizität auf die Kristallisation von fluorfreien Gießschlacken und kamen auf das gleiche Ergebnis. Sie erklärten dieses Verhalten dadurch, dass CaO in den silikatischen Schlacken als Netzwerkwandler agiert, wodurch die Ionenmobilität weniger gehemmt wird und dadurch die Kristallisationstendenz steigt. Zusätzlich beschrieben sie die Veränderung der Morphologie der Kristalle in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und von isothermen Temperaturen [34].

Park et al. [69] erstellten CCT-Diagramme (Abbildung 11b) für die Kristallisation von fluorhaltigen, hochvolatilen Gießschlacken für das Vergießen von Stählen mit mittlerem Kohlenstoffgehalt. Auch sie bestätigten, dass durch Zugabe basischer Oxide wie CaO und Na_2O sowie der Fluoride NaF und CaF_2 die Kristallisation gefördert wird, indem das Schlackennetzwerk aufgebrochen wird. Die Diffusionskinetik der Kationen wird erhöht und erlaubt somit die Cuspidinausscheidung während des Kühlens [69].

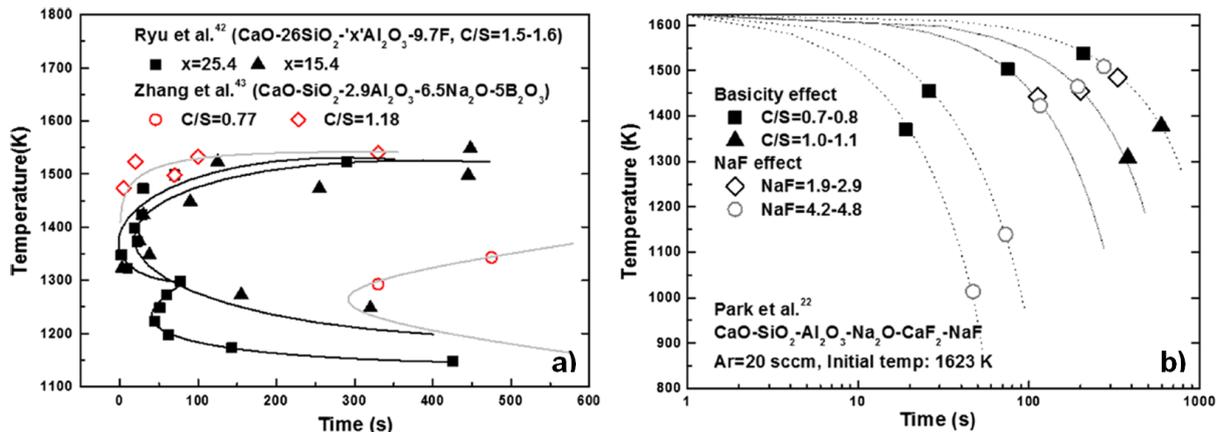


Abbildung 11: a) TTT-Diagramme von Al₂O₃-reichen TRIP-Stahl-Gießschlacken (Ryu et al. [33]) und von fluorfreien Gießschlacken (Zhang et al. [34]), sowie b) CCT-Diagramme von hochvolatilen Gießschlacken (Park et al. [69]); Zusammenfassung [32] von [33], [34], [69].

Eine wesentliche Information für die Interpretation des Kristallisationsfortschrittes in TTT- und CCT-Diagrammen ist die Veränderung des prozentuellen kristallinen Anteils über die Zeit. Kölbl untersuchte im Rahmen ihrer Dissertation [70] das Aufschmelz- und Erstarrungsverhalten von 8 im Betrieb eingesetzten Gießpulvern und deren Schlacken. Sie führte SHTT-Versuche durch und definierte den Beginn der Kristallisation mit einem kristallinen Anteil von 0,5% und das Kristallisationsende mit 80%, da die überbleibende Restschmelze in realen Gießschlacken meist glasig erstarrt. In Abbildung 12 ist ein solches TTT-Diagramm mit Kristallisationsanfang und -ende dargestellt. In Abhängigkeit von isothermen Temperaturen ist es außerdem möglich, Bereiche mit unterschiedlicher Kristallmorphologie festzulegen. In dieser Studie wurde hauptsächlich dendritisches Kristallwachstum beobachtet. Dennoch war der Trend zu erkennen, dass die Kristallgröße im TTT-Diagramm im Bereich der Nasentemperatur zunimmt und die Schlacken bei tieferen isothermen Temperaturen sehr fein und/oder wolkenförmig kristallisieren [70].

Orrling et al. [71] beobachteten einen ähnlichen Trend bei TTT-Versuchen mit einer Na₂O- und CaF₂-haltigen synthetischen Gießschlacke. Bei hohen isothermen Temperaturen bildeten sich gleichachsige Kristalle und oberhalb der Nasentemperatur von 1000 °C hauptsächlich säulenförmige Kristalle. Dendritische Kristalle kommen von 1100 °C bis 800 °C vor, dominieren unterhalb der Nasentemperatur und bilden bei tieferen Temperaturen, vergleichbar mit Abbildung 12, extrem feine Kristalle, die wolkenförmig agglomerieren. Vergleichsexperimente mit und ohne Wasserdampf in der Atmosphäre zeigten zusätzlich, dass bei der Anwesenheit von Wasserdampf die Keimbildungsgeschwindigkeit und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit signifikant steigen [71].

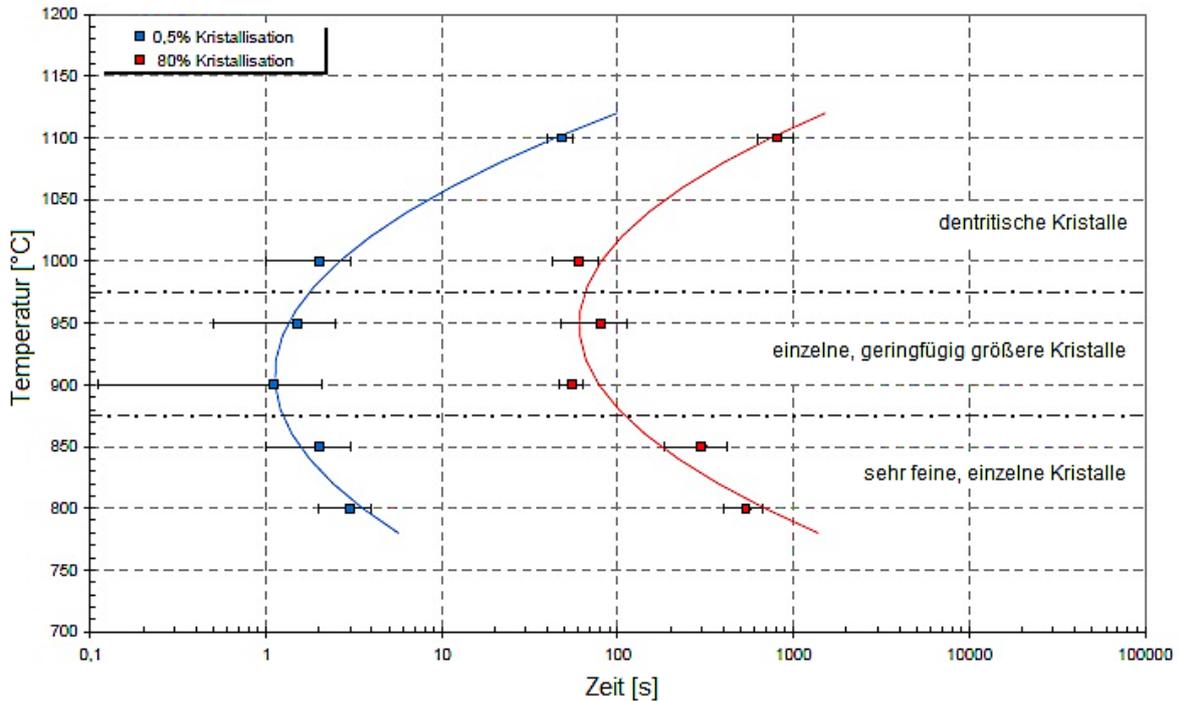


Abbildung 12: TTT-Diagramm von SHTT-Untersuchungen einer kommerziellen fluorhaltigen Stranggießschlacke (GP 7); adaptiert nach Kölbl [70].

Harmuth et al. [72] erstellten ein Modell zur Berechnung von Kristallisationsgeschwindigkeiten, basierend auf den Daten von SHTT-Versuchen mit 5 unterschiedlichen Gießschlacken. Da anstatt rein homogener Keimbildung in der Schmelze vorrangig heterogene Kristallisation beobachtbar war, konnte die Avrami Gleichung in dieser Studie nicht mechanistisch gerechtfertigt und daher auch nicht für die Berechnung herangezogen werden. Das auf der Gleichung (20) basierende Modell stellt für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit v eine Differentialbeziehung zwischen dem wachstumsfähigen Umfang U aller Kristallisationsbereiche und der kristallinen Fläche A in Abhängigkeit der Zeit t dar [72].

$$v = \frac{1}{U} \cdot \frac{dA}{dt} \quad (20)$$

Aufgrund der inkongruenten Kristallisation der Gießschlacken verringerte sich die Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit der Zeit und folglich auch mit steigendem kristallinen Anteil [72]. Zhang et al. [34] sahen hingegen die Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei isothermer Kristallisation fluorfreier Gießschlacken als zeitunabhängig an.

Betrachtet man die Kristallwachstumsgeschwindigkeit über die Temperatur, so ist der untersuchte Temperaturbereich von wesentlicher Bedeutung. Während Harmuth et al. [72] bei realen Schlacken im Temperaturbereich von 900 °C bis 1100 °C bei 1050 °C ein Maximum ermittelten, dürften Zhang et al. [34] bei den hohen Temperaturen zwischen 1250 °C und 1300 °C bei Temperaturen über der des Maximums gemessen haben, da die Geschwindigkeit mit zunehmender isothermer Temperatur linear abnahm [34, 72].

Die Auswertung der in dieser Forschungsarbeit durchgeführten Kristallisationsversuche basiert auf dem Modell von Harmuth et al. [72] und ist in Kapitel 3.3.2 näher erläutert.

2.4 Schmelzphasenbildung in feuerfesten Ausbausteinen

Wie in Kapitel 2.1.1.2 erwähnt, forschten Watanabe et al. [48] im Bereich der Gießschlacken und bestimmten invariante Punkte (IP) mittels der Abschreckmethode und der DTA. Eine zuvor synthetisierte Mineralphasenvergesellschaftung wurde in der DTA erhitzt und der jeweils erste endotherme Peak entsprach dem IP im ternären $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$ -System. So bestimmten sie das Erstausscheidungsfeld von Cuspidin ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$) inklusive aller ternären Eutektika und Peritektika [48]. Diese Methode kann aber nicht für die Analyse der Schmelzphasenbildung in keramischen Multikomponentensystemen herangezogen werden. Man kann zwar mittels Stufenglühungen und Abschreckung Temperaturbereiche eingrenzen, indem man die Proben post mortem bei Raumtemperatur mittels Mikroskopie und Röntgenmikroanalyse analysiert und Lösungsmechanismen ableitet, aber eine in-situ-Beobachtung bietet viele Vorteile. Die Hochtemperaturmikroskopie ermöglicht es, die Temperaturen von Phasenübergängen genau zuzuordnen und deren Reihenfolge während einer Temperaturbehandlung zu bestimmen. Deshalb ist die Hochtemperatur-Konfokalmikroskopie eine vielversprechende Methode, um komplexe keramische Materialien bei hohen Temperaturen zu untersuchen.

Jones et al. [3] nutzten das HT-LSCM als erste Forschergruppe, um Phasenübergänge in einem Feuerfeststein bei hohen Temperaturen zu untersuchen. Sie führten Versuche im System Magnesia-Chromit durch und analysierten die Lösung von sekundären Spinellneubildungen, die beim Abkühlen nach dem Steinbrand durch Ausscheiden aus der festen Lösung entstanden sind. Die isothermen Versuche für die Lösung der Spinelle in der Periklasmatrix wurden bei Temperaturen zwischen 1550 °C und 1650 °C durchgeführt. Jones et al. heizten polierte Feuerfestproben in Argon-Atmosphäre auf die gewünschte Haltezeittemperatur auf und beobachteten in situ 2 Stunden lang die Lösung des sekundären Magnesiachromit-Spinells in der Periklasmatrix. In Abbildung 13 sind HT-LSCM-Bilder eines Periklaskristalls a) bei Raumtemperatur vor dem Experiment und b) nach der Haltezeit von 2 Stunden bei 1600 °C Proben temperatur (referenzierte Ofentemperatur 1655 °C) dargestellt.

Für die Auswertung wurden die Flächen von je 10 intergranularen Chromitkristallen mittels Bildanalyseprogramm ermittelt und die relative Fläche über die Zeit aufgetragen. Die Ergebnisse zeigten, dass die temperaturabhängige Lösungsgeschwindigkeit/ Mischkristallbildung in den ersten zehn Minuten am höchsten ist.

Bei hohen Temperaturen nahm die Bildqualität aufgrund einer Aufrauung der polierten Probenoberfläche ab. Diese Aufrauung wurde sowohl durch die unterschiedliche thermische Dehnung der zwei Hauptphasen hervorgerufen als auch, zu einem geringeren Ausmaß, durch thermische Ätzung. Dennoch war die Bildauflösung ausreichend hoch, um die Anwendbarkeit der Hochtemperatur-Konfokalmikroskopie für isotherme Versuche mit feuerfesten Materialien zu bestätigen [3].

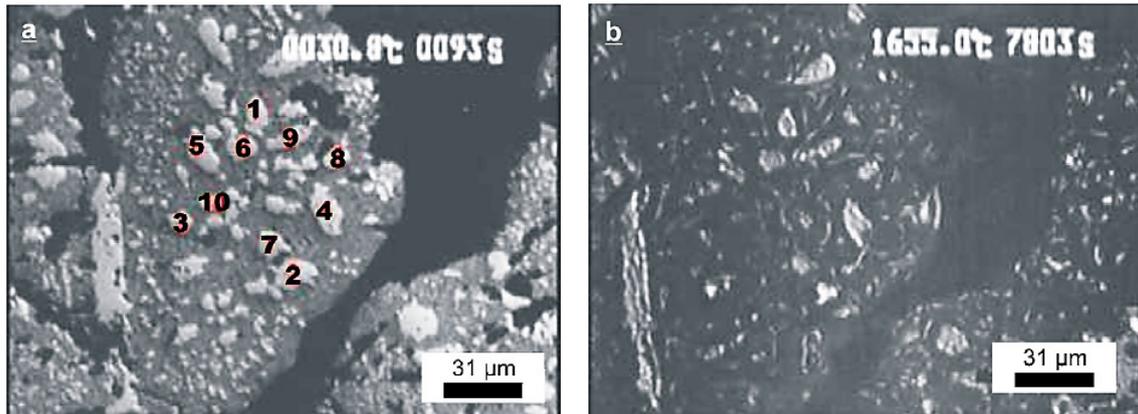


Abbildung 13: HT-LSCM-Bilder eines Periklaskorns mit intergranularen Chromitkristallen a) bei Raumtemperatur und b) bei 1600 °C nach 2 Stunden Haltezeit [3].

Um jedoch invariante Punkte in infiltrierten Feuerfestprodukten zu bestimmen, bedarf es weiterer Anpassungen. Die Probenstellen müssen, wie bei Jones et al., zuvor mineralogisch und chemisch analysiert werden. Da sich die Zusammensetzung des Steins sowohl mineralogisch als auch chemisch von der Heißseite bis zur Infiltrationsgrenze verändert, sind wesentlich mehr Probenstellen zu messen, um die IPs über den gesamten Infiltrationsbereich festzulegen. Temperaturprogramme und Ofenatmosphären müssen auf die zu untersuchenden Probenstellen abgestimmt werden. Eine direkte Proben temperaturmessung erhöht außerdem die Messgenauigkeit und erleichtert das Auswerten. Die in dieser Arbeit entwickelte Messmethode für die Ermittlung invarianter Punkte in infiltrierten Feuerfestprodukten ist in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

3. DURCHFÜHRUNG VON HT-LSCM-VERSUCHEN

Die durchgeführten Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Dissertation geplant. Einzelne Problemstellungen wurden im Rahmen von Bachelor- oder Masterarbeiten bearbeitet [73], [74], [75]. Die Experimente wurden größtenteils gemeinsam mit dem Verfasser dieser Dissertationsschrift durchgeführt, von dem auch sämtliche thermochemischen Berechnungen mittels FactSage stammen.

3.1 Probencharakterisierung

3.1.1 Probenvorbereitung und Schlackencharakterisierung

In dieser Arbeit wurden sowohl reale, synthetische wie auch ZrO_2 -gesättigte Gießschlacken für HT-LSCM-Versuche verwendet. Die real im Betrieb eingesetzten Gießpulver sollten chemisch und mineralogisch ähnlich sein, vergleichbare Eigenschaften aufweisen und im aufgeschmolzenen Zustand Transparenz zeigen. Hierfür wurden 5 Gießpulver (MS 1-5) für das Vergießen von Baustahl und 2 Gießpulver (MS 6-7) für das Vergießen von Weichstahl ausgewählt, die dankenswerterweise von der voestalpine AG zur Verfügung gestellt wurden (MS... Mold Slag).

Originale Gießschlacken aus dem Betrieb

Die chemische Zusammensetzung der Originalpulver (Tabelle 3) wurde von der Firma RHI AG im Technologiecenter Leoben und der voestalpine AG in Linz analysiert. Die Zusammensetzung wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und für flüchtige Bestandteile mit der Emissionsspektroskopie (ICP-OES) ermittelt. Fluor wurde mit einer ionenselektiven Elektrode bestimmt, da es nur schwer ionisierbar ist. Die Kohlenstoff- und Schwefelgehalte wurden mittels Verbrennungsanalyse mit dem CS-200-Detektor der Fa. LECO (LECO CS-200 Series, Carbon and Sulfur Determinators) bestimmt. Die Viskosität wurde bei 1300 °C mit dem Rotationsviskosimeter VIS403 der Firma BÄHR Thermoanalyse GmbH auf dem Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde gemessen und für 1550 °C nach der Viskositätsformel von Riboud [76] und mittels Softwarepaket FactSage 6.4 [58] berechnet.

Die Gießpulver wurden in einem Laborofen 12 Stunden lang bei 700 °C entkohlt, damit der Kohlenstoff während der HT-LSCM-Versuche die Platintiegel nicht schädigt. Um die Gießpulver zu homogenisieren, wurden sie vorgeschmolzen. Dazu wurde je 25 g Gießpulver nach dem Abkühlen in einen Platintiegel mit 3,5 cm Durchmesser und 4 cm Höhe gefüllt, mit einem Platinplättchen verschlossen, um das Abdampfen flüchtiger Bestandteile zu verhindern und in einen auf 1400°C vorgeheizten Ofen eingesetzt. Nach 15 Minuten wurde der Tiegel mit einer Zange aus dem Ofen entnommen und die Gießschlacke auf eine Stahlplatte abgegossen, wodurch sie bis auf Raumtemperatur abgeschreckt wurde. Im direkten Kontakt zur Stahlplatte bildete sich immer eine glasig erstarrte Schicht aus, während an der Tropfenoberfläche auch bei rascher Abkühlung, vor allem bei Baustahlgießschlacken, partielle Kristallisation auftrat. Aufgrund dessen wurde es notwendig, die erstarrte Schlacke

in einer Scheibenschwingmühle zwei Minuten lang analysefein aufzumahlen, um eine Homogenisierung zu gewährleisten. Anschließend wurden die pulverförmigen Gießschlacken mit einem Druck von 50 MPa zu Tabletten (Höhe 1 mm, Ø 23 mm) verpresst.

Zur weiteren rasterelektronenmikroskopischen und röntgenmikroanalytischen Untersuchung wurden Anschliffe hergestellt. Hierzu wurden die Gießschlacken aus den Platintiegeln gebrochen und in Einbettformen aus Silikon gefüllt, bevor diese mit Harz (Araldite F mit Aradur 956 im Verhältnis 1:1) ausgegossen wurden. Die Proben wurden dann 3 Stunden bei 120°C in einem Vakuumofen evakuiert und anschließend bei 120°C für 24 Stunden im Trockenschrank gehärtet. Anschließend wurden die Anschliffe mit einer Poliermaschine (Roto Force 4 von Fa. Struers) bis auf eine Feinheit von 1 µm poliert. Die chemischen Analysen wurden dann mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs EVO MA 15 der Firma Carl Zeiss AG inklusive Rückstreuelektronendetektor und einem INCA-DryCool-Detektor der Firma Oxford Instruments für die Röntgenmikroanalyse durchgeführt. Die Proben wurden zuvor mit Kohlenstoff bedampft. Der Arbeitsabstand betrug 10 mm und die Kathodenspannung im Hochvakuum 15 kV [73].

Synthetische Gießschlacken

Die chemische Zusammensetzung der synthetischen Schlacke S1 basiert auf einer Literaturquelle von Cooper & Kingery [43], in der sie die Auflösung von Saphirmonokristallen (Al_2O_3) in einer CAS-Schlacke beschreiben. Für die synthetischen Schlacken S2 und S3 wurden Phasendiagramme im CMAS-System herangezogen, um eine ausreichend niedrige Liquidustemperatur zu gewährleisten. Die Viskosität muss für Auflösungsversuche in einem geeigneten Bereich liegen, weshalb diese für alle drei Schlacken vor der Probenherstellung ebenfalls nach der Viskositätsformel von Riboud [76] und mit dem FactSage Viskositätsmodul [58] für 1550 °C kalkuliert wurden.

Die Schlacken wurden aus pulverförmigen Rohstoffen mit einer Reinheit $\geq 98\%$ zusammengemischt und analog der originalen Gießschlacken vorgeschmolzen. Synthetische Schlacken sind ohne Zugabe von Flussmitteln in der Regel höherschmelzend als Originalschlacken. Deshalb wurde eine Anpassung der Vorschmelztemperatur auf 1450 °C vorgenommen. Anschließend wurden die Schlacken ebenfalls aufgemahlen und zu Tabletten gepresst. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 3 ersichtlich.

Gesättigte Gießschlacken

Im Zuge dieser Arbeit stellte sich die Frage, ob Partikel in gesättigten Schlacken einen Zerfall durch Erosion zeigen. Deshalb wurden zwei Baustahlschlacken (MS 1 und MS 3) mit unterschiedlichem C/S-Verhältnis (1,36 und 1,20) ausgewählt, um zu untersuchen, inwieweit sich ZrO_2 -Partikel in ZrO_2 -übersättigten Gießschlacken lösen. Während der HT-LSCM-Versuche dampfen flüchtige Bestandteile ab, wodurch sich die ZrO_2 -Sättigungskonzentration mit der Zeit verändert. Die Sättigungskonzentrationen wurden mit dem FactSage Equilib-Modul [58] für die Originalschlacke und unterschiedliche Na_2O - sowie F-Gehalte berechnet. Die Gießschlacke MS 1 wurde schließlich für die Zirkonia-Auflösungsversuche mit

18,5 Gew.% ZrO₂ und MS 3 mit 15,0 Gew.% ZrO₂ gesättigt, um die Gefahr einer zu hohen Übersättigung zu minimieren. Wenn der ZrO₂-Gehalt zu hoch ist, kristallisieren fein verteilte Zirkonkristalle oder andere Zr-haltige Mineralphasen (z.B. CaZrO₃) aus und trüben durch Lichtbrechungen und Streuung die Schlacke, wodurch eine Auswertung unmöglich wird. Für die Probenherstellung wurden jeweils 20 g zuvor entkohltes Gießpulver mit pulverförmigem Zirkon(IV)-Oxid in einer Scheibenschwingmühle homogenisiert und anschließend bei 1550°C für 15 Minuten zugedeckt vorgeschmolzen. Anschließend wurden die gesättigten Proben analog der Originalschlacken auf Raumtemperatur abgeschreckt, aufgemahlen und zu Tabletten verpresst [73].

Aufgrund der kurzen Aufschmelzzeit, des abgeschlossenen Tiegels und des geringen Verhältnisses von freier Oberfläche zum Gießschlackenvolumen kann angenommen werden, dass durch die Probenherstellung keine signifikante Änderung der chemischen Zusammensetzung erfolgte. In Tabelle 3 ist die chemische Zusammensetzung der Stranggießschlacken und der synthetischen Schlacken gegenübergestellt. Die Zusammensetzungen der originalen Gießschlacken sind im glühverlustfreien Zustand, also ohne Kohlenstoff, angegeben. Des Weiteren sind das C/S-Verhältnis, die gemessene Viskosität bei 1300 °C (η_{1300}) und die thermochemisch berechneten Viskositäten bei 1550 °C mittels FactSage ($\eta_{FS,1550}$) und nach der Riboud Formel [76] ($\eta_{Rb,1550}$) angeführt.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der Schlacken MS 1-7 und der synthetischen Schlacken S1-3.

Oxide, F	Baustahlschlacken					Weichstahlschlacken		Synthetische Schlacken		
	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	MS 7	S1	S2	S3
F [Gew.%]	8,20	8,81	7,99	5,16	7,32	6,70	7,88			
Li ₂ O [Gew.%]		0,34		0,35						
Na ₂ O [Gew.%]	4,90	8,60	4,70	7,14	4,94	8,84	6,20			
K ₂ O [Gew.%]	0,20	0,21	0,20	0,43	0,12	0,56	0,28			
MgO [Gew.%]	2,80	2,03	1,30	2,09	3,11	0,65	2,28		6,86	5,00
CaO [Gew.%]	45,70	42,15	43,46	44,40	43,71	36,58	34,66	38,07	32,42	46,00
TiO ₂ [Gew.%]	0,30	0,19		0,10	0,23	0,20	0,20			
ZrO ₂ [Gew.%]				0,11		0,14				
Fe ₂ O ₃ [Gew.%]	0,40	0,23	0,60	0,41	0,53	1,25	1,68			
B ₂ O ₃ [Gew.%]					0,02	0,94	0,00			
Al ₂ O ₃ [Gew.%]	3,80	3,30	5,59	3,50	3,80	5,10	5,10	21,00	11,16	46,00
SiO ₂ [Gew.%]	33,70	32,78	36,16	34,48	35,34	38,50	41,18	40,93	49,56	3,00
P ₂ O ₅ [Gew.%]		1,12		1,39		0,25	0,07			
SO ₃ [Gew.%]		0,24		0,45	0,86	0,29	0,45			
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
C/S []	1,36	1,29	1,20	1,29	1,24	0,95	0,84	0,93	0,65	15,33
η_{1300} [dPas]	0,64	0,73	1,23	0,92	0,74	1,42	2,06	-	-	-
$\eta_{FS,1550}$ [dPas]	0,58	0,45	0,72	0,64	0,66	0,81	0,98	6,42	5,29	1,70
$\eta_{Rb,1550}$ [dPas]	0,31	0,25	0,52	0,50	0,42	0,80	0,95	11,15	8,56	1,30

3.1.2 Verwendete Partikel für Auflösungsversuche

Für die Auflösungsversuche wurden sowohl ideal sphärische monokristalline Saphir (Al_2O_3)- und Zirkoniapartikel (ZrO_2) als auch reale mono- und polykristalline Schmelzzirkoniapartikel verwendet. Alle verwendeten Zirkoniaqualitäten waren mit CaO kubisch stabilisiert. Am Ende dieses Kapitels sind die Hersteller- und Analysedaten in Tabelle 4 zusammengefasst.

Ideal sphärische Partikel

Die sphärischen Partikel wurden von der Firma Sandoz Fils SA bezogen und besitzen präzise Durchmesser von $350\ \mu\text{m}$. Aufgrund der perfekten Kugelform sind die Auflösungsversuche sehr gut vergleichbar, da weder die Form noch die Größe der Partikel variieren. Zusätzlich kann die chemische Zusammensetzung der Partikel wegen der hohen Reinheit als konstant angenommen werden. Die kubische Stabilisierung der Zirkonia wurde mittels eines Polarisationsmikroskops überprüft (siehe reale Zirkoniapartikel), die Monokristallinität mittels REM (Abbildung 14b) [73].

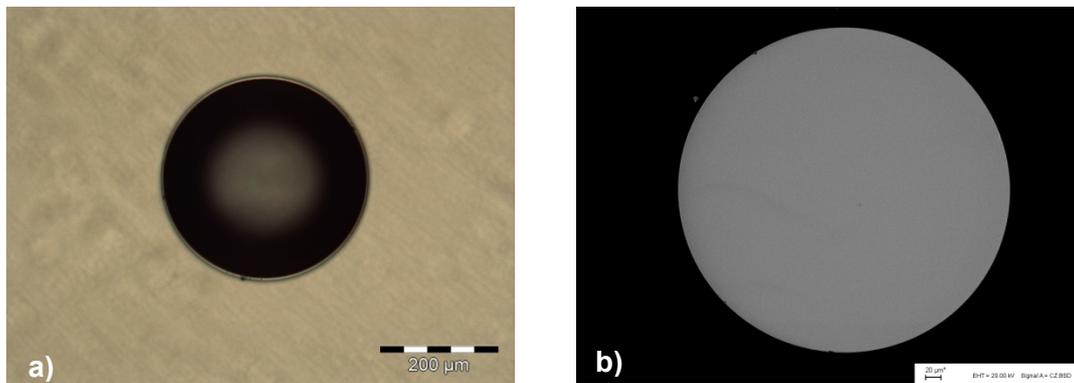


Abbildung 14: Durchlichtmikroskopische Darstellung eines monokristallinen, ideal sphärischen ZrO_2 -Partikels a) im Durchlicht und b) als rasterelektronenmikroskopische Darstellung [73].

Reale monokristalline Schmelzzirkoniapartikel

Die realen Schmelzzirkoniapartikel wurden von der Firma RHI AG bereitgestellt. Die Partikel dienen der Herstellung von Feuerfestprodukten und variieren leicht in Zusammensetzung, Form und Größe. Neben wenigen dunkelgrauen und weißen Körnern bestand die Probeschüttung hauptsächlich aus hellgelben Partikeln. Da diese die gesamte Schmelzzirkoniaprobe am besten repräsentieren, wurden möglichst isometrische Körner mit einer Kantenlänge von ungefähr $500\ \mu\text{m}$ unter dem Auflichtmikroskop aussortiert und für die HT-LSCM-Versuche verwendet. Die Abbildung 15 zeigt durchlichtmikroskopische Bilder eines hellgelben realen ZrO_2 -Partikels, die a) ohne Polarisatoren und b) mit gekreuzten Polarisatoren aufgenommen wurden. Gekreuzte Polarisatoren (Abbildung 15b) führten zu vollständiger Auslöschung, wodurch das Partikel im Mikroskop nicht mehr erkennbar war. Auch bei Drehung des Objektisches um 360° konnte keine Aufhellung beobachtet werden. Das Partikel ist somit optisch isotrop, wodurch die Annahme einer kubischen Stabilisierung bestätigt werden konnte. Für die chemische Analyse wurde ein Anschliff einer

repräsentativen Probenmenge erstellt und mittels REM inklusive Röntgenmikroanalyse untersucht [73].

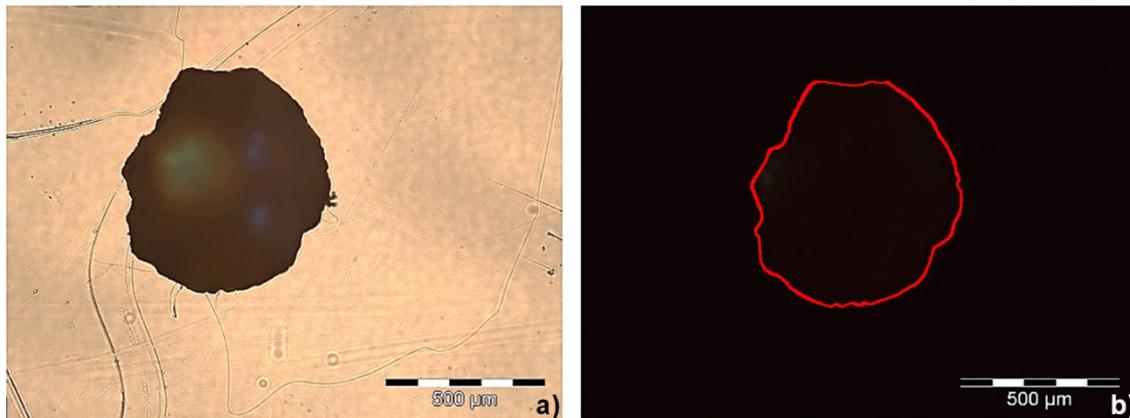


Abbildung 15: Durchlichtmikroskopische Darstellung des monokristallinen realen ZrO_2 -Partikels a) ohne Polarisatoren und b) bei gekreuzten Polarisatoren [73].

Bei der mineralogischen Untersuchung der gesamten Probeschüttung (inklusive dunkelgrauer und weißer Körner) mittels Pulverdiffraktometrie konnten zwei Mineralphasen: kubisch Ca-stabilisierte Zirkonia und synthetischer monokliner Baddeleyit (ZrO_2), bestimmt werden. Das Diffraktogramm ist im Bildanhang unter Abbildung B1 zu finden.

Synthetisierte polykristalline Schmelzzirkoniapartikel

Die polykristallinen Zirkoniapartikel wurden aus den realen monokristallinen, teilstabilisierten Schmelzzirkoniapartikeln synthetisiert. Die Partikel wurden in einer Scheibenschwingmühle analysefein aufgemahlen. Anschließend wurde das Pulver an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava in eine Pressform gefüllt und zuerst mit 30 MPa und in einem zweiten Schritt mit 100 MPa (2 Minuten) von beiden Seiten vorgepresst. Der Probekörper wurde dann in eine weitere Pressform überführt, evakuiert, mit Glycerin getränkt und bei 250 MPa mit einer Haltezeit von 2 Minuten isostatisch fertig gepresst. Die Probe wurde dann am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde an der Montanuniversität Leoben im Hochtemperaturofen HT-1800-G der Firma Linn High Therm GmbH bei 1620°C 12 Stunden lang gesintert [73].

Im Gegensatz zu den realen Partikeln wurde aufgrund der geringen Probenmenge kein Anschliff hergestellt, weshalb Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse (REM-EDS) im Niedrigvakuum durchgeführt wurde. Die chemische Zusammensetzung der Zirkonia wurde gemessen und die Versinterung der feinen Kristalle (Abbildung 16b) überprüft. Anschließend wurde die Sintertablette mit einem Hammer grob zerkleinert und für die Auflösungsversuche wurden, wie bei den realen monokristallinen Partikeln, kubische Körner mit einer Kantenlänge von ungefähr 500 µm unter dem Auflichtmikroskop aussortiert [73].

In Abbildung 16 ist die gesinterte polykristalline ZrO_2 -Tablette mit 4 mm Höhe und 11 mm Durchmesser als a) Makroaufnahme und b) rasterelektronenmikroskopische Darstellung mit 1000-facher Vergrößerung abgebildet. Die weißen Bereiche des REM-Bildes sind auf eine elektrische Aufladung durch die Elektronenstrahlung zurückzuführen, da aufgrund der fehlenden Kohlenstoffbedampfung die Probenoberfläche nicht leitend war.

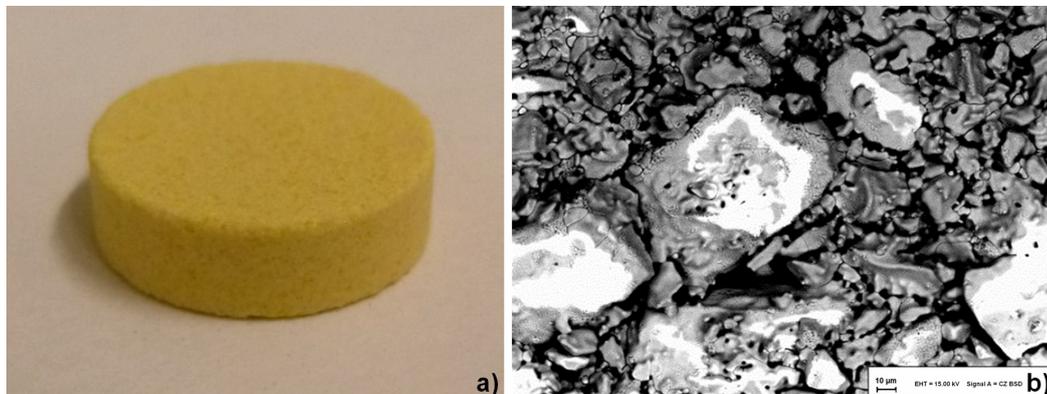


Abbildung 16: Gesinterte polykristalline ZrO_2 -Tablette a) Makroaufnahme und b) rasterelektronenmikroskopische Darstellung [73].

In Tabelle 4 ist ersichtlich, dass sich die chemische Zusammensetzung der mono- und polykristallinen ZrO_2 leicht unterscheidet. Es ist anzunehmen, dass die Analyse mittels Niedrigvakuum durch die Aufladungen beeinflusst wurde und somit weniger genau ist.

Tabelle 4: Hersteller- [77] und Analysedaten [73] von Partikeln für Auflösungsversuche.

	ZrO_2 sphärisch monokristallin [77]	ZrO_2 real monokristallin	ZrO_2 real polykristallin	Al_2O_3 – Saphir [77]
Durchmesser	350 μm	~500 μm	~500 μm	350 μm
Chemische Zusammensetzung	94 Gew.% ZrO_2 6 Gew.% CaO	96 Gew.% ZrO_2 4 Gew.% CaO	95 Gew.% ZrO_2 3,7-5 Gew.% CaO	Al_2O_3
Kristallstruktur	kubisch	kubisch	kubisch	hexagonal- rhomboedrisch
Dichte	5,65 g/cm^3	-	-	3,98- 3,99 g/cm^3
Schmelztemperatur	ca. 2700°C	-	-	ca. 2050°C
Optisches Verhalten	isotrop	isotrop	Nicht bestimmt, opak	anisotrop

3.1.3 Verwendete Ausbausteine für die Bestimmung erster Schmelzphasen

Für die Bestimmung erster Schmelzphasen wurden drei infiltrierte Ausbausteine untersucht. Es wurden Anschliffe eines Magnesiasteins aus einem Kalkschachtofen, eines Magnesiaspinellsteins aus einem Normalschachtofen und eines Magnesiochromitsteins aus einem Top Blown Rotary Converter (TBRC) hergestellt. Die Anschliffe wurden chemisch und mineralogisch untersucht, repräsentative Bereiche wurden ausgeschnitten und anschließend bei 450 °C entkohlt. Die Proben zweier Versuchsreihen des Magnesiochromitsteins wurden unentkohlt mittels HT-LSCM gemessen.

Magnesiastein

Ein infiltrierter Magnesiastein für die Kalkproduktion wurde aufgrund seiner geringen Anzahl von Mineralphasen als erster Stein ausgewählt. Der hochwertige, direkt gebundene Magnesiastein war ca. 50 cm oberhalb der Brennzzone eines HPS-Hochbrandofens für 12 bis 13 Monate eingesetzt und zeigte frühzeitigen Verschleiß. Durch Temperaturmessungen hinter dem Verschleißfutter wurden die Betriebstemperaturen auf ca. 1200 °C geschätzt. Betrachtet man jedoch die auflichtmikroskopische Darstellung des gebrauchten Magnesiasteins in (Abbildung 17b), dann sind deutliche Hinweise auf eine zu hohe thermische Belastung zu erkennen. Im Vergleich zum ungebrauchten Stein (Abbildung 17a), bei dem die Mikrostruktur aus Grobkorn (max. 180 µm), Mittelkorn und Feinkorn noch deutlich unterscheidbar ist, besitzt der Ausbaustein (Abbildung 17b) eine verdichtete Mikrostruktur mit grober Porenbildung und eine durch Kristallwachstum bei zu hohen Temperaturen entstandene mittlere Periklaskristallgröße von ca. 300 µm [74].

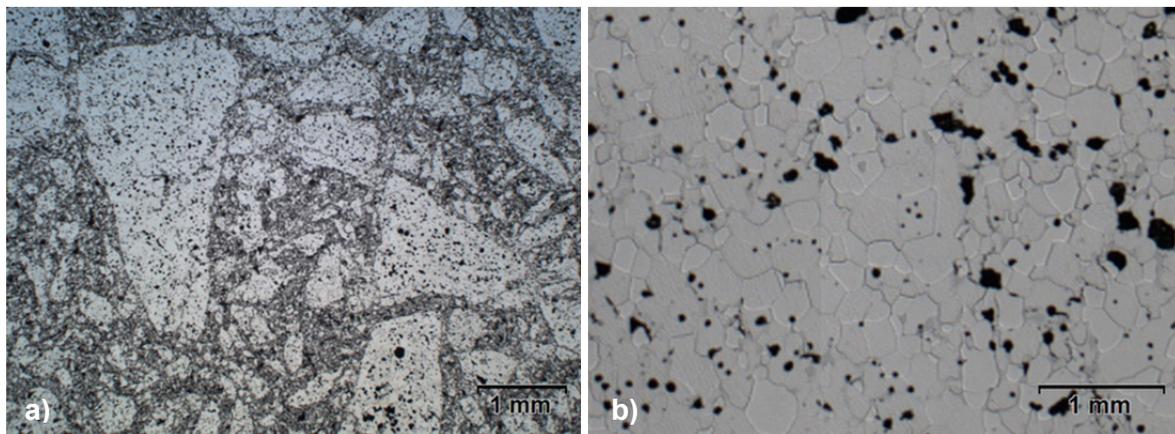


Abbildung 17: Auflichtmikroskopische Darstellung eines a) originalen Magnesiasteins mit Grob-, Mittel- und Feinkornanteil, sowie b) eines Ausbausteines der gleichen Steinsorte mit verdichtetem Gefüge aus einem HPS-Hochbrandofen [74].

Die chemische Analyse wurde von der RHI AG mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt und ist in Tabelle 5 mit der Originalzusammensetzung verglichen. Im Einsatz ist der MgO-Gehalt durch Zuwanderung von SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ und Na₂O gesunken, wodurch sich das C/S-Verhältnis deutlich verminderte.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung des infiltrierten Magnesiasteins vor und nach seinem Einsatz in einem HPS Hochbrandofen.

Magnesiastein	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Summe	C/S
Datenblatt [Gew.-%]	97	0,6	1,9	-	0,1	-	99,6	3,17
Stein gebraucht [Gew.-%]	92	3,2	4,0	0,4	0,3	0,1	100	1,25

Die mineralogische Untersuchung mittels REM-EDS (Flächen- und Punktscans) ergab eine Phasenvergesellschaftung von Periklas (M), Merwinit (C₃MS₂) und Monticellit (CMS).

Magnesiaspinelstein

Der zweite Ausbaustein ist ein Magnesiaspinelstein, der aus einem Normalschachtofen für die Kalkproduktion stammt. Beim Übergang von der Brennzone zur Kühlzone zeigte die Feuerfestausmauerung ein diskontinuierliches Verschleißbild mit Rissbildung und abgeplatzen Steinköpfen der Magnesiaspinelzustellung. In Abbildung 18 ist zu sehen, dass der Ausbaustein eine deutliche Schmelzphaseninfiltration aufweist, die zu einer vollständigen Gefügeumbildung in ein dichtes Magnesiagefüge mit groben Poren geführt hat [74].

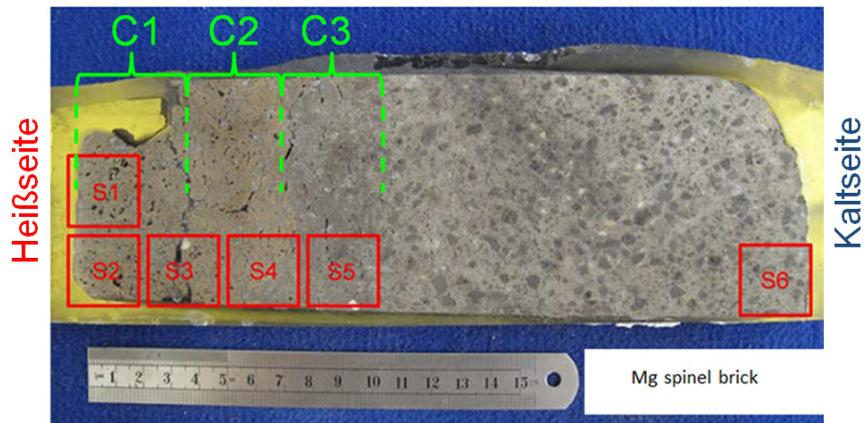


Abbildung 18: Fotografische Darstellung des Magnesiaspinelsteins mit Kennzeichnung der Schliffentnahme (S1-S6) sowie der Bereiche (C1-C3) der chemischen und mineralogischen Analyse; adaptiert nach [74].

Dem Ausbaustein (Abbildung 18) wurden in Summe 6 Anschliffe (S1 – S6) entnommen, wovon 4 (S2 – S5) mittels REM und HT-LSCM untersucht wurden. Die Bereiche C1 bis C3 wurden mittels RFA chemisch analysiert und sind in Tabelle 6 mit den Werten aus dem Datenblatt verglichen.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der Bereiche C1-C3 des infiltrierten Magnesiaspinelsteins nach dem Einsatz in einem Normalschachtofen und eines Originalsteines laut Datenblatt [74].

Oxide [Gew.%]	C1	C2	C3	Datenblatt
Na ₂ O	0,01			
MgO	88,48	85,07	84,94	90,90
Al ₂ O ₃	5,61	7,90	7,49	5,10
SiO ₂	1,10	1,57	2,94	1,00
P ₂ O ₅	0,01	0,02	0,03	
SO ₃	0,11			
K ₂ O			0,01	
CaO	2,56	3,29	2,5	0,50
TiO ₂	0,02	0,03	0,04	
Cr ₂ O ₃	0,04	0,02	0,02	
MnO	0,53	0,56	0,56	
Fe ₂ O ₃	1,51	1,52	1,45	1,70
ZrO ₂	0,02	0,02	0,01	
Summe	100,00	100,00	99,99	99,20
C/S	2,33	2,10	0,85	0,50

Die chemische Analyse der Bereiche C1 bis C3 zeigt eine starke Zuwanderung von CaO und einen Anstieg des C/S-Verhältnisses in Richtung der Feuerseite. SiO₂ und Al₂O₃ reichern sich vor allem in C2 und C3 an. Die mineralogische Zusammensetzung dieser Bereiche wurde mittels Pulverdiffraktometrie und REM-EDS bestimmt. Die Untersuchungen mittels REM-EDS ergaben, dass sich die Phasenvergesellschaftung mit der Infiltrationstiefe verändert. Feuerseitig (C1-S2 und C2-S3) konnten neben Periklas und MA-Spinell (MgAl₂O₄) aufgrund des höheren C/S-Verhältnisses Dicalciumsilikat (C₂S, Ca₂SiO₄) und Mayenit (C₁₂A₇, Ca₁₂Al₁₄O₃₃) gefunden werden, während im Bereich C3-S4 Merwinit und Monticellit neben Periklas und MA-Spinell vorliegen. Im Bereich der Infiltrationsgrenze (C3-S5) kommt nur noch Monticellit als Calcium- (Magnesium-) Silikat vor. Neben Periklas konnte hier auch ein nephelinhaltiges Eutektikum, vermutlich eine Entmischung von Nephelin und Kalsilit, gefunden werden [74].

Die Abbildung 19 zeigt ein rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild des Magnesiaspinellsteins im Bereich der Infiltrationsgrenze (C3-S5). Der analysierte Bereich liegt in 95 mm Tiefe von der Heißseite und es kommen die Mineralphasen (1) Periklas, (2) Monticellit und das (3) nephelinhaltige Eutektikum vor.

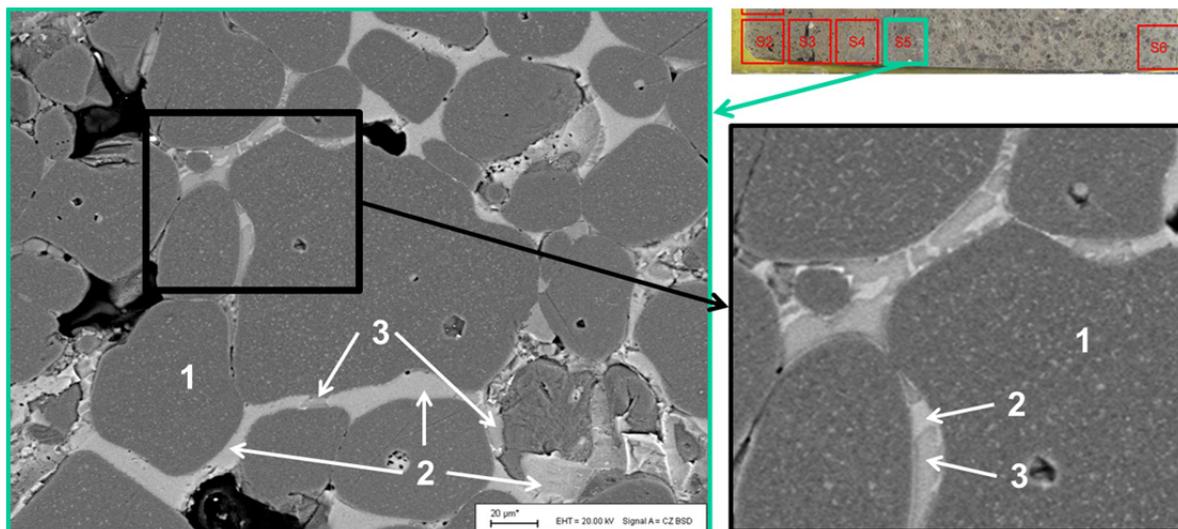


Abbildung 19: REM-Bild des Magnesiaspinellsteins, Bereich C3-S5, inkl. Vergrößerung, mit den gekennzeichneten Phasen: (1) Periklas, (2) Monticellit, (3) nephelinhaltiges Eutektikum; adaptiert nach [74].

Magnesiachromitstein

Die dritte Steinsorte ist ein Magnesiachromitstein aus einem Top Blown Rotary Converter (TBRC) für die Nickelerzeugung. Der Stein war einem hohen chemischen Angriff durch Infiltration einer Ca-ferritischen Schlacke und Matte (sulfidische Cu-Fe-Ni-Schmelze) ausgesetzt. Ähnlich dem Magnesiaspinellstein wies er vorzeitigem Verschleiß durch Rissbildung entlang der Infiltrationsgrenze auf. In Abbildung 20 ist die Infiltrationsgrenze zu erkennen, wo der Stein seine Farbe von hell- auf dunkelgrau wechselt. Es wurden zwei

Schliffe der Bereiche 1 und 2 angefertigt, wobei die Stellen a bis d mittels REM-EDS und HT-LSCM untersucht wurden.

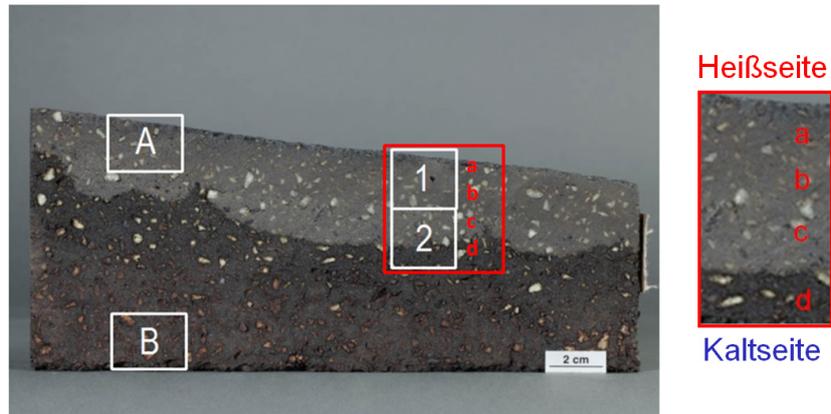


Abbildung 20: Fotografische Darstellung des Magnesiachromitsteins mit Kennzeichnung der Schliffentnahme (1, 2) und der Bereiche (A, B) der chemischen Analyse; adaptiert nach [74].

Die Firma RHI AG führte die in Tabelle 7 ersichtliche chemische Analyse der Bereiche A und B des infiltrierten Magnesiachromitsteins mittels RFA im Technology Center Leoben durch. Im infiltrierten Bereich A ist eine Zuwanderung von CaO, SO₃, Fe₂O₃, CuO und NiO zu finden und zusätzlich konnten auch geringe Mengen an CoO und V₂O₅ detektiert werden.

Tabelle 7: Chemische Analyse der Bereiche A und B des infiltrierten Magnesiachromitsteins.

	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	NiO	Summe	C/S
A [Gew.%]	5,0	48,8	6,1	1,6	5,6	0,2	13,8	0,1	16,0	1,9	3,6	100	3,1
B [Gew.%]	0,9	61,4	6,8	1,2		0,2	18,3	0,1	10,9			100	0,8

Um die Infiltration detaillierter zu beschreiben, wurden mittels Flächenscans Infiltrationsprofile unterschiedlicher Spezies von den Bereichen a bis d erstellt. In Abbildung 21 ist links a) die Infiltration der Calcium-ferritischen Schlacke und rechts b) die Infiltration der Matte dargestellt.

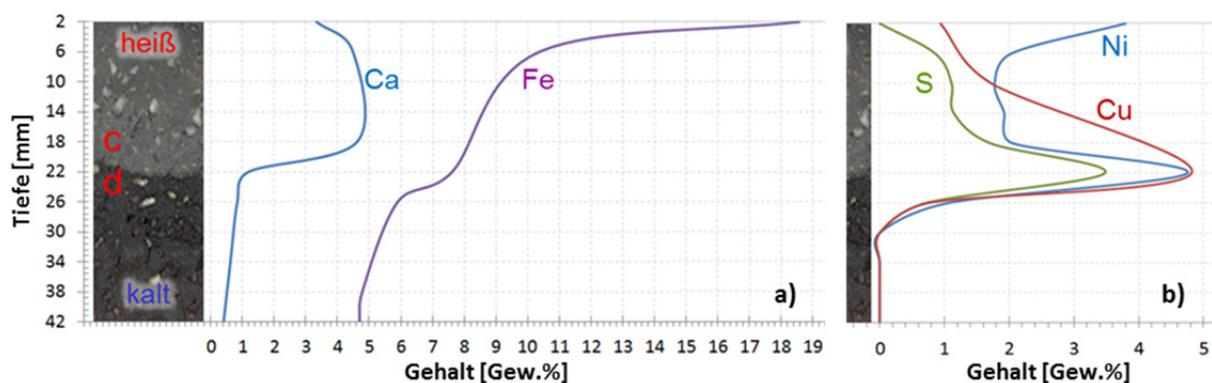


Abbildung 21: Infiltrationsprofile des Magnesiachromitsteins von a) der Calcium-ferritischen Schlacke und b) der Matte [74].

Von der Infiltrationsgrenze, in etwa 22 mm Tiefe, in Richtung der Heißseite steigt durch Infiltration der Ca-ferritischen Schlacke (Abbildung 21a) der Calciumgehalt und damit verbunden das C/S-Verhältnis stark an. Der Eisengehalt steigt in Richtung Feuerseite noch stärker an. Das Infiltrationsprofil der Cu-Fe-Ni-Sulfide (Matte) zeigt ein Konzentrationsmaximum von S, Ni und Cu im Bereich der Infiltrationsgrenze bei etwa 22 mm Tiefe. Schwefel und Kupfer nehmen zu beiden Seiten des Maximums ab, während Ni an der Feuerseite ab ca. 6 mm wieder zunimmt [74].

Für die REM-EDS Mikroanalyse wurden von den Bereichen a-d je mindestens 3 Stellen untersucht. Periklas und Chromit kommen in der gesamten Probe von a bis d vor. Da das C/S-Verhältnis feuerseitig von der Infiltrationsgrenze höher ist, kann zuerst in den Bereichen d und c Monticellit und in Richtung der Heißseite (b und a) Dicalciumsilikat detektiert werden. Heiseitig (a und b) konnte ein Calcium-Aluminium-Ferrit gefunden werden und die Sulfide konzentrieren sich vor allem in den Bereichen b und c. Eine Zusammenfassung der Rntgenmikroanalysen der Oxide (Tab. C 4) sowie der sulfidischen Phasen (Tab. C 5) sind dem Tabellenanhang zu entnehmen. In Abbildung 22 sind zwei Bereiche dargestellt, einerseits a) der gerade noch infiltrierte Bereich c in ca. 25 mm Tiefe, direkt vor der Infiltrationsgrenze und b) der nicht infiltrierte Bereich d in ca. 35 mm Tiefe. Wie man anhand des Bereiches d sieht, kommen nach der Infiltrationsgrenze keine Sulfide mehr vor [74].

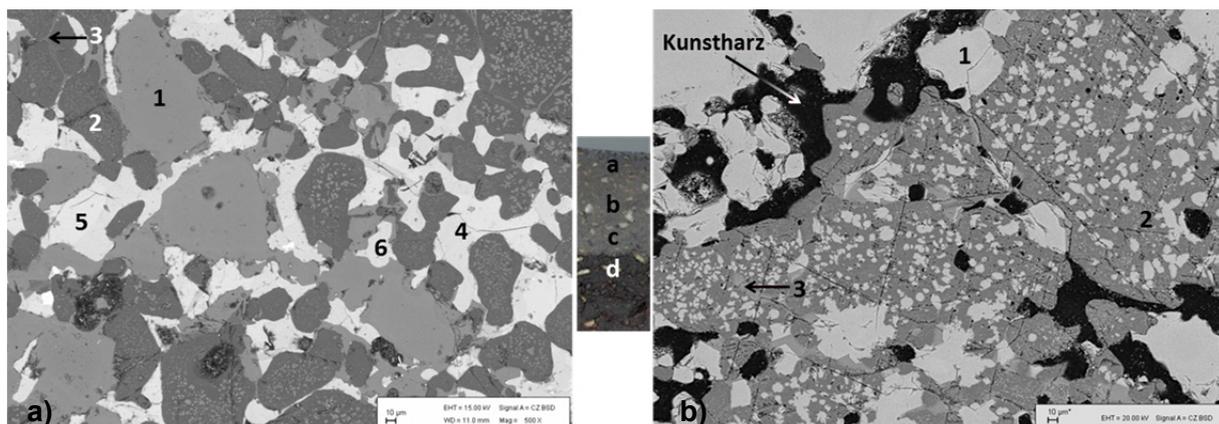


Abbildung 22: REM-Bilder des Magnesiachromitsteins von a) dem infiltrierte Bereich c in ca. 25 mm Tiefe und b) dem nicht infiltrierte Bereich d in ca. 35 mm Tiefe mit den gekennzeichneten Phasen: (1) Chromit, (2) Periklas, (3) Monticellit, (4) Cu-Fe-Sulfid, (5) Cu-Fe-Ni-Sulfid und (6) Fe-Ni-Sulfid, adaptiert nach [74].

3.2 Messanordnung für HT-LSCM-Versuche

Das in dieser Arbeit benutzte HT-LSCM ist am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie an der Montanuniversität Leoben installiert. Wie in Abbildung 23 ersichtlich, besteht es aus einem (1) Laserkopf, einem (2) Laserkonfokalmikroskop von Lasertec (Typ VL2000DX) mit einem (3) Objektivrevolver, dem (4) Spiegelofen inklusive der (5) Ofenregelungseinheit und einer (6) Gasreinigung. Zusätzlich verfügt das HT-LSCM über einen PC für die

Ofensteuerung und Videoaufzeichnung, sowie Regler für den Laserkopf und die Horizontalbewegung des Ofens.

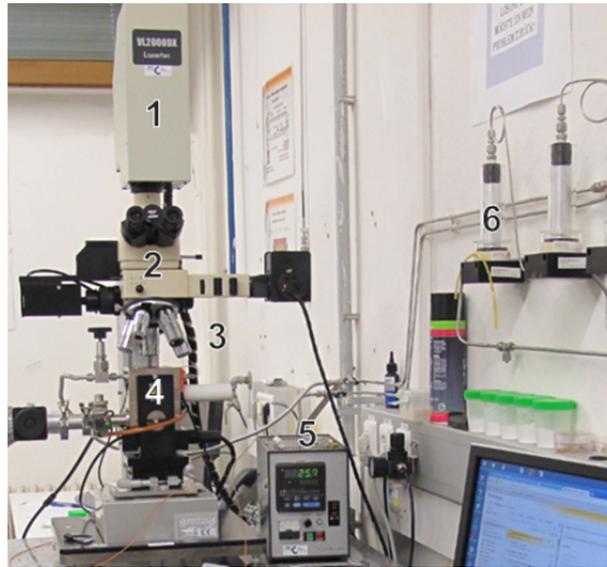


Abbildung 23: Aufbau des HT-LSCM am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie: (1) Laserkopf, (2) Laserkonfokalmikroskop, (3) Objektivrevolver, (4) Spiegelofen, (5) Ofenregelungseinheit, (6) Gasreinigung.

Wie in Kapitel 2.1.1 erläutert, werden Laser Scanning Konfokalmikroskope sowohl für dynamische als auch für statische Hochtemperaturuntersuchungen eingesetzt. In diesem Kapitel sind Messanordnungen für die in-situ-Beobachtungen von Partikelauflösungsversuchen in silikatischen Schmelzen, der Kristallisation von Gießschlacken und der ersten Schmelzphasenbildung in infiltrierten feuerfesten Ausbausteinen beschrieben.

3.2.1 Messanordnung für Auflösungsversuche

Für die Auflösungsversuche wurden zwei Messanordnungen benötigt. Es sollten Partikelauflösungsversuche sowohl in originalen fluor- und alkalienhaltigen Stranggießschlacken als auch in synthetischen Schlacken bei einer Proben temperatur von 1550 °C möglich sein.

Da für die Messungen transparente Schlacken benötigt werden, wurden als originale Schlacken Bau- und Weichstahlgießschlacken mit moderaten Eisen- und Mangangehalten gewählt. Während der Experimente zur Erprobung der Versuchsdurchführung stellte sich heraus, dass es nicht ausreicht, mit einem offenen Ofen zu messen, um die flüchtigen Bestandteile entweichen zu lassen. Obwohl die Probe im oberen Fokus des Spiegelofens auf 1550 °C aufgeheizt wird, erwärmt sich das wassergekühlte Ofengehäuse nur auf maximal 50 °C, wodurch sich die volatilen Bestandteile bevorzugt darauf niederschlagen. Sie bedecken als weißlicher Überzug die mit Gold beschichtete Ofenkammer und vermindern dadurch das Reflexionsvermögen der Spiegelofenoberfläche. Somit kommt weniger gebündelte IR-Strahlung bei der Probe im oberen Fokus an und die Lampenleistung muss erhöht werden, bis ab einem gewissen Bedeckungsgrad die gewünschte

Versuchstemperatur nicht mehr erreicht werden kann. Bei Versuchen mit geschlossenem Ofen beschlägt das Ofenfenster aus Quarzglas sehr schnell, wodurch eine Auswertung unmöglich wird. Aufgrund dessen wurde eine Absaugung mittels Wasserstrahlpumpe für den Ofen installiert. Zusätzlich wurde der Ofen mit 200 ml Argon pro Minute gespült, um ein Beschlagen des Spiegelofens und des Deckglases durch Kondensate weitgehend zu vermeiden. Zur Schonung des Ofendeckels bei offener Betriebsweise wurde ein neuer Ofendeckel aus Kupfer angefertigt und innen mit Gold beschichtet. In Abbildung 24 ist der Spiegelofen a) im Originalzustand zu sehen und in b) der adaptierte Ofen mit dem angeschlossenen Saugschlauch der Wasserstrahlpumpe sowie dem neuen Ofendeckel.

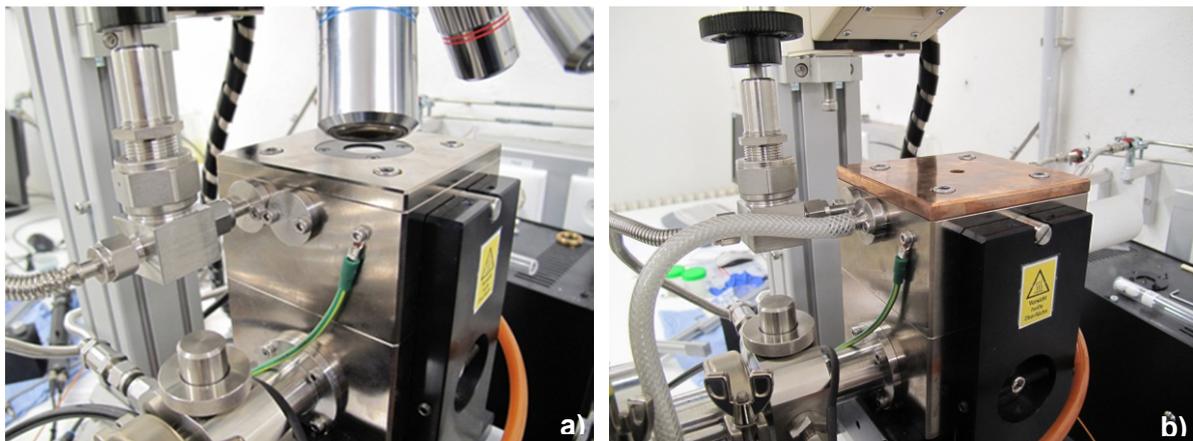


Abbildung 24: Fotografische Darstellung des Spiegelofens a) im Originalzustand und b) mit Absaugung und neuem Ofendeckel.

Durch den neuen Ofendeckel ist es möglich, die Partikel bei Versuchstemperatur direkt in die darunter positionierte Schlacke (Tiegel) fallen zu lassen, wie in Abbildung 25a ersichtlich ist. Durch den heißen, aus dem Ofen austretenden Gasstrom wird die Pinzette elektrostatisch geladen. Es hat sich bewährt, die Pinzette zuvor mit Alkohol abzuwaschen und sie erst direkt vor dem Einwurf des Partikels über die Ofenöffnung zu halten. Zum Schutz der Objektive wird vor und nach dem Einwerfen ein Glasplättchen auf Abstandhaltern zwischen Ofenöffnung und Objektiv gelegt. Die Probenstemperaturmessung geschieht über ein Proben-thermoelement, das mit einem Datenlogger verbunden ist, der die Temperatur während der Versuchszeit detektiert. Die Thermodrähte haben einen Durchmesser von 0,25 mm und werden über ein Korundrohr mit Bohrungen bis zur Ofenöffnung geführt. Die Drähte bestehen aus Platin und Platin-Rhodium (10%) und bilden, wenn sie miteinander verschmolzen sind, ein Typ S-Thermoelement.

Die Abbildung 25b zeigt die Platzierung der Schmelzperle des Thermoelements, an der die Thermospannung gemessen wird. Sie wird vor dem Versuch so zwischen die Stücke der gepressten Schlackentabletten eingebracht, dass sie sehr nahe am Tiegelboden ist, damit während des Versuches eine ausreichend hohe Schlackenschicht über der Perle sichergestellt ist. Das Ofen-thermoelement ist unten auf den Probenhalter aus Platin angeschweißt. Zwischen Platintiegel und Probenhalter wird ein Korundplättchen gelegt, damit diese bei hohen Temperaturen nicht verschmelzen.

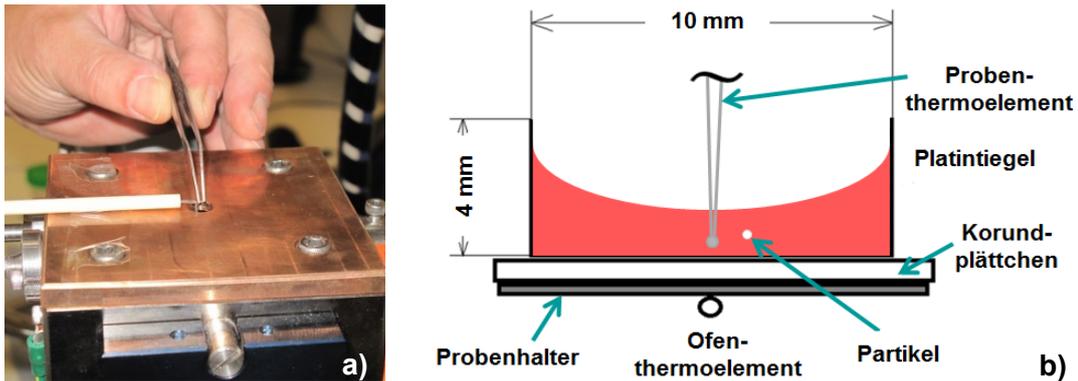


Abbildung 25: a) Fotografische Darstellung des Partikeleinwurfes und b) schematische Darstellung der Tiegelpositionierung und der Temperaturmessung.

Für die Zirkoniaauflösung in Schlacken wurden Tiegel mit 4 mm Höhe und 10 mm Durchmesser verwendet, um genügend Masse in den Tiegel zu bekommen, da sich einige silikatische Schlacken schon bei relativ geringen Mengen an ZrO_2 sättigen. Alumina wurde hingegen in kleineren Tiegeln mit 1,5 mm Höhe und 6 mm Durchmesser aufgelöst. Sie sind ca. 1,4-mal leichter als die Zirkoniapartikel, kommen damit näher an die Dichte der flüssigen Schlacke heran und schwimmen deshalb in Schlacken mit niedriger Viskosität in der Strömung mit, was die durchgehende Beobachtung des Versuches in großen Tiegeln sehr erschwert. Die Thermoelemente verdeckten bei den Versuchen mit den kleineren Tiegeln häufig die Aluminaartikel, weshalb Referenzmessungen durchgeführt werden mussten, um Versuche ohne Thermoelement bei 1550°C Probentemperatur (PT) durchzuführen. Die Ofentemperatur (OT) wurde dann für Al_2O_3 -Versuche mit 1632 °C festgelegt. In Tabelle 8 ist das Temperaturprogramm für Auflösungsversuche von Partikeln in Schlacken ersichtlich. Das Temperaturprogramm wurde so gewählt, dass es aufgrund der vielen Experimente, vor allem bis 150 °C, und beim Abkühlen von hohen Temperaturen die Halogenlampe schont. Die Aufheizgeschwindigkeit von $50^\circ C \text{ min}^{-1}$ zwischen 1000 °C und 1550 °C OT wurde gewählt, um den Großteil der Blasen, die durch flüchtige Bestandteile und durch beim Pressen eingeschlossener Luft entstanden sind, aus der Schlacke zu entfernen. Sobald die Ofentemperatur 1550°C erreichte, wurde sie per Hand geregelt (Al_2O_3 genau auf 1632°C), damit die mittels Datenlogger überprüfte PT von 1550°C gewährleistet werden konnte. Die Messanordnung für synthetische Schlacken war mit einem geringeren experimentellen Aufwand verbunden. Die Schlacken wurden im Spiegelofen vorgeschmolzen, das Partikel wurde auf der erstarrten Schlacke platziert und dann, ohne Absaugung bei geschlossenem Ofen, mit atmosphärischem Druck unter Luft gemessen [73].

Tabelle 8: Temperaturprogramm für HT-LSCM-Auflösungsversuche.

Heizen	$50^\circ C \text{ min}^{-1}$	150°C OT
	Haltezeit für 1 Minute bei 150°C OT	
	$380^\circ C \text{ min}^{-1}$	1000°C OT
	$50^\circ C \text{ min}^{-1}$	1550°C OT
	PT von 1550°C durch Steigerung der OT auf ca. 1630°C Haltezeit für Partikelzugabe und Auflösung	
Kühlen	$400^\circ C \text{ min}^{-1}$	Raumtemperatur

3.2.2 Messanordnung für Kristallisationsversuche

Für die Kristallisationsversuche wurden zwei schnell kristallisierende Baustahlgießschlacken (MS 2 und MS 3) mit unterschiedlichem C/S-Verhältnis und unterschiedlicher Viskosität gewählt, um auszutesten, ob die Abkühlgeschwindigkeit für TTT-Experimente ausreichend ist. Eine Weichstahlgießschlacke (MS 6) wurde ausgesucht, um die Auswertbarkeit bei leichter Einfärbung durch Eisen zu prüfen. Der Ofen wurde während des Versuches mit 20 ml Argon pro Minute bei geschlossenem Deckel gespült. Die Positionierung des Tiegels auf dem Korundplättchen bzw. dem Probeträger entspricht jenem der Auflösungsversuche im Kapitel 3.2.1. Eine Anforderung an die Messanordnung ist, dass die Schlacken in einem definierten, komplett einseharen Bereich auskristallisieren. Zusätzlich darf die Schlackenschicht nicht zu dick sein und sollte kaum Blasen enthalten. Erzwungene Keimbildung an Grenzflächen wird benötigt, um die Inkubationszeit vernachlässigen und Kristallwachstumsraten berechnen zu können. Eine leicht handhabbare Proben temperatursteuerung ist notwendig, um die geforderten Kühlgeschwindigkeiten für die Kristallisation einzuhalten.

Aufgrund der geringeren Proben temperatur von maximal 1350 °C war es möglich, das Ofenthermoelement abzustechen und die Ofensteuerung direkt über das Proben thermoelement durchzuführen. In diesem Fall werden die Thermodrähte von der Seite in die Heizkammer über die Bohrungen eines Korundstabes eingeführt (Abbildung 26a). Zuvor wird ein Thermoelement vom Typ S zusammengeschweißt und über einen Stab mit 1,5 mm Durchmesser gebogen und dahinter verdreht. Die annähernd kreisrunde Thermoelementschleife (Abbildung 26c) wird anschließend noch platt gedrückt. Vor dem Versuch wird die Schleife flach auf dem Tiegelboden platziert und eine gepresste Schlackenprobe wird daraufgelegt (Abbildung 26b). Während des Aufheizens schmilzt die Schlacke auf, füllt die Schleife und die überschüssige Schlacke rinnt nach außen in den Tiegel ab. Durch das Plattdrücken ist die Schlackenschichtdicke auf etwa 200 µm eingestellt und der Schlackenpool hat einen Durchmesser von circa 1,6 mm. Somit ist sowohl die Durchsichtigkeit als auch die Proben dimension sehr gut für die Beobachtung geeignet. Zusätzlich ist die Blasenanzahl im Vergleich zu höheren Schlackenschichtdicken deutlich geringer [74].

Der Blick in den Spiegelofen in Abbildung 26 zeigt a) den Platintiegel mit Proben thermoelement, b) die Schlackenpositionierung auf dem Thermoelement und c) ein HT-LSCM-Kristallisationsexperiment. In c) ist auch klar zu erkennen, dass die Keimbildung sowohl am Tiegelboden als auch am Thermodraht gewährleistet ist.

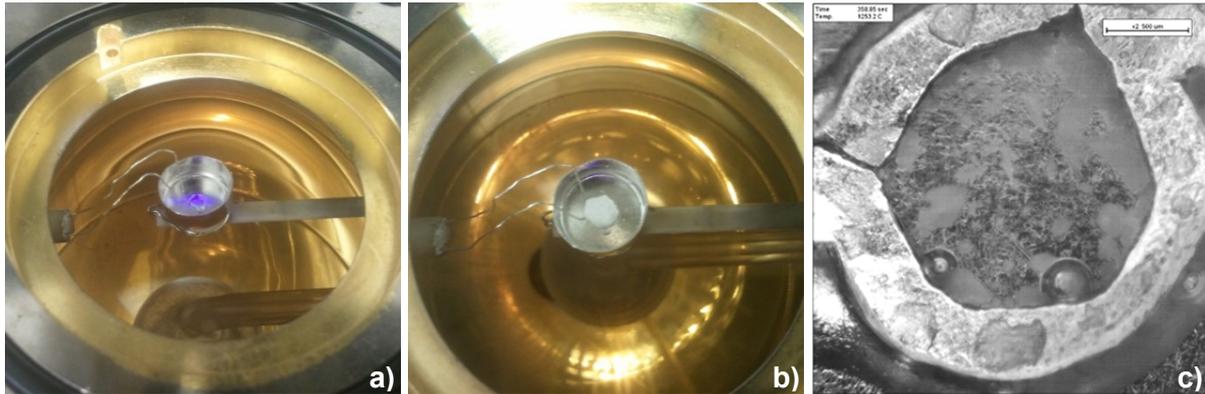


Abbildung 26: Darstellung des Proben-thermoelementes im Spiegelofen a) ohne Probe, b) mit Probe und c) als HT-LSCM-Bild während eines Kristallisationsversuches.

Mit dieser Geräteanordnung wurden Continuous Cooling Transformation- (CCT-) Versuche mit konstanten Kühlraten von -5 °C min^{-1} , -10 °C min^{-1} , -20 °C min^{-1} und -50 °C min^{-1} durchgeführt und als CCT-Diagramm dargestellt. Time Temperature Transformation- (TTT-) Versuche wurden bei konstanter Temperatur von 900 °C , 1000 °C , 1100 °C und 1200 °C durchgeführt und als TTT-Diagramm dargestellt. Pro Kühlgeschwindigkeit oder Haltetemperatur wurden jeweils mindestens 3 Experimente durchgeführt. In Tabelle 9 sind die Temperaturprogramme für CCT- und TTT-Versuche zusammengefasst, wobei das TTT-Temperaturprofil für 1100 °C stellvertretend für alle Haltetemperaturen angegeben ist.

Tabelle 9: Temperaturprogramme für CCT- und TTT-Kristallisationsversuche.

CCT-Experiment			TTT-Experiment (1100°C)		
Heiz- und Kühlgeschwindigkeit	Temperatur	Haltezeit	Heiz- und Kühlgeschwindigkeit	Temperatur	Haltezeit
50 °C min^{-1}	150 °C		50 °C min^{-1}	150 °C	
	150 °C	1 min		150 °C	1 min
380 °C min^{-1}	700 °C		380 °C min^{-1}	700 °C	
1000 °C min^{-1}	1330 °C		1000 °C min^{-1}	1330 °C	
100 °C min^{-1}	1350 °C		100 °C min^{-1}	1350 °C	
	1350 °C	1 min		1350 °C	0,5 min
$-5/-10/-20/-50\text{ °C min}^{-1}$	800 °C	Kristallisation	$-12500\text{ °C min}^{-1}$	1200 °C	
400 °C min^{-1}	300 °C		-2500 °C min^{-1}	1120 °C	
			-70 °C min^{-1}	1100 °C	
				1100 °C	Kristallisation
			400 °C min^{-1}	300 °C	

Die Abkühlraten mussten bei den TTT-Versuchen für jede Haltetemperatur leicht angepasst werden, um das Über- oder Unterschwingen der Proben-temperatur zu minimieren.

3.2.3 Messanordnung für die Bestimmung erster Schmelzphasen in Ausbausteinen

Es wurden Anschliffe von drei infiltrierten Ausbausteinen (Kapitel 3.1.3) angefertigt. Die Proben wurden mittels Auflichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskopie inklusive

Röntgenmikroanalyse chemisch und mineralogisch analysiert und vom Magnesiaspinellstein wurde zusätzlich eine Phasenanalyse mittels Pulverdiffraktometrie durchgeführt. Anschließend wurden die infiltrierten Feuerfeststeine nach der Anzahl der Mineralphasen gereiht und nach aufsteigender Phasenanzahl mittels HT-LSCM untersucht. Die Ergebnisse wurden abschließend mit Phasendiagrammen und thermochemischen Berechnungen verglichen, um die Zuverlässigkeit dieser Untersuchungsmethode zu prüfen [74].

Für die HT-LSCM-Versuche wurden repräsentative Bereiche in den Anschliffen analysiert und anschließend ausgeschnitten. Die Probestückchen mit einer Höhe von circa 1 mm und einem Durchmesser von etwa 5 mm wurden in einem Laborofen mit 10 °C min^{-1} aufgeheizt und bei einer Haltetemperatur von 450 °C für 4 Stunden entkohlt. Die Entkohlung war notwendig, da einerseits der Kohlenstoff bei hohen Temperaturen mit dem Platin des Tiegels reagiert und diesen schädigt, andererseits könnten Ablagerungen in der Heizkammer entstehen. Aufgrund von Röstprozessen im Magnesiachromitstein wurden aber auch unentkohlte Proben gemessen. Die Ofenatmosphären sowie die Temperaturbehandlungen wurden an die Anforderungen der Proben angepasst und werden im nächsten Absatz erläutert. Wie bei den Versuchen der vorherigen Kapitel wird der Tiegel für die Versuchsdurchführung vom Probenhalter durch ein Korundplättchen separiert. Die Probestückchen werden in den Tiegel eingelegt und Thermodrähte für die Probentemperaturmessung werden wie bei den Kristallisationsversuchen von der Seite durch einen Korundstab in die Heizkammer eingeführt. Auch hier wird ein Typ S-Thermoelement verwendet. Die Thermodrähte werden aber nicht verdrillt, sondern die Schmelzperle wird plattgedrückt und ca. im 90° -Winkel vorsichtig abgebogen. Das Thermoelement wird mit einem kleinen Korundstab beschwert, damit die Schmelzperle flach auf die Probe gedrückt wird. Mit dem Konfokalmikroskop wird die Probe mit REM-Bildern verglichen, um die zu untersuchende Stelle einzustellen. Das Thermoelement wird dann für die bestmögliche Probentemperaturmessung so nah wie möglich an dieser Stelle positioniert. In Abbildung 27 ist die Platzierung der Probe und des Proben-thermoelementes im Tiegel sowohl schematisch wie auch fotografisch dargestellt [74].

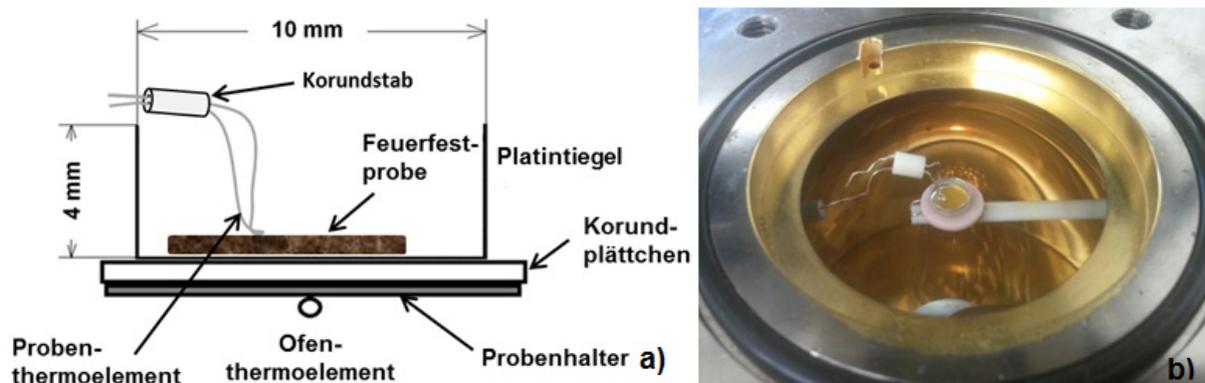


Abbildung 27: Darstellung der Messanordnung für Versuche zur Bestimmung erster Schmelzphasen in Ausbausteinen als a) schematische Skizze und b) Fotografie.

Der Magnesiastein war der Ausbaustein mit der geringsten Mineralphasenanzahl. Zusätzlich ist dessen Paragenese bekannt und sie wird sehr gut mit dem CMS-Phasensystem beschrieben. Deshalb wurden Proben dieses Steines zuerst gemessen, um die Anwendbarkeit zu prüfen und um die oben angeführte Messanordnung zu erstellen.

Bis zu 700 °C entspricht das Heizprogramm jenem der Kristallisations- und Auflösungsversuche. Danach wurden die Proben mit 380°C min⁻¹ auf 1000 °C erhitzt. Da die ersten Schmelzphasen im Magnesiastein erst über 1400 °C zu erwarten waren, die des Magnesiaspinellsteins jedoch darunter, wurde die Aufheizgeschwindigkeit von 1000 °C bis 1200 °C auf 20 °C min⁻¹ und von 1200 °C bis 1650 °C auf 10 °C min⁻¹ reduziert. Bei 1650 °C wurden die Proben für eine Minute gehalten und anschließend mit 400 °C min⁻¹ auf Raumtemperatur gekühlt [74].

REM-Untersuchungen ergaben, dass die Sulfide im Infiltrat des Magnesiochromitsteines bereits während des Entkohlens bei 450 °C rösteten. Deshalb wurden HT-LSCM-Versuche an gerösteten Proben unter Luft und an sulfidhaltigen unentkohlten Proben unter Luft oder in Argonatmosphäre durchgeführt. Die gerösteten Proben wurden mit dem gleichen Heizprogramm wie die beiden anderen Ausbausteine untersucht. Für die sulfidhaltigen unentkohlten Proben wurden schon ab der Raumtemperatur geringe Heizgeschwindigkeiten (10°C min⁻¹, 20°C min⁻¹) gewählt, um alle Oberflächenveränderungen bei hoher Auflösung aufzuzeichnen. Aufgrund der größeren Videodateien durch die längeren Versuchszeiten musste die Maximaltemperatur für die Röstversuche mit einer Heizrate von 10°C min⁻¹ auf 1400°C limitiert werden. Die Versuche zur Beobachtung des Röstverhaltens, bei denen der gebundene Schwefel zu gasförmigem Schwefeldioxid oxidierte, wurden ebenso unter Luft ausgeführt wie die der bereits bei der Probenherstellung gerösteten Proben. Die HT-LSCM-Versuche für das Schmelzen der Sulfide wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt, um das Rösten der Sulfide zu verhindern. Durch die gewählte Heizrate von 20°C min⁻¹ musste die maximale Ofentemperatur auf 1600°C begrenzt werden. Die Temperaturprogramme inklusive Ofenatmosphäre sind für alle Ausbausteine in Tabelle 10 zusammengefasst [74].

Tabelle 10: Temperaturprogramme für die HT-LSCM-Versuche zur Bestimmung erster Schmelzphasen in infiltrierten Ausbausteinen.

Steinsorte	Heiz- und Kühlgeschwindigkeit	Temperatur	Haltezeit	Ofenatmosphäre
Magnesiastein, Magnesiaspinellstein, Magnesiochromitstein geröstet (Bereiche a-d)	50°C min ⁻¹	150°C	1 min	Luft
		150°C		
	380°C min ⁻¹	1000°C		
	20°C min ⁻¹	1200°C		
	10°C min ⁻¹	1650°C		
		1650°C	1 min	
	-400°C min ⁻¹	Raumtemperatur		
Sulfidhaltiger Magnesiochromitstein (Bereich c)	20°C min ⁻¹	1600°C	1 min	Argon (Sulfide schmelzen)
		1600°C		
	-400°C min ⁻¹	Raumtemperatur		
Sulfidhaltiger Magnesiochromitstein (Bereich c)	10°C min ⁻¹	1400°C	1 min	Luft (Sulfide rösten)
		1400°C		
		-400°C min ⁻¹	Raumtemperatur	

3.3 Auswertung von HT-LSCM-Versuchen

Für die Versuche dieser Arbeit wurde die Ofentemperatur mit der Software HiTOS-D [78] der Fa. Yonekura gesteuert. Bei den in-situ-Beobachtungen der Schmelz-, Lösungs- und Kristallisationsversuche wurden Versuchsbilder aufgenommen und zusammen mit der Temperaturinformation als Video ausgegeben. Mittels eines Datenloggers wurde die Proben temperatur aufgezeichnet und bei der Auswertung den aus den Videos entnommenen Bildern zugeordnet. Die Bilder wurden anschließend versuchsspezifisch ausgewertet.

Die Verwendung eines akusto-optischen Bauelements im Laserkonfokalkopf erlaubt sehr hohe Scanraten. Bei voller Auflösung von 1024×1024 Bildpunkten beträgt die maximale Scanrate 15 Bilder pro Sekunde, bei einer niedrigeren Auflösung von 1024×256 Bildpunkten werden Scanraten bis zu 60 Bildern pro Sekunde erreicht [4]. Die Bildwechselfrequenz beträgt 60 Hz und für die HT-LSCM-Versuche wurde eine Auflösung von 1024×1024 Pixeln gewählt. Die Bildrate wurde im untersuchten Temperaturbereich mit 10 Bildern pro Sekunde für Auflösungsversuche, je nach Kristallisationsgeschwindigkeit zwischen 5 und 20 Bildern pro Sekunde für Kristallisationsversuche und mit 2 Bildern pro Sekunde für Versuche zur Bestimmung erster Schmelzphasen festgelegt.

3.3.1 Auswertung von Auflösungsversuchen

Während der Auflösungsversuche schrumpfen die Partikel bei isothermer Temperatur von 1550 °C von der ursprünglichen Größe, bis sie komplett aufgelöst sind. Die Messanordnung für die Auflösung von Alumina- und Zirkoniapartikeln ist in Kapitel 3.2.1 angegeben. Die Versuchsvideos werden mit ImageJ, einem plattformunabhängigen Bildbearbeitungsprogramm auf Basis der Programmiersprache Java, grafisch ausgewertet [79]. Hierfür wird bei ausgewählten Bildern die Partikelform genau nachgezeichnet und das Programm berechnet daraus die Querschnittsfläche. Aus der Querschnittsfläche werden dann äquivalente Radien und Durchmesser berechnet, die zusammen mit der Zeitinformation als Durchmesser/Zeit-Diagramme dargestellt und für die Berechnung von effektiven binären Diffusionskoeffizienten verwendet werden. Sphärische Partikel erleichtern zwar die Auswertung, da sie auch bei Rotation den gleichen Querschnitt besitzen, dennoch ist es mit dieser Methode auch sehr gut möglich, reale nichtsphärische Partikel zu untersuchen.

Als Beispiel für die Partikelauflösung ist in der nachfolgenden Abbildung 28 die Auflösung eines realen Zirkoniapartikels in der Baustahlschlacke MS 2 bei 1550 °C dargestellt. Um das Auflösungsverhalten der unterschiedlichen Partikel vergleichen zu können, wurde die Analyse bei einem äquivalenten Durchmesser von $300\text{ }\mu\text{m}$ begonnen. Abbildung 28a zeigt das ZrO_2 -Partikel nach dem Einwerfen inklusive dem mit ImageJ [79] nachgezeichneten Umfang für die Flächenmessung. Der äquivalente Durchmesser beträgt zu diesem Zeitpunkt $427\text{ }\mu\text{m}$. Bild b) zeigt das Partikel am Beginn der Auswertung mit einem äquivalenten Durchmesser von $300\text{ }\mu\text{m}$ $112,7$ Sekunden nach dem ersten Bild und c) ist das Partikel mit einem äquivalenten Durchmesser von $100\text{ }\mu\text{m}$ $337,9$ Sekunden nach dem ersten Bild.

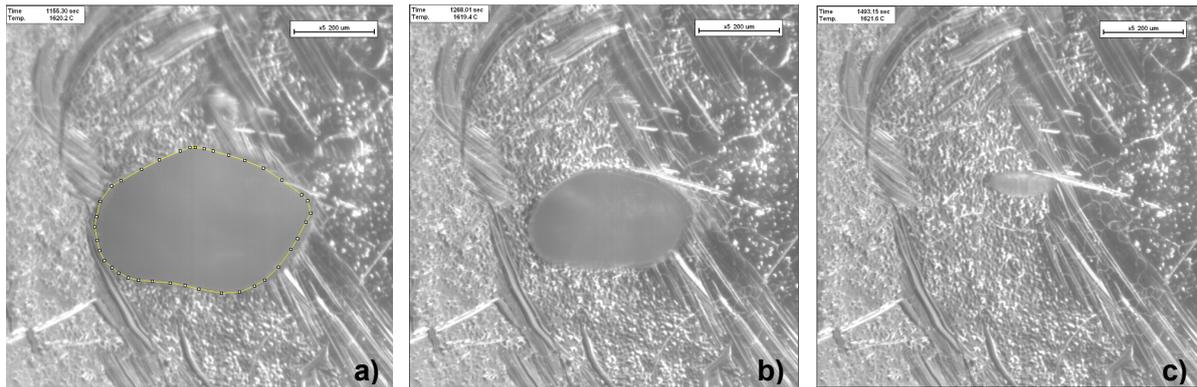


Abbildung 28: HT-LSCM-Bild der Auflösung eines realen Zirkonpartikels in MS 2 bei 1550 °C
a) nach dem Einwerfen ($d = 427 \mu\text{m}$), b) nach 112,7 Sekunden ($d = 300 \mu\text{m}$) und
c) nach 337,9 Sekunden ($d = 100 \mu\text{m}$).

Auflösung in originalen Gießschlacken aus dem Betrieb:

Da sich die chemische Zusammensetzung von realen Gießschlacken mit flüchtigen Bestandteilen über die Versuchszeit verändert, wurden die Partikel immer nach 1100 Sekunden Versuchsdauer eingeworfen. Damit wurde sichergestellt, dass die einzelnen Versuche vergleichbar sind, da sich alle Partikel in einer fast identen Gießschlacke auflösen. Alle Schlacken/Partikel-Kombinationen wurden mindestens 3-mal gemessen, wobei sich pro Versuch jeweils nur ein Partikel in einer neuen Schlacke auflöste. Nach den Versuchen wurde die Schlacke schnellstmöglich ($400^\circ\text{C min}^{-1}$) abgekühlt und anschließend wurde die glasig erstarrte Schlacke aus den Tiegeln gebrochen. Es wurden Anschliffe angefertigt und die chemische Zusammensetzung der Schlacken nach den Versuchen mittels REM-EDS ermittelt.

Die originalen Gießschlacken MS 1-7 wurden nach dem in Kapitel 2.2 beschriebenen Auflösungsmodell nach der Gleichung (10), in der die Auflösungsgeschwindigkeit durch Diffusion in der Nernst'schen Grenzschichtdicke limitiert ist, berechnet. Der konvektive/advektive Massentransport aufgrund der wandernden Grenzschicht wurde berücksichtigt und die Grenzschichtdicke wurde als Näherung dem Partikelradius gleichgesetzt. Die thermochemischen Berechnungen der Sättigungskonzentrationen wurden mit dem Equilib Modul von FactSage 6.4 [58] durchgeführt.

Auflösung in synthetischen Schlacken:

Die chemische Zusammensetzung von synthetischen Schlacken ohne flüchtige Bestandteile kann über die Versuchszeit als konstant angenommen werden. Deshalb ist es möglich, binäre effektive Diffusionskoeffizienten zu berechnen.

Im Rahmen der Auswertungen von originalen Schlacken wurde festgestellt, dass sowohl Alumina als auch Zirkonpartikel am Beginn des Versuches zu Boden sinken und dass aufgrund des dann am Tiegelboden ruhenden Partikels die Relativgeschwindigkeit zwischen der Schlackenströmung und dem Partikel am höchsten ist. In Abhängigkeit von der Strömung und der Teilchengröße stellt sich eine gewisse Diffusionsgrenzschichtdicke ein.

Um diese zu beschreiben, benötigt man zunächst dimensionslose Kennzahlen. In der Gleichung nach Frössling [80] (Gleichung (21)) ist die Abhängigkeit der Sherwood-Zahl (Sh) von der Reynolds-Zahl (Re) und der Schmidt-Zahl (Sc) ersichtlich [60].

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

In einem nächsten Schritt substituiert man die dimensionslosen Kennzahlen mit deren Berechnungen und erhält die Gleichung (22) [60].

$$\frac{\beta \cdot d}{D_{eff}} = 2 + 0,6 \cdot \left(\frac{\nu}{D_{eff}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{u \cdot d}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Die Relativgeschwindigkeit ist demnach proportional zu einer Potenz des Durchmessers. Bei der Stokes'schen Gleichung (23a) wäre es die zweite Potenz. Durch das Ersetzen des Radius mit dem Durchmesser, Einsetzen der kinematischen Viskosität und Zusammenfassung der Konstanten zu k erhält man die Gleichung (23b) [60].

$$u = \frac{2 \cdot R^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_f)}{\eta} \quad (23a) \longrightarrow (23b) \quad u = k \cdot \nu^{-1} \cdot d^2 \quad (23)$$

Substituiert man nun u in Gleichung (22), drückt den Stoffübergangskoeffizient β durch $\frac{D_{eff}}{\delta}$ aus und fasst wieder alle Konstanten zu K zusammen, dann erhält man für die Nernst'sche Grenzschichtdicke δ die Gleichung (24).

$$\delta = \frac{R}{1 + K \cdot R^n} \quad (24)$$

Die Gleichung zeigt, dass die Grenzschichtdicke ein Maximum für $n > 1$ haben kann. Ein solches Maximum ermöglicht bei entsprechender Parameterwahl einen Bereich näherungsweise konstanter Grenzschichtdicke. Bei geringeren Radien nimmt dann die Grenzschichtdicke ab, wobei die Steigung von δ in Abhängigkeit von R im Ursprung 1 beträgt. Dieser Bereich näherungsweise konstanter Grenzschichtdicke entspricht gut jenen Messungen, bei denen bei nicht zu geringen Durchmessern ein weiter Bereich annähernd linear und nicht parabolisch verläuft. Für die weiteren Rechnungen wurde für n der Wert 1,5 verwendet. Dafür gibt es folgende Rechtfertigungen: Einerseits lassen sich damit die Messergebnisse gut wiedergeben. Auch eine Identifikation dieses Parameters aus dem Experiment ergibt häufig einen Wert nahe von 1,5. Darüber hinaus erhält man den Wert 1,5, wenn man für die Geschwindigkeit u in Gleichung (22) die Relativgeschwindigkeit nach der Stokes'schen Gleichung einsetzt bzw. annimmt, dass diese proportional zur zweiten Potenz des Durchmessers ist. Mit dieser Näherung für die effektive Grenzschichtdicke ergibt sich aus Gleichung (9) die folgende Differentialgleichung [60].

$$\frac{dR}{dt} = -D_{eff,i} \cdot \frac{1 + K \cdot R^{1,5}}{R} \cdot \frac{c_{i,s}^l - c_{i,0}^l}{c_i^r - V_v \cdot c_{i,s}^l} \quad (25)$$

Nach ihrer teilweise numerischen Integration erhält man für jede durchgeführte Messung ein überbestimmtes Linearsystem, das durch ein herkömmliches Regressionsverfahren gelöst werden kann. Die Lösung ergibt die Konstante K sowie den Diffusionskoeffizienten [60].

Um die Genauigkeit der Berechnung von Diffusionskoeffizienten zu prüfen, wurden vier unterschiedliche Ansätze ausgewählt. Die Diffusionskoeffizienten wurden berechnet und die Fehler der einzelnen Ansätze für den jeweiligen Versuch wurden entsprechend der Summe der quadratischen Residuen der gemessenen ($R_{m,i}$) und berechneten Radien ($R_{b,i}$) verglichen. Der Fehler wird analog einer Standardabweichung σ angegeben, wie in Gleichung (26) ersichtlich ist.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-2} \cdot \sum_{i=0}^n (R_{b,i} - R_{m,i})^2} \quad (26)$$

Die Versuchsdaten wurden mit den Simulationen folgender vier Ansätze verglichen:

- Methode 1: Das erste Modell ist das klassische Shrinking Core Model [19, 20, 62]. Hier wird der effektive binäre Diffusionskoeffizient $D_{eff,i}$ mittels der in Kapitel 2.2.1 erläuterten Gleichung (6b) aus der Konzentrationsdifferenz, dem Anfangsradius, der Auflösungszeit und der Partikeldichte berechnet, wobei die Nernst'sche Grenzschichtdicke dem Radius entspricht. Die Radius/Zeit-Kurven sowie die Residuen werden aus dem zuvor ermittelten $D_{eff,i}$ berechnet.
- Methode 2: Bei dem zweiten Modell wird $D_{eff,i}$ mittels der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Gleichung (10) [60] berechnet. Im Gegensatz zur Methode 1 berücksichtigt dieses Modell den konvektiven Anteil der Diffusion (wandernde Grenzschicht). Die Grenzschichtdicke stimmt, wie auch bei Methode 1, mit dem jeweiligen Radius überein. Neben den bei Methode 1 genannten Daten wird für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten auch das partielle volumetrische Volumen und die Konzentration der diffundierenden Spezies i im Refraktärmaterial benötigt. Wie bei der Methode 1 ergeben sich die Radius/Zeit-Kurven und die Residuen aus den zuvor ermittelten $D_{eff,i}$ [60].
- Methode 3: Das dritte Modell beruht auf der in diesem Kapitel beschriebenen Gleichung (25) [60]. Bei dieser Methode werden zwei Schritte benötigt: zuerst die Identifikation und dann die Simulation. Der Identifikationsschritt ermittelt, nach Integration der Gleichung (25), den effektiven binären Diffusionskoeffizienten und die Konstante K mit einem Regressionsverfahren. Im Simulationsschritt wird die Differentialgleichung mit dem Verfahren nach

Heun numerisch gelöst. Analog den vorherigen Modellen werden eine Radius/Zeit-Kurve und die Residuen aus gemessenen und berechneten Radien ausgegeben. Für die Berechnungen werden die gleichen Daten wie für die Methode 2 verwendet und die effektive Grenzschichtdicke ist, wie in Gleichung (24) beschrieben, über die Auflösungszeit nicht konstant [60].

Methode 4: Die vierte Methode basiert auf der Erweiterung des Modells (Gleichung (13)) von Feichtinger [21] um den konvektiven Anteil der Diffusion [60]. Mit einem Optimierungsverfahren werden aus der Gleichung (14) (Kapitel 2.2.1) der Parameter f und der effektive binäre Diffusionskoeffizient aus den Messdaten bestimmt. Anschließend werden daraus eine Radius/Zeit-Kurve nach der Gleichung (14) berechnet sowie die Residuen aus gemessenen und berechneten Radien ausgegeben.

3.3.2 Auswertung von Kristallisationsversuchen

Für die Auswertung der Versuche werden Bilder aus den HT-LSCM-Kristallisationsvideos mittels des im vorigen Kapitel beschriebenen Programmes ImageJ ausgewählt und separat abgespeichert [79]. Mit einem Bildbearbeitungsprogramm werden die kristallinen Phasen händisch blau eingefärbt. Die Bereiche, in denen bis zum Versuchsende keine Kristallisation auftritt, werden rot eingefärbt und als Schablone auf die anderen Bilder übertragen. Die flüssige Schlacke wird nicht eingefärbt. In Abbildung 29 ist die Kristallisation einer Baustahlschlacke zu sehen. In a) ist noch die gesamte Schlacke flüssig, in b) ist sie partiell auskristallisiert und in c) ist die grafische Auswertung eines Kristallisationsbildes mit eingefärbter kristalliner Fläche dargestellt.

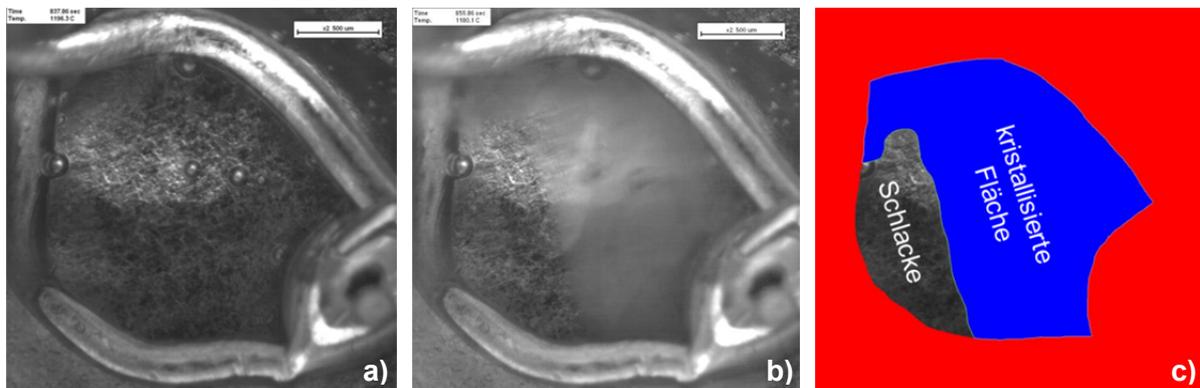


Abbildung 29: HT-LSCM-Bilder der Kristallisation einer Baustahlgießschlacke während eines CCT-Experiments mit a) flüssiger Schlacke, b) partiell kristallisierter Schlacke und c) grafischer Auswertung.

Ein selbsterstelltes Programm analysiert die zuvor eingefärbten Bilder und berechnet den kristallinen Anteil sowie den wachstumsfähigen Umfang für jedes Bild. Der kristalline Anteil wird dann in Form von TTT- und CCT-Diagrammen in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur dargestellt. Mit der in Kapitel 2.3 beschriebenen Gleichung (20) wird aus diesen Daten im Anschluss die Kristallisationsgeschwindigkeit berechnet und analog der Veröffentlichung von Harmuth et al. ausgewertet [72].

Mittels der in Abbildung 30a angeführten linearen (v1-v2) und polynomischen Funktionen (v3-v4) wird der Verlauf der Kristallwachstumsgeschwindigkeit über den kristallinen Anteil beschrieben. Die Steigung von v1 ist nahe 0, d.h. das konstante Glied dieser Approximation entspricht nahezu der mittleren Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Residuen aller 4 Ansätze sind in Abbildung 30b dargestellt. Demnach sind die Varianten v2 bis v4 der Variante v1 vorzuziehen.

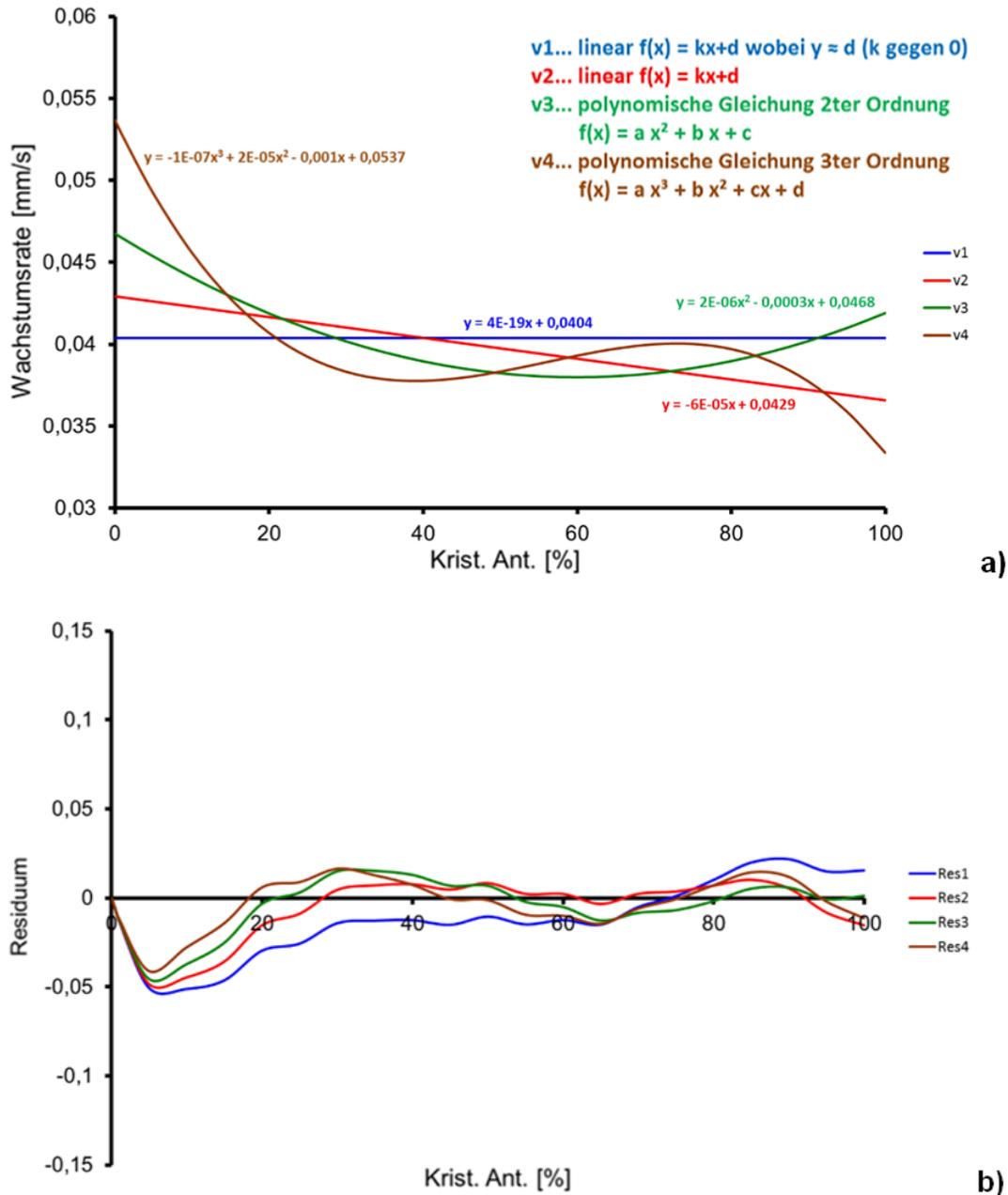


Abbildung 30: Darstellung eines TTT-Kristallisationsversuchs von MS 3 bei 1100 °C als a) Kristallwachstumsgeschwindigkeitsdiagramm und b) Residuendiagramm der Linear- und Polynomfunktionen [75].

3.3.3 Bestimmung erster Schmelzphasen in infiltrierten feuerfesten Ausbausteinen

Die Ausbausteine wurden, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, mittels REM-EDS analysiert. Für die HT-LSCM-Messung wurden die ausgeschnittenen Probestücke so in die Platintiegel eingelegt, dass die REM-Bilder dem Probenbereich im HT-LSCM entsprechen. Die Mineralphasen sind bekannt und wurden in den REM-Bildern gekennzeichnet, um nach dem Versuch die Videos mittels Bildbearbeitung auszuwerten. Dazu wurden die Videos des Aufheizens untersucht und die erste Schmelzphasenbildung in Abhängigkeit von Nachbarphasen bestimmt. Anschließend wurde die auf den Videos angegebene Ofentemperatur mit den Probetemperaturdaten des Datenloggers abgeglichen und den invarianten Punkten zugeordnet. Der Anschliff des Magnesiasteins wurde durch das Polieren mittels Bleischeibe teilweise kontaminiert, indem sich Poren mit Blei füllten. Da das Blei, das als weiße Phase im REM-Bild erscheint, nach der Oxidation schmelzpunkterniedrigend wirkt und bei hohen Temperaturen sehr mobil ist, wurden vom Bleiabrieb beeinträchtigte Bereiche von der Auswertung ausgeschlossen. Von den in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Probestücken wurden mindestens 3 repräsentative Stellen gemessen und deren invariante Punkte gemittelt, um Messabweichungen zu minimieren. In Abbildung 31 ist ein repräsentativer Bereich des Magnesiasteins dargestellt. In a) sieht man ein REM-Bild mit den analysierten Stellen A und C inklusive der gekennzeichneten Mineralphasen (1) Periklas, (2) Merwinit und (3) Monticellit. Das HT-LSCM-Bild b) zeigt den gleichen Probenbereich während des Aufheizens bei 1465 °C. Erste Schmelzphasen haben sich bereits gebildet und sind für die Stelle A eingefärbt. Es ist ersichtlich, dass bei dieser Temperatur bereits der gesamte Monticellit geschmolzen ist, Merwinit gerade schmilzt, Periklas aber noch präsent ist. Durch weiteres Aufheizen liegen nur noch Periklas und Schmelzphase vor, wie in dem HT-LSCM-Bild c) bei einer Probetemperatur von 1469 °C zu sehen ist [74].

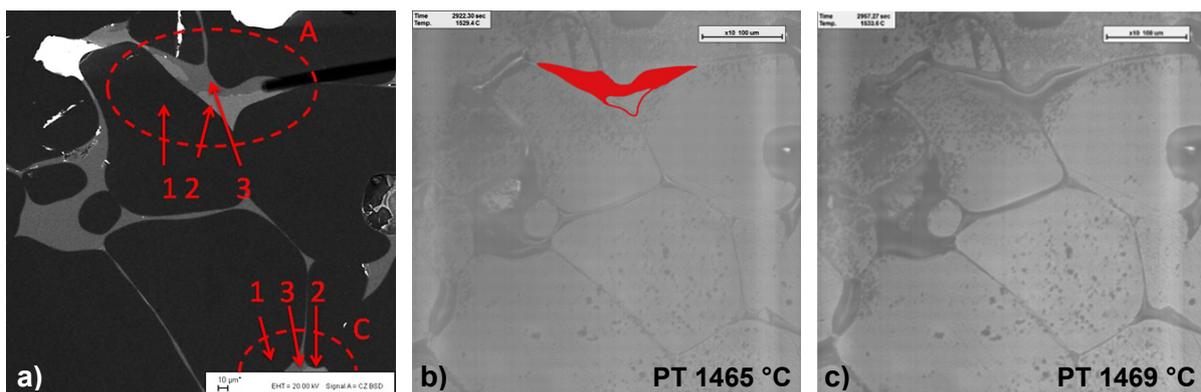


Abbildung 31: Repräsentativer Bereich des Magnesiasteins als a) REM-Bild mit den Mineralphasen (1) M, (2) C_3MS_2 und (3) CMS, b) als HT-LSCM-Bild mit gekennzeichneter Schlackenphase im Bereich A und c) als HT-LSCM-Bild mit nur 2 Phasen, M und Schlacke; adaptiert nach [74].

Die Ergebnisse der einzelnen Bereiche der infiltrierten Ausbausteine wurden anschließend mit Phasendiagrammen und thermochemischen Berechnungen verglichen.

4. ERGEBNISSE DER AUFLÖSUNGSVERSUCHE

4.1 Messungen an Gießschlacken

In diesem Kapitel werden Auflösungsversuche von ideal sphärischen Alumina- und Zirkonipartikeln behandelt. Des Weiteren wird das Auflösungsverhalten der ideal sphärischen monokristallinen Partikel mit jenem der realen mono- und polykristallinen Zirkonipartikel verglichen.

4.1.1 Auflösung von ideal sphärischen Al_2O_3 - und ZrO_2 -Partikeln in originalen Gießschlacken

Die in Kapitel 3.1.1 charakterisierten originalen Gießschlacken MS 1-7 wurden für die Auflösungsversuche von ideal sphärischen Al_2O_3 - und ZrO_2 -Partikeln herangezogen. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse konnte für viele Schlacken/Partikel-Kombinationen eine relativ große Abweichung der Auflösungszeiten einzelner Versuche vom Mittelwert festgestellt werden. Im Zuge der Literaturstudie für diese Dissertation wurden Veröffentlichungen von Verhaeghe und Liu [14, 25] gefunden, die das Lattice Boltzmann Modelling (LBM) verwendeten, um diffusionskontrollierte Auflösung in Abhängigkeit des lokalen Aufenthaltsortes eines Partikels zu beschreiben. Bereits während der Versuche konnte durch die Platzierung des Probenthermoelementes für die Proben temperaturmessung ermittelt werden, dass sich ein Temperaturgradient innerhalb des Platintiegels einstellt. Der Spiegelofen erzeugt die höchste Heizleistung genau im oberen Brennpunkt des Ofenraumes. Deshalb ist bei der Versuchsdurchführung sehr darauf zu achten, dass der Probenhalter mittig und in der richtigen Höhe justiert ist, um die benötigte Proben temperatur dort zu erreichen, wo sie gewünscht ist. Da die Literaturstellen von Verhaeghe und Liu diese Messergebnisse bestätigten, wurden alle Auflösungsversuche auf die Partikellage überprüft und, wie in Abbildung 32 ersichtlich ist, eingeteilt.

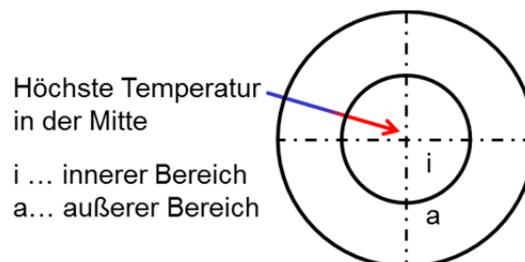


Abbildung 32: Darstellung zur Definition der Partikellage im Platintiegel.

Pro Gießschlacke wurden zwischen 3 und 11 Versuche mit Alumina und zwischen 3 und 6 Versuche mit Zirkonia durchgeführt, wobei für jedes Partikel ein neuer Tiegel verwendet wurde. Anschließend wurde für jeden Versuch dokumentiert, in welchem Tiegelbereich sich das Partikel den Großteil der Auflösungszeit befand. Es hatte keinen Einfluss auf das Auflösungsverhalten, in welchem Viertel des Tiegels sich das Partikel auflöste, sehr wohl aber der Abstand des Partikels zur Tiegelmitte. Zum Vergleich wurden anschließend nur jene

Versuche zur Mittelwertberechnung herangezogen, bei denen sich die Partikel die meiste Zeit in der inneren Hälfte des Tiegelradius befanden. In der Abbildung 33 sind die Durchmesser/Zeit-Diagramme für a) alle Auflösungsversuche von ZrO_2 in MS 1 zu sehen und b) stellt nur jene Versuche dar, wo die Partikelauflösung in der Tiegelmitte erfolgte. Es ist deutlich zu sehen, dass die Streuung der Auflösungszeiten durch diese Auswerteroutine deutlich abnahm.

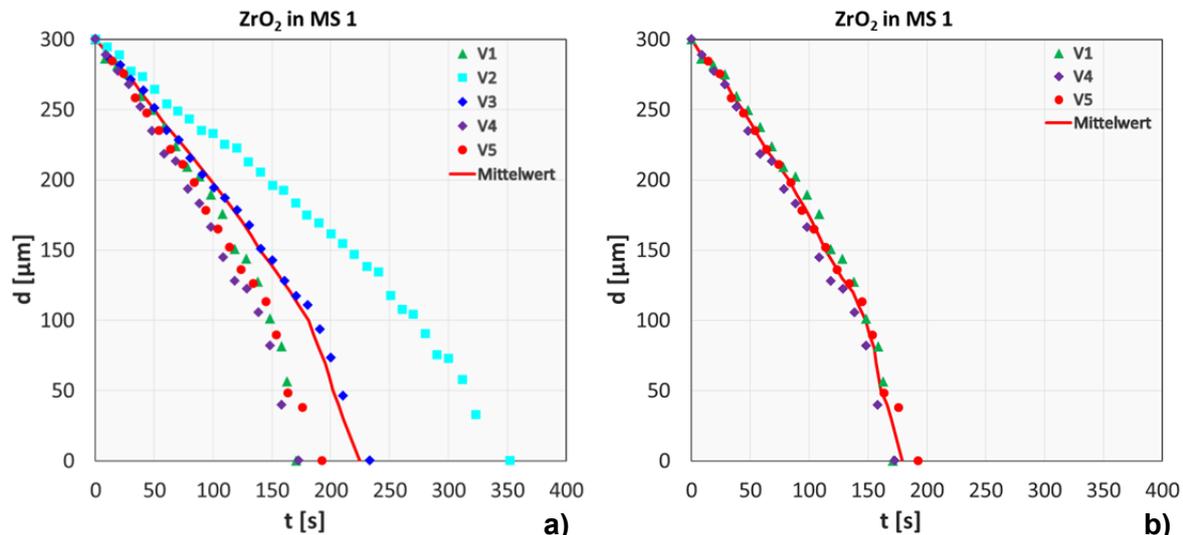


Abbildung 33: Durchmesser/Zeit-Diagramm für a) alle Auflösungsversuche von ZrO_2 in MS 1 und b) nur Versuche mit Partikelauflösung in der Tiegelmitte.

Die Diagramme in Abbildung 33 stehen stellvertretend für alle Ergebnisse mit Zirkonia und Alumina. Aus diesem Grund sind im weiteren Verlauf dieser Arbeit nur Auswertungen mit der Partikelauflösung in der Tiegelmitte angeführt. Für alle Gießschlacke/Partikel-Kombinationen blieben mindestens zwei repräsentative Versuche übrig, um das Auflösungsverhalten miteinander zu vergleichen und effektive binäre Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Die Diagramme aller Auflösungsversuche für Al_2O_3 und ZrO_2 sind im Bildanhang zu finden (Abbildung B 2 bis B 14).

Vergleicht man die Daten der chemischen Zusammensetzung und der dynamischen Viskosität in Tabelle 3 (Kapitel 3.1.1) mit der Auflösungsdauer in Abbildung 34, fällt auf, dass einerseits die Viskosität mit zunehmender Basizität (C/S) abnimmt und andererseits die Auflösungsgeschwindigkeit mit abnehmender Viskosität ansteigt. Da die Auflösung von Partikeln in Schlacken diffusionsabhängig ist und der Diffusionskoeffizient nach der Eyring-Gleichung (Kapitel 2.2 Gleichung (15b)) indirekt proportional zur Viskosität ist, kann dieser Zusammenhang hiermit auch für Auflösungsversuche von realen Gießschlacken verifiziert werden.

In der Abbildung 34 sind die mittleren Auflösungszeiten für Al_2O_3 - und ZrO_2 -Partikel in Abhängigkeit von der Schlackenbasizität dargestellt. Jeder Punkt im Diagramm steht für eine Gießschlacke und für mehrere Auflösungsversuche von Alumina oder Zirkonia. Der Partikelradius war zur Zeit $t=0$ bei allen Versuchen gleich groß und betrug $150\ \mu m$. Mit der Weichstahlgießschlacke MS 7 konnten keine Auflösungsversuche mit Al_2O_3 -Partikeln

ausgewertet werden, da sich diese in der Schlacke bewegten und die Sichtbarkeit innerhalb der Schlacke mit 1,68 Gew.% Fe₂O₃ nicht mehr ausreichend war. Im Diagramm kann man deutlich erkennen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit mit dem C/S-Verhältnis für beide Oxide in einem ähnlichen Maß zunimmt und dass sie für Alumina in Summe ca. 3-mal höher ist als die von ZrO₂-Partikeln.

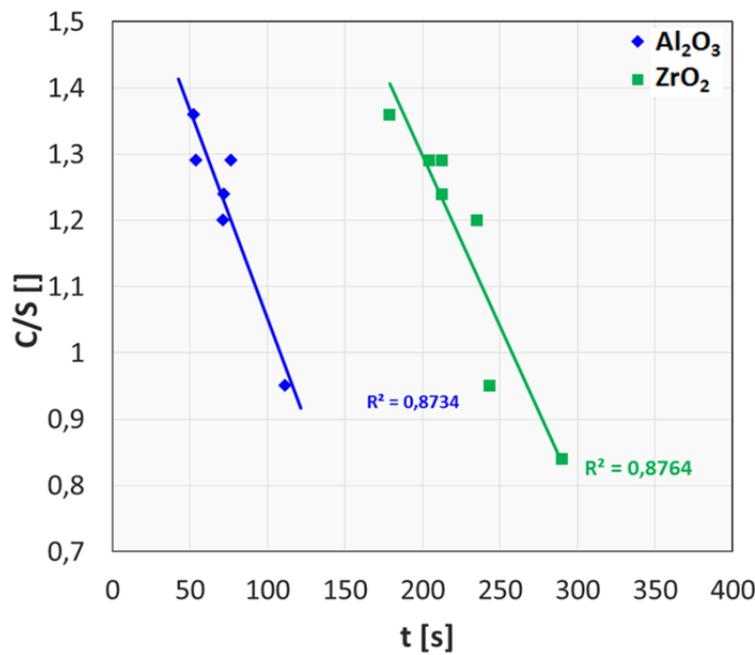


Abbildung 34: Basizität/Zeit-Diagramm für alle Auflösungsversuche von Al₂O₃ und ZrO₂ in den originalen Gießschlacken MS 1-7; nur Versuche mit Partikelauflösung in der Tiegelmitte.

Auch bei dieser Auswertung verbesserte sich das Bestimmtheitsmaß des linearen Zusammenhangs von Auflösungsdauer zu Basizität durch die ausschließliche Auswertung der Versuche mit Partikelauflösung in der Tiegelmitte von 0,75 für Al₂O₃ und 0,78 für ZrO₂ zu 0,87 für Al₂O₃ und 0,88 für ZrO₂. In Tabelle 11 sind die Auflösungszeiten der einzelnen Schlacken/Partikel-Kombinationen inklusive der Standardabweichung, der Partikellage, dem C/S-Verhältnis und der gemessenen sowie berechneten Viskosität zusammengefasst.

Tabelle 11: Zusammenfassung der ZrO₂- und Al₂O₃-Auflösungszeiten in MS 1 bis MS 7.

Schlacke	Al ₂ O ₃			ZrO ₂			C/S original	η ₁₃₀₀ [dPas]	η _{FS,1550} [dPas]
	Δt für Ø 300 µm [s]	σ: Δt für Ø 300 µm [s]	Partikel innen / außen	Δt für Ø 300 µm [s]	σ: Δt für Ø 300 µm [s]	Partikel innen / außen			
MS 1	52,6	1,6	2/2	178,8	9,7	4/2	1,36	0,64	0,58
MS 2	54,0	6,1	5/6	204,2	19,1	4/0	1,29	0,73	0,45
MS 3	71,7	20,6	5/5	235,2	31,1	3/0	1,20	1,23	0,72
MS 4	76,7	1,7	2/2	212,5	17,9	3/3	1,29	0,92	0,64
MS 5	71,9	3,1	2/1	212,5	23,0	2/1	1,24	0,74	0,66
MS 6	111,4	3,2	2/1	243,3	13,8	3/0	0,95	1,42	0,81
MS 7	nicht auswertbar			290,0	17,6	3/1	0,84	2,06	0,98

In Abbildung 35 und Abbildung 36 sind die Mittelwertkurven für Alumina- und Zirkonia-Auflösungsversuche in den Gießschlacken MS 1 bis MS 7 in Durchmesser/Zeit-Diagrammen zusammengefasst. Al_2O_3 -Partikel lösen sich zwischen 52,6 Sekunden in MS 1 und 111,4 Sekunden in MS 6 auf. ZrO_2 -Partikel brauchen deutlich länger und lösen sich zwischen 178,8 Sekunden in MS 1 und 290,0 Sekunden in MS 7 auf. Die Verläufe der gemittelten Auflösungskurven der Al_2O_3 - und ZrO_2 -Partikel ähneln einander jedoch sehr. Die Abhängigkeit des Auflösungsverhaltens von Viskosität und C/S-Verhältnis ist in den Diagrammen veranschaulicht.

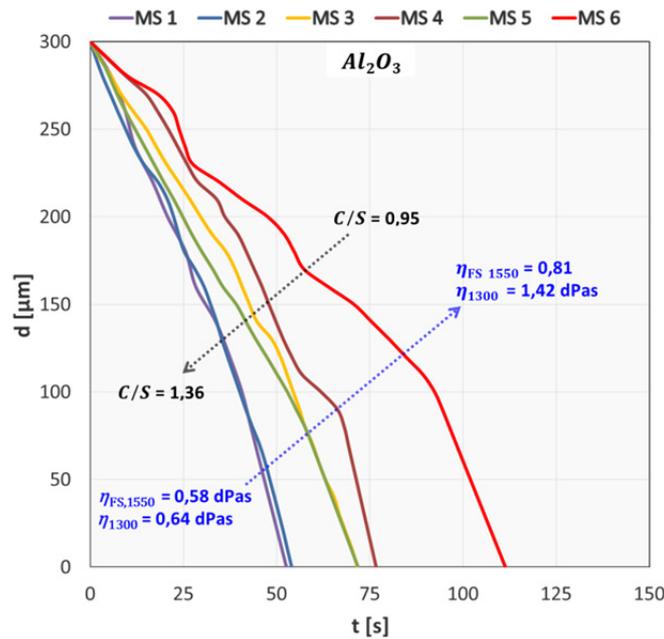


Abbildung 35: Durchmesser/Zeit-Diagramm für die Auflösung von Al_2O_3 in den originalen Gießschlacken MS 1 bis MS 6.

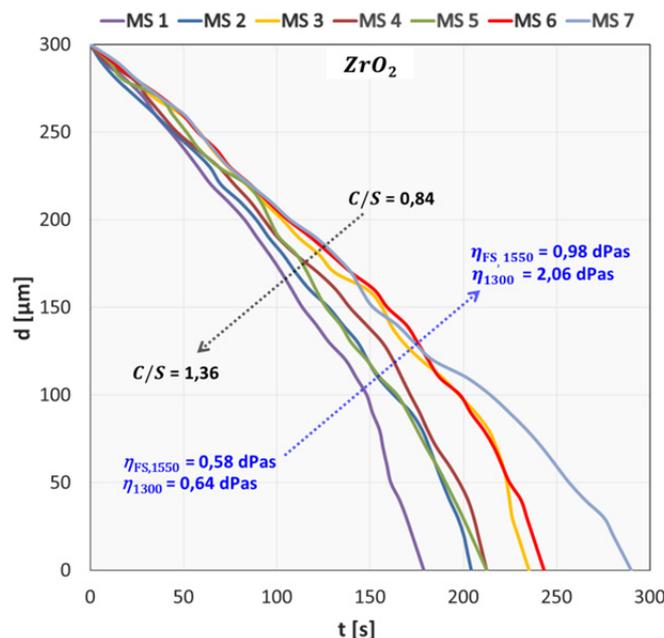


Abbildung 36: Durchmesser/Zeit-Diagramm für die Auflösung von ZrO_2 in den originalen Gießschlacken MS 1 bis MS 6.

Während der Versuchsdurchführung entweichen flüchtige Bestandteile aus den Gießschlacken. Als Hauptkomponenten der entweichenden Gasphase werden in der Literatur NaF, KF, SiF₄, AlF₃, NaAlF₄, Na₂AlF₅, AlOF, CaF₂ und BF₃ genannt. Untersuchungen von Park et al. zeigen zusätzlich, dass bei einem C/S-Verhältnis von 0,8 bis 1 in silikatischen Schlacken hauptsächlich SiF₄ entweicht und darüber CaF₂ abdampft [36, 81, 82].

Aus diesem Grund veränderten sich die chemischen Zusammensetzungen der Gießschlacken während der Versuchsdauer, wodurch es nötig wurde, sie nach den Versuchen erneut zu bestimmen, wie es in Kapitel 3.1.1 erläutert wurde. Die chemischen Zusammensetzungen wurden nach jeweils einem HT-LSCM-Experiment mittels EDS gemessen und sind in Tabelle 12 einander gegenübergestellt. In den Schlacken konnte kein Kaliumoxid mehr detektiert werden und der Na₂O-Gehalt nahm stark ab. Lithiumoxid ist ein zu leichtes Element, um mittels REM-EDS detektiert zu werden, weshalb es in der chemischen Analyse ebenfalls nicht aufscheint. Auch konnte nach den Versuchen weder Boroxid noch Fluor gefunden werden. Das C/S-Verhältnis veränderte sich durch das Entweichen der flüchtigen Bestandteile ebenfalls und befindet sich im Bereich von 0,74-1,46.

Tabelle 12: Zusammenfassung der chemischen Zusammensetzungen der Gießschlacken MS 1 bis MS 7 nach den HT-LSCM-Auflösungsversuchen.

Oxide	Baustahlschlacken					Weichstahlschlacken	
	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	MS 7
Na ₂ O [Gew.-%]	0	2,23	1,52	2,26	0,95	4,89	4,19
MgO [Gew.-%]	2,98	3,06	0,94	3,20	2,58	1,01	3,68
CaO [Gew.-%]	55,27	53,64	47,88	50,13	55,42	38,86	36,31
TiO ₂ [Gew.-%]	0	0	0	0	0	0	0,03
Fe ₂ O ₃ [Gew.-%]	0	0	0	0	0	2,15	1,55
Al ₂ O ₃ [Gew.-%]	3,44	2,43	6,38	3,17	2,67	6,16	5,44
SiO ₂ [Gew.-%]	38,31	36,66	43,28	39,18	38,38	46,92	48,77
P ₂ O ₅ [Gew.-%]	0	1,98	0	2,06	0	0	0
SO ₃ [Gew.-%]	0	0	0	0	0	0	0,02
Summe	100	100	100	100	100	100	100
C/S []	1,44	1,46	1,11	1,28	1,44	0,83	0,74

Mit der Schlackenzusammensetzung verändert sich natürlich auch das thermochemische Gleichgewicht der aufzulösenden Spezies in der Schmelze, wodurch sich vor und nach dem Versuch eine unterschiedliche Sättigungskonzentration in der Schlacke einstellt. Im Tabellenanhang sind die chemischen Zusammensetzungen der gesättigten Schlacken vor und nach den Versuchen in den Tabellen Tab. C 6 bis Tab. C 9 zu finden. Wenn die Sättigungskonzentration variiert, ist es daher mit der Hochtemperatur-Konfokalmikroskopie nicht möglich, einen exakten Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, vor allem, da dieser nicht jenem der Originalschlacke entspricht. Es können nur Bereiche abgesteckt werden, in denen sich die effektiven binären Diffusionskoeffizienten mit hoher Wahrscheinlichkeit befinden. Die Diffusionskoeffizienten wurden mit der in Kapitel 2.2 beschriebenen Gleichung (10) sowohl

für die Sättigungskonzentrationen (Al_2O_3 und ZrO_2) der originalen Schlacken vor den Versuchen als auch für jene der Schlacken nach den Versuchen berechnet. Alle dafür benötigten Daten und die Diffusionskoeffizienten sind in der Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Daten für die Berechnung effektiver binärer Diffusionskoeffizienten von ZrO_2 und Al_2O_3 (MS 1 bis MS 7) inklusive Ergebnis.

			Baustahlschlacken					Weichstahlschlacken	
			MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	MS 7
allgemein	r_0	[μm]	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0
	$\Delta t_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	[s]	52,6	54,0	71,7	76,7	71,9	111,4	-
	Δt_{ZrO_2}	[s]	178,8	204,2	235,2	212,5	212,5	243,3	290,0
	$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3, 1550^\circ\text{C}}$	[kg/m^3]	3884	3884	3884	3884	3884	3884	3884
	$\rho_{\text{ZrO}_2, 1550^\circ\text{C}}$	[kg/m^3]	5391	5391	5391	5391	5391	5391	5391
Chemische Zusammensetzung vorher	$\rho_{1550^\circ\text{C}}^l \text{ vor}$	[kg/m^3]	2650	2650	2650	2650	2650	2650	-
	$V_{v, \text{Al}_2\text{O}_3} \text{ vor}$	[]	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	-
	$c_{\text{Al}_2\text{O}_3, s}^l \text{ vor}$	[kg/m^3]	1519,0	1553,2	1465,6	1556,3	1500,0	1447,0	-
	$D_{\text{eff}, \text{Al}_2\text{O}_3} \text{ vor}$	[m^2s^{-1}]	2,50E-10	2,28E-10	2,07E-10	1,61E-10	1,89E-10	1,36E-10	-
	$V_{v, \text{ZrO}_2} \text{ vor}$	[]	2,03	2,03	2,03	2,03	2,03	2,03	2,03
	$c_{\text{ZrO}_2, s}^l \text{ vor}$	[kg/m^3]	459,3	621,2	436,6	564,9	476,2	580,0	493,0
	$D_{\text{eff}, \text{ZrO}_2} \text{ vor}$	[m^2s^{-1}]	5,66E-10	3,37E-10	4,58E-10	3,69E-10	4,56E-10	3,12E-10	3,20E-10
Chemische Zusammensetzung nachher	$\rho_{1550^\circ\text{C}}^l \text{ nach}$	[kg/m^3]	2696	2691	2687	2684	2691	2649	-
	$V_{v, \text{Al}_2\text{O}_3} \text{ nach}$	[]	1,44	1,44	1,45	1,45	1,44	1,47	-
	$c_{\text{Al}_2\text{O}_3, s}^l \text{ nach}$	[kg/m^3]	1557,3	1573,5	1455,8	1503,2	1581,7	1432,9	-
	$D_{\text{eff}, \text{Al}_2\text{O}_3} \text{ nach}$	[m^2s^{-1}]	2,39E-10	2,23E-10	2,18E-10	1,77E-10	1,66E-10	1,42E-10	-
	$V_{v, \text{ZrO}_2} \text{ nach}$	[]	2,00	2,00	2,01	2,01	2,00	2,03	2,05
	$c_{\text{ZrO}_2, s}^l \text{ nach}$	[kg/m^3]	51,0	100,8	326,7	293,1	68,1	494,9	475,4
	$D_{\text{eff}, \text{ZrO}_2} \text{ nach}$	[m^2s^{-1}]	6,12E-09	2,66E-09	6,46E-10	8,09E-10	3,83E-09	3,79E-10	3,34E-10

Für die Al_2O_3 -Auflösung in MS 1-6 liegen die $D_{\text{eff}, \text{Al}_2\text{O}_3}$ zwischen $1,36\text{E}-10$ und $2,50\text{E}-10 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und für die ZrO_2 -Auflösung in MS 1-7 liegen die $D_{\text{eff}, \text{ZrO}_2}$ zwischen $3,12\text{E}-10$ und $6,12\text{E}-09 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Für beide Partikelarten ist der Trend erkennbar, dass die effektiven binären Diffusionskoeffizienten sowohl für die chemischen Zusammensetzungen vor als auch nach den Versuchen mit dem C/S-Verhältnis zunehmen bzw. mit zunehmender Viskosität abnehmen. Da die ZrO_2 -Sättigungskonzentrationen der Gießschlacken sehr stark durch das Abdampfen der flüchtigen Bestandteile sinken, kann angenommen werden, dass die Sättigungskonzentrationen der Schlacken während der Auflösungsversuche weitgehend den Analysen der Schlacken nach den Versuchen entsprechen. Vor allem für die Schlacken MS 1, MS 2 und MS 5 liegen die berechneten ZrO_2 -Sättigungskonzentrationen nach den Auflösungsversuchen relativ niedrig und die effektiven binären Diffusionskoeffizienten entsprechend hoch. Zusätzlich liegt die berechnete Viskosität von MS 5 nach den Versuchen mit 1,23 dPas nahe bei jener von MS1 mit 1,28 dPas.

Die Ergebnisse der, mit der chemischen Zusammensetzung nach den Versuchen berechneten, effektiven binären Diffusionskoeffizienten von a) Al_2O_3 ($D_{\text{eff},\text{Al}_2\text{O}_3}$) und b) ZrO_2 ($D_{\text{eff},\text{ZrO}_2}$) sind in der folgenden Abbildung 37 veranschaulicht.

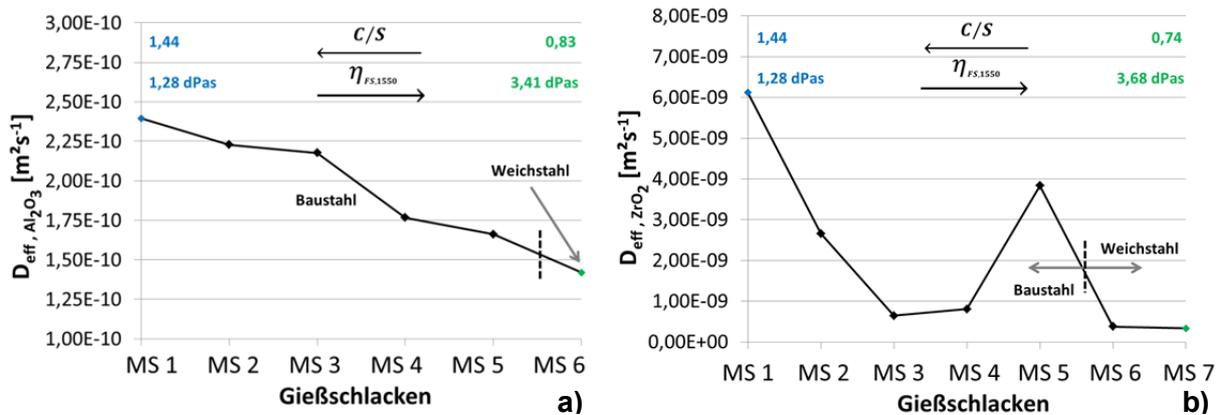


Abbildung 37: Grafische Darstellung der effektiven binären Diffusionskoeffizienten von a) Al_2O_3 ($D_{\text{eff},\text{Al}_2\text{O}_3}$) und b) ZrO_2 ($D_{\text{eff},\text{ZrO}_2}$) für die Auflösung in den originalen Gießschlacken MS 1 bis MS 7.

4.1.2 Vergleich des Auflösungsverhaltens von sphärischen und realen Partikeln

Innerhalb dieses Kapitels wird das Auflösungsverhalten von 4 unterschiedlichen poly- und monokristallinen Partikeln (Kapitel 3.1.2) in den Gießschlacken MS 1, MS 2 und MS 3 (Kapitel 3.1.1) miteinander verglichen.

Ideal sphärische Partikel

Die Auflösungsversuche der ideal sphärischen monokristallinen Alumina- und Zirkonpartikel sind in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Die verwendeten Gießschlacken zeigen ausreichende Transparenz bei 1550 °C, wodurch die Partikel während der HT-LSCM-Versuche gut zu beobachten waren, wie anhand eines ZrO_2 -Partikels in Abbildung 38 zu sehen ist.

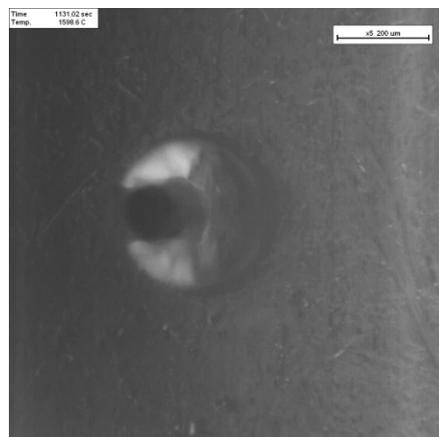


Abbildung 38: HT-LSCM-Bild der Auflösung eines monokristallinen ZrO_2 -Partikels in einer transparenten Gießschlacke bei 1550°C [73].

Die Partikel sanken nach dem Einwerfen auf den Tiegelboden und wurden in allen drei Schlacken erst gegen Ende des Auflösungsprozesses von der Konvektion in der Schlacke mitgerissen. Die Aluminapartikel begannen allerdings, durch die um 28% geringere Dichte, früher aufzuschwimmen. Bei den ideal sphärischen monokristallinen Partikeln konnte keine Erosion festgestellt werden [73].

Reale monokristalline Schmelzzirkoniapartikel

Wie bei den sphärischen Partikeln, konnte bei der Auswertung der monokristallinen Zirkonia ebenfalls keine Erosion eines Partikels beobachtet werden. Es wurden möglichst isometrische Partikel für die HT-LSCM-Versuche mikroskopisch aussortiert. Diese Partikel haben kein perfektes Verhältnis von Höhe zu Breite und Länge, wodurch es zu Rotationsbewegungen kam. Diese vereinzelt Rotationsbewegungen realer Partikel können dazu führen, dass die äquivalenten Radien während der Auswertung kurzfristig ansteigen oder absinken. Da sich zu Beginn des Auflösungsprozesses die Ecken und Kanten der Partikeloberfläche bevorzugt auflösen, wird die Auswertung durch die zunehmend runde, gedrungene Kornform erleichtert. Obwohl die realen Partikel einen Durchmesser von ca. 500 μm besaßen, wurde die Auswertung erst ab 300 μm durchgeführt, um die einzelnen Partikelarten miteinander vergleichen zu können [73].

Im folgenden Diagramm (Abbildung 39) ist die Auswertung für die Auflösungsversuche der realen ZrO_2 -Partikel in der Baustahlgießschlacke MS 1 dargestellt. Wie man erkennen kann, beschreibt die Mittelwertkurve, wie bei den sphärischen Partikeln, einen näherungsweise parabolischen Verlauf. Dieser ist mit den anderen beiden gemessenen Schlacken gut vergleichbar, weshalb die Auflösung der realen Zirkonia in Gießschlacke MS 1 stellvertretend für alle drei Gießschlacken dargestellt ist.

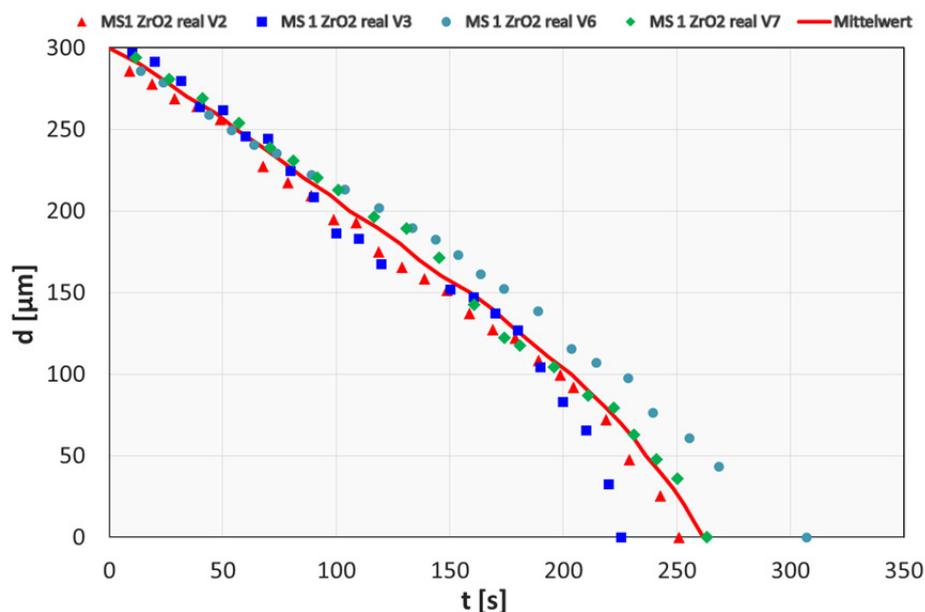


Abbildung 39: Durchmesser/Zeit-Diagramm für die Auflösungsversuche von realen ZrO_2 -Partikeln in MS 1.

Die mittlere Auflösungszeit der realen monokristallinen Schmelzzirkoniapartikel in MS 1 betrug 261,9 Sekunden mit einer Standardabweichung von 29,6 Sekunden. In MS 2 lösten sich die realen Partikel in 267,0 Sekunden mit einer Standardabweichung von 11,8 Sekunden auf. Bei den Versuchen mit MS 3 wurde eine Auflösungszeit von 344,5 Sekunden mit einer Standardabweichung von 21,1 Sekunden gemessen. Analog den Auflösungsversuchen der monokristallinen sphärischen Partikel steigt die Auflösungszeit mit zunehmender Viskosität und abnehmendem C/S-Verhältnis. Die Auflösung eines realen ZrO_2 -Partikels ist in Kapitel 3.3.1 Abbildung 28 in der Gießschlacke MS 2 dargestellt.

Synthetisierte polykristalline Schmelzzirkoniapartikel

Die Abbildung 40 zeigt die Auflösung eines polykristallinen ZrO_2 -Partikels bei 1550 °C. Im HT-LSCM-Bild a) ist das Partikel direkt nach dem Einwurf zu sehen, in b) 175 Sekunden später und in c) 386 Sekunden nach dem ersten Bild. Wie im Bild a) zu sehen ist, waren diese Partikel beim Einwurf größer 500 µm, die Auswertung wurde jedoch zu Vergleichszwecken abermals ab einem äquivalenten Durchmesser von 300 µm durchgeführt. Im Gegensatz zu den anderen Partikelarten konnte bei den polykristallinen Partikeln geringfügige Erosion festgestellt werden. Dabei lösen sich sporadisch winzige Kristallagglomerationen am Partikelrand ab. Da dieses Phänomen nur sehr selten beobachtet werden konnte, ist anzunehmen, dass auch bei diesen Partikeln die Verringerung des Radius hauptsächlich auf diffusionskontrollierte Lösung und nicht auf Erosion zurückzuführen ist.

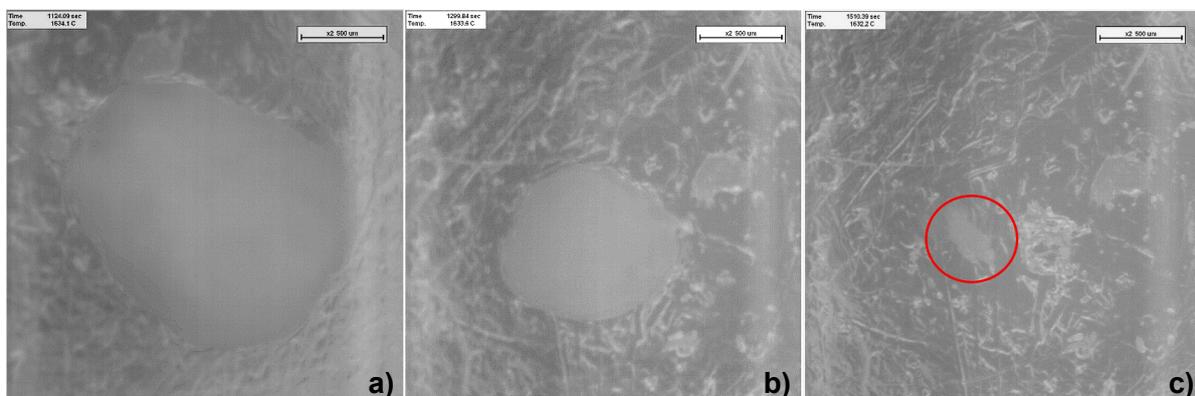


Abbildung 40: HT-LSCM-Bilder der Auflösung eines polykristallinen ZrO_2 -Partikels in MS 1 a) direkt nach dem Einwerfen, b) 175 Sekunden später und c) 386 Sekunden nach dem ersten Bild [73].

In Abbildung 41 ist das Auflösungsverhalten polykristalliner Zirkoniapartikel in der Schlacke MS 3 dargestellt. Der parabolische Kurvenverlauf trat bei allen drei Gießschlacken auf. MS 1 und MS 2 zeigten, wie schon bei den ideal sphärischen Alumina- und den realen Zirkoniapartikeln, ein sehr ähnliches Auflösungsverhalten mit annähernd gleicher Auflösungsdauer. Dieses Verhalten ist auf die geringere und ähnliche Viskosität der zwei Gießschlacken im Vergleich mit der Gießschlacke MS 3 zurückzuführen [73].

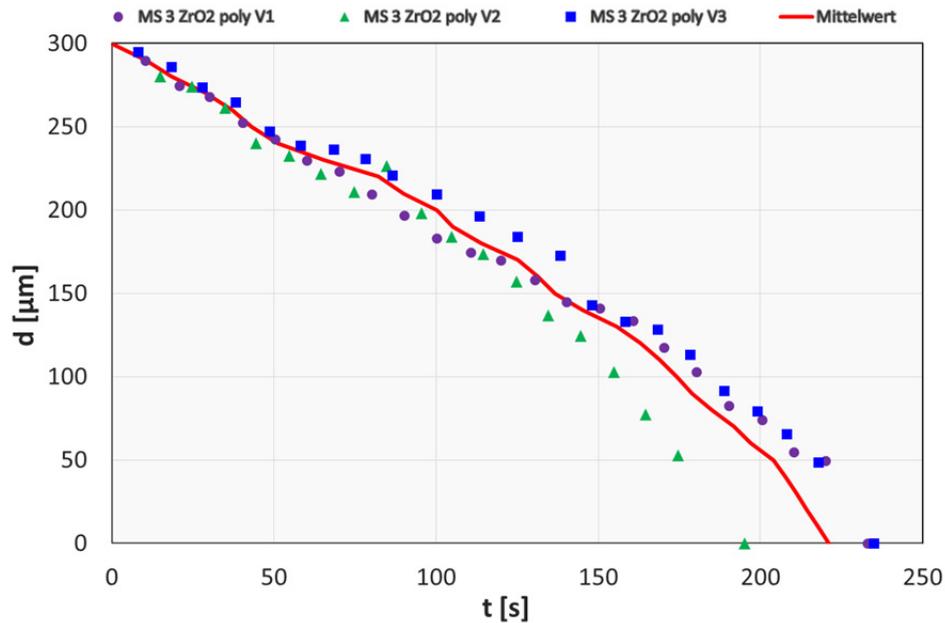


Abbildung 41: Durchmesser/Zeit-Diagramm für die Auflösungsversuche von polykristallinen ZrO₂-Partikeln in MS 3; adaptiert nach [73].

Die Auflösungszeit von polykristallinen Zirkonpartikeln in dieser Baustahlschlacke (MS 3) betrug im Mittel 221,1 Sekunden mit einer Standardabweichung von 18,2 Sekunden. In MS 1 lösten sich die Partikel in $149,0 \pm 4,8$ Sekunden und in MS 2 in $152,1 \pm 4,8$ Sekunden auf.

Nachfolgend sind die Ergebnisse zu den unterschiedlichen Partikeln zusammengefasst. Die effektiven binären Diffusionskoeffizienten wurden in gleicher Weise berechnet wie jene der sphärischen Partikel, jedoch wurden dafür nur die Sättigungskonzentrationen der originalen Schlacken vor dem Versuch verwendet. Die Auswertungen begannen mit einem Partikeldurchmesser von $300 \mu\text{m}$ und die Berechnungen wurden mit den zugehörigen Auflösungszeiten bis zur kompletten Auflösung der Partikel ($300-0 \mu\text{m}$) durchgeführt. Die Al₂O₃- und ZrO₂-Konzentrationen der Partikel wurden mit 100 Gew.% Al₂O₃ für sphärische Alumina-, 94 Gew.% ZrO₂ für sphärische Zirkonia-, sowie 96 Gew.% ZrO₂ für reale mono- und polykristalline Zirkoniapartikel berechnet. In Abbildung 42 sind die effektiven binären Diffusionskoeffizienten für alle Partikelarten dargestellt.

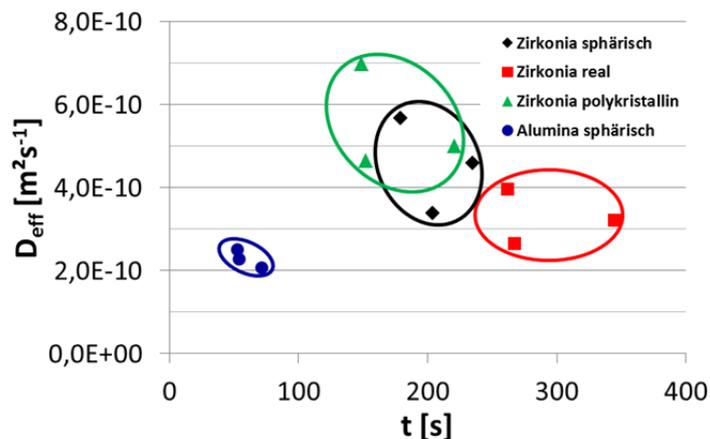


Abbildung 42: Grafische Darstellung von $D_{\text{eff},\text{Al}_2\text{O}_3}$ und $D_{\text{eff},\text{ZrO}_2}$ für die Auflösung von mono- und polykristallinen Partikeln in den Gießschlacken MS 1 bis MS 3.

Obwohl Alumina die höchste Auflösungsgeschwindigkeit in den gemessenen Schlacken aufweist, ist deren Diffusionskoeffizient am geringsten. Die Abhängigkeit von der Viskosität und dem C/S-Verhältnis ist am besten zu erkennen, wenn man die Auflösungszeiten aller Partikel in einer Gießschlacke mit den jeweils anderen Schlacken vergleicht.

In Abbildung 43 und Tabelle 14 sind alle Schlacken/Partikel-Kombinationen einander gegenübergestellt. Die Viskosität nimmt von MS 1 bis MS 3 zu und je mehr die Viskosität ansteigt, desto langsamer löst sich das jeweils betrachtete Partikel in der jeweiligen Gießschlacke auf. Wenn man das Säulendiagramm betrachtet, sieht man, dass die Reihenfolge der Auflösungsgeschwindigkeit immer dieselbe ist. Am schnellsten lösen sich die sphärischen Aluminaartikel auf, gefolgt von den polykristallinen, den sphärischen und den realen Zirkoniapartikeln [73].

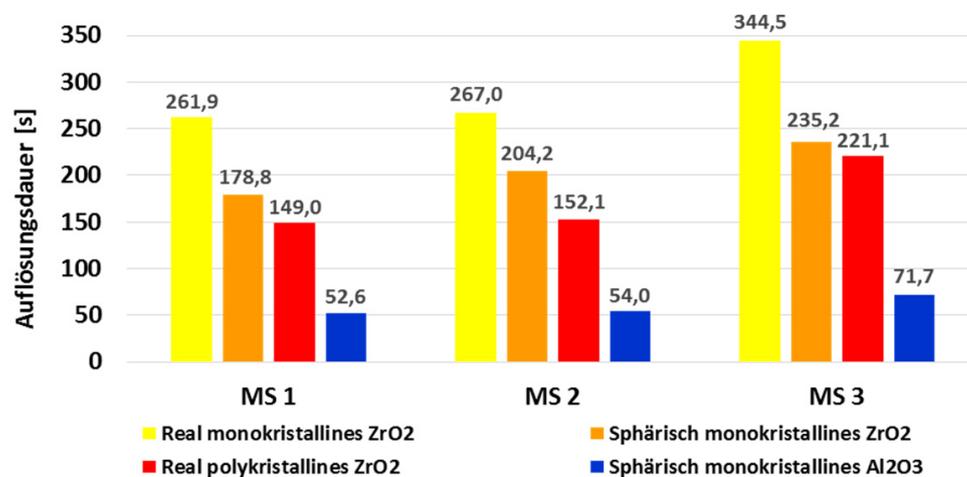


Abbildung 43: Grafische Darstellung der Auflösungszeit von mono- und polykristallinen Alumina- und Zirkoniapartikeln in den Gießschlacken MS 1 bis MS 3

Die unterschiedliche Auflösungszeit von realen monokristallinen und ideal sphärischen monokristallinen Zirkoniapartikeln ist sehr wahrscheinlich bedingt durch das Stabilisierungsoxid. Da die sphärischen Partikel mit 6 Gew.% CaO und die realen Schmelzmagnesiapartikel mit 4 Gew.% CaO stabilisiert wurden, ist davon auszugehen, dass ein höherer Stabilisierungsoxidgehalt die Auflösung begünstigt [73].

Tabelle 14: Diffusionskoeffizienten der Auflösung verschiedener Partikel in MS 1 bis MS 3.

	Einheit	Partikel	MS 1	MS 2	MS 3
	[s]	Sphärisch monokristallines Al ₂ O ₃	52,6	54,0	71,7
$\Delta t_{Al_2O_3}$	[s]	Real polykristallines ZrO ₂	149,0	152,1	221,1
Δt_{ZrO_2}	[s]	Sphärisch monokristallines ZrO ₂	178,8	204,2	235,2
	[s]	Real monokristallines ZrO ₂	261,9	267,0	344,5
	[m ² s ⁻¹]	Sphärisch monokristallines Al ₂ O ₃	2,50E-10	2,28E-10	2,07E-10
$D_{eff,Al_2O_3}^{vor}$	[m ² s ⁻¹]	Real polykristallines ZrO ₂	6,97E-10	4,66E-10	5,00E-10
D_{eff,ZrO_2}^{vor}	[m ² s ⁻¹]	Sphärisch monokristallines ZrO ₂	5,66E-10	3,37E-10	4,58E-10
	[m ² s ⁻¹]	Real monokristallines ZrO ₂	3,97E-10	2,65E-10	3,21E-10

Die polykristallinen Zirkoniapartikel lösen sich schneller auf als die anderen Zirkoniapartikel. Hauptsächlich wird die Lösung durch die, durch geringere Kristallgröße bedingte, Erosion beschleunigt und zusätzlich trägt die geringere Dichte dieser Partikel zur Auflösung bei. Die berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten der polykristallinen Partikel werden durch den Beitrag der Erosion leicht überschätzt.

4.1.3 Ergebnisse für Zirkoniaauflösung in ZrO_2 -gesättigten Schlacken

Die Originalschlacke MS 1 löst bei 1550 °C maximal 17,33 Gew.% ZrO_2 und MS 3 maximal 16,47 Gew.% ZrO_2 . Mit dem Abdampfen von Fluor und Natriumoxid ändern sich jedoch die Sättigungskonzentrationen. Aufgrund dessen wurde MS 1 mit 18,5 Gew.% ZrO_2 und MS 3, die nach den Versuchen nur mehr 12,33 Gew.% ZrO_2 löst, mit 15 Gew.% ZrO_2 übersättigt. Die Sättigungskonzentrationen schienen ziemlich gut getroffen zu sein, da sich während des Aufheizens sehr viele Kristalle bildeten, die bei der Versuchstemperatur teilweise aufschmolzen. Obwohl die zuvor trüben Schlacken dadurch wieder durchsichtig wurden, waren während der gesamten Versuchsdauer Kristalle in den Schmelzen zu sehen, wodurch eine ZrO_2 -Übersättigung für beide Gießschlacken angenommen werden kann. Die Versuche wurden bei 1550 °C mit der gleichen Versuchsanordnung wie für die Messung der idealen und realen Partikel durchgeführt.

In der Abbildung 44 sind a) ein reales monokristallines Schmelzzirkoniapartikel nach ca. 35 Minuten in der gesättigten Gießschlacke MS 1 und b) ein ideal sphärisches monokristallines Zirkoniapartikel nach 44 Minuten in der gesättigten Gießschlacke MS 3 zu sehen.

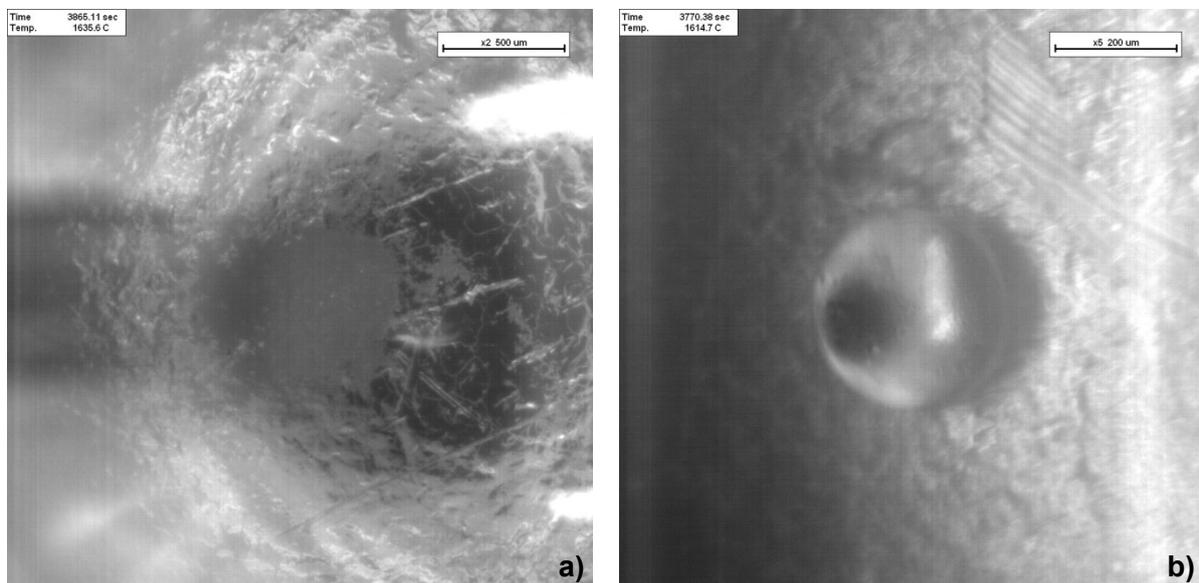


Abbildung 44: HT-LSCM-Bilder a) eines realen monokristallinen Zirkoniapartikels in der ZrO_2 -gesättigten Gießschlacke MS 1 nach 2105 Sekunden und b) eines sphärischen monokristallinen Zirkoniapartikels in der ZrO_2 -gesättigten Gießschlacke MS 3 nach 2640 Sekunden.

Für die erste Versuchsreihe in den gesättigten Schlacken MS 1 und MS 3 wurden monokristalline ideal sphärische ZrO_2 -Partikel verwendet. Nach einer Haltezeit von 30

Minuten besaßen die Partikel jedoch immer noch den gleichen Durchmesser wie nach dem Einwerfen. Es trat keine messbare Korrosion und dementsprechend auch keine Erosion auf. Die zweite Versuchsreihe mit den realen monokristallinen ZrO_2 -Partikeln führte zum selben Ergebnis. Auch hier blieb der Partikeldurchmesser in beiden Gießschlacken bis zum Versuchsende konstant.

Polykristalline Zirkoniapartikel wurden in der dritten Versuchsreihe untersucht. Hier zeigten die Partikel in den zwei Gießschlacken unterschiedliches Verhalten. Der Radius der Partikel in MS 3 blieb über die Versuchsdauer gleich, während bei den Partikeln in MS 1 Erosion erkennbar war. Mit der Zeit brachen kleine Teile der polykristallinen Partikel ab, die anschließend in der flüssigen Schlacke ohne erkennbare Auflösung herumschwammen [73].

Die Abbildung 45 zeigt den Erosionsprozess eines polykristallinen Zirkoniapartikels mit zunehmender Versuchsdauer, wobei in a) noch das gesamte Partikel zu sehen ist und in b) das erodierte Partikel mit einem abgebrochenen Partikelteil dargestellt ist. Innerhalb von 30 Minuten schrumpfte der Partikeldurchmesser von 707 μm auf ungefähr 430 μm .

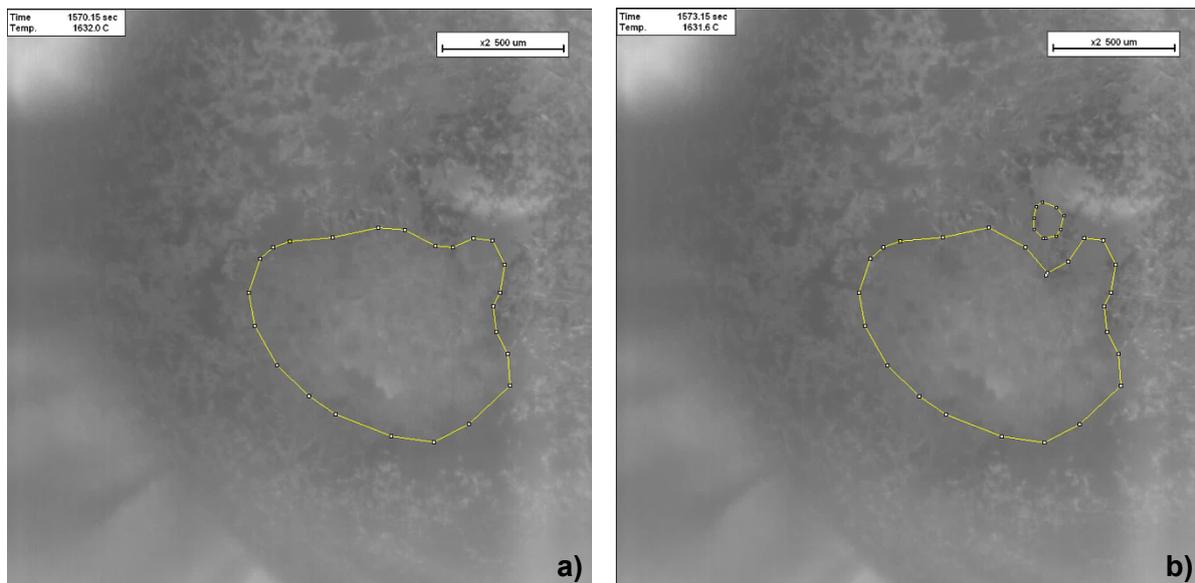


Abbildung 45: HT-LSCM-Bilder der Erosion eines polykristallinen Zirkoniapartikels in der ZrO_2 -gesättigten Gießschlacke MS 1 a) vor der Erosion und b) nach der Erosion.

Da Erosion einen Bindungsverlust benötigt und daher nur in Kombination mit Korrosion auftritt (Kapitel 2.2.1), muss die keramische Bindung der polykristallinen Partikel gelöst worden sein. Das ist nur möglich, weil die Löslichkeit einer festen Phase in einer Flüssigkeit von der Partikelgröße abhängig ist. Einerseits sind die Kristallgrößen in den polykristallinen Partikeln deutlich geringer als jene der monokristallinen, andererseits führt die in Kapitel 2.1.2.3 erwähnte Destabilisierung der Zirkonia in Schlacken [42, 45] zu einer Desintegration des Gefüges und verringert somit die Kristallgrößen ebenfalls.

Die Gibbs-Thomson-Gleichung (Gleichung (27)) [83] beschreibt diesen Zusammenhang. Die Triebkraft für die Lösung ist die Konzentrationsdifferenz der diffundierenden Spezies i

zwischen der Sättigungskonzentration und der Konzentration der unbeeinflussten Schlacke ohne Sättigung. Betrachtet man nun die Gleichung (27) so kann daraus abgeleitet werden, dass für sehr kleine Radien r die Konzentrationsdifferenz ($c_{i,0}^l - c_{i,s}^l$) sehr groß wird und vice versa. Daraus folgt, dass eine Flüssigkeit bzw. eine Schlacke für große Partikelradien gesättigt ist, nicht jedoch für sehr kleine.

$$\frac{c_{i,0}^l - c_{i,s}^l}{c_{i,s}^l} = \frac{\gamma_{sl} \cdot V_m}{R \cdot T} \cdot \frac{2}{r} \quad (27)$$

$c_{i,s}^l$	Sättigungskonzentration der festen aufzulösenden Spezies in der Schmelze
$c_{i,0}^l$	Konzentration der aufzulösenden Spezies in der Schmelze
γ_{sl}	Grenzflächenenergie fest-flüssig
R	Gaskonstante
V_m	Molvolumen
T	Temperatur

Die Schlacke MS 1 wurde mit 18,5 Gew.% ZrO_2 gesättigt, weshalb deren Konzentrationsdifferenz nicht viel höher sein sollte als jene für MS 3 mit 15 Gew.% ZrO_2 . Sowohl die bei 1300 °C gemessene (0,64 dPas) wie auch die mittels FactSage für 1550 °C berechnete Viskosität (0,58 dPas) der Schlacke MS 1 ist deutlich geringer als jene von MS 3 (1,23 dPas, 0,72 dPas). Da die polykristallinen Partikel nur in MS 1 zu erodieren begannen und da das nicht nur über die Konzentrationsdifferenz erklärbar ist, kann angenommen werden, dass die Korrosion/Erosion auch viskositätsabhängig ist. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass die Konzentrationsdifferenz auf der linken Seite der Gleichung (27) auch im Fick'schen Gesetz (Gleichung (3)) zu finden ist und neben dem Diffusionskoeffizienten steht, der wiederum indirekt proportional zur Viskosität ist.

4.2 Messungen an Schlacken im System CMAS

Da die Übereinstimmung der Durchmesser/Zeit-Kurven für reale Gießschlacken mit der Gleichung (10) mangelhaft ist, wurden anhand synthetischer Schlacken neue Auswertungsmöglichkeiten erprobt, die in diesem Kapitel folgen.

4.2.1 Vergleich von Messergebnissen mit Simulationsmethoden

Der Beweggrund für Messungen von synthetischen Gießschlacken ist es, dass sie im Vergleich zu originalen Gießschlacken keine flüchtigen Bestandteile enthalten, wodurch die chemische Zusammensetzung während der gesamten Auflösungsdauer konstant bleibt. Somit können effektive binäre Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

Die synthetischen Schlacken S1, S2 und S3 wurden für die Auflösung von ideal sphärischen Alumina- und Zirkoniapartikeln herangezogen. Während der Versuche fiel auf, dass sich die Partikel durch das Auflegen auf den konkaven Meniskus der erstarrten Schlacken zentrierten. Das hatte einen positiven Effekt auf das Auflösungsverhalten, denn so blieben

die Partikel sehr zentral im Tiegel liegen, wodurch die Partikelposition während des Auflösens nicht mehr extra ausgewertet werden musste.

Wie bei den originalen Gießschlacken sanken die Alumina- und Zirkonpartikel in der Schlacke S2 mit der geringsten Dichte ($2,66 \text{ g/cm}^3$) zu Boden und begannen ab einer gewissen Größe mit der Strömung zu schwimmen. In S1 ($2,74 \text{ g/cm}^3$) schwammen nur die Alumina-Partikel in der Schmelze und es konnte dabei die in der Literatur [12, 20, 27] des Öfteren erwähnte Partikelrotation festgestellt werden. In der dichtesten Schlacke S3 ($2,77 \text{ g/cm}^3$) sank ZrO_2 ebenfalls auf den Tiegelboden, während die Al_2O_3 -Partikel den Großteil der Auflösungszeit an der Schlackenoberfläche anhafteten und sich nur zu ca. 95% in der Schlacke befanden.

In Tabelle 15 sind die Mittelwerte der durchgeführten Versuche zusammengefasst. In Summe wurden 24 Messungen ausgewertet.

Tabelle 15: Zusammenfassung der ZrO_2 - und Al_2O_3 -Auflösungszeiten in S1 bis S3.

Schlacke	C/S original	$\eta_{FS,1550}$ [dPas]	Al_2O_3					ZrO_2				
			Δt [s]	\bar{v} [s]	ϕ [μm]	Versuche	PT_m [$^\circ\text{C}$]	Δt [s]	\bar{v} [s]	ϕ [μm]	Versuche	PT_m [$^\circ\text{C}$]
S1	0,93	6,42	278,2	26,9	300,0	4	1549,1	1374,6	280,6	300,0	5	1549,1
S2	0,65	5,30	378,5	39,0	300,0	4	1550,1	1804,7	239,6	300,0	2	1550,9
S3	15,33	1,70	30,1	3,3	180,0	4	1548,6	1694,8	78,2	300,0	5	1548,3

Die Auflösung von Alumina in S3 erfolgte so schnell, dass die Partikel schon deutlich kleiner als $300 \mu\text{m}$ im Durchmesser (ϕ) waren, als die Versuchstemperatur erreicht wurde. Aufgrund dessen ist der äquivalente Radius für die Auswertung dieser Versuchsserie mit $90 \mu\text{m}$ fixiert worden. Um sicherzustellen, dass die Proben temperatur (PT_m) bei allen Versuchen korrekt ist, wurden die Proben temperaturen ausgelesen und über die jeweilige Versuchsdauer (Δt) gemittelt. In Tabelle 15 sind diese noch einmal über alle Versuche und jede Partikel/Schlacken-Kombination gemittelt.

Da bei der Auswertung unterschiedliche Anfangs-Partikeldurchmesser verwendet wurden, ist in Abbildung 46 die radiusbezogene Auflösungsgeschwindigkeit ($r_0/\Delta t$) der kalkulierten Viskosität bei $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ für a) Alumina und b) Zirkonia gegenübergestellt. Für Alumina ist der klare Trend zu erkennen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit mit zunehmender Viskosität abnimmt, während die Viskosität für die Zirkoniauflösung weniger Einfluss zu haben scheint. Interessant ist auch, dass die Schlacke mit der höchsten Viskosität (S1), die kein MgO enthält, in beiden Fällen nicht die geringste Auflösungsgeschwindigkeit zeigt. In Abbildung 47 ist die Auflösungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Basizität dargestellt.

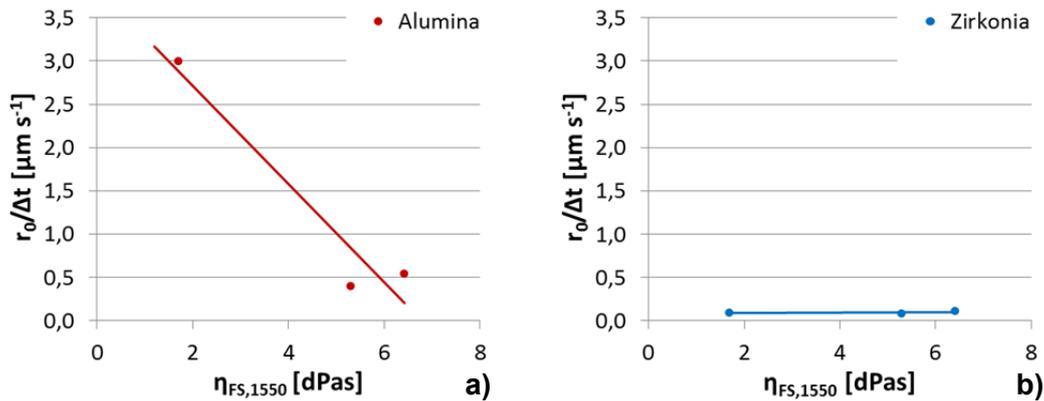


Abbildung 46: Quotient $r_0/\Delta t$ für a) Al_2O_3 - und b) ZrO_2 -Auflösung in den Schlacken S1-3 in Abhängigkeit von der Viskosität.

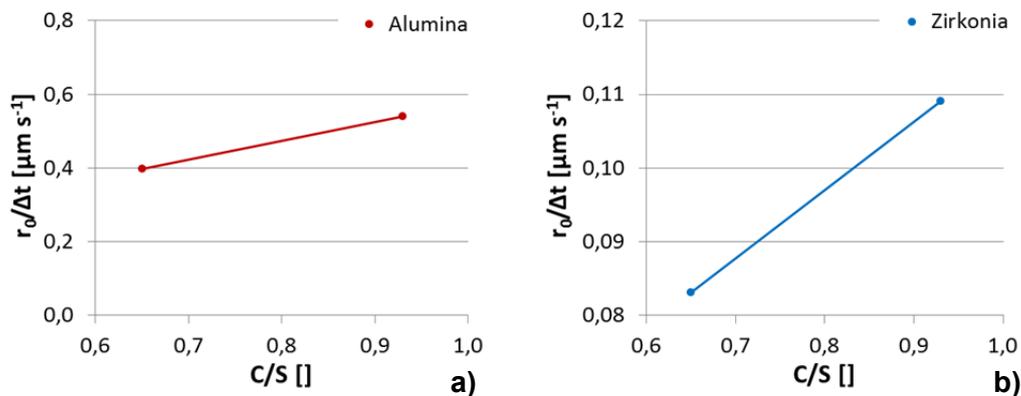


Abbildung 47: Quotient $r_0/\Delta t$ für a) Al_2O_3 - und b) ZrO_2 -Auflösung in den Schlacken S1 und S2 in Abhängigkeit von der Basizität.

Betrachtet man die radiusbezogene Auflösungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Basizität (Abbildung 47) und schließt die calciumaluminatische synthetische Pfannenschlacke S3 mit einem sehr geringen SiO_2 -Gehalt aus, so kann für a) Al_2O_3 - und b) ZrO_2 -Partikel der Trend bestätigt werden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit mit dem C/S-Verhältnis ansteigt.

Für die Berechnung der effektiven binären Diffusionskoeffizienten wurden die in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Methoden 1 bis 4 verwendet. Dafür wurden die Konzentrationen, die Dichten von Partikeln und Schlacken bei 1550 °C und die experimentellen Daten der Auflösungsdauer mit den dazugehörigen äquivalenten Radien in ein Tabellenkalkulationsprogramm übertragen. Bei allen vier Modellen wurden zuerst Parameter identifiziert, dann Simulationen mit diesen Parametern durchgeführt und die Residuen anhand der Gleichung (26) beurteilt, um anschließend das beste Identifikationsmodell auszuwählen.

Der Identifikationsschritt der ersten beiden Modelle beruht auf der simplen Berechnung der effektiven binären Diffusionskoeffizienten $D_{\text{eff},i}$ mittels der in Kapitel 2.2.1 erläuterten Gleichung (6b) für **Methode 1** und Gleichung (10) für **Methode 2**. Im nächsten Schritt werden die Radius/Zeit-Kurven sowie die Residuen aus diesem Diffusionskoeffizienten ermittelt. Im Gegensatz zur Methode 1 berücksichtigt die Methode 2 [60] den konvektiven Anteil der Diffusion. Die Grenzschichtdicke entspricht bei beiden Methoden dem jeweiligen

Radius. Da sich für beide Methoden sowohl die Residuen als auch die Simulationskurven des Radius gleichen, wird in Abbildung 48 die Analyse eines Auflösungsversuches repräsentativ für beide Methoden, für Al_2O_3 - und ZrO_2 -Partikel, sowie für alle drei Schlacken dargestellt. Die Diagramme zeigen einen Auflösungsversuch eines Alumina-partikels in der Schlacke S2. Der mittels Methode 1 berechnete Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff},\text{Al}_2\text{O}_3}$ beträgt $1,51\text{E}-10 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, der von Methode 2 $8,30\text{E}-11 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und der sich aus den Residuen ergebende Fehler ist für beide Methoden mit $1,64\text{E}-05 \text{ m}$ gleich groß.

In Abbildung 48a) ist die normale Radius/Zeit-Messkurve zu sehen, die in b) mit der Simulation verglichen wird. Wie deutlich erkennbar ist, überschätzen beide Methoden den Radius. Das liegt daran, dass die Grenzschichtdicke mit dem aktuellen Partikelradius gleich gesetzt wird. Als Konsequenz des überschätzten Radius zeigt Diagramm c) ausschließlich positive und dadurch ungünstig verteilte Residuen.

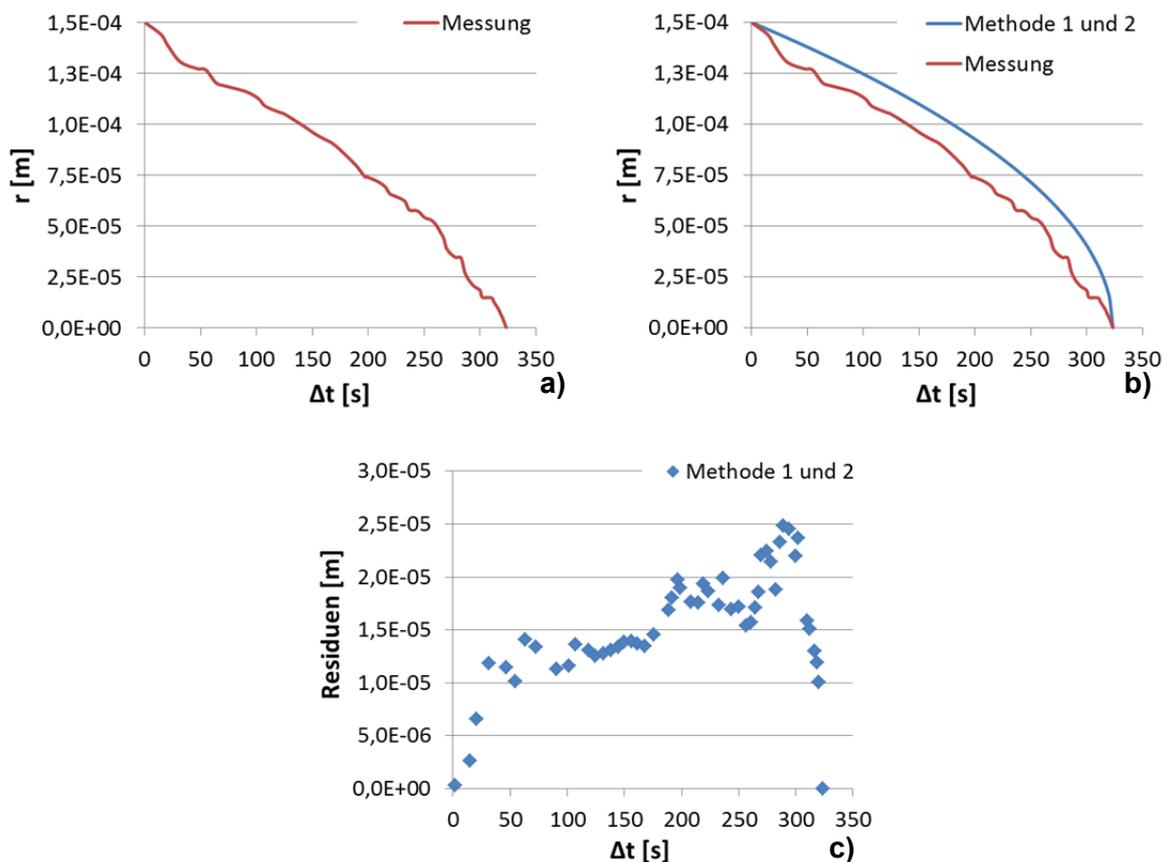


Abbildung 48: Vergleich von Messung und Simulation, mit den Methoden 1 und 2, eines Lösungsversuches von Alumina in der Schlacke S2; a) Messkurve, b) Vergleich Messung und Simulation und c) Residuen von gemessenen und simulierten Radien.

Wie für die Methoden 1 und 2 wird in Abbildung 49 der gleiche Aluminaauflösungsversuch in S2 mit der **Methode 3** simuliert. Der Identifikationsschritt der von Harmuth [60] entwickelten Methode 3 berechnet mittels eines nicht-iterativen Regressionsverfahrens aus der teilweise numerischen Integration der Differentialgleichung für die Lösungsrate (Kapitel 3.3.1,

Gleichung (25)) den effektiven binären Diffusionskoeffizienten und die Konstante K . Im Simulationsschritt wird die Differentialgleichung mit dem Verfahren nach Heun numerisch gelöst und eine Radius/Zeit-Kurve sowie die Residuen werden ausgegeben. Dieses Modell berücksichtigt eine Veränderung der Nernst'schen Grenzschichtdicke δ mit schrumpfendem Partikelradius, d.h. sie ist, wie in Gleichung (24) beschrieben, über die Auflösungszeit nicht konstant [60].

Im Diagramm 49b) sieht man, dass die simulierte Kurve dieses Modells viel besser zur Messkurve passt als jene der Simulationen mit konstanter Grenzschichtdicke. In c) ist der Verlauf der simulierten Grenzschichtdicke dargestellt. Im Vergleich mit der Steigung der von Methode 1 und 2 angenommenen Grenzschichtdicke ($r = \delta$) wird deutlich, dass im Gegensatz zu den beiden Modellen bei Methode 3 ein Maximum der Grenzschichtdicke bei etwa $120 \mu\text{m}$ vorliegt. So ein Maximum von δ konnte nicht immer festgestellt werden, dennoch war δ durch die geringere Steigung immer kleiner oder maximal gleich dem aktuellen Radius. Betrachtet man die Residuen in Abbildung d), so sind sie deutlich besser verteilt. Die Residuen der Messung sind sowohl positiv als auch negativ. Sie zeigen kein signifikantes Muster und sind niedriger ($< 1,0\text{E-}05 \text{ m}$) als die Residuen der vorherigen Auswertungen ($2,5\text{E-}05 \text{ m}$).

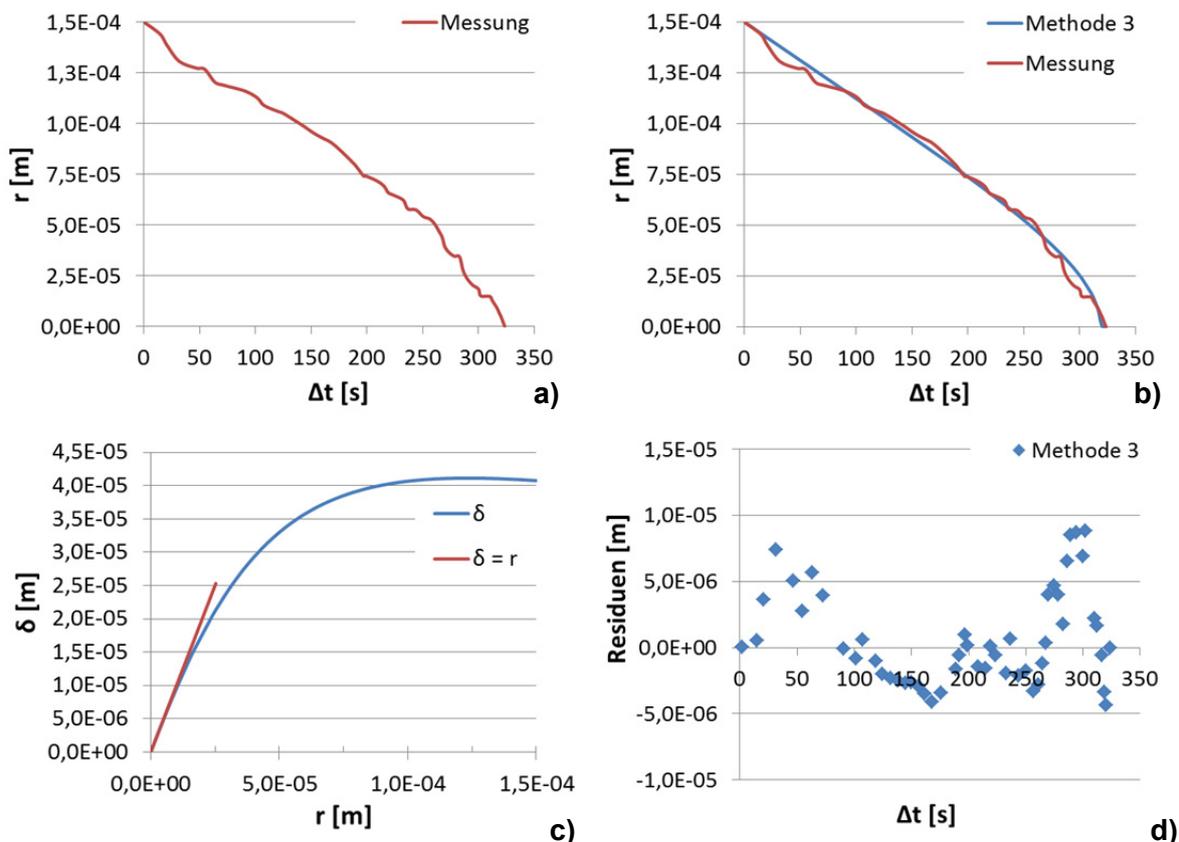
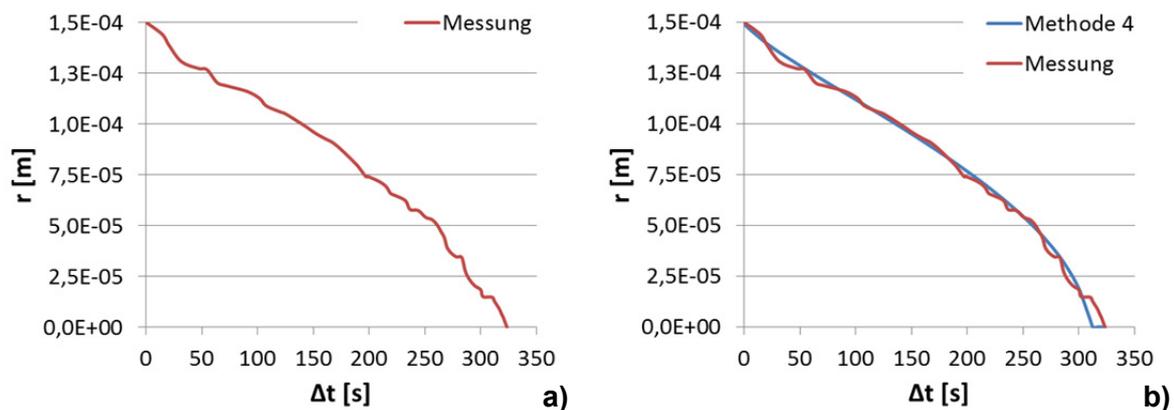


Abbildung 49: Vergleich von Messung und Simulation, mit der Methode 3, eines Lösungsversuches von Alumina in der Schlacke S2; a) Messkurve, b) Vergleich Messung und Simulation, c) Grenzschichtdicke und d) Residuen von gemessenen und simulierten Radien.

Der mittels der Methode 3 für den gleichen Aluminaauflösungsversuch in S2 berechnete Diffusionskoeffizient D_{eff,Al_2O_3} ist mit $3,69E-11 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ deutlich geringer als jene der Methoden 1 und 2, weil D_{eff,Al_2O_3} bei Methode 3 durch die veränderliche Grenzschicht nicht überschätzt wird. Aufgrund dessen ist auch der Fehler mit $3,66E-06 \text{ m}$ viel geringer.

Die **Methode 4** basiert auf der Erweiterung des Modells (Gleichung (13)) von Feichtinger [21] um den konvektiven Anteil der Diffusion [60]. Mit einem Optimierungsverfahren werden aus der Gleichung (14) (Kapitel 2.2.1) der Parameter f und der effektive binäre Diffusionskoeffizient aus den Messdaten bestimmt. Anschließend wird daraus eine Radius/Zeit-Kurve nach der Gleichung (14) berechnet und aus gemessenen und berechneten Radien werden die Residuen ermittelt.

Wie bei den Analysen zuvor, wird in der Abbildung 50 erneut der gleiche Versuch verwendet, aber hier mittels Methode 4 berechnet. Dieses Modell beschreibt ebenfalls die Messkurve viel genauer als die Methoden 1 und 2, wie im Diagramm b) ersichtlich ist. Die Grenzschichtdicke steigt in diesem Modell immer beim Startradius ($150 \mu\text{m}$ oder $90 \mu\text{m}$) stark an, bis sie ein Maximum erreicht hat und anschließend wieder kleiner wird. Wie bei der Methode 3 ist die simulierte Grenzschichtdicke kleiner oder maximal gleich dem jeweiligen Radius. Auch die Residuen sind wie bei dem dritten Modell relativ gut verteilt und bei diesem Auflösungsversuch ergab die Berechnung mit Methode 4 einen geringeren Fehler als jene mit Methode 3. Für den oben genannten Versuch beträgt der mit Methode 4 berechnete effektive binäre Diffusionskoeffizient für Alumina $5,80E-11 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und der ermittelte Parameter f ist $0,66$. Im Gegensatz zu Feichtinger et al. [17] kann f bei der Verwendung dieser Methode auch Werte größer als 1 annehmen.



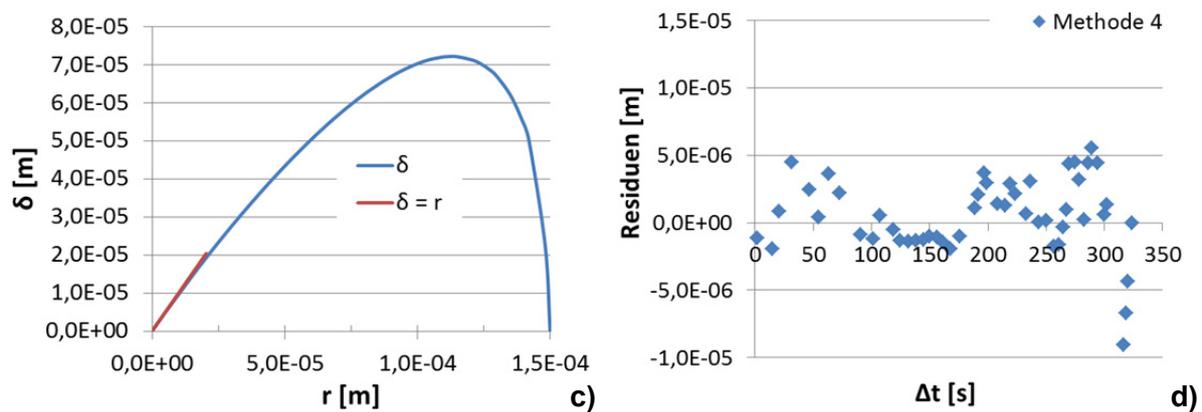


Abbildung 50: Vergleich von Messung und Simulation, mit der Methode 4, eines Lösungsversuches von Alumina in der Schlacke S2; a) Messkurve, b) Vergleich Messung und Simulation, c) Grenzschichtdicke und d) Residuen von gemessenen und simulierten Radien.

Im Tabellenanhang in Tab. C 10 sind die Identifikations- und Simulationsergebnisse des in den Abbildungen 48 bis 50 untersuchten Aluminaauflösungsversuches einander gegenübergestellt. Bei diesem Versuch ist klar zu erkennen, dass die Methode 1 den Diffusionskoeffizienten sehr stark überschätzt und auch D_{eff,Al_2O_3} von Methode 2 ist, bei gleich hohem Fehler wie bei Methode 1, noch deutlich über den effektiven binären Diffusionskoeffizienten der Methoden 3 und 4. Die Methode 3 berechnet mit $3,69E-11$ m²s⁻¹ den geringsten Diffusionskoeffizienten für Alumina in S2, während die Methode 4 mit $3,63E-06$ m den geringsten Fehler ermittelt.

Die Auflösungsversuche der Aluminapartikel in den synthetischen Schlacken S1-3 wurden alle mit allen vier Methoden ausgewertet. Die Ergebnisse zeigten, dass sowohl das klassische Shrinking Core Model (Methode 1), als auch die Methode 2 sehr hohe Abweichungen zu den Messergebnissen aufwiesen. Die anderen beiden Methoden waren um einiges genauer, wobei je nach Versuch entweder die Methode 3 oder die Methode 4 den geringeren Fehler aufwies. Die Auflösungsversuche der Zirkonpartikel wurden anschließend nur noch mit den Methoden 3 und 4 ausgewertet, da Stichproben der anderen beiden Modelle abermals größere Fehler gezeigt hatten.

Wenn man die Auswertungen der Methoden 3 und 4 für alle 24 Messungen (Al_2O_3 und ZrO_2) vergleicht, dann ist erkennbar, dass die Form der Auflösungsmesskurve (Radius/Zeit) von zentraler Bedeutung für die Simulation ist. Wenn das Fitting der Methode 4 bei parabolischen Kurven besser ist als das der Methode 3, dann ist, wie zu erwarten, der Faktor f kleiner als 1. Passen die simulierten Kurven der Methode 4 besser zu den Messkurven mit einer leichten S-Kurvenform, dann ist f größer als 1. Die Simulation mittels Methode 3 ist insgesamt bei 11 von 18 parabolischen Messkurven genauer, während Methode 4 bei 4 von 5 Versuchen mit leichter S-Kurvenform genauer ist. Ein Versuch konnte weder der einen noch der anderen Kurvenform zugeordnet werden; hier ist das Ergebnis der Methode 3 besser. Die Fehler der beiden Modelle liegen aber meist recht eng beieinander. Im Tabellenanhang sind alle Versuche der Al_2O_3 - und ZrO_2 -Auflösung in den drei synthetischen Schlacken für beide

Methoden inklusive der Fehlerauswertung, der effektiven binären Diffusionskoeffizienten $D_{eff,i}$ und der f-Werte (für Methode 4) in Tab. C 11 einzusehen.

In der Abbildung 51 ist die Simulation eines Zirkoniaauflösungsversuches in der synthetischen Schlacke S3 mit der Methode 4 simuliert und in Abbildung 52 ist der gleiche Versuch mit der Methode 3 berechnet. Die Diagramme zeigen zwei selten auftretende, aber typische, Simulationsergebnisse der beiden Modelle. In der parabolischen Messkurve sieht man einen Sprung, der durch das Umkippen eines ellipsoiden ZrO_2 -Partikels auf dem Tiegelboden entsteht, da es dann zu einem plötzlichen Anstieg des äquivalenten Radius kommt. Im Diagramm a) der Abbildung 51 ist die Simulation der Methode 4 des Messkurvenverlaufes zu sehen. Typisch bei diesem Ergebnis ist, dass sich die Simulationskurve in einem Bereich gut an die Messkurve anschmiegt und dass die Simulation bei Sprüngen nur schwer die Fehler minimieren kann. Bei diesem Versuch folgte die Simulation dem parabolischen Verlauf sehr gut. Es war daher anzunehmen, dass der Faktor f einen sehr niedrigen Wert haben muss, damit der zweite Term der Gleichung (12) (Kapitel 2.2.1) wegfällt. Das konnte mit einem Faktor f von 0,14 bestätigt werden. Für diesen Fall entspricht die Nernst'sche Grenzschichtdicke zu weiten Teilen dem jeweiligen Partikelradius, wie anhand der Steigung der Geraden ($\delta = r$) im Diagramm b) zu sehen ist.

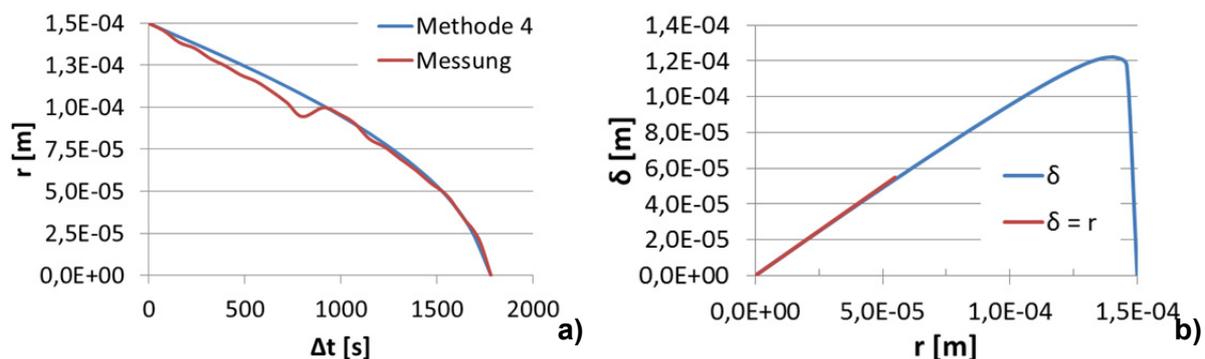


Abbildung 51: Vergleich von Messung und Simulation, mit der Methode 4, einer ZrO_2 -Auflösung in der Schlacke S3; a) Vergleich Messung und Simulation, b) Grenzschichtdicke.

Das zweite typische Simulationsergebnis ist der Methode 3 zuzuordnen und es ist in den Diagrammen a) und b) der Abbildung 52 dargestellt. Dieses Modell gleicht den Sprungbereich besser aus, schafft es aber manchmal nicht, der steilen Steigung am Auflösungsende zu folgen. Die Simulation stellt deshalb bei Versuchsende noch ein Partikel mit $19 \mu m$ Radius dar. Bei sehr sprunghaften Kurven kommt das auch bei Berechnungen mit der Methode 4 vor.

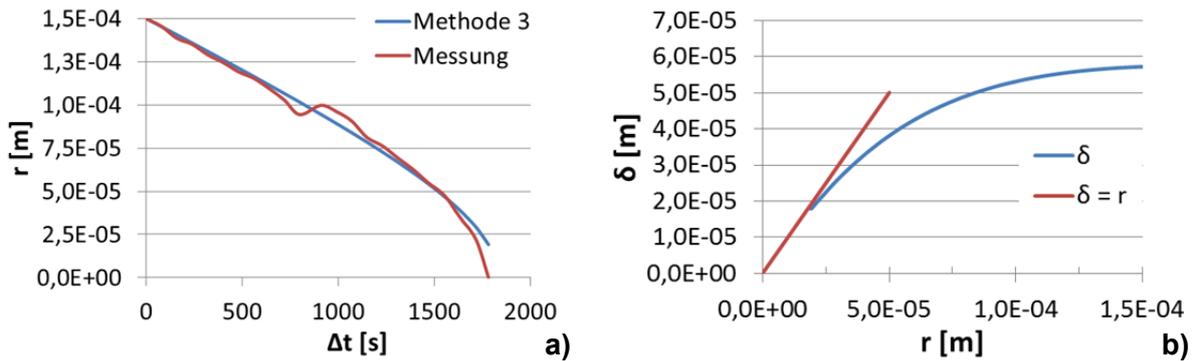


Abbildung 52: Vergleich von Messung und Simulation, mit der Methode 3, einer ZrO_2 -Auflösung in der Schlacke S3; a) Vergleich Messung und Simulation, b) Grenzschichtdicke.

4.2.2 Effektive binäre Diffusionskoeffizienten von Alumina in CMAS-Schlacken

Für die Auflösung von Alumina in CMAS-Schlacken wurde jedes Experiment mit den vier Methoden simuliert, die in den Kapiteln 3.3.2 und 4.2.1 beschrieben wurden. Es wurden Parameter identifiziert, Simulationen durchgeführt, Residuen berechnet und anschließend wurden für jedes Identifikationsmodell und für jede synthetische Schlacke das arithmetische Mittel der effektiven binären Diffusionskoeffizienten sowie der Fehler gebildet. In Abbildung 53 ist ersichtlich, dass die Höhe der berechneten effektiven binären Diffusionskoeffizienten in den drei Schlacken der gleichen Abstufung folgt. Das Shrinking Core Model (Methode 1) ist das mit den höchsten D_{eff, Al_2O_3} , gefolgt von denen der Methoden 2, 4 und 3. Die Diffusionskoeffizienten von Al_2O_3 sind für die Schlacken S1 und S3 in einem ähnlichen Bereich, wobei die von S3 bis auf das Ergebnis der Methode 3 etwas höher ausfallen. Die Schlacke S2 hat niedrigere Diffusionskoeffizienten für Alumina.

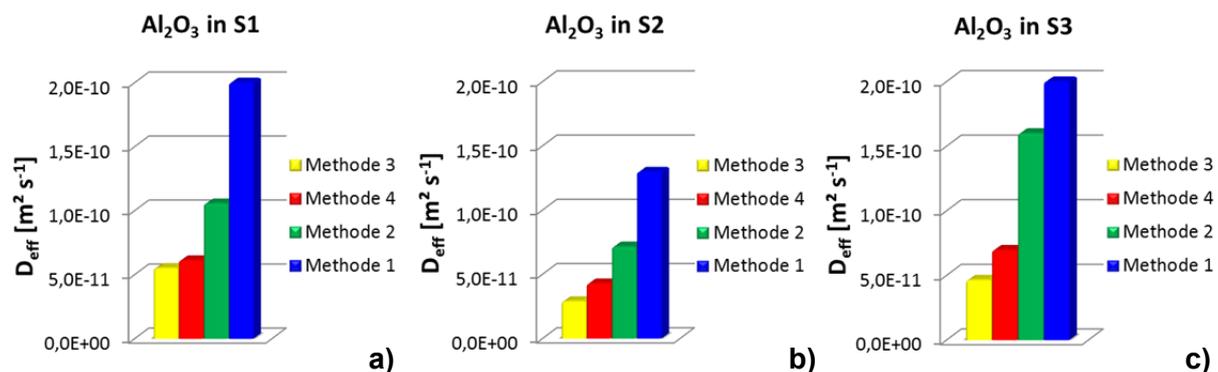


Abbildung 53: Diagramme der effektiven binären Diffusionskoeffizienten von Alumina-auflösungsversuchen in den Schlacken S1-3 (a-c).

Die berechneten Diffusionskoeffizienten sind jedoch erst dann aussagekräftig, wenn man die Fehler der einzelnen Versuche und/oder die Mittelwerte der Fehler mehrerer Simulationen angibt. Durch die Überschätzung des Radius in den Simulationen der Methoden 1 und 2 wird auch der Diffusionskoeffizient deutlich überschätzt, da der Radius in beiden Modellen im Zähler der Gleichungen (6b) und (10) steht (Kapitel 2.2.1). In der Abbildung 54 ist deutlich zu erkennen, dass die Simulationen mit konstanter Grenzschichtdicke einen doppelt- bis

dreifach so hohen Fehler aufweisen wie die Simulationen der Methoden 3 und 4. In Summe waren die Fehler der Simulationen mit S3 am geringsten und mit S1 am größten. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich die Aluminiapartikel in S1 durch das Schwimmen und Rotieren in instabilen Strömungsverhältnissen auflösen.

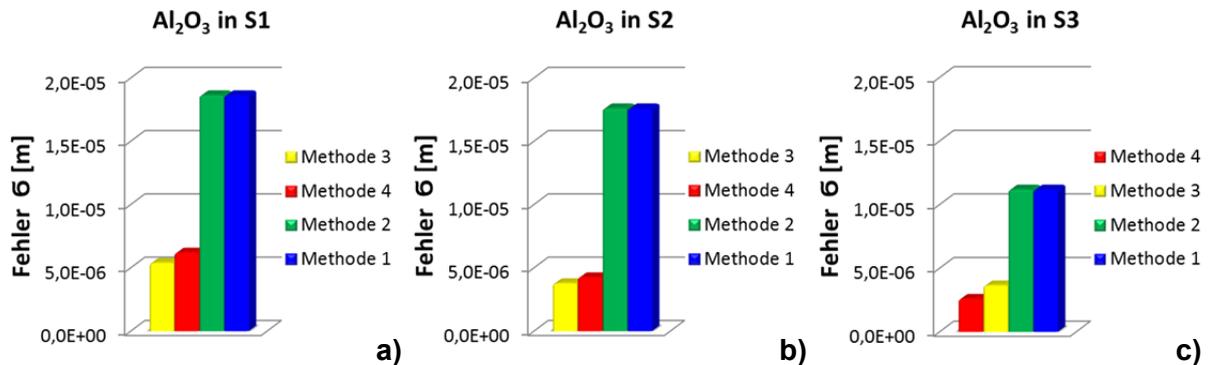


Abbildung 54: Diagramme der Fehlerbetrachtung von Al_2O_3 -Auflösungsversuchen in den Schlacken S1-3 (a-c).

4.2.3 Effektive binäre Diffusionskoeffizienten von Zirkonia in CMAS-Schlacken

Die Auflösungsversuche der Zirkoniapartikel wurden ebenfalls in den synthetischen Schlacken S1-3 durchgeführt und grafisch ausgewertet. Anschließend wurden mit den experimentellen Daten Simulationen mit den Methoden 3 und 4 durchgeführt. In den Diagrammen der Abbildung 55 ist erkennbar, dass die simulierten Diffusionskoeffizienten von Zirkonia in der Schlacke S1 mit Abstand die höchsten sind, obwohl diese Schlacke die höchste Viskosität aller drei Schlacken besitzt. S2 hat die zweithöchsten und S3 die geringsten effektiven binären Diffusionskoeffizienten.

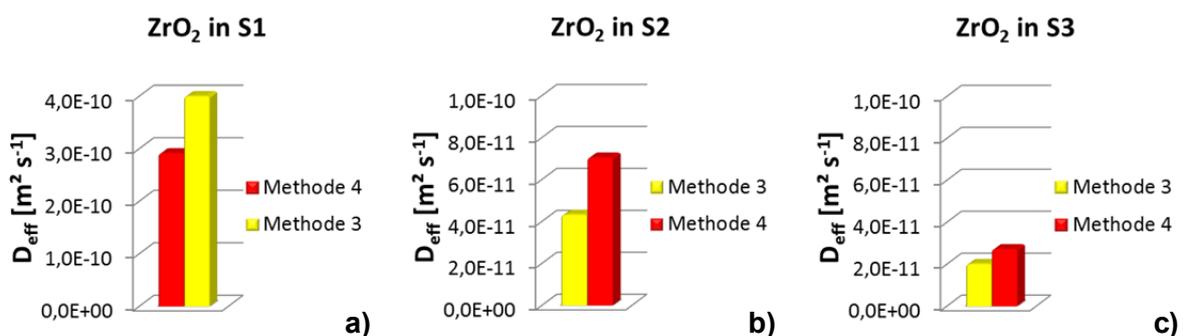


Abbildung 55: Diagramme der effektiven binären Diffusionskoeffizienten von Zirkoniauflösungsversuchen in den Schlacken S1-3 (a-c).

Die Fehlerbetrachtung der ZrO_2 -Auflösung in den synthetischen Schlacken (Abbildung 56) zeigt, dass die Fehler der Methoden 3 und 4 bei S1 annähernd gleich sind, während bei S2 die Methode 3 und bei S3 die Methode 4 den größeren Fehler aufweist.

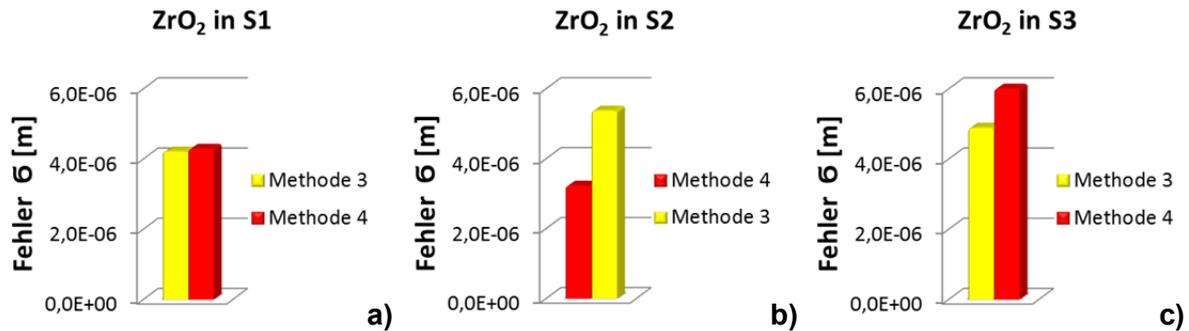


Abbildung 56: Diagramme der Fehlerbetrachtung von ZrO₂-Auflösungsversuchen in den Schlacken S1-3 (a-c).

4.2.4 Vergleich der effektiven binären Diffusionskoeffizienten von Alumina in einer originalen Gießschlacke und in synthetischen Schlacken

Um die Anwendbarkeit aller vier Modelle mit realen Gießschlacken vergleichen zu können, wurde die Aluminaauflösung in der originalen Baustahlgießschlacke MS 2 simuliert. Es wurden nur die Versuche benutzt, bei denen die Auswertung zumindest 10 Messwerte enthielt. Wie man in der Abbildung 57a sieht, ist die Reihenfolge der effektiven Diffusionskoeffizienten für Alumina in der originalen Schlacke gleich wie bei den synthetischen Schlacken. Auch hier überschätzen die Methoden 1 und 2 D_{eff, Al_2O_3} . Im Diagramm b) sieht man, dass diese Modelle, wie erwartet, die größten Fehler aufweisen. Bei MS 2 lieferte die Methode 4 die Ergebnisse mit der geringsten Residuensumme.

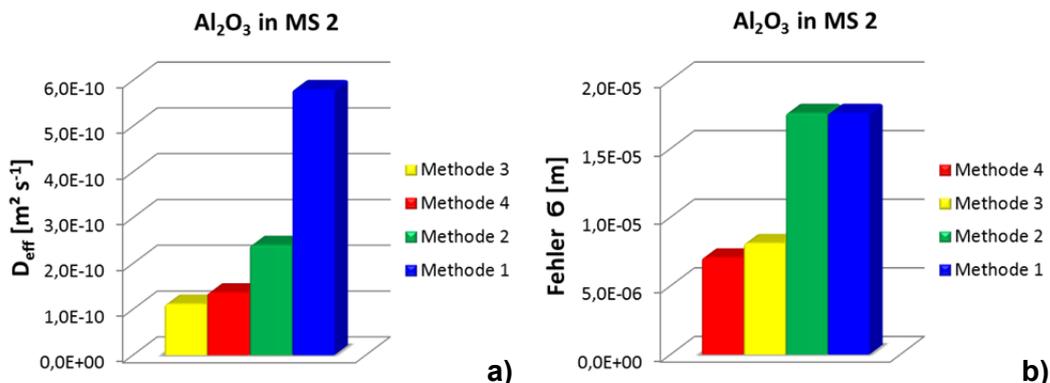


Abbildung 57: Diagramme der a) effektiven binären Diffusionskoeffizienten und b) der Fehlerbetrachtung von Aluminaauflösungsversuchen in der Schlacke MS 2.

Vergleicht man die effektiven binären Diffusionskoeffizienten der Al₂O₃-Auflösungsversuche in den synthetischen Schlacken mit jenem der Auflösung in MS 2, dann ist klar ersichtlich, dass MS 2 den höchsten Diffusionskoeffizienten besitzt. Die Abbildung 58a stellt die Diffusionskoeffizienten der Berechnungsmethode, die jeweils im Mittel den geringsten Fehler aufwies, in einem Säulendiagramm dar. Die originale Baustahlschlacke MS 2 hat den höchsten effektiven binären Diffusionskoeffizienten für Alumina, da sie bei 1550 °C eine deutlich niedrigere Viskosität (0,45 dPas) aufweist als die synthetischen Schlacken. Der zweithöchste Diffusionskoeffizient wurde für die synthetische Pfannenschlacke S3, gefolgt von den synthetischen Schlacken S1 und 2, ermittelt. In Abbildung 58b sieht man, dass die

Auflösungsgeschwindigkeit für Aluminaauflösung in synthetischen und originalen Schlacken mit zunehmender Viskosität sinkt.

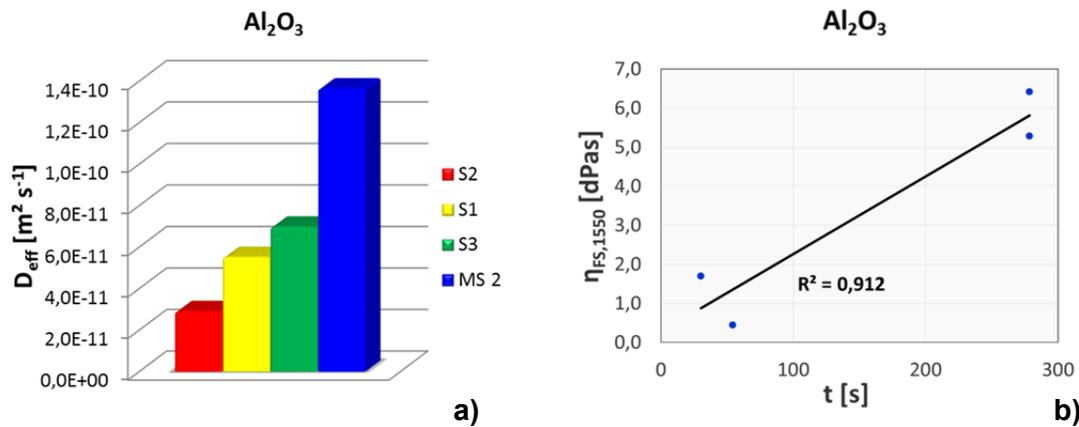


Abbildung 58: Diagramme der a) D_{eff, Al_2O_3} und b) der Viskositätsabhängigkeit von Al₂O₃-Auflösungsversuchen in den Schlacken MS 2 und S1-3.

In der Tabelle 16 sind abschließend die Daten für die ermittelten effektiven binären Diffusionskoeffizienten (Methode 3 oder 4) für Al₂O₃- und ZrO₂-Auflösung in den synthetischen Schlacken sowie für Al₂O₃-Auflösung in MS 2 dargestellt.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Daten für die Berechnung effektiver binärer Diffusionskoeffizienten von ZrO₂- und Al₂O₃-Auflösung in den Schlacken S1-3.

		S1	S2	S3	MS 2
$\rho_{1550^\circ C}^l$	[kg/m ³]	2740	2660	2770	2650
$\rho_{Al_2O_3, 1550^\circ C}$	[kg/m ³]	3884	3884	3884	3884
V_{v, Al_2O_3}	[l]	1,42	1,46	1,40	1,47
r_{0, Al_2O_3}	[μm]	150,0	150,0	90,0	150,0
$\Delta t_{Al_2O_3}$	[s]	278,2	278,5	30,1	54,0
$c_{Al_2O_3, s}^l$	[kg/m ³]	1340,4	1194,2	2087,3	1553,2
$c_{Al_2O_3, 0}^l$	[kg/m ³]	575,4	296,8	1274,2	87,5
D_{eff, Al_2O_3}	[m ² s ⁻¹]	5,51E-11	2,89E-11	6,97E-11	1,36E-10
Versuche		4	4	4	4
Berechnungsmodell		Methode 3	Methode 3	Methode 4	Methode 4
$\rho_{ZrO_2, 1550^\circ C}$	[kg/m ³]	5391	5391	5391	-
V_{v, ZrO_2}	[l]	1,97	2,03	1,95	-
r_{0, ZrO_2}	[μm]	150,0	150,0	150,0	-
Δt_{ZrO_2}	[s]	1374,6	1804,7	1694,8	-
$c_{ZrO_2, s}^l$	[kg/m ³]	123,9	269,9	755,5	-
D_{eff, ZrO_2}	[m ² s ⁻¹]	4,00E-10	7,04E-11	2,01E-11	-
Versuche		5	2	5	-
Berechnungsmodell		Methode 3	Methode 4	Methode 3	

5. ERGEBNISSE DER KRISTALLISATIONSVERSUCHE

5.1 Kristallisation bei konstanter Kühlgeschwindigkeit (CCT)

Es wurden Continuous Cooling Transformation- (CCT-) Versuche mit konstanten Kühlgeschwindigkeiten von 5 °C min^{-1} , 10 °C min^{-1} , 20 °C min^{-1} und 50 °C min^{-1} durchgeführt. Dafür wurden die Stranggießschlacken MS 2, MS 3 und MS 6 verwendet.

Die Abkühlgeschwindigkeiten waren aber für die Gießschlacken MS 3 und MS 6 zu hoch gewählt, da diese nicht auskristallisierten und glasig erstarrten. In Tabelle 3 (Kapitel 3.1.1) ist die chemische Zusammensetzung und Viskosität der einzelnen Schlacken angegeben. Demnach dürfte für die glasige Erstarrung die höhere Viskosität von MS 6 (1,42 dPas) und MS 3 (1,23 dPas) der Grund sein. Im Vergleich dazu besitzt die schnell kristallisierende Baustahlgießschlacke MS 2 eine gemessene Viskosität von nur 0,73 dPas. Da die Kristallwachstumsgeschwindigkeit diffusionsabhängig und der Diffusionskoeffizient nach der Stokes-Einstein-Gleichung (Kapitel 2.2, Gleichung (15a)) indirekt proportional zur Viskosität ist, untermauert diese Überlegung die Annahme, dass MS 3 und MS 6 aufgrund der hohen Viskosität geringere Kristallwachstumsgeschwindigkeiten haben und glasig erstarren. Dieser Zusammenhang konnte auch mit TTT-Versuchen bestätigt werden.

Die Gießschlacke MS 2 zeigte bei CCT-Versuchen mit unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten unterschiedliches Kristallisationsverhalten, wie in Abbildung 59 zu sehen ist. Bei der geringsten Kühlgeschwindigkeit von 5 °C min^{-1} bildeten sich flockenförmige dendritische Kristalle (Abbildung 59 a), während sich bei der höchsten Kühlgeschwindigkeit von 50 °C min^{-1} flächiges Wachstum (Abbildung 59c) zeigte. Dazwischen, sowohl bei Abkühlung mit 10 °C min^{-1} als auch bei 20 °C min^{-1} , traten zwei unterschiedliche Kristallisationen auf. Die Erstkristallisation war bei beiden Abkühlraten nadelförmig (Abbildung 59c) und im weiteren Verlauf stoppte die nadelförmige Kristallisation und ging in flächiges Kristallwachstum über [75].

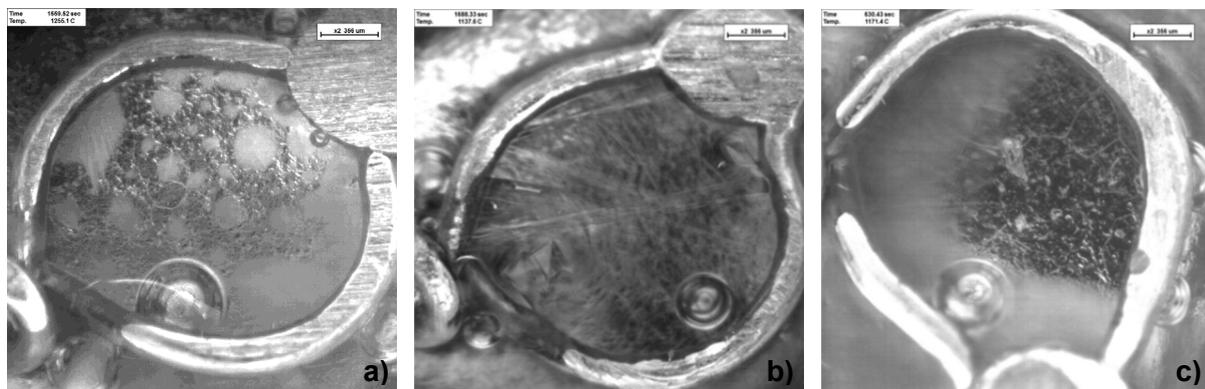


Abbildung 59: HT-LSCM-Bilder von CCT-Versuchen der Schlacke MS 2. a) flockenförmige (5 °C min^{-1}), b) nadelförmige (10 °C min^{-1}) und c) flächige (50 °C min^{-1}) Kristalle

Die CCT-Kristallisationsvideos wurden nach den Versuchen analog der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Messanordnung graphisch ausgewertet. Der Kristallisationsbereich der Schlacke MS 2 lag bei allen Versuchen zwischen 1038 °C und 1214 °C. Um die Vergleichbarkeit der Versuche zu prüfen, wurden Diagramme erstellt, die den kristallinen Anteil der Kristallisationszeit gegenüberstellen. A_0 steht in den Diagrammen für die Fläche der maximalen Kristallisation, t für die Zeit nach dem Beginn der Kühlung und t_0 steht für die Zeit nach dem Beginn der Kühlung bis zur Erstkristallisation. Die Zeit nach der Erstkristallisation bis zum Ende der Kristallisation wird in Tabelle 17 mit t_1 bezeichnet. In Abbildung 60 sind die Mittelwertkurven der CCT-Experimente der Schlacke MS 2 mit den Abkühlgeschwindigkeiten 5, 10, 20 und 50 °C einander gegenübergestellt. Naturgemäß nimmt mit hoher Abkühlgeschwindigkeit auch die Kristallisationsgeschwindigkeit zu. Die Diagramme zum Vergleichen der einzelnen CCT- und TTT-Versuche sind dem Bildanhang zu entnehmen (Abbildung B 15-B 29) [75].

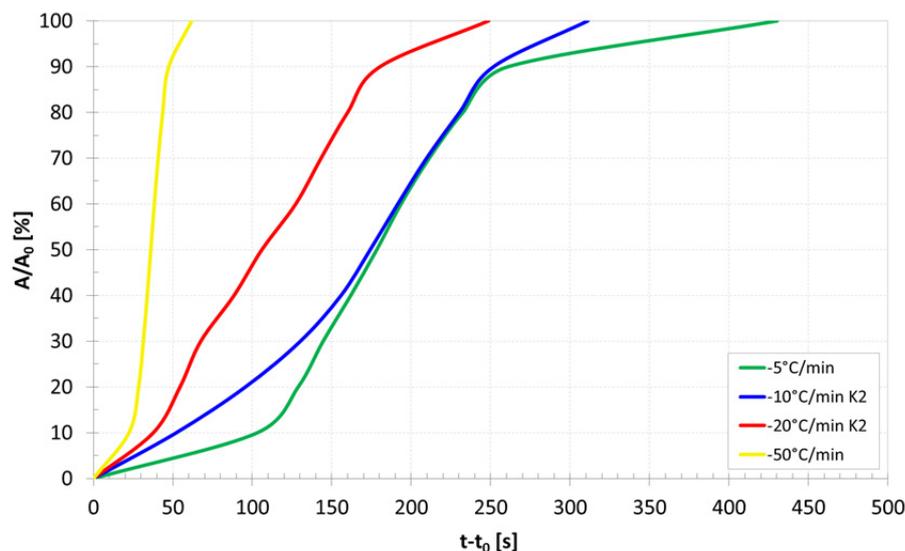


Abbildung 60: Mittelwertdiagramm des kristallinen Anteils gegen die Kristallisationszeit für CCT-Versuche von MS 2 (-5/-10/-20/-50 °C min⁻¹)

Die Kristallisationsgeschwindigkeit wurde nach der in Kapitel 2.3 beschriebenen Gleichung (20) für jedes aus den Versuchsvideos entnommene Bild berechnet und über mehrere Versuche gemittelt. In Tabelle 17 sind die Kristallisationsgeschwindigkeiten (v) für die unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten zusammengefasst. Diese Auswertung bestätigt für die höchste und niedrigste Kühlgeschwindigkeit den Trend, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit mit der Abkühlgeschwindigkeit zunimmt. Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Abkühlung mit 10 °C min⁻¹ und 20 °C min⁻¹ liegen zwar zwischen jenen mit 5 °C min⁻¹ und 50 °C min⁻¹; man kann sie aber nicht direkt vergleichen, weil bei diesen Versuchen zwei unterschiedliche Kristallarten auftraten, die vermutlich unterschiedlichen Mineralphasen entsprechen.

Tabelle 17: Zusammenfassung der mittleren Kristallisationsgeschwindigkeit (v) und -zeit (t_1) der CCT-Versuche von MS 2 [75].

Kristallform	Abkühlgeschwindigkeit	t_1	v
	[°C min ⁻¹]	[s]	[mm/s]
flockenförmig	5	430,3	0,0017
nadelig	10 (Kristallisation 1)	586,3	0,0004
flächig	10 (Kristallisation 2)	311,1	0,0165
nadelig	20 (Kristallisation 1)	315,1	0,0009
flächig	20 (Kristallisation 2)	248,6	0,0031
flächig	50	66,2	0,0211

In Abbildung 61 ist das CCT-Diagramm der Baustahlgießschlacke MS 2 dargestellt. Dieses Diagramm zeigt die Abkühlkurven für 5°C min⁻¹ in Grün, für 10°C min⁻¹ in Blau, für 20°C min⁻¹ in Rot und für 50°C min⁻¹ in Gelb. In den Kurven ist jeweils der kristalline Anteil von 0,5%, 50% und 80% gekennzeichnet. Bei den Abkühlgeschwindigkeiten von 10°C min⁻¹ und 20°C min⁻¹ wurden die zwei separaten Kristallisationen berücksichtigt, die sich bei 10°C min⁻¹ sogar überlappen. Nadelige Kristalle kristallisierten als erste aus und wurden dann von flächiger, zuerst oberflächennaher Kristallisation abgelöst.

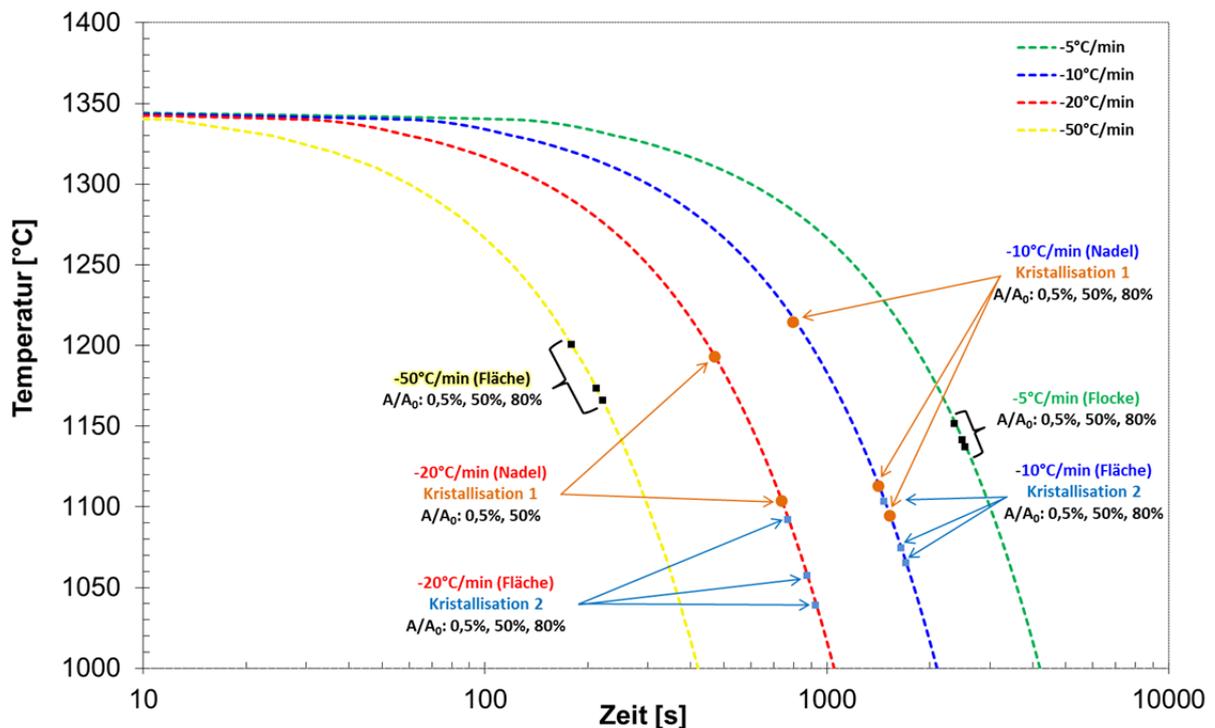


Abbildung 61: CCT-Diagramm von MS 2 für 0,5%, 50% und 80% kristallinem Anteil; adaptiert nach [75].

5.2 Kristallisation bei konstanter Temperatur (TTT)

Mit den Stranggießschlacken MS 2, MS 3 und MS 6 wurden Time Temperature Transformation- (TTT-) Versuche für isotherme Kristallisation durchgeführt. Gewählt wurden die isothermen Temperaturen 900 °C, 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C.

Nur die Gießschlacke MS 2 zeigte bei den TTT-Versuchen mit unterschiedlicher Haltetemperatur unterschiedliches Kristallisationsverhalten. Während alle anderen Schlacken bei den TTT-Experimenten flächig auskristallisierten (Abbildung 62b), kristallisierte MS 2 bei 900 °C flockig aus, wie in Abbildung 62a zu sehen ist. MS 2 kristallisierte bei 1200 °C nur unvollständig bis zu ca. 50% kristallinem Anteil aus. Deshalb wurden auch Messungen bei 1175 °C durchgeführt, bei denen sich der kristalline Anteil auf ca. 65% erhöhte. Bei einer Haltetemperatur von 1150 °C (Anhang Abbildung B 22) und darunter kristallisierte MS 2 ganz aus. MS 6 bildete bei einer Haltetemperatur von 1200 °C keine erkennbaren Kristalle aus. Deshalb wurden auch Messungen bei 1150 °C durchgeführt, aber bei dieser Temperatur stoppte die Kristallisation ebenfalls. Die Abbildung 62c zeigt einen solchen TTT-Kristallisationsversuch von MS 6, wo man lediglich links und rechts innerhalb der Thermodrahtschleufe flächige Kristallisation erkennen kann [75].

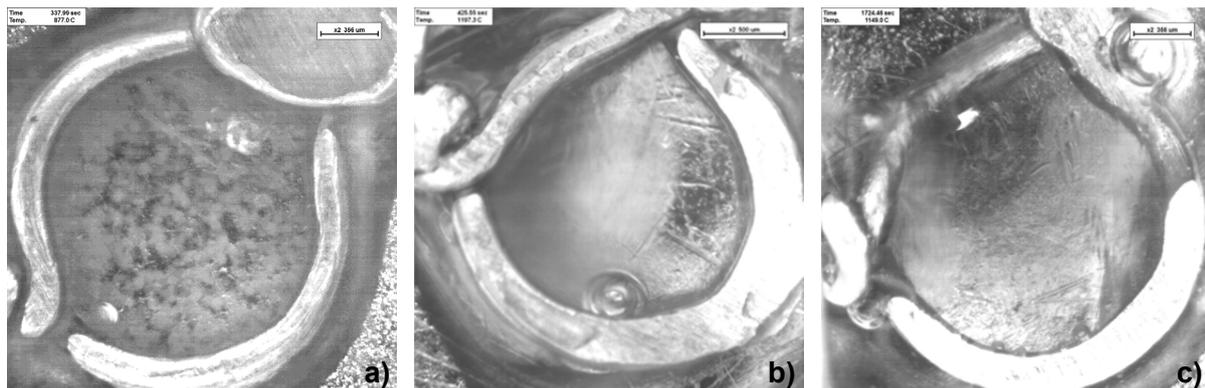


Abbildung 62: HT-LSCM-Bilder von TTT-Versuchen der Schlacken a) MS 2 bei 900 °C (flockenförmig), b) MS 3 bei 1200 °C und c) MS 6 bei 1150 °C

Für die grafische Darstellung von TTT-Versuchen in TTT-Diagrammen sind die Rahmenbedingungen in der Literatur oftmals nicht ganz klar definiert, denn die Diagramme beschreiben keine reinen Materialeigenschaften, wenn die Keimbildung nicht im Schlackenvolumen erfolgt sondern an der Grenzfläche zum Platindraht. Die Auswertung hängt somit, bei der Keimbildung an der Grenzfläche, von der Größe und Form der Platindrahtschleufe ab. Um TTT-Versuche wirklich vergleichen zu können, ist es notwendig, für jeden Versuch die Fläche innerhalb der Platindrahtschleufe zu definieren. Am einfachsten ist es, diese Fläche grafisch zu ermitteln und sie über einen daraus berechneten äquivalenten Radius darzustellen.

Die TTT-Diagramme der drei Schlacken sind im Bildanhang (Abbildung B 30-B 32) ersichtlich. Die mittleren äquivalenten Radien der Platinschleufe liegen für MS 2 bei 0,85 mm und für MS 3 sowie MS 6 bei 0,84 mm. Die Radien sind neben den Diagrammen angegeben

und die Kristallform ist ebenfalls für alle Temperaturstufen angeführt, wodurch die Diagramme sehr gut vergleichbar sind.

Die Diagramme zeigen die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des kristallinen Anteils von 0,5%, 50% und, um eine höhere Genauigkeit des Kristallisationsendes zu erreichen, 80%. Es kann herausgelesen werden, dass MS 2 erst bei Temperaturen kleiner gleich 1150 °C und MS 6 bei 1100 °C und darunter vollständig auskristallisieren. Das TTT-Diagramm von MS 2 zeigt, dass die Gießschlacke relativ schnell kristallisiert, wie es für ein Baustahlpulver auch zu erwarten ist. Die Kristallisationsgeschwindigkeit nimmt unter der Nasentemperatur mit der Temperatur zu. Obwohl die Kristallisationsgeschwindigkeit von MS 3 bei 1100°C höher ist als bei den anderen Haltetemperaturen, lässt die TTT-Kurve darauf schließen, dass die Temperatur für die Kristallisation dieser Schlacke einen geringeren Einfluss hat als für MS 2. Die Kristallisationsgeschwindigkeit von MS 6 scheint ebenfalls mit zunehmender Haltetemperatur zu steigen; dennoch ist ersichtlich, dass das Weichstahlpulver im Vergleich zu den Baustahlpulvern langsamer kristallisiert.

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten wurden wie bei den CCT-Versuchen berechnet. Anschließend wurden sie über den kristallinen Anteil in Diagrammen dargestellt und mittels der in Kapitel 3.3.2 angeführten linearen (v_1 - v_2) und polynomischen Funktionen (v_3 - v_4) auf Signifikanz geprüft. Die Diagramme, mit denen das Kristallisationsverhalten der einzelnen Gießschlacken am besten beschrieben werden kann, sind dem Anhang zu entnehmen (Abbildung B 33-B 42). Die linearen Ansätze beschreiben in allen Fällen den Kristallisationsfortschritt am glaubhaftesten. Interessant ist vor allem, dass bei allen drei Gießschlacken bei einer Haltetemperatur von 1000 °C die Kristallisationsgeschwindigkeit bis zum Ende näherungsweise konstant bleibt (Funktion v_1), während sie für alle anderen Temperaturen mit der Zeit abnimmt (Funktion v_2). Die TTT-Versuche der Gießschlacke MS 2 bei einer Haltetemperatur von 900°C konnten nicht mit diesen Funktionen überprüft werden, da die Kristallisationsgeschwindigkeit zu hoch war und die Flockenbildung durch Volumenkeimbildung dominiert wurde [75].

Im Tabellenanhang sind in Tab. C 12 sowohl die mittleren Kristallisationszeiten (t_1) als auch die mittleren Kristallisationsgeschwindigkeiten (v) für die HT-LSCM-TTT-Versuche der Gießschlacken MS 2, MS 3 und MS 6 für Haltetemperaturen von 900 °C bis 1200 °C angeführt. Es ist ersichtlich, dass unterhalb der Nasentemperatur, bis zu einem Maximum, die Kristallisationsgeschwindigkeit mit der Haltetemperatur zunimmt. Noch deutlicher wird es, wenn man die grafische Darstellung in Abbildung 63 betrachtet.

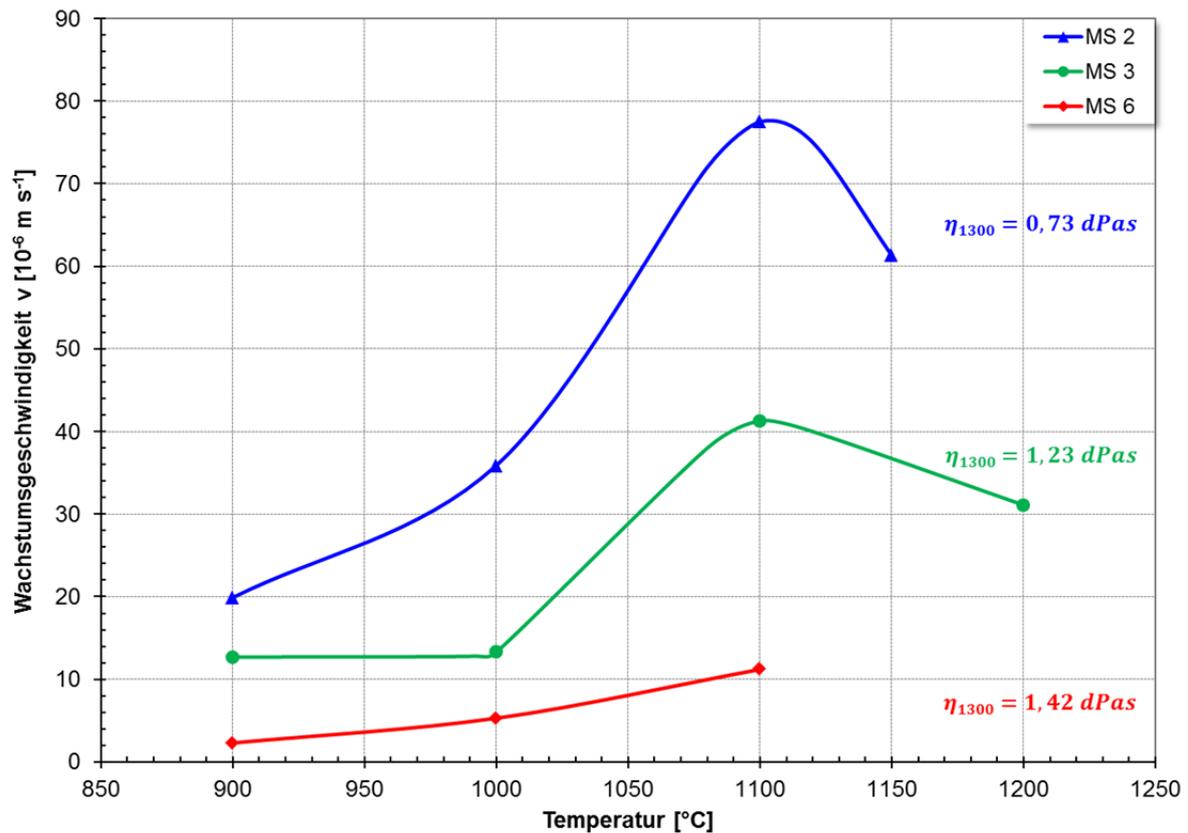


Abbildung 63: Vergleich der mittleren Kristallwachstumsgeschwindigkeiten von TTT-Versuchen der Gießschlacken MS 2, MS 3 und MS 6 in Abhängigkeit von der Temperatur; adaptiert nach [75].

Das Diagramm zeigt die mittleren Kristallwachstumsgeschwindigkeiten der drei Gießschlacken bei TTT-Versuchen in Abhängigkeit von der Temperatur. Es ist deutlich zu erkennen, dass jede der drei Schlacken das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit bei 1100 °C hat und dass anschließend die Geschwindigkeit bei zweien wieder sinkt. Die Ausnahme bildet hier MS 6, die bei höheren Temperaturen nicht mehr auskristallisiert. Die maximale ermittelte Kristallisationsgeschwindigkeit liegt bei 0,0775 mm pro Sekunde für MS 2. Die Kurven sind mit der jeweils dazugehörigen gemessenen Viskosität bei 1300 °C gekennzeichnet. Auch hier lässt sich der deutliche Trend ablesen, dass die untersuchten Gießschlacken mit zunehmender Viskosität langsamer auskristallisieren. Vergleicht man die chemische Zusammensetzung mit der Viskosität, dann ist ein klarer Zusammenhang zwischen der Basizität (C/S) und der Viskosität abzuleiten. MS 6 besitzt mit 1,42 dPas die höchste Viskosität und ein C/S-Verhältnis von 0,95 und MS 2 hat mit nur 0,73 dPas die geringste Viskosität und mit 1,29 die höchste Basizität der drei Schlacken. Somit führt eine höhere Basizität zu niedrigerer Viskosität und folglich zu gesteigerter Diffusion in den Gießschlacken, was wiederum die Kristallwachstumsgeschwindigkeit erhöht [75].

6. SCHMELZPHASENBILDUNG IM INFILTRATIONSPROFIL FEUERFESTER AUSBAUSTEINE

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der HT-LSCM-Versuche zur Bestimmung der ersten Schmelzphasenbildung in einem Magnesiastein aus einem Kalkschachtofen, einem Magnesiaspinellstein aus einem Normalschachtofen und einem Magnesiochromitstein aus einem Top Blown Rotary Converter (TBRC) veranschaulicht.

6.1 Infiltrierter Magnesiastein aus einem Kalkschachtofen

Mit dem Magnesiastein wurden 4 Experimente durchgeführt und in Summe 14 Stellen analysiert. Wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, besteht die Phasenvergesellschaftung der Magnesiasteinprobe aus Periklas, Merwinit und Monticellit. Der Magnesiastein mit einer relativ homogen geschmolzenen, verdichteten Mikrostruktur wurde als erste Steinqualität mittels HT-LSCM untersucht, da der invariante Punkt dieser Paragenese aus dem CMS-Phasensystem zu ermitteln ist. Dieser Stein diente zur vergleichenden Analyse und zur Verifikation dieser Methode für die Bestimmung erster Schmelzphasen. In Abbildung 64 ist ein vergrößerter Ausschnitt aus dem CaO-MgO-SiO₂ Phasensystem [84] zu sehen. Für die oben angegebene Paragenese liegt der invariante Punkt d bei 1490 °C.

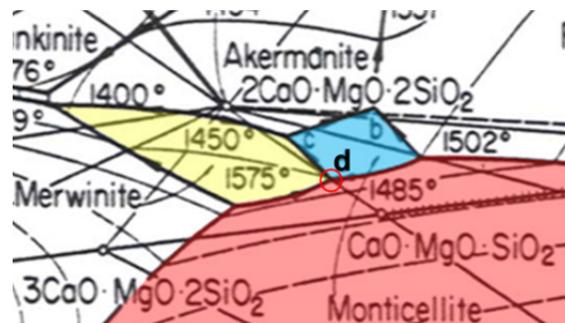


Abbildung 64: Vergrößerung des Ausschnitts aus dem CMS-Phasensystem mit den eingefärbten Ausscheidungsfeldern der Phasen Periklas (rot), Merwinit (gelb) und Monticellit (blau); adaptiert nach [74, 84].

Für die Messungen wurden repräsentative Bereiche gewählt und analog der Messanordnung in Kapitel 3.3.3 durchgeführt. Eine erste Schmelzphasenbildung konnte bei Monticellit im Kontakt mit Periklas und Merwinit bei 1456 °C beobachtet werden. Nach Monticellit schmilzt Merwinit bei 1464 °C und bei höheren Temperaturen sind nur noch Periklas und Schmelze zu finden. Im Zweiphasenkontakt mit Periklas beginnt Monticellit erst bei 1461 °C zu schmelzen. Der Grund, warum der invariante Punkt niedriger als erwartet ausfällt, wird in Kapitel 6.1.1 erläutert. In Abbildung 65 sind HT-LSCM-Bilder des Magnesiasteins während des Aufheizens dargestellt.

Im Bild a) ist die Zwickelphase Monticellit (1) bei einer Proben­temperatur (PT) von 680 °C gut zu erkennen. Im Vergleich zu a) kann man im gleichen Bereich des Bildes b) bei 973 °C kaum noch Zwickelphasen erkennen, stattdessen ist eine dunkle Färbung der Probe zu

sehen. Diese Färbung zeigt die Mobilität von Blei bei hohen Temperaturen. Das Blei gelangte durch die Probenvorbereitung in die Poren, oxidierte, schmolz auf und benetzte die Probenoberfläche. Dort, wo die Bleioxidkonzentration hoch genug war, senkte sie den Schmelzpunkt der Zwickelphasen, bis sie sich verflüssigten. Wie in Kapitel 3.3.3 bereits erwähnt, wurden deshalb invariante Punkte von mit Blei kontaminierten Bereichen nicht ausgewertet. Im HT-LSCM-Bild c) ist eine ausgewertete Stelle gekennzeichnet, in der Monticellit (3) bei 1452 °C noch fest vorliegt. Das Bild d) zeigt den gleichen Ausschnitt des Magnesiasteins bei 1467 °C kurz nachdem die Temperatur des invarianten Punktes überschritten wurde. Bei dieser Temperatur liegt im Zwickelbereich nur noch Schmelze (4) vor [74].

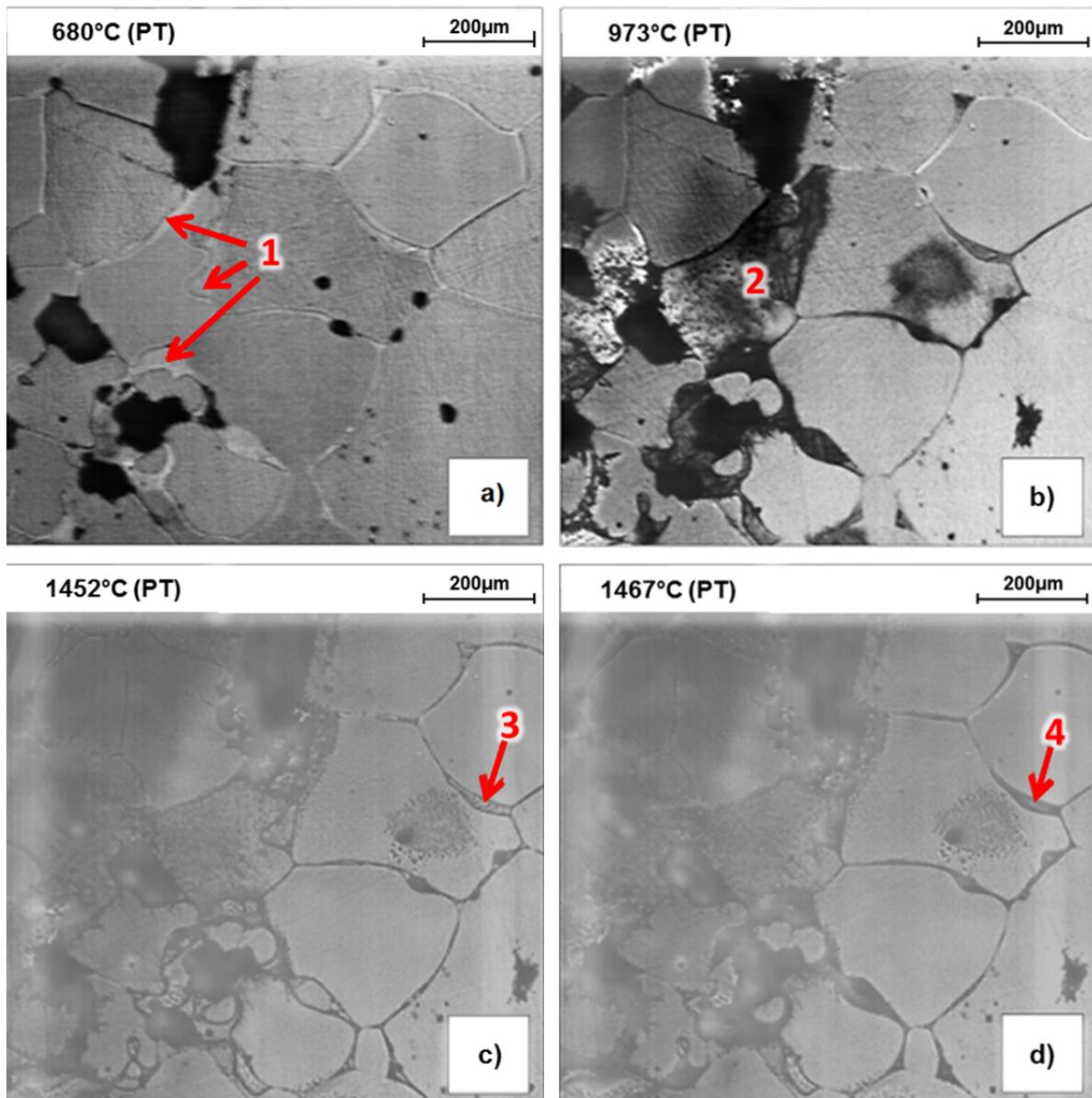


Abbildung 65: HT-LSCM-Bilder von Zwickelphasen im Magnesiastein bei a) 680 °C, b) 973 °C mit Blei kontaminiert, c) 1452 °C mit festem Monticellit (3) und d) 1467 °C mit Schmelzphasen (4); adaptiert nach [74].

6.1.1 Thermochemische Berechnung invarianter Punkte im Magnesiastein

Um zu klären, warum der gemessene invariante Punkt bei 1456 °C um 34 °C niedriger liegt als der aus dem CMS-System vorhergesagte, wurden thermochemische Berechnungen durchgeführt. Da kein reines ternäres System vorliegt, ist anzunehmen, dass ein bestimmtes Oxid schmelzpunktniedrigend wirkt. Mit dem FactSage Equilib Modul [58] wurde der invariante Punkt des infiltrierten Magnesiasteins sowohl mit der chemischen als auch mit der mineralogischen Zusammensetzung berechnet. Die Lösung von Eisen in der Magnesia wurde ermöglicht. Wenn der Alumina-Gehalt nicht berücksichtigt wird, schmilzt die zur Berechnung verwendete Mischphase, die von FactSage als Olivin bezeichnet wird, jedoch im wesentlichen Monticellit entspricht, erst bei 1505 °C. Diese Temperatur ist deutlich höher als der invariante Punkt im Phasensystem. Berücksichtigt man jedoch in der thermochemischen Berechnung den Al_2O_3 -Gehalt von nur 0,4 Gew.%, dann sinkt der invariante Punkt signifikant um 120 °C auf 1385 °C. Die Lösung der Alumina in der Magnesia sowie Spinellbildung wurden bei dieser Berechnung erlaubt.

Durch diese Ergebnisse konnte bestätigt werden, dass das Aufschmelzen von Monticellit den invarianten Punkt markiert und dass der Al_2O_3 -Gehalt im infiltrierten Magnesiastein für die weitere Absenkung der Temperatur der ersten Schmelzphasenbildung verantwortlich ist. Die HT-LSCM-Messungen scheinen damit sehr plausibel und die Standardabweichung von nur 5 °C zeugt von einer hohen Messgenauigkeit.

Für die Berechnungen wurden folgende Mischphasen verwendet: FToxid-SLAGA, FToxid-MeO-A, FToxid-OlivA und FToxid-SPINA.

6.2 Infiltrierter Magnesiaspinellstein aus einem Kalkschachtofen

Im Gegensatz zur untersuchten Probe des Magnesiasteins verändert sich die Paragenese im Magnesiaspinellstein, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, mit der Infiltrationstiefe. Nicht zuletzt deswegen entstanden beim Abkühlen unter die Temperatur der ersten Schmelzphase Abplatzungen (Strukturspalling) an der Grenze zwischen infiltriertem und dem nicht/weniger infiltrierten Bereich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden von 4 Anschliffen (S2-S5) in Summe 12 Experimente durchgeführt und 36 Stellen mittels REM und HT-LSCM untersucht.

Sowohl im Bereich C1-S2 als auch im Bereich C1/2-S3 ist die erste Schmelzphasenbildung Mayenit zuzuordnen, der mit Periklas, MA-Spinell und Dicalciumsilikat vergesellschaftet ist. An der Heißseite im Bereich C1-S2 konnte bei 1250 °C und in C1/2-S3 bei 1263 °C eine erste Schmelzphasenbildung im IP festgestellt werden, an der Mayenit und zu einem geringeren Anteil Dicalciumsilikat beteiligt sind. Durch das Schmelzen von Mayenit konnte das vollständige Aufschmelzen von Dicalciumsilikat nicht mehr beobachtet werden. MA-Spinell schmilzt in beiden Bereichen als dritte Phase bei 1319 °C (C1-S2) und bei 1306 °C (C1/2-S3). In den Anschliffen S2 und S3 wurden außerdem ab 1175 °C oberflächliche Veränderungen des Mayenit beobachtet. Es handelte sich aber nicht um Schmelzphasen sondern um das Austreiben von Kristallwasser aus den $\text{C}_{10}\text{A}_7\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristallen. Im Bereich C3-S4 liegen aufgrund des geringeren C/S-Verhältnisses erste

Schmelzphasen von Merwinit, Monticellit und MA-Spinell neben festem Periklas bei einer Temperatur von 1351 °C vor. Im Bereich C3-S5 wurde ein niedrig schmelzendes, nephelinhaltiges Eutektikum gefunden, dessen invarianter Punkt bei 1061 °C liegt [74].

In Abbildung 66 ist die Schmelzphasenbildung im invarianten Punkt erkennbar. Bei einer Temperatur von a) 1107 °C liegen die Nebenphasen Mayenit und C_2S (1) im Bereich C1-S2 noch fest vor, während bei b) 1337 °C nur noch Schmelze (2) an der gleichen Probenstelle gefunden werden kann. Mayenit ist bereits ganz aufgeschmolzen, C_2S hat an der Schmelzphasenbildung teilgenommen, kann aber nicht beobachtet werden, weil es absinkt. In den HT-LSCM-Bildern c) und d) ist die Schmelzphasenbildung von einem nephelinhaltigen Eutektikum im Bereich C3-S5 zu erkennen. Während das Eutektikum Nephelin/Kalsilit (3) bei c) 1044 °C noch in fester Form vorliegt, ist es bei einer Temperatur von d) 1110 °C bereits geschmolzen (4).

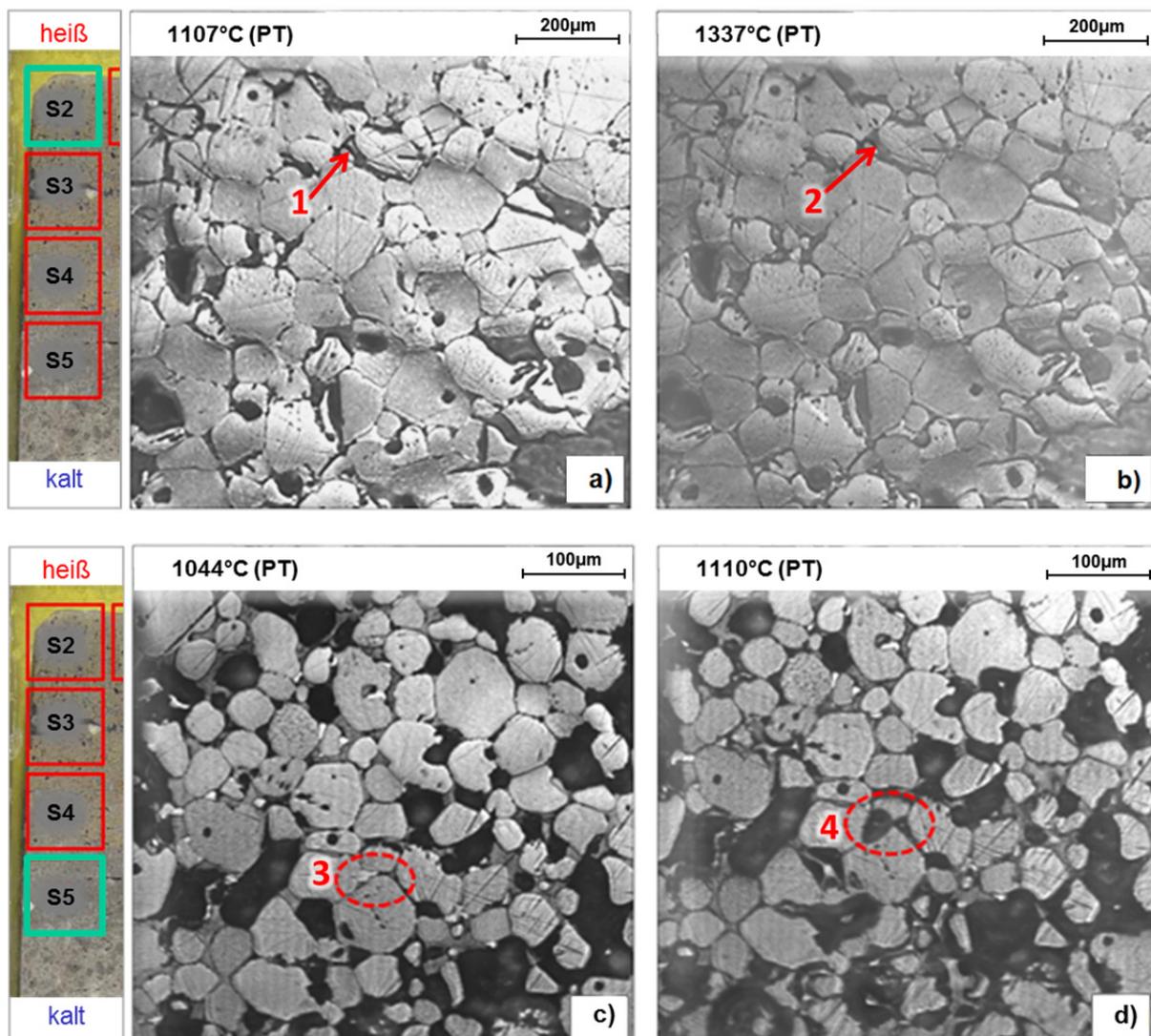


Abbildung 66: HT-LSCM-Bilder der Schmelzphasenbildung von $C_{12}A_7$ und C_2S in C1-S2 (Bilder a), b)) und von einem nephelinhaltigen Eutektikum im Bereich C3-S5 (Bilder c), d)); adaptiert nach [74].

Die Tabelle 18 veranschaulicht die Ergebnisse der HT-LSCM-Versuche und der thermochemischen Berechnungen zur Bestimmung erster Schmelzphasen in dem infiltrierten Magnesiaspinellstein. T_m bezeichnet die mittels HT-LSCM ermittelte Schmelztemperatur einer Phase, T_{FS} entspricht dem mittels FactSage kalkulierten invarianten Punkt.

Tabelle 18: Ergebnisse der HT-LSCM-Versuche zur Bestimmung erster Schmelzphasen in einem infiltrierten Magnesiaspinellstein; adaptiert nach [74].

Bereich	Schmelzphasen	Nachbarphasen	T_m [°C]*	σ [°C]	T_{FS} [°C]
heiß	C ₁₂ A ₇	M (s), MA- Spinell (s), C ₂ S (s)	1250,0	12,2	
	C1-S2 MA- Spinell	M (s), C ₁₂ A ₇ (l), C ₂ S (l)	1318,9	20,3	
	C ₁₂ A ₇	M (s), C ₂ S (s), MA- Spinell (s)			1239
	C ₁₂ A ₇	M (s), MA- Spinell (s), C ₂ S (s)	1262,9	10,9	
	C1/2-S3 MA- Spinell	M (s), C ₁₂ A ₇ (l), C ₂ S (l)	1306,2	19,6	
	C ₁₂ A ₇	M (s), C ₂ S (s), MA- Spinell (s)			1239
kalt	CMS, MA- Spinell, C ₃ MS ₂	M (s)	1350,7	5,2	
	C3-S4 MnO (nicht im Anschliff)	M (s), Spinell (s), C ₃ MS ₂ (s), CMS (s)			1329
	CMS	M (s), MA- Spinell (s), C ₃ MS ₂ (s)			1359
C3-S5	Eutektikum Nephelin / Kalsilit	M (s)	1060,9	19,7	

6.2.1 Thermochemische Berechnung invarianter Punkte im Magnesiaspinellstein

Die thermochemischen Berechnungen des Bereichs C1/2 (S3) wurden mit der Phasenvergesellschaftung von MgO-Mischkristallen, MgAl₂O₃-Mischkristallen, Dicalciumsilikat und Mayenit durchgeführt. Der invariante Punkt konnte mit 1239 °C festgelegt werden, da bei dieser Temperatur Mayenit zu schmelzen beginnt, gefolgt von C₂S und MA-Spinell. Die Berechnung bestätigt damit die Ergebnisse der HT-LSCM-Messungen, da C₁₂A₇ ebenfalls zuerst zu schmelzen beginnt und da auch der invariante Punkt von 1250 °C des Bereiches C1 nahe an dem der Berechnung liegt.

Der Bereich C3 wurde mit der Paragenese MgO-Mischkristalle, MgAl₂O₃-Mischkristalle und sogenannte Olivin-Mischkristalle (Merwinit und Monticellit) berechnet. Die thermochemischen Berechnungen wurden mit den Mischphasen FToxid-SLAGA, FToxid-OlivA, FToxid-AlSp und FToxid-MeO-A durchgeführt. Die Lösung von MnO wurde ermöglicht, wodurch der Großteil von MnO in der Magnesia gelöst wurde. Der geringe, nicht gelöste MnO-Anteil schmolz bei 1329 °C in der oben genannten Phasenvergesellschaftung komplett auf. Die mineralogischen Untersuchungen ergaben jedoch, dass das gesamte MnO im Periklas gelöst ist. Somit ist der invariante Punkt der von FactSage als Olivin bezeichneten Mischphase zuzuschreiben, die im Wesentlichen Monticellit entspricht. Monticellit schmilzt in dieser Vergesellschaftung bei 1359 °C, was sehr gut zu der mittels HT-LSCM ermittelten

Temperatur der ersten Schmelzphase bei 1351 °C (IP von CMS, C₃MS₂, MA-Spinell mit M als Nachbarphase) passt.

Da es keine chemische Analyse des schmalen Bereiches in C3-S5 bei der Infiltrationsgrenze gibt, in dem das nephelinhaltige Eutektikum vorkommt, wurde auch keine thermochemische Berechnung dieses Bereiches durchgeführt.

6.3 Infiltrierter Magnesiachromitstein aus einem Top Blown Rotary Converter (TBRC)

Der infiltrierte Magnesiachromitstein ist der Ausbaustein mit der komplexesten Paragenese. Die Phasenvergesellschaftung verändert sich mit der Infiltrationstiefe. Aufgrund dessen wurden für diesen infiltrierte Ausbaustein in Summe 39 Stellen in vier Versuchsreihen untersucht.

In der ersten Versuchsreihe wurden entkohlte Proben der infiltrierte Bereiche unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. Bereits beim Einlegen der Proben war ersichtlich, dass die Proben nicht den REM-Bildern entsprachen. Durch den Vergleich der HT-LSCM- und REM-Bilder konnte darauf geschlossen werden, dass die Sulfide schon beim Entkohlen bei 450 °C im Laborofen rösteten. Die Proben waren nach der Probenvorbereitung durch das Entweichen des Schwefeldioxids aus den sulfidischen Phasen sehr porös und es konnte keine Schmelzphasenbildung in den Bereichen a, b und c beobachtet werden (max. 1650°C Ofentemperatur) [74].

Die Versuchsreihe 2 wurde mit unentkohlten, mit Matte infiltrierte Proben des Bereiches c unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt, um den Röstprozess der Cu- Ni- und Fe-Sulfide nahe der Infiltrationsgrenze in situ zu analysieren. Im Versuchsverlauf entweicht das Kunstharz der unentkohlten Proben noch unter 150 °C. Im Mittel beginnt das Rösten der Sulfide bei 319 °C. Es konnte auch in Versuchsreihe 2 keine eindeutige Schmelzphasenbildung von zuvor analysierten Phasen beobachtet werden, da durch das Rösten eine Mischung aus Gas und Schmelzphasen aus Poren aufsteigt (Abbildung 67a) und ab 517 °C über die Probe fließt [74].

Neben dem Rösten wurde das Schmelzverhalten der Sulfide untersucht. Dazu wurden in der dritten Versuchsreihe unentkohlte Proben des Bereiches c in Argonatmosphäre gemessen. Zwischen 150°C bis 430°C sind Veränderungen des Reflexionsverhaltens der Sulfide erkennbar, was auf Modifikationsänderungen hindeutet. Das Inertgas verdrängt den benötigten Sauerstoff für den Röstprozess und so konnten Schmelzphasen beobachtet werden. Die Cu- Ni- und Fe- Sulfide schmelzen in einem Temperaturbereich von 431°C bis 743°C [74].

Die vierte Versuchsreihe wurde mit entkohlten Proben des nicht infiltrierte Bereiches d unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Durch die porösen Proben war es schwierig, einzelne Phasen aus den REM-Bildern im HT-LSCM einzustellen. Dennoch war es möglich, die Schmelzphasenbildung zuzuordnen. Monticellit kam nur in geringen Mengen vor und

begann bei 1332 °C im Kontakt zu Chromit und Periklas zu schmelzen. Bei einer Temperatur von 1405 °C konnte das Schmelzen von Chromit beobachtet werden. In der Tabelle 19 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen zusammengefasst [74].

Tabelle 19: Ergebnisse der HT-LSCM-Versuchsreihen zur Bestimmung erster Schmelzphasen in einem infiltrierten Magnesiachromitstein.

Untersuchte Proben	Ofenatmosphäre	Beobachtungen	Invariante Punkte	
	Bereiche a, b, c zuvor entkohlt	Luft	<ul style="list-style-type: none"> Sulfidhaltige Phasen rösteten schon beim Entkohlen (450 °C) Keine Schmelzphasenbildung beobachtbar 	-
	Bereich c nicht entkohlt	Luft	<ul style="list-style-type: none"> Rösten der sulfidhaltigen Phasen beginnt bei 319,2 °C ($\sigma = 5,4$ °C) Gas-Flüssigkeitsgemisch tritt ab 517 °C ($\sigma = 14,1$ °C) aus den Poren, dadurch keine IPs mehr erkennbar 	-
	Bereich c nicht entkohlt	Argon	<ul style="list-style-type: none"> Reflexionsverhalten verändert sich unterhalb von 431 °C Ab 431 °C bis 743 °C schmelzen Cu- Ni- und Fe- Sulfide 	HT-LSCM: 431 °C ($\sigma = 6,9$ °C)
	Bereich d zuvor entkohlt	Luft	<ul style="list-style-type: none"> Monticellit beginnt bei 1332 °C im Kontakt zu Chromit und Periklas zu schmelzen Schmelzen von Chromit konnte ab 1405 °C ($\sigma = 10,7$ °C) beobachtet werden 	HT-LSCM: 1332 °C ($\sigma = 9,2$ °C) FactSage: 1349,7 °C

In Abbildung 67 sind HT-LSCM-Bilder aus den Videos der unentkohlten Proben des Bereiches c zu sehen. Im Bild a) ist ein HT-LSCM-Versuch unter atmosphärischen Bedingungen zu sehen. Das durch den Röstprozess aus den Poren aufsteigende Gas-Schmelzphasen-Gemisch (1) ist in diesem Bild mit Pfeilen gekennzeichnet. Das Bild b) zeigt einen Versuch unter Argonatmosphäre, in dem geschmolzene Sulfide (2) deutlich zu erkennen sind.

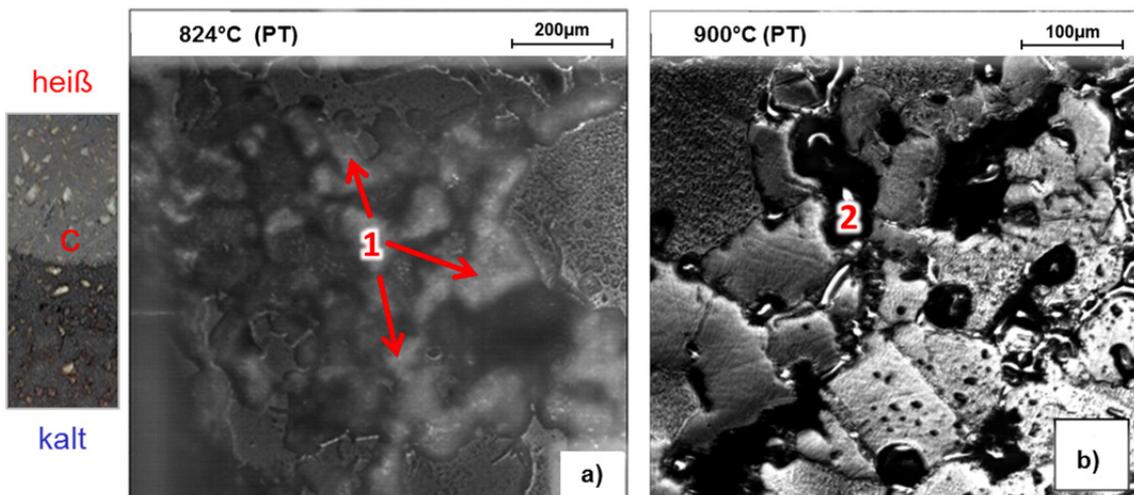


Abbildung 67: HT-LSCM-Bilder der unentkohlten Proben des Bereiches c. a) Aufsteigen des Gas-Schmelzphasen-Gemisches (1) unter atmosphärischen Bedingungen und b) geschmolzenen Sulfide (2) unter Argonatmosphäre; nach von [74].

6.3.1 Thermochemische Berechnung invarianter Punkte im Magnesiachromitstein

Für den Magnesiachromitstein wurden die thermochemischen Berechnungen mittels FactSage 6.4 [58] nur für den nicht infiltrierten Bereich d durchgeführt, da die infiltrierten Bereiche eine zu komplexe Paragenese aufwiesen und da zusätzlich Gasphasen hätten berücksichtigt werden müssen.

Um invariante Punkte zu berechnen, wurde die Paragenese des Bereiches d bestimmt. Es wurden MgO-Mischkristalle, MgAl_2O_3 -Mischkristalle und Olivin-Mischkristalle gewählt und es wurde angenommen, dass das Eisen bei Raumtemperatur als Fe_2O_3 vorliegt.

Gemäß der Berechnung liegen im festen Zustand Periklas mit gelöstem Eisenoxid, Spinell (MA, FA, Ff, MF, MCr, FCr, ACr) und die von FactSage als Olivin bezeichnete Mischphase (hauptsächlich CMS) vor. In ganz geringen Mengen kommen Forsterit (Mg_2SiO_4), Perowskit (CaTiO_3) und vernachlässigbare 0,001g Pyrolusit (MnO_2) vor. Der invariante Punkt entspricht der ersten Schmelzphasenbildung dieser Paragenese und liegt bei 1349,7 °C (Perowskit). Erhöht man die Temperatur, dann ist Perowskit bei 1353 °C, Forsterit bei 1384 °C und Monticellit bei 1454,9 °C komplett aufgeschmolzen. Darüber sind nur noch Periklas mit gelöstem Eisen, Spinell (MA, FA, Ff, MF, MCr, FCr, ACr) und Schlacke stabil.

Eine zweite Berechnung wurde mit der Annahme durchgeführt, dass bei Raumtemperatur der gesamte Eisengehalt als FeO vorliegt. Die erste Schmelzphasenbildung trat bei der gleichen Paragenese schon bei 1254,1°C auf. Da dieses Ergebnis mittels HT-LSCM-Versuchen nicht verifiziert werden konnte, ist anzunehmen, dass Eisen vorwiegend als Fe_2O_3 vorliegt und dass der korrekte invariante Punkt bei ca. 1350 °C liegt. In diesem Fall passt die mittels HT-LSCM ermittelte Temperatur der ersten Schmelzphasenbildung bei 1332°C sehr gut mit jener der thermochemischen Berechnung überein und bestätigt somit die Kalkulation.

Folgende Mischphasen wurden für die Berechnungen herangezogen: FToxid-MeO-A, FToxid-SPINA, FToxid-bC2S, FToxid-aC2S, FToxid-OlivA, und FToxid-SLAGA.

7. SCHLUSSFOLGERUNGEN ZU DEN ERGEBNISSEN

Auflösung von Partikeln in Schlacken

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Lösungskinetik von Alumina- und Zirkoniapartikeln in originalen Stranggießschlacken mit dem HT-LSCM untersucht. Die Auflösungs-geschwindigkeit nahm bei beiden Oxiden mit dem C/S-Verhältnis zu und mit zunehmender Viskosität ab. In Summe ist die Auflösungsgeschwindigkeit der Alumina ca. 3-mal höher als jene der Zirkonia. Aufgrund der flüchtigen Bestandteile in originalen Gießschlacken ist es mit dieser Methode nicht möglich, exakte effektive binäre Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Näherungen können jedoch über die Sättigungskonzentrationen der chemischen Zusammensetzungen vor und nach den Versuchen ermittelt werden. Mit der Annahme, dass die Nernst'sche Grenzschichtdicke dem jeweils aktuellen Partikelradius entspricht, wurden D_{eff,Al_2O_3} und D_{eff,ZrO_2} für die Auflösungsversuche in sieben Originalschlacken berechnet.

Das HT-LSCM ermöglichte des Weiteren den Vergleich des Auflösungsverhaltens unterschiedlicher Partikel. Es konnten Diffusionskoeffizienten von der Auflösung ideal sphärischer (Al_2O_3 und ZrO_2) und realer sowie poly- und monokristalliner (ZrO_2) Partikel in originalen Gießschlacken berechnet werden. Alumina löste sich schneller auf als die unterschiedlichen Zirkoniapartikel und es ist davon auszugehen, dass ein höherer Stabilisierungsoxidgehalt der kubisch stabilisierten Zirkonia die Auflösung begünstigt. Zusätzlich zeigten Auflösungsversuche von polykristallinen ZrO_2 -Partikeln in ZrO_2 -gesättigten Schlacken erosiven Verschleiß, der bei monokristalliner Zirkonia nicht auftrat.

Mit synthetischen Schlacken wurden ebenfalls Auflösungsversuche mit Al_2O_3 - und ZrO_2 -Partikeln durchgeführt. Anhand vier unterschiedlicher Methoden wurden neue Auswertungsmöglichkeiten erprobt und Auflösungsversuche von Alumina und Zirkonia in drei synthetischen Schlacken und in einer originalen Stranggießschlacke simuliert. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die effektiven binären Diffusionskoeffizienten überschätzt werden, wenn man annimmt, dass die effektive Diffusionsgrenzschichtdicke gleich dem Partikelradius ist. Aufgrund der Fehlerbetrachtung war es möglich, mit den Methoden 3 und 4 exakte effektive binäre Diffusionskoeffizienten für die Alumina- und für die Zirkoniaauflösung in synthetischen Schlacken anzugeben.

Die Anwendbarkeit des HT-LSCM ist für Auflösungsversuche gegeben, wenn die Schlacke ausreichend stabil ist und wenn deren Viskosität im richtigen Bereich liegt, sodass sich aufgrund der durch den Temperaturgradienten im Tiegel bewirkten Strömung noch eine Diffusionsgrenzschicht ausbildet, die aber nicht abgeschert wird. Außerdem dürfen sich in den Schlacken nur geringe Anteile an färbenden Elementen befinden, damit die Schlacken ausreichende Transparenz zeigen.

Kristallisation von Stranggießschlacken

Ein weiterer Teilbereich dieser Arbeit beschreibt Kristallisationsversuche mit originalen Stranggießschlacken. Hierfür wurde die Kristallisation von drei Schlacken bei unterschiedlichen Kühlgeschwindigkeiten untersucht. Zwei Gießschlacken besaßen eine zu hohe Viskosität, wodurch sie glasig erstarrten. Von der dritten Schlacke, die im richtigen Viskositätsbereich für diese Untersuchungen lag, konnten unterschiedliche Kristallformen mit unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten festgestellt werden. Weiters wurden mittlere Kristallisationsgeschwindigkeiten berechnet und es wurde ein Continuous Cooling Transformation-Diagramm erstellt. Neben den CCT-Versuchen konnten auch Kristallisationsversuche bei isothermer Temperatur durchgeführt werden. Für die gleichen Gießschlacken war es hier möglich, Kristallformen zu bestimmen, Kristallisationsgeschwindigkeiten zu berechnen und Time Temperature Transformation-Diagramme zu erstellen. Es konnte gezeigt werden, dass alle drei Schlacken ein Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit bei 1100 °C besitzen und dass sie bei gleicher Temperatur mit zunehmender Viskosität und abnehmender Basizität langsamer auskristallisieren.

Das HT-LSCM ist gut für die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens oxidisch-silikatischer Systeme geeignet. Wie auch bei anderen in-situ-Methoden darf die Viskosität der zu untersuchenden Schmelze für Kristallisationsexperimente nicht zu hoch sein. Die Diffusion ist in besagtem Fall stark limitiert, wodurch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu gering sein kann, sodass die Gießschlacken bei zu hohen Kühlgeschwindigkeiten glasig erstarren. In Bezug auf die grafische Darstellung von Kristallisationsversuchen bei isothermen Temperaturen ist zu erwähnen, dass die TTT-Diagramme keine reinen Materialeigenschaften beschreiben, sondern dass die Auswertung bei der Keimbildung an einer Grenzfläche von der Größe und Form der Platindrahtschlaufe abhängt. Um TTT-Versuche qualitativ vergleichen zu können, ist es daher notwendig, für jeden Versuch die wirklich auskristallisierbare Fläche zu definieren.

Bestimmung der ersten Schmelzphasenbildung in infiltrierten Ausbausteinen

Diese Untersuchungen wurden mit einem Magnesiastein, einem Magnesiaspinellstein und einem Magnesiachromitstein durchgeführt. Die Steine wurden nach einer methodischen Vorgangsweise zuerst chemisch und mineralogisch untersucht und für die HT-LSCM-Untersuchungen nach der Mineralphasenanzahl gereiht. Da der Magnesiastein die wenigsten unterschiedlichen Mineralphasen aufweist und da dessen Paragenese im CMS-System dokumentiert ist, diente er zur vergleichenden Analyse und Verifikation der HT-LSCM-Methode zur Bestimmung erster Schmelzphasen. In allen drei Steinen konnten invariante Punkte bestimmt und unter Angabe der Mineralparagenese der Tiefe im Infiltrationsprofil zugeordnet werden. Der Magnesiachromitstein hat die komplexeste Phasenvergesellschaftung, da er sowohl mit einer calciumferritischen- als auch mit einer sulfidischen Schlacke infiltriert ist. Mittels unterschiedlicher Ofenatmosphären war es möglich, das Rösten und das Schmelzen der Sulfide getrennt zu untersuchen.

Abschließend wurden noch thermochemische Berechnungen der in den Steinen vorliegenden Paragenesen durchgeführt, wodurch die HT-LSCM-Ergebnisse bestätigt werden konnten.

Das HT-LSCM ist gut für die Bestimmung von invarianten Punkten geeignet, sofern im Auflichtmikroskop keine Reliefs zu erkennen und die Proben nicht zu porös oder mit Blei kontaminiert sind und sie planparallel aus den Anschliffen ausgeschnitten wurden.

8. ANHANG

A Mineralphasenverzeichnis

Phasenname	chemische Formel	Kurzschreibweise
Calciumoxid	CaO	C
Calcit	CaCO ₃	
Chromit-Spinell	(Mg,Fe) (Cr,Al,Fe) ₂ O ₄	
Combeit	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	NC ₂ S ₃
Cuspidin	Ca ₄ Si ₂ O ₇ (F,OH) ₂	C ₃ S ₂ Ĥ, Ĥ = CaF ₂
Dicalciumsilikat	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S
Flussspat/Fluorit	CaF ₂	Ĥ
Gehlenit	Ca ₂ Al(Al,Si)O ₇	C ₂ AS
Kalsilit	KAlSiO ₄	KAS ₂
Korund/Alumina	Al ₂ O ₃	A
MA-Spinell	MgAl ₂ O ₄	MA
Mayenit	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	C ₁₂ A ₇
Merwinit	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	C ₃ MS ₂
Monticellit	CaMgSiO ₄	CMS
Nephelin	(Na,K)AlSiO ₄	NAS ₂
Periklas	MgO	M
Quarz	SiO ₂	S
Wollastonit	CaSiO ₃	CS

B Abbildungen

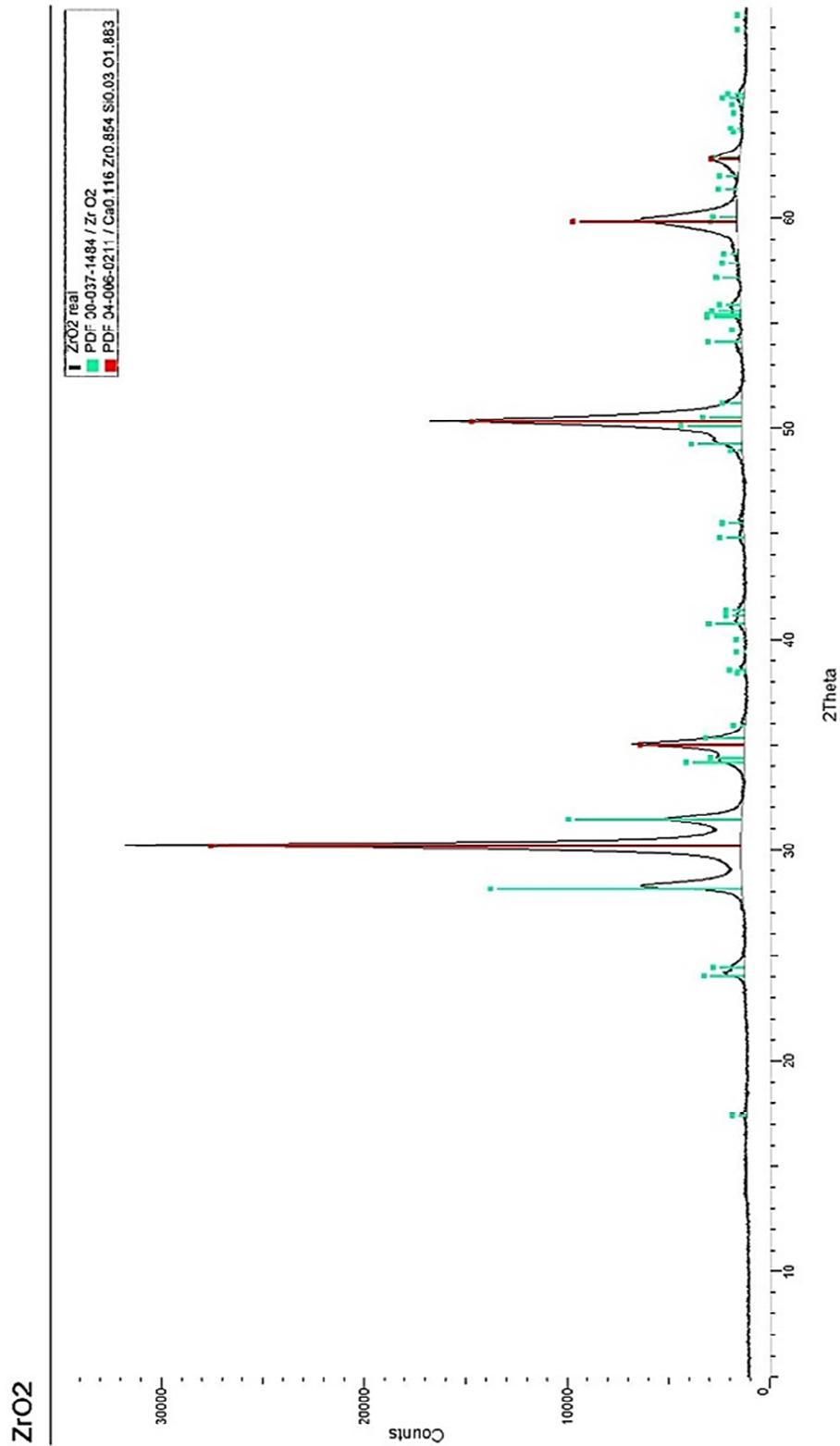


Abbildung B 1: Diffraktogramm der Pulverdiffraktometrie von kubisch teilstabilisierter realer Zirkonia (ZrO₂), Röntgendiffraktometer AXS D8 Advance Fa. Bruker mit einem LynxEye Super Speed Streifendetektor [73].

Diagramme der Auflösung von ZrO_2 in den originalen Gießschlacken MS 1-7

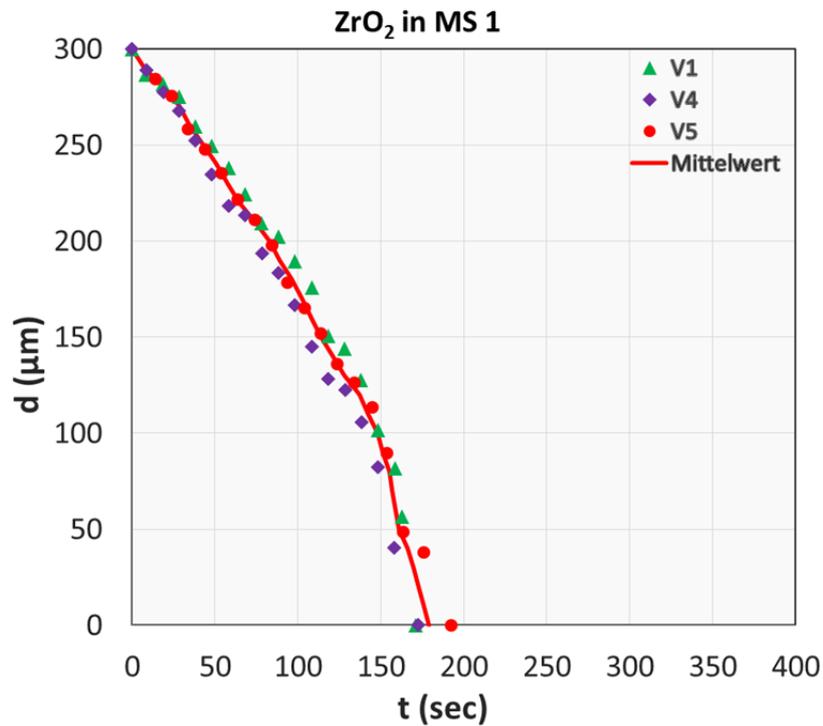


Abbildung B 2: Durchmesser/Zeit-Diagramm für die Auflösungsversuche von ZrO_2 in MS 1; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

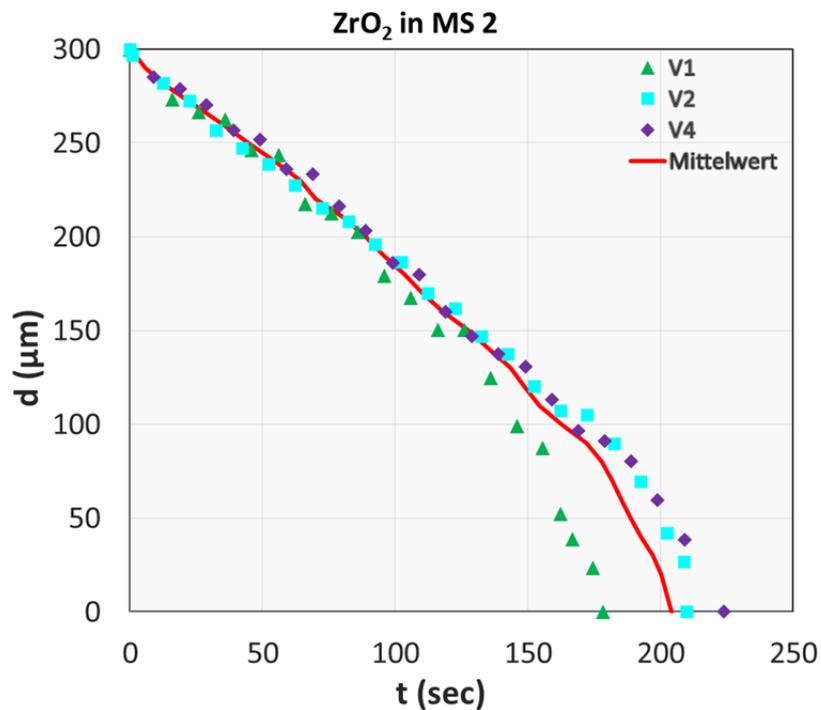


Abbildung B 3: Durchmesser/Zeit-Diagramm für die Auflösungsversuche von ZrO_2 in MS 2; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

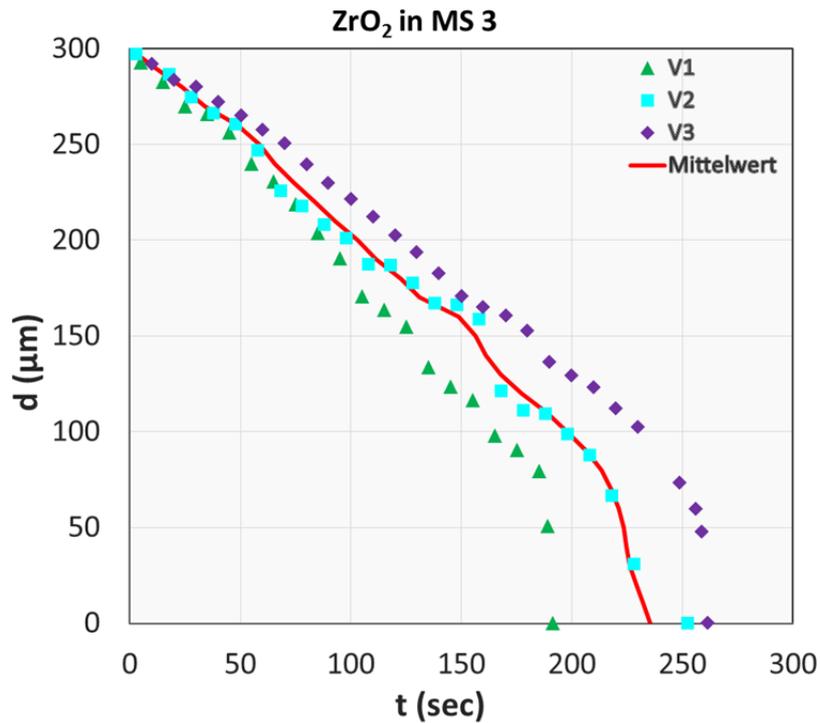


Abbildung B 4: Durchmesser/Zeit-Diagramm für die Auflösungsversuche von ZrO₂ in MS 3; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

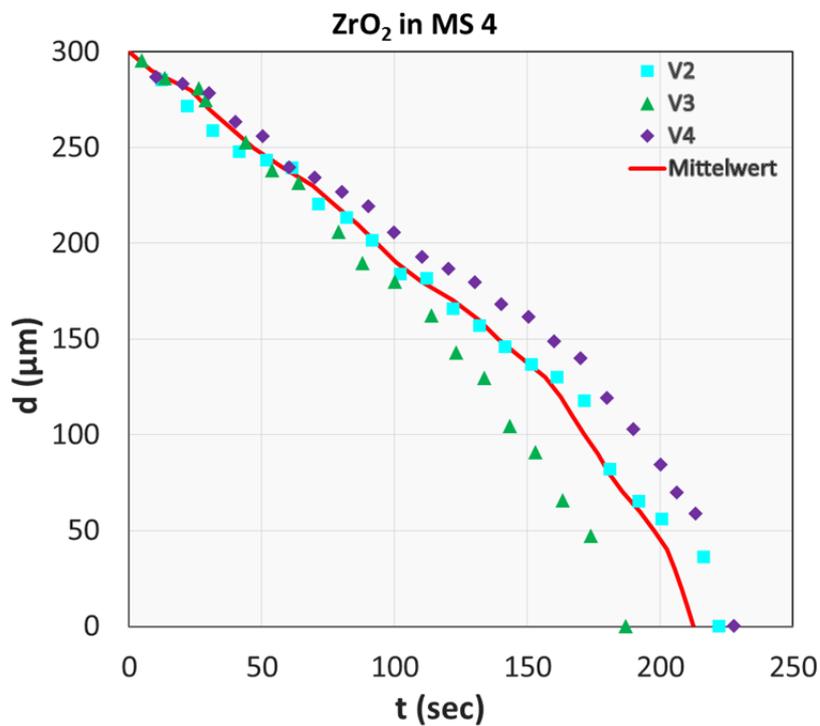


Abbildung B 5: Durchmesser/Zeit-Diagramm für die Auflösungsversuche von ZrO₂ in MS 4; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

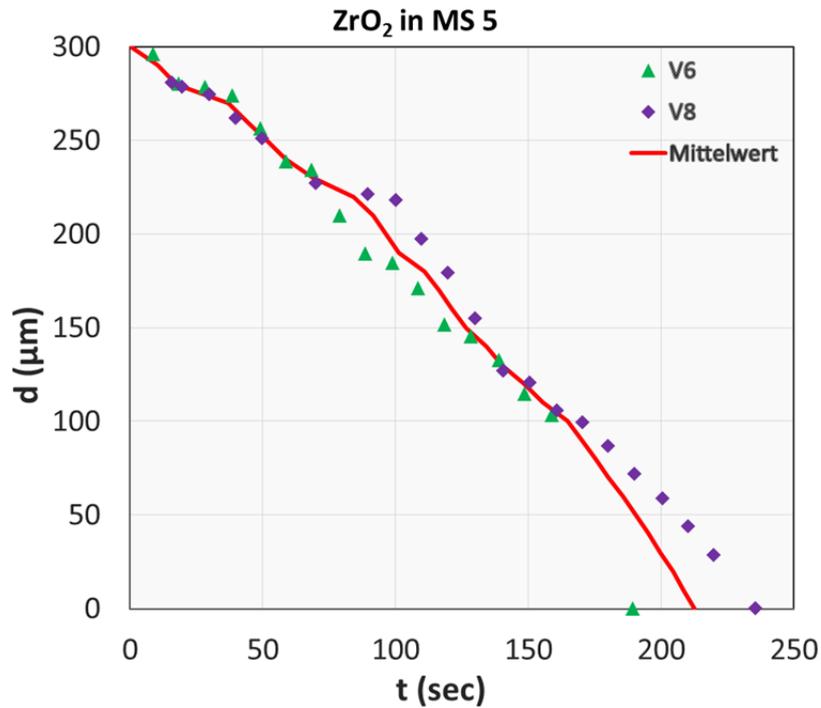


Abbildung B 6: Durchmesser/Zeit-Diagramm für die Auflösungsversuche von ZrO₂ in MS 5; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

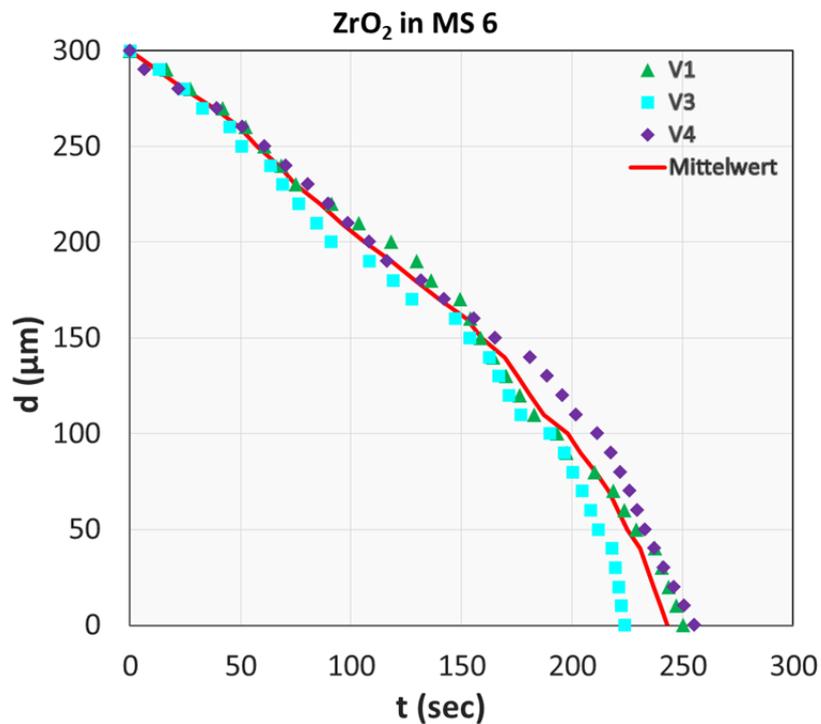


Abbildung B 7: Durchmesser/Zeit-Diagramm für die Auflösungsversuche von ZrO₂ in MS 6; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

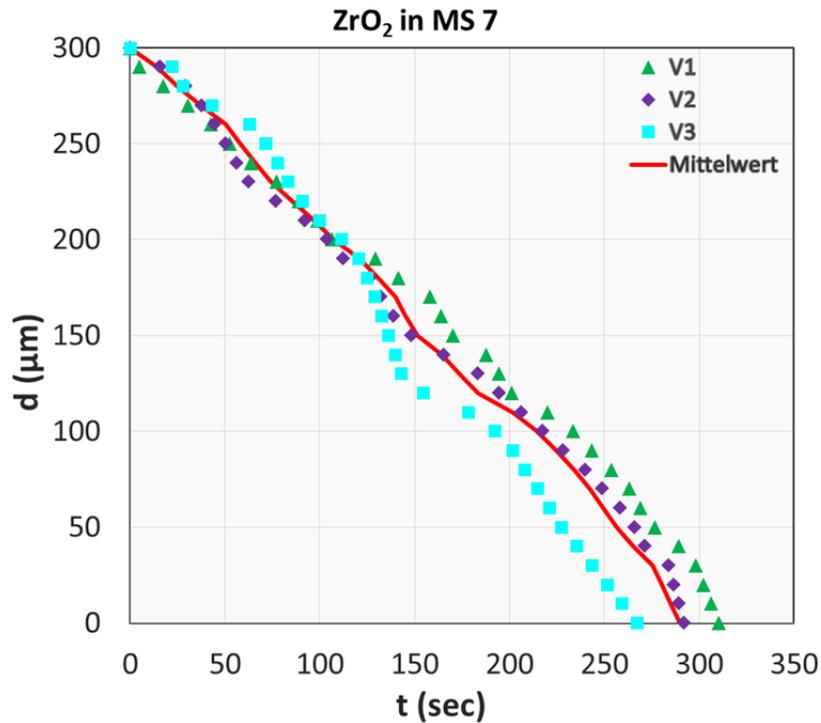


Abbildung B 8: Durchmesser/Zeit-Diagramm für die Auflösungsversuche von ZrO₂ in MS 7; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

Diagramme der Auflösung von Al₂O₃ in den originalen Gießschlacken MS 1-6

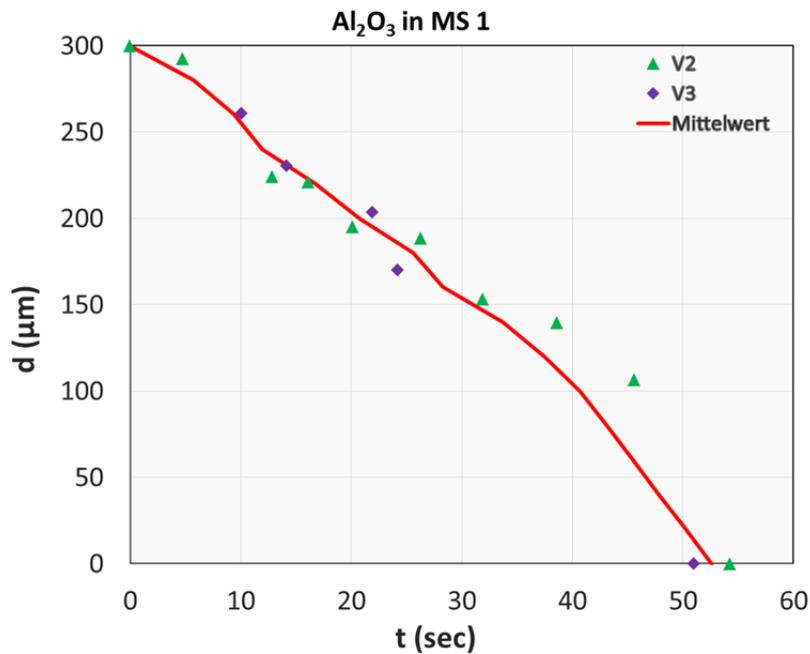


Abbildung B 9: Durchmesser/Zeit-Diagramm für die Auflösungsversuche von Al₂O₃ in MS 1; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

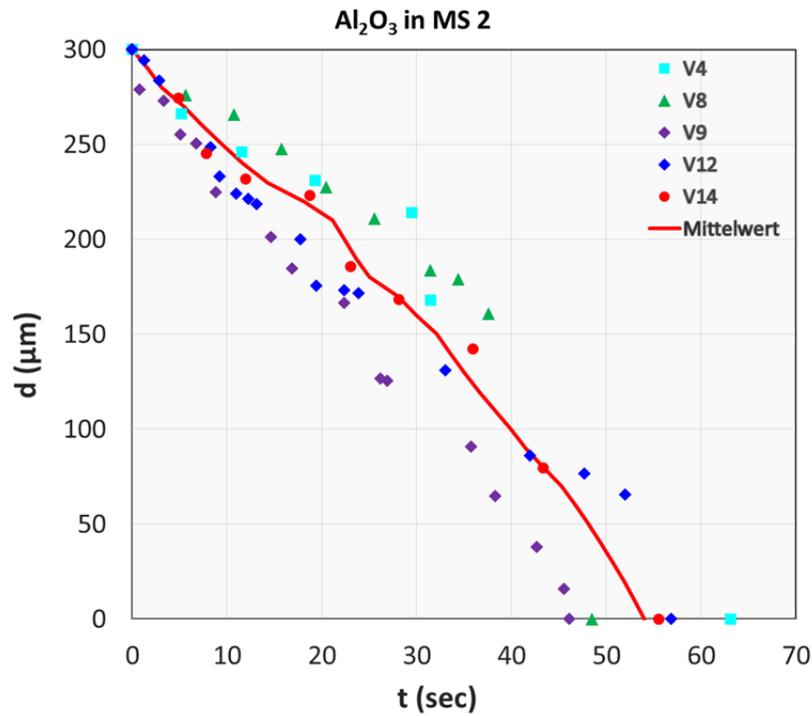


Abbildung B 10: Durchmesser/Zeit Diagramm für die Auflösungsversuche von Al_2O_3 in MS 2; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

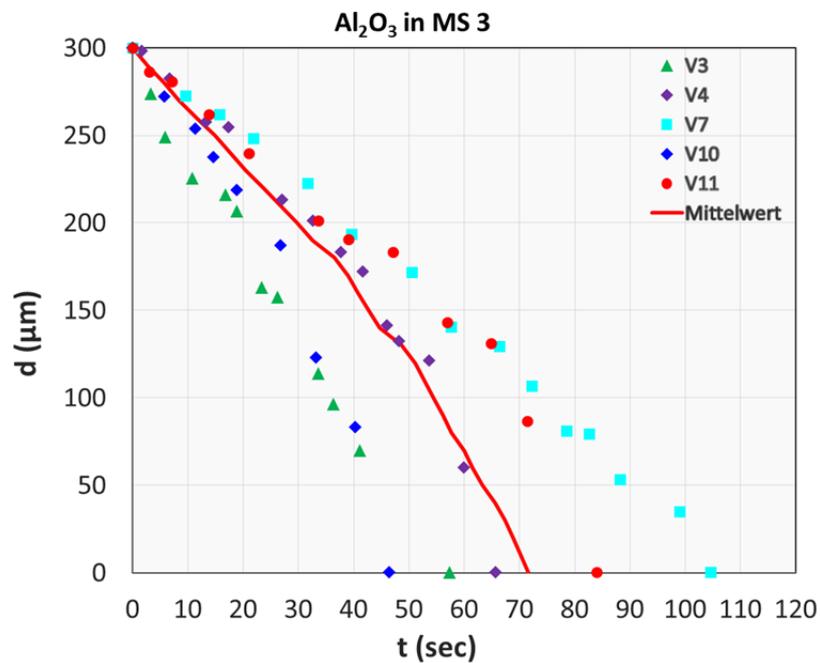


Abbildung B 11: Durchmesser/Zeit Diagramm für die Auflösungsversuche von Al_2O_3 in MS 3; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

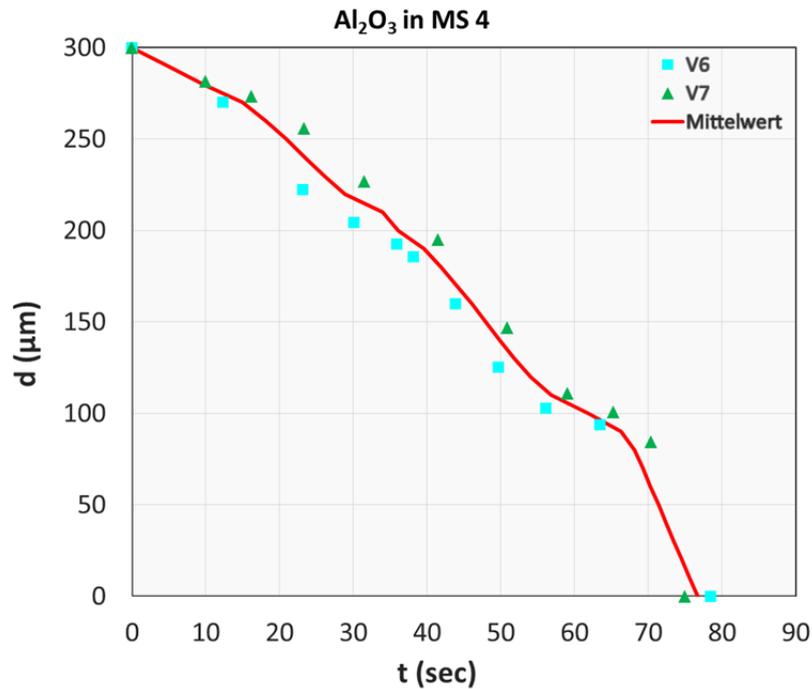


Abbildung B 12: Durchmesser/Zeit Diagramm für die Auflösungsversuche von Al₂O₃ in MS 4; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

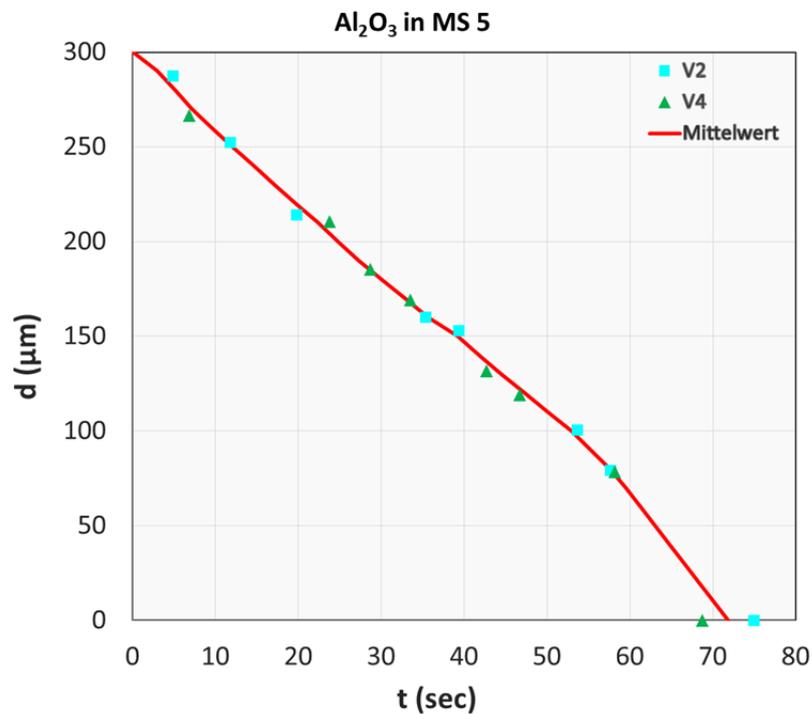


Abbildung B 13: Durchmesser/Zeit Diagramm für die Auflösungsversuche von Al₂O₃ in MS 5; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

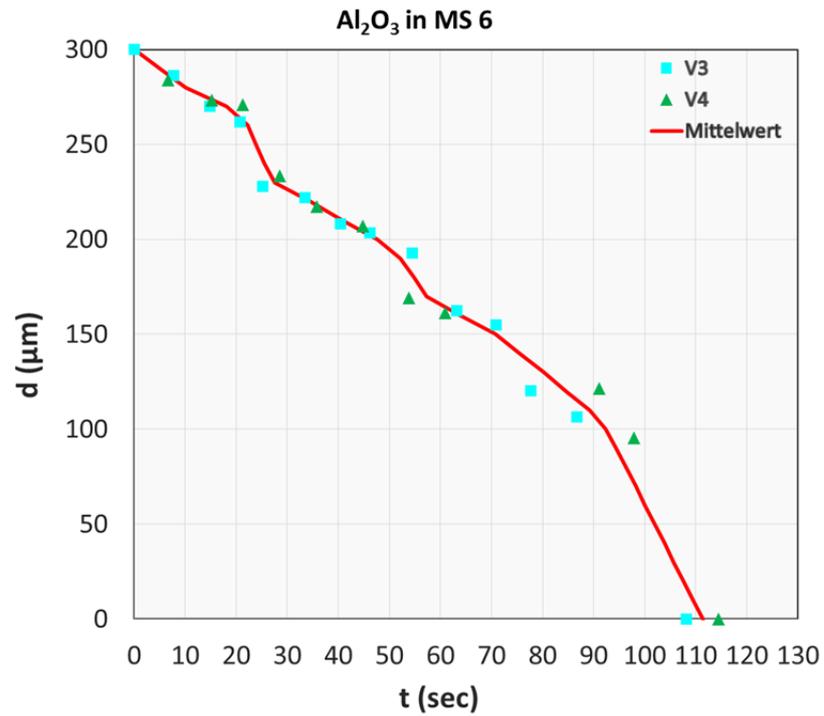


Abbildung B 14: Durchmesser/Zeit Diagramm für die Auflösungsversuche von Al₂O₃ in MS 6; ohne Versuche mit Partikelauflösung am Tiegelrand.

Diagramme von CCT-Versuchen mit MS 2

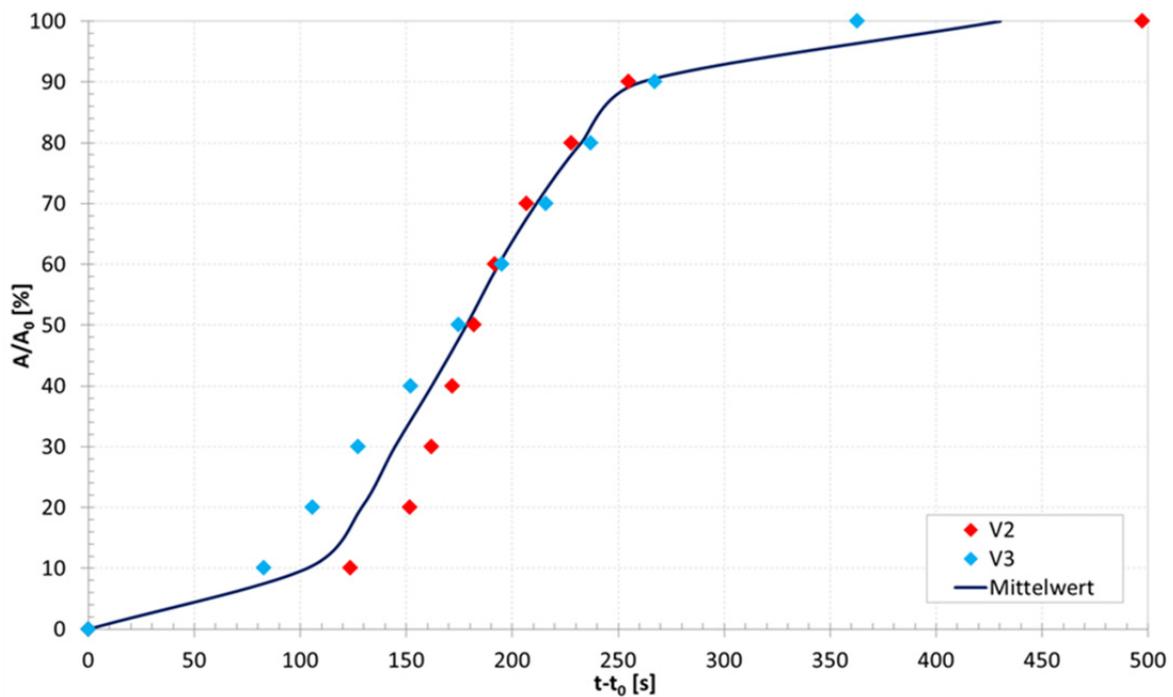


Abbildung B 15: Diagramm der CCT-Versuche mit einer Kühlgeschwindigkeit von 5 °C min⁻¹; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 2 [75].

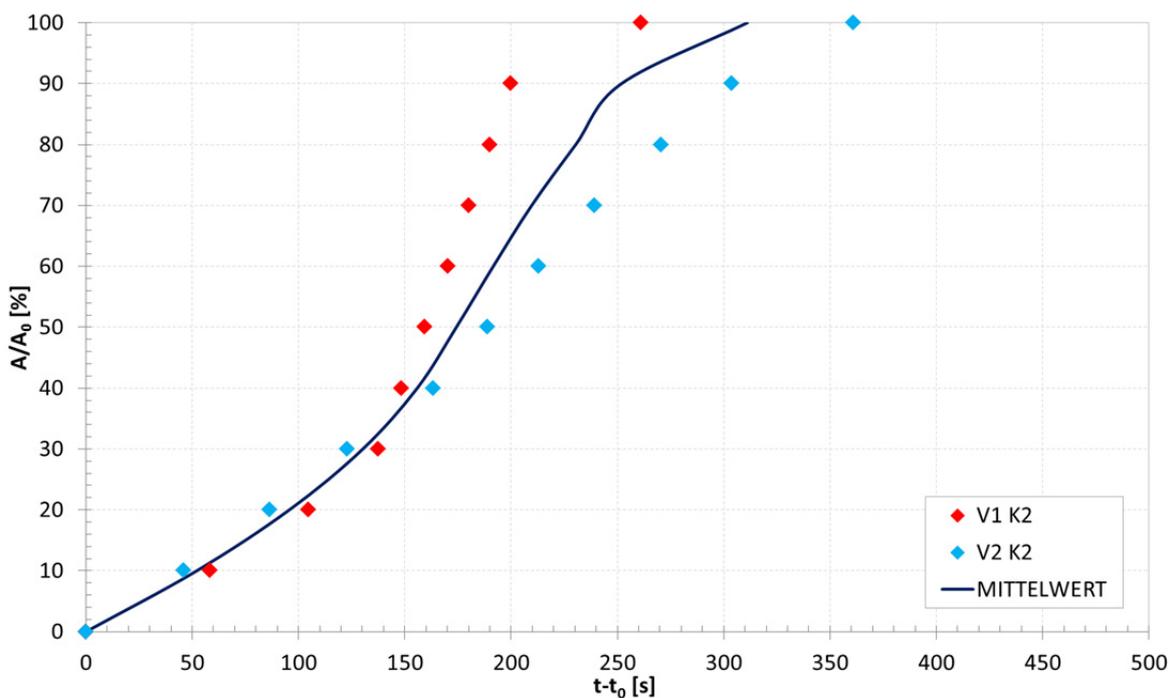


Abbildung B 16: Diagramm der CCT-Versuche mit einer Kühlgeschwindigkeit von 10 °C min⁻¹; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 2 [75].

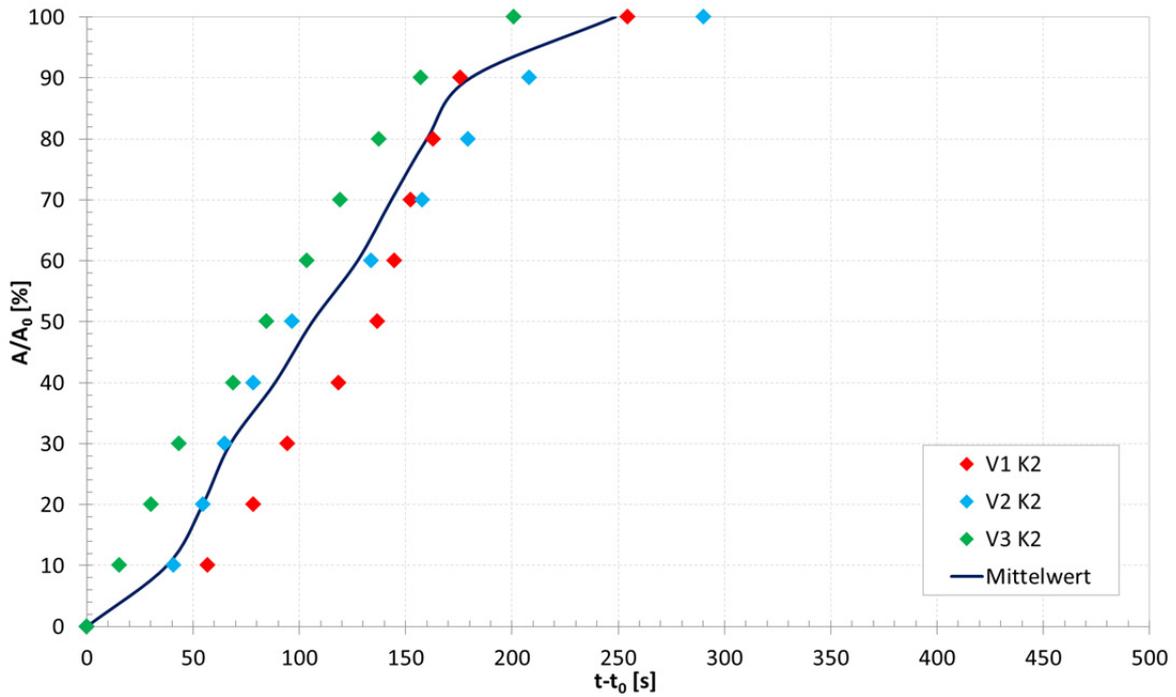


Abbildung B 17: Diagramm der CCT-Versuche mit einer Kühlgeschwindigkeit von 20 °C min^{-1} ; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 2 [75].

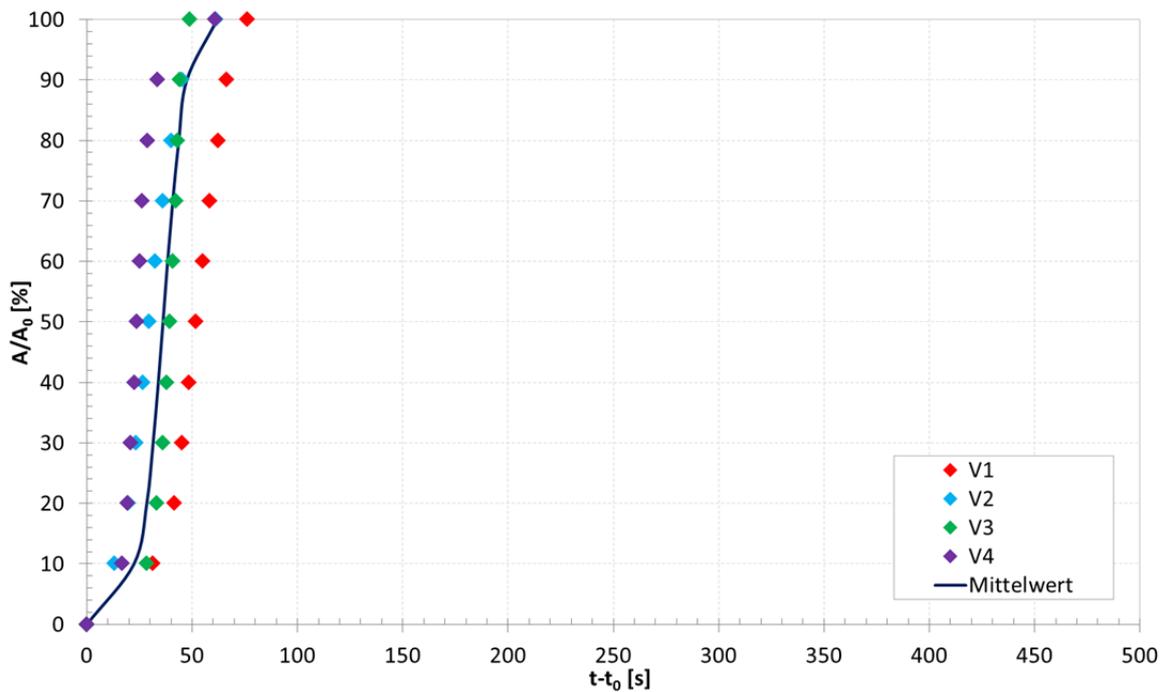


Abbildung B 18: Diagramm der CCT-Versuche mit einer Kühlgeschwindigkeit von 50 °C min^{-1} ; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 2 [75].

Diagramme von TTT-Versuchen mit MS 2

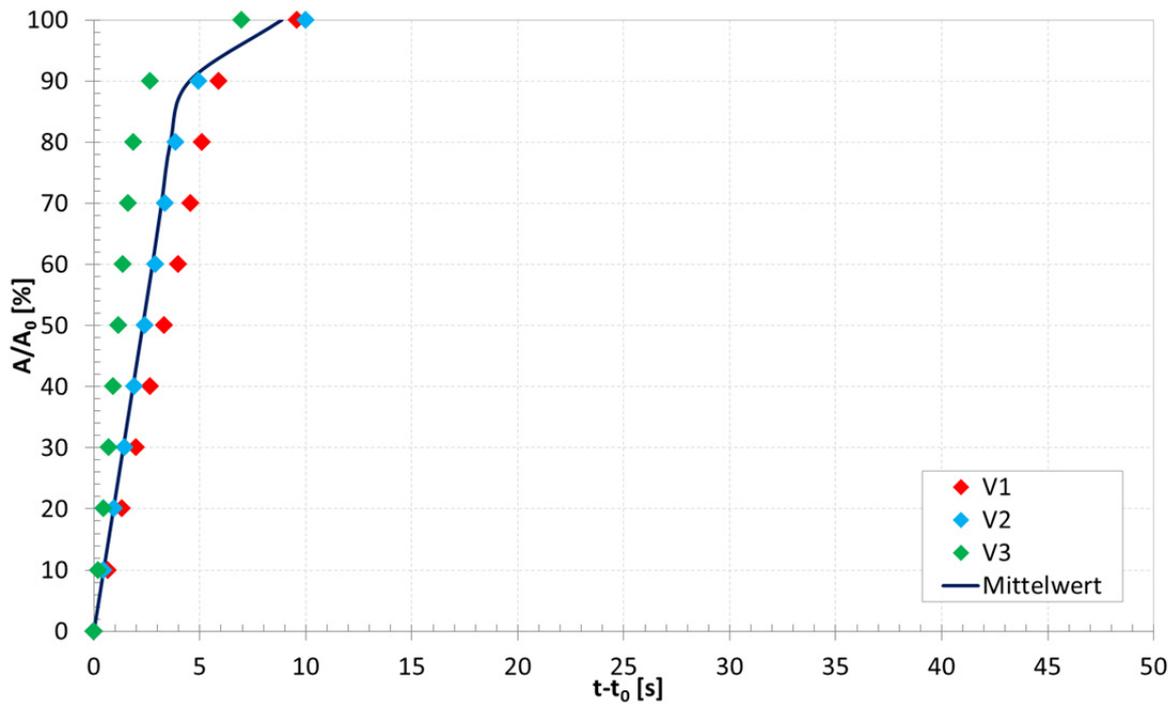


Abbildung B 19: Diagramm der TTT-Versuche mit einer Haltetemperatur von 900 °C; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 2 [75].

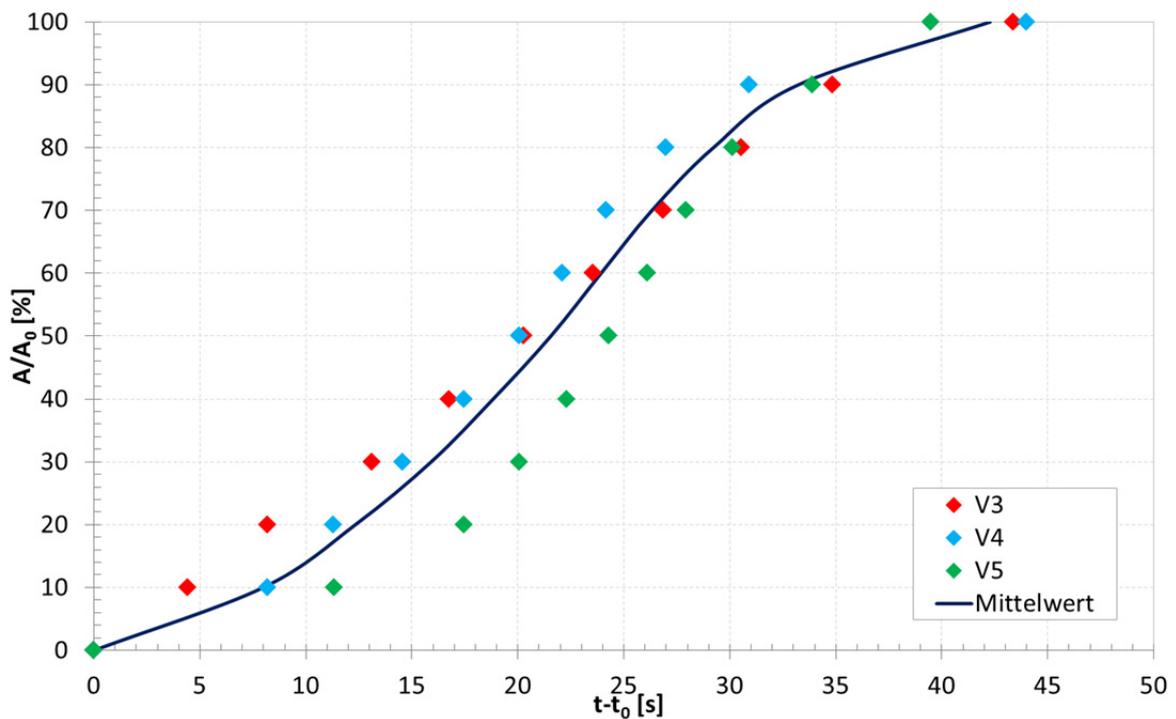


Abbildung B 20: Diagramm der TTT-Versuche mit einer Haltetemperatur von 1000 °C; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 2 [75].

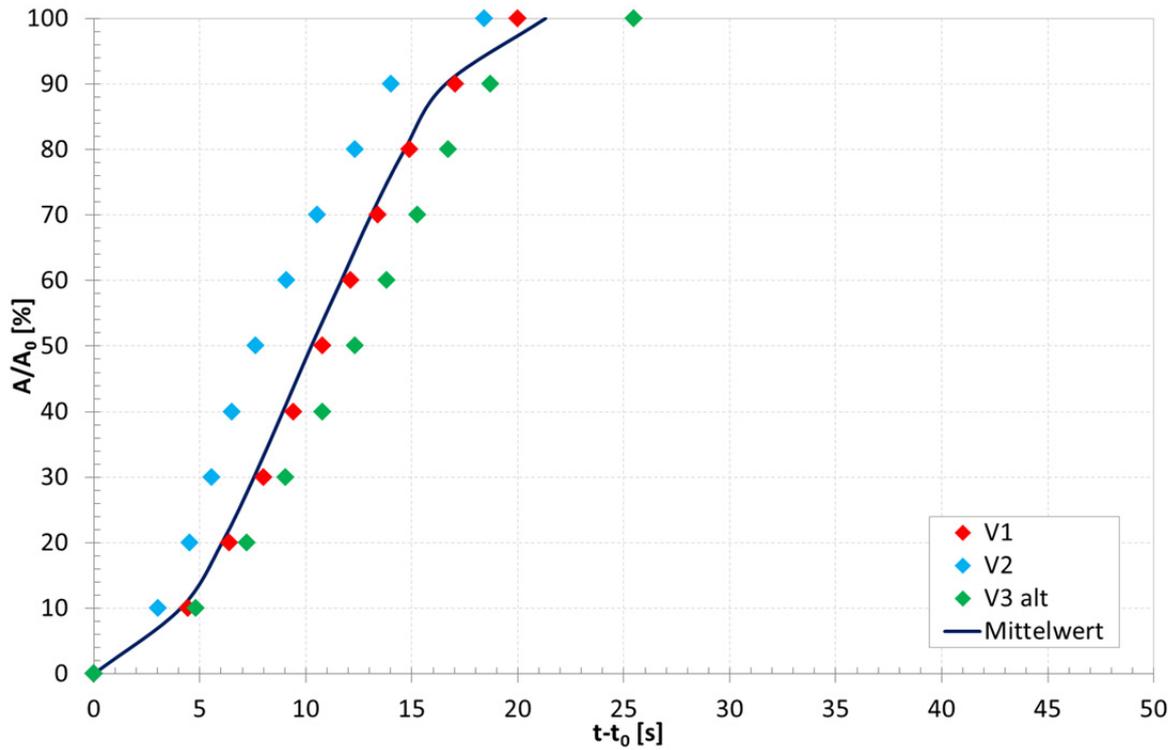


Abbildung B 21: Diagramm der TTT-Versuche mit einer Haltemperatur von 1100 °C; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 2 [75].

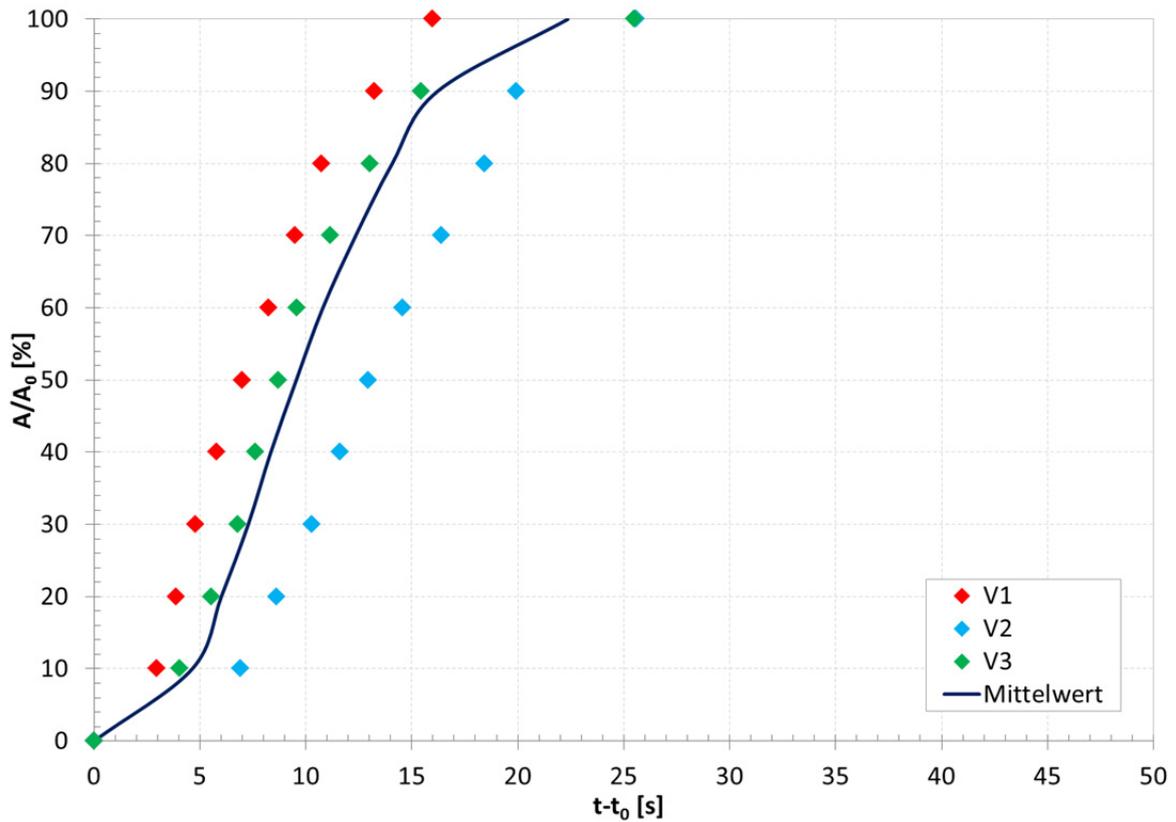


Abbildung B 22: Diagramm der TTT-Versuche mit einer Haltemperatur von 1150 °C; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 2 [75].

Diagramme von TTT-Versuchen mit MS 3

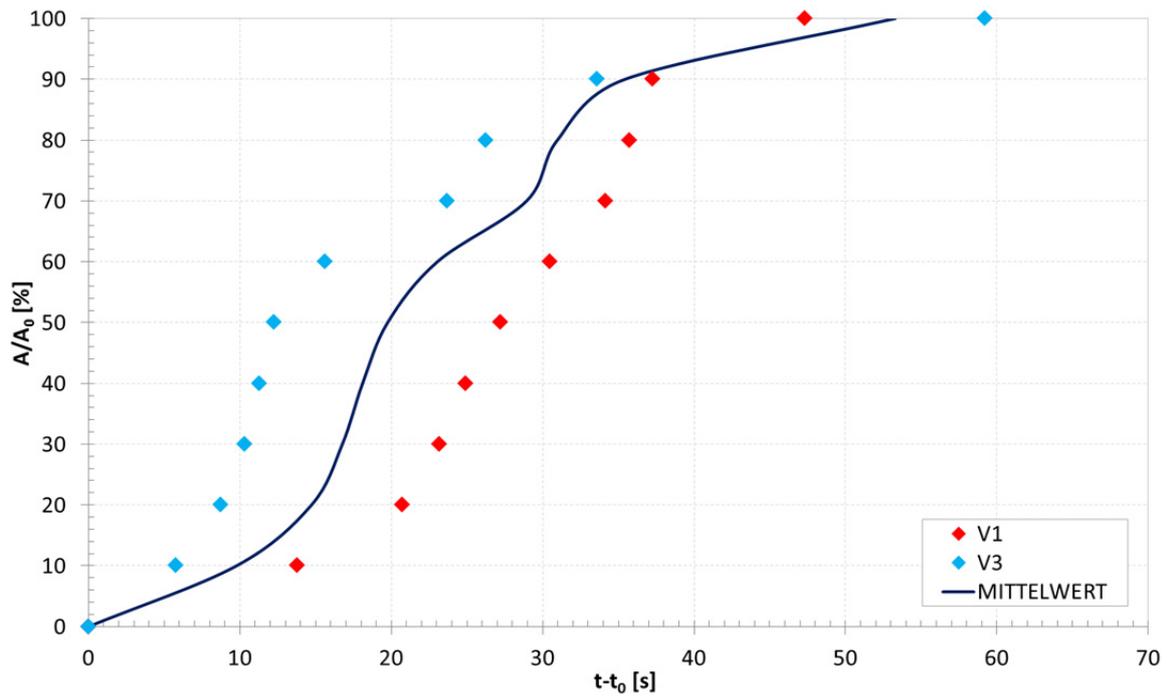


Abbildung B 23: Diagramm der TTT-Versuche mit einer Haltetemperatur von 900 °C; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 3 [75].

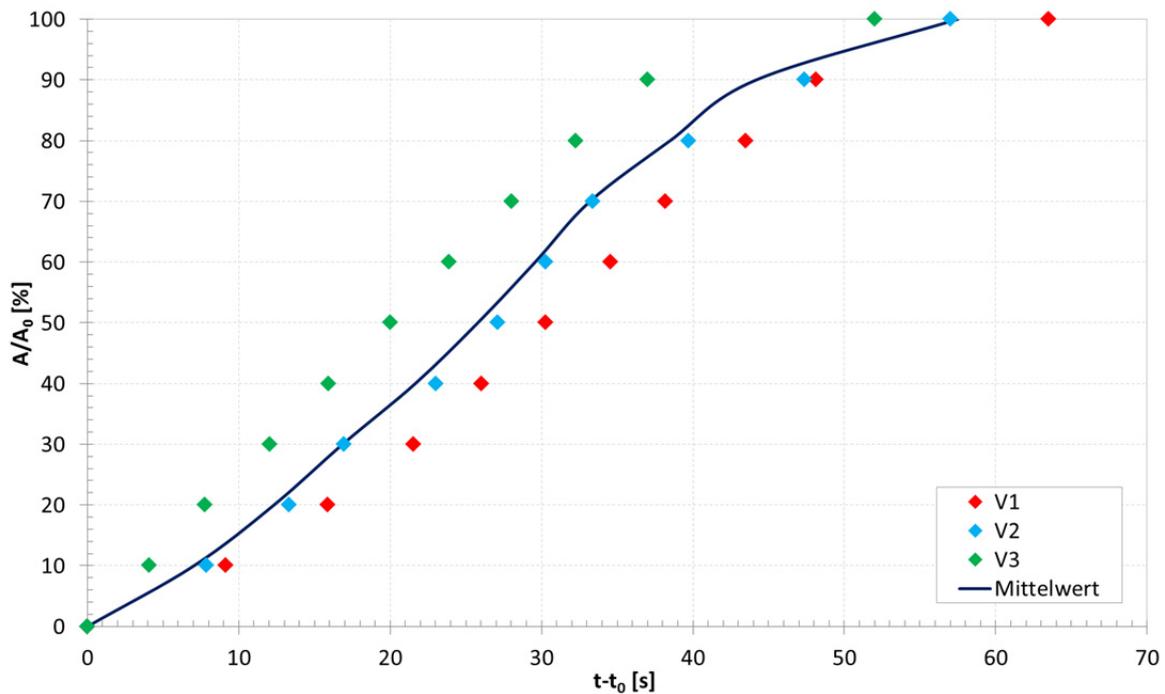


Abbildung B 24: Diagramm der TTT-Versuche mit einer Haltetemperatur von 1000 °C; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 3 [75].

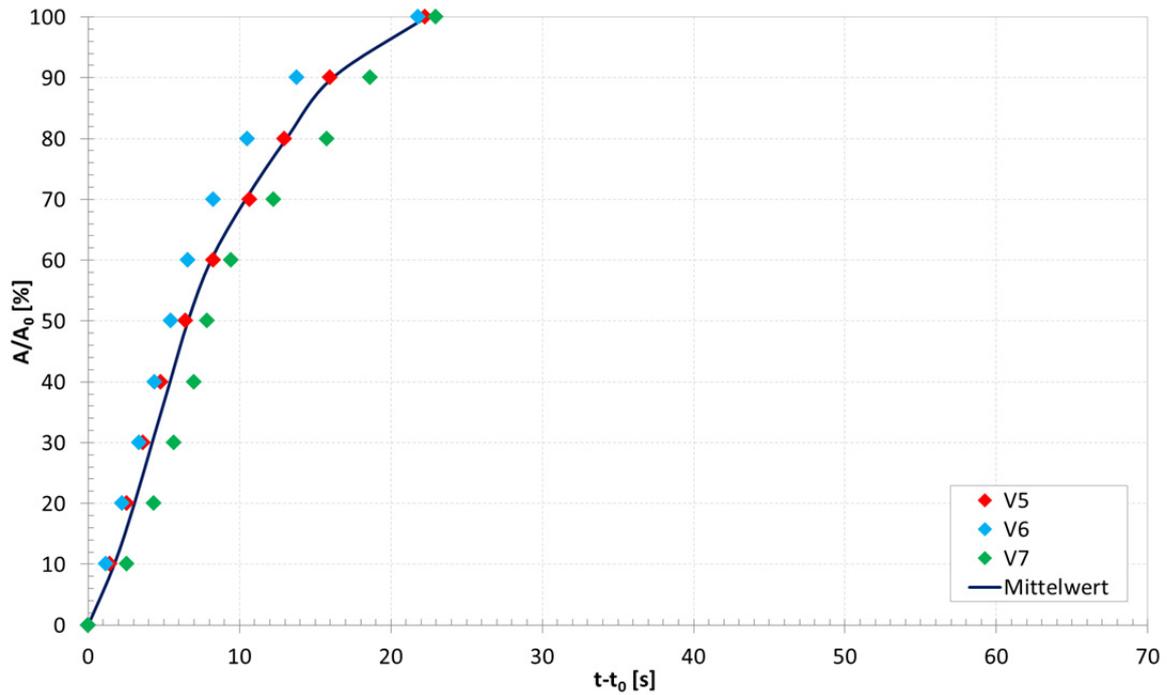


Abbildung B 25: Diagramm der TTT-Versuche mit einer Haltetemperatur von 1100 °C; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 3 [75].

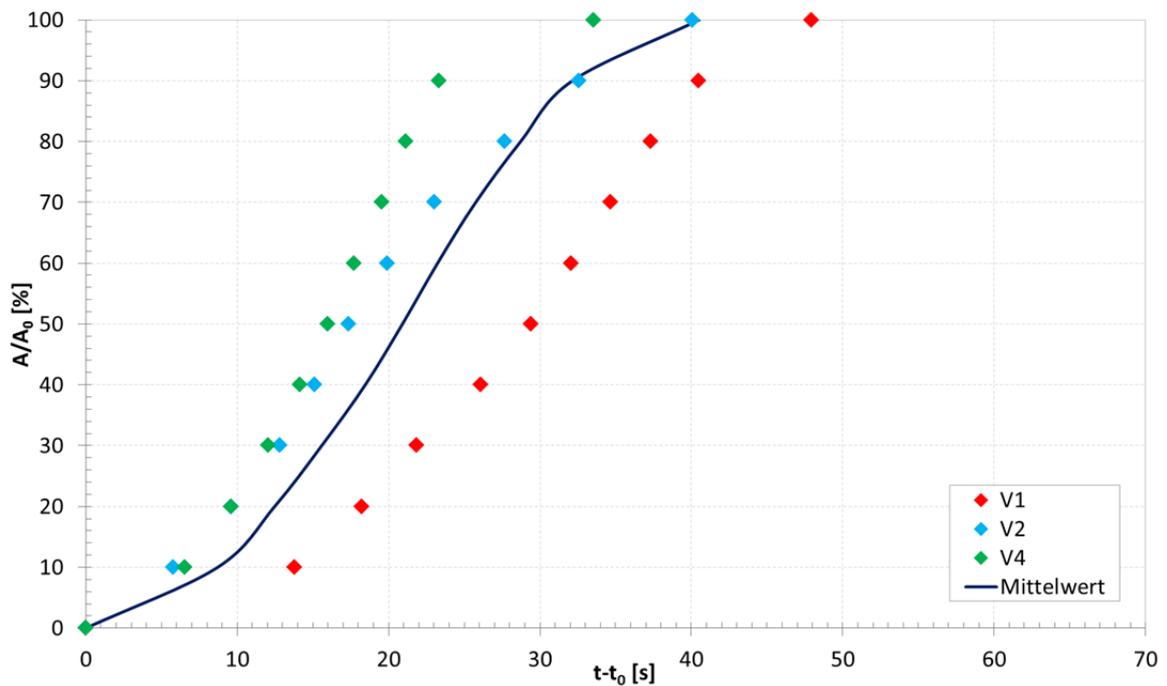


Abbildung B 26: Diagramm der TTT-Versuche mit einer Haltetemperatur von 1200 °C; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 3 [75].

Diagramme von TTT-Versuchen mit MS 6

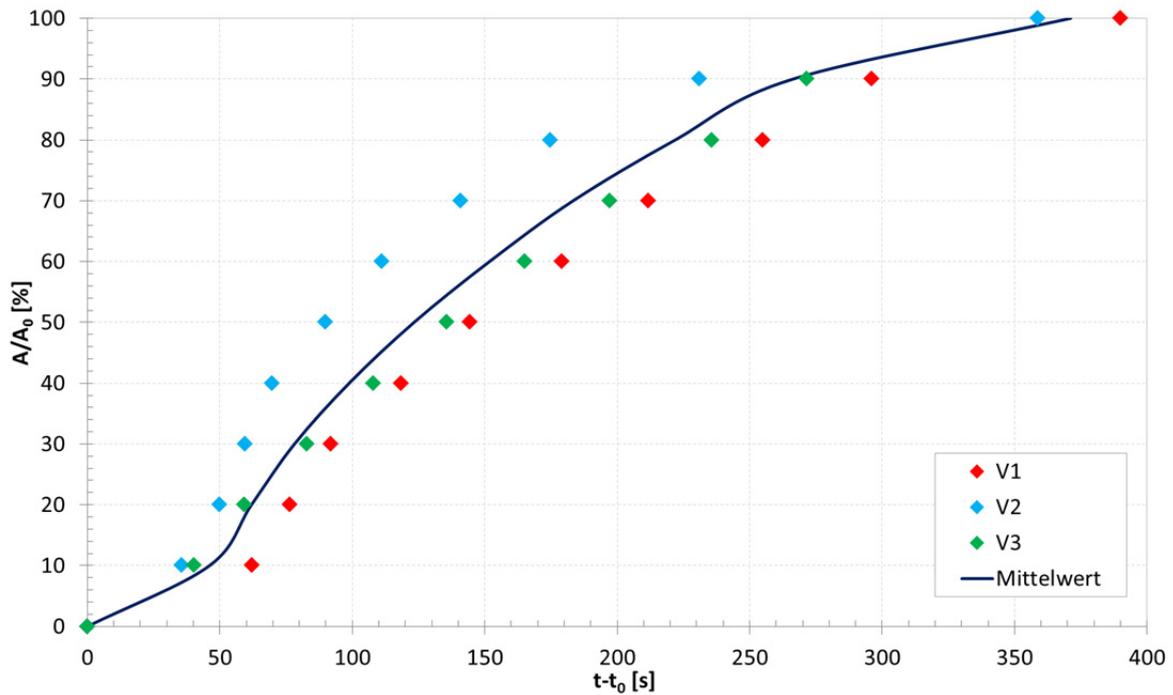


Abbildung B 27: Diagramm der TTT-Versuche mit einer Haltetemperatur von 900 °C; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 6 [75].

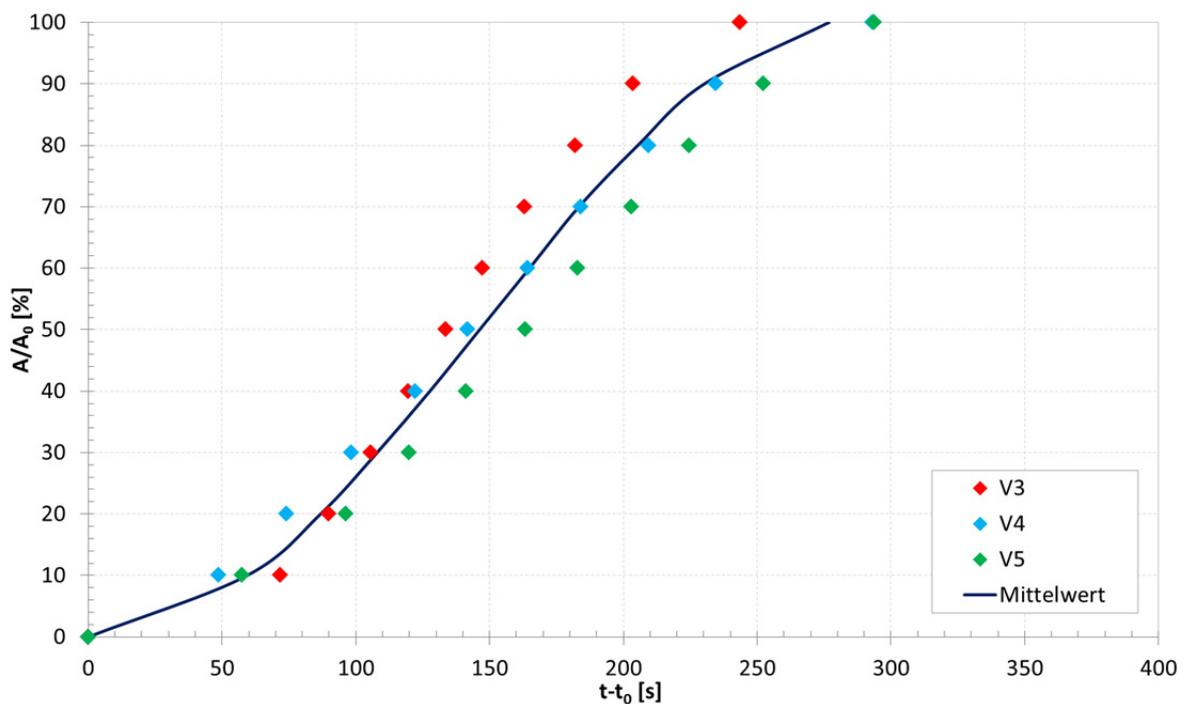


Abbildung B 28: Diagramm der TTT-Versuche mit einer Haltetemperatur von 1000 °C; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 6 [75].

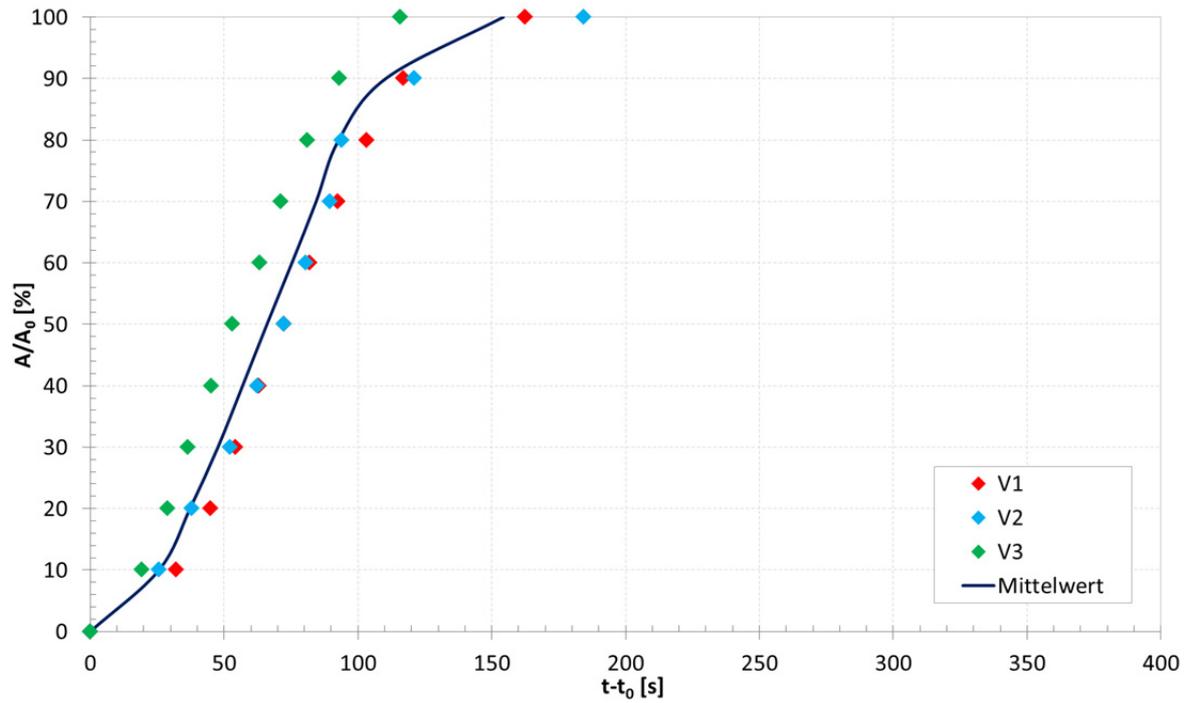


Abbildung B 29: Diagramm der TTT-Versuche mit einer Haltetemperatur von 1100 °C; kristalline Fläche [%] pro Zeit [s] für MS 6 [75].

Time Temperature Transformation Diagramme von MS 2,3 und 6 (TTT)

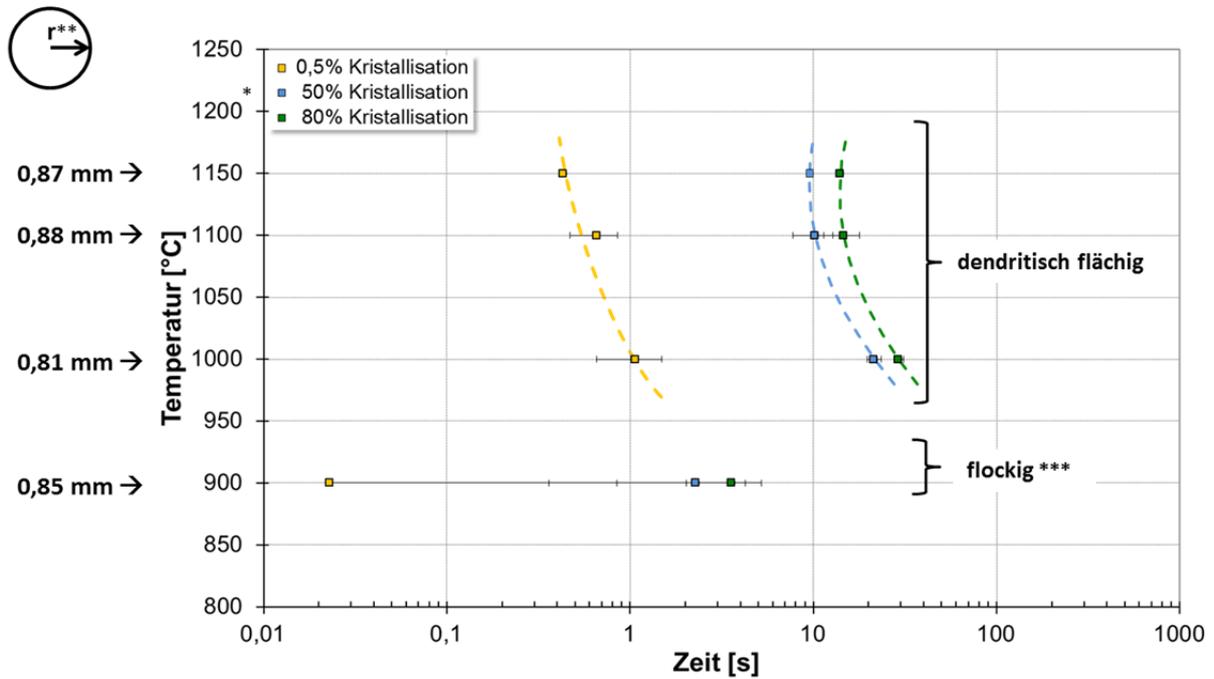


Abbildung B 30: TTT-Diagramm der Baustahlschlacke MS 2 [75].

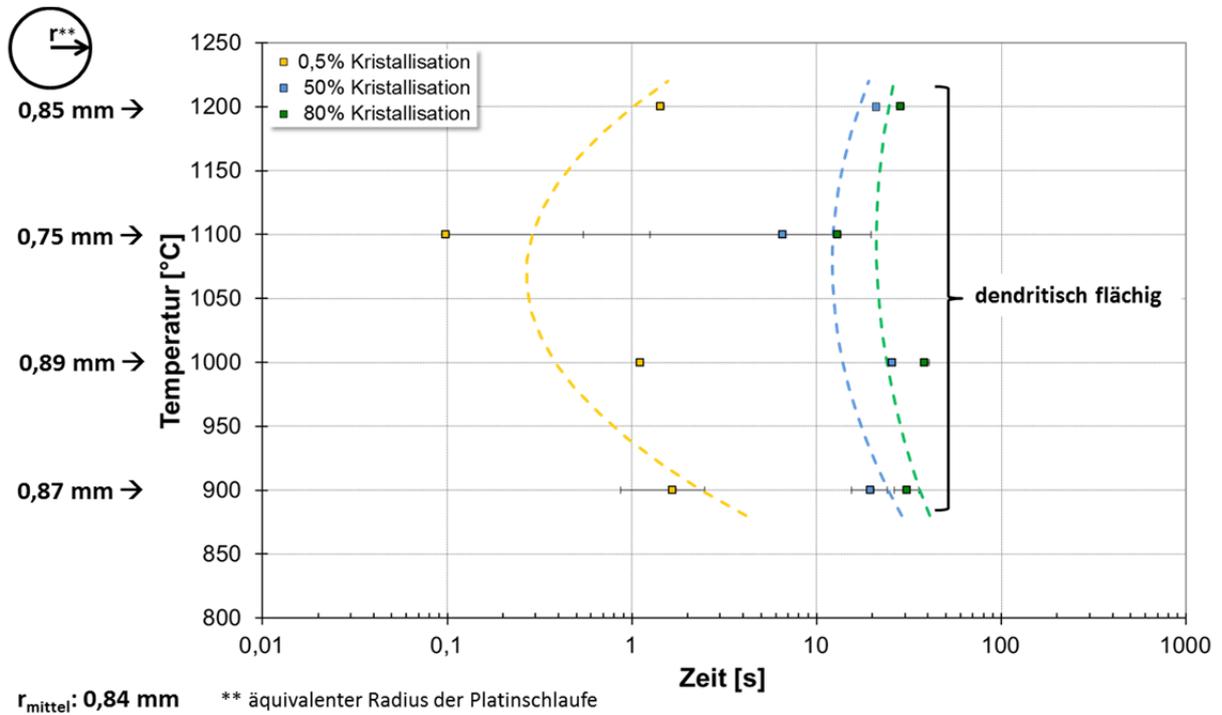


Abbildung B 31: TTT-Diagramm der Baustahlschlacke MS 3 [75].

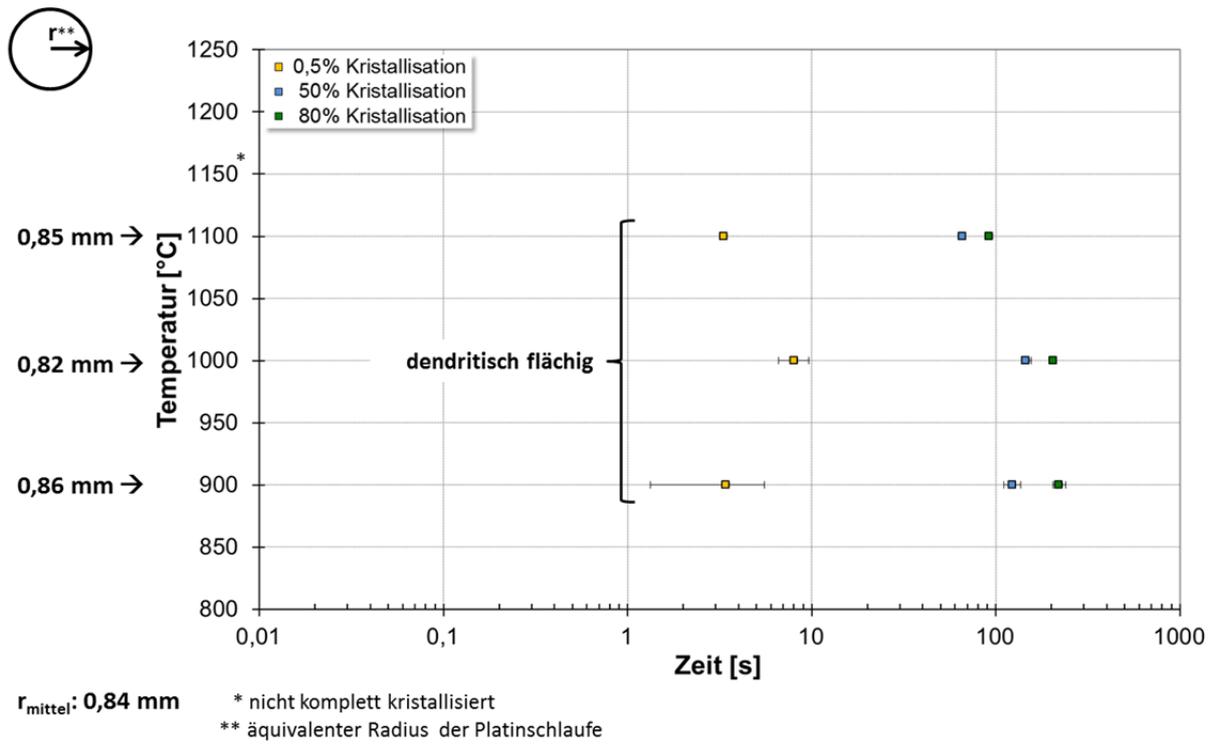


Abbildung B 32: TTT-Diagramm der Weichstahlschlacke MS 6 [75].

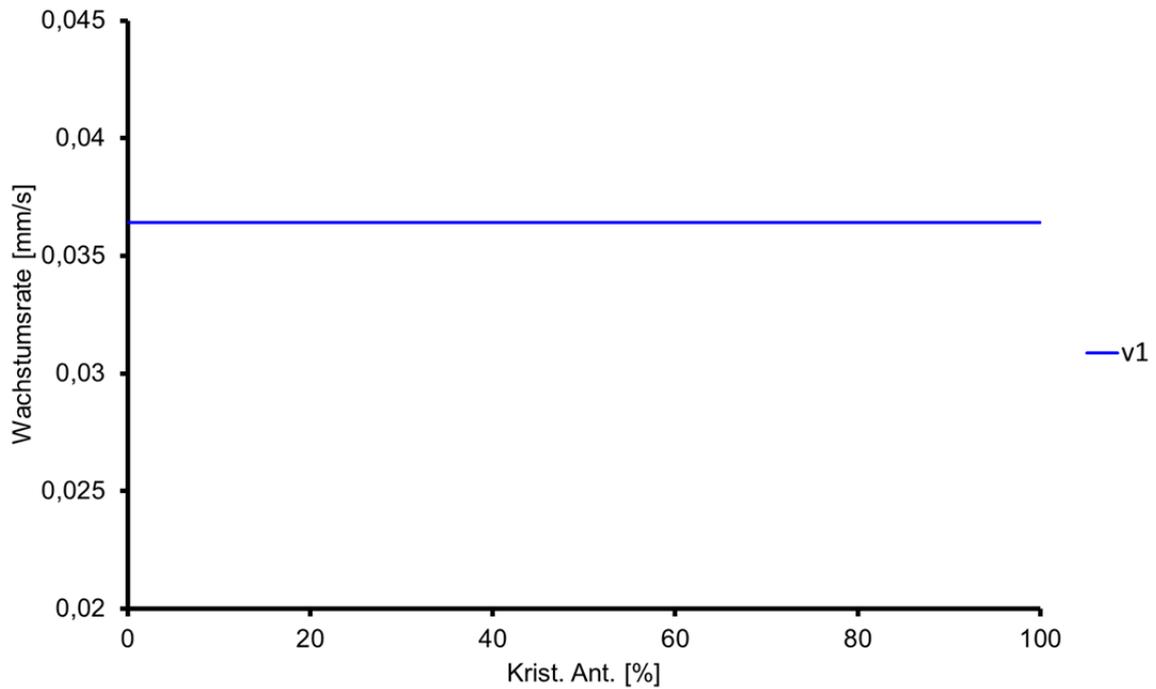
Diagramme der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten von MS 2 (TTT)

Abbildung B 33: Wachstumsrate für MS 2 während TTT-Versuchen bei 1000 °C (Mittelwert der Experimente V3, V4, V5) [75].

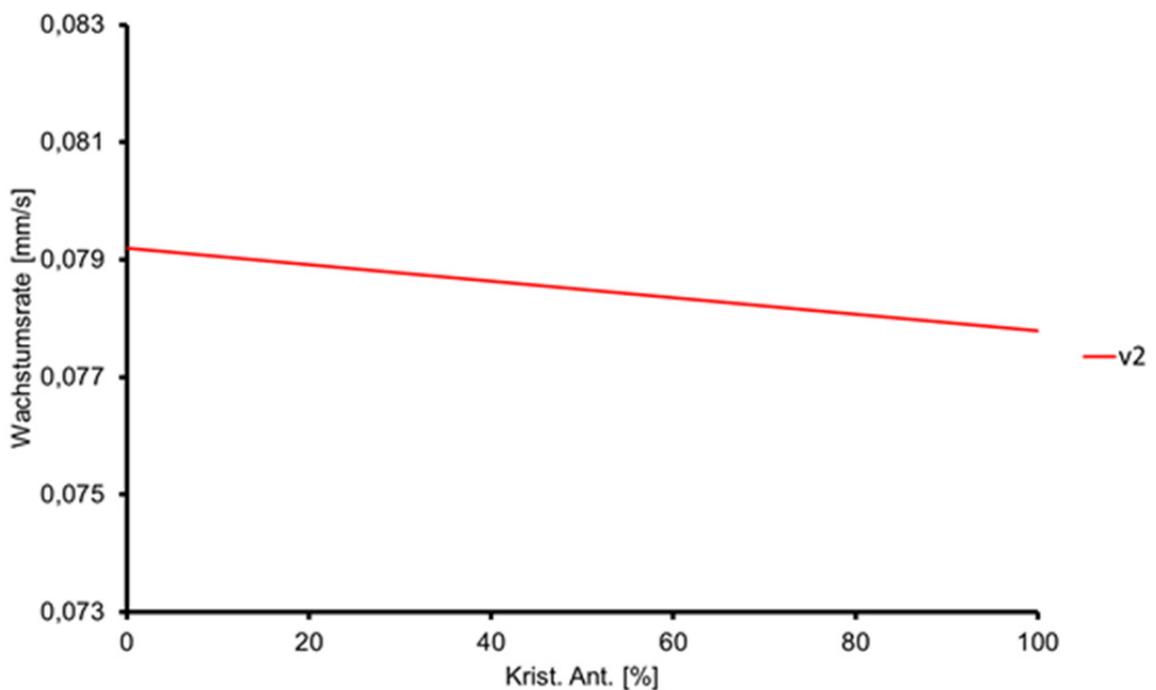


Abbildung B 34: Wachstumsrate für MS 2 während TTT-Versuchen bei 1100 °C (Mittelwert der Experimente V1, V2, V3 alt) [75].

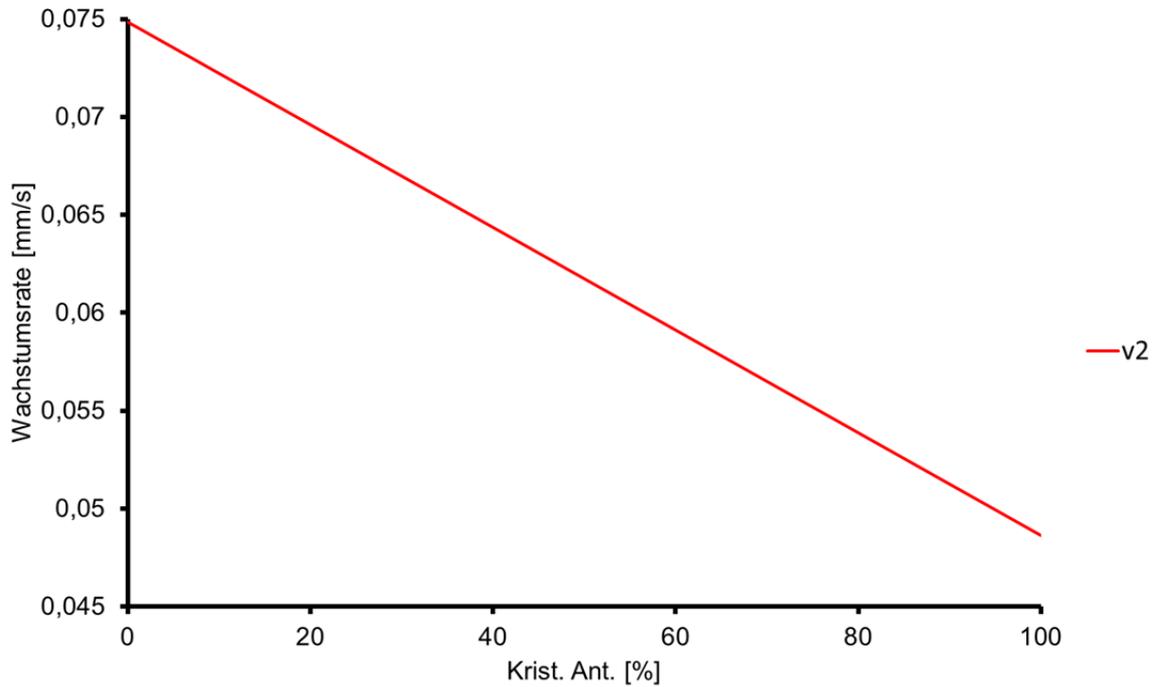


Abbildung B 35: Wachstumsrate für MS 2 während TTT-Versuchen bei 1150 °C (Mittelwert der Experimente V1, V2, V3) [75].

Diagramme der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten von MS 3 (TTT)

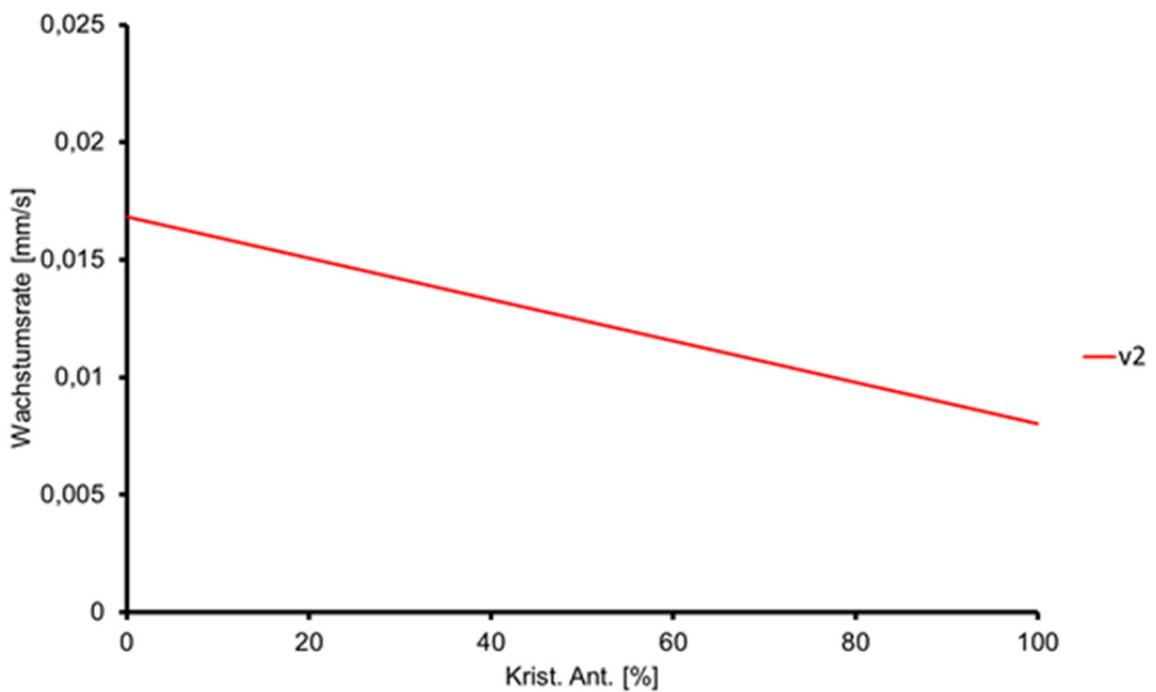


Abbildung B 36: Wachstumsrate für MS 3 während TTT-Versuchen bei 900 °C (Mittelwert der Experimente V1, V2, V3, V4) [75].

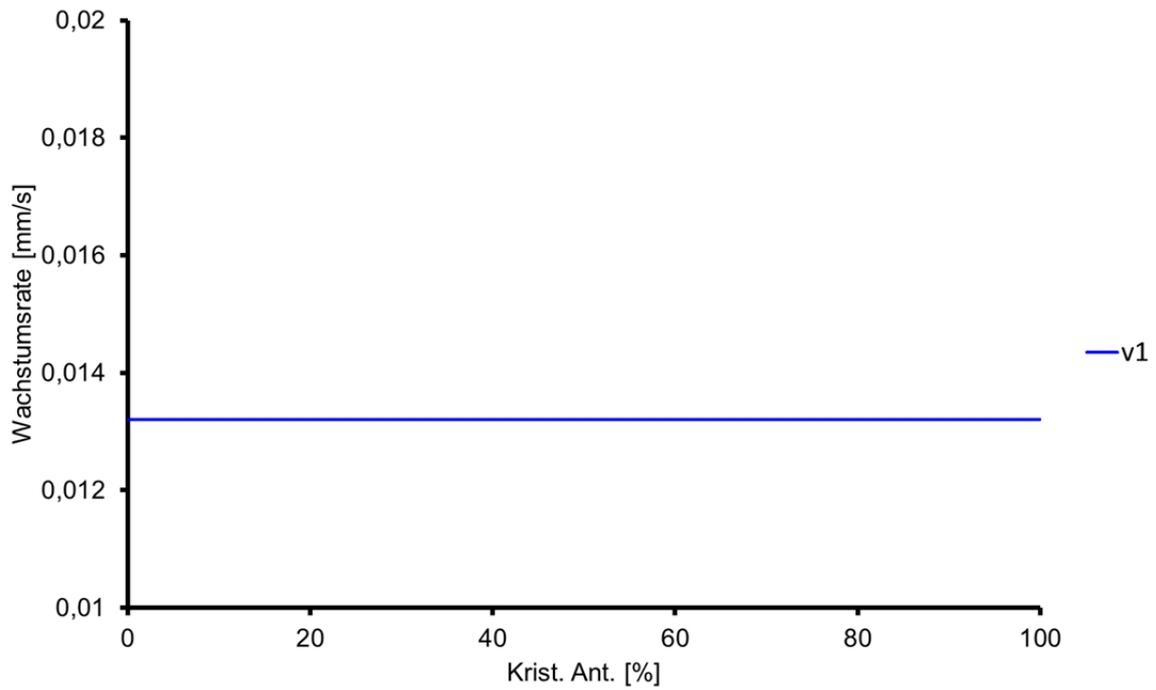


Abbildung B 37: Wachstumsrate für MS 3 während TTT-Versuchen bei 1000 °C (Mittelwert der Experimente V1, V2, V3) [75].

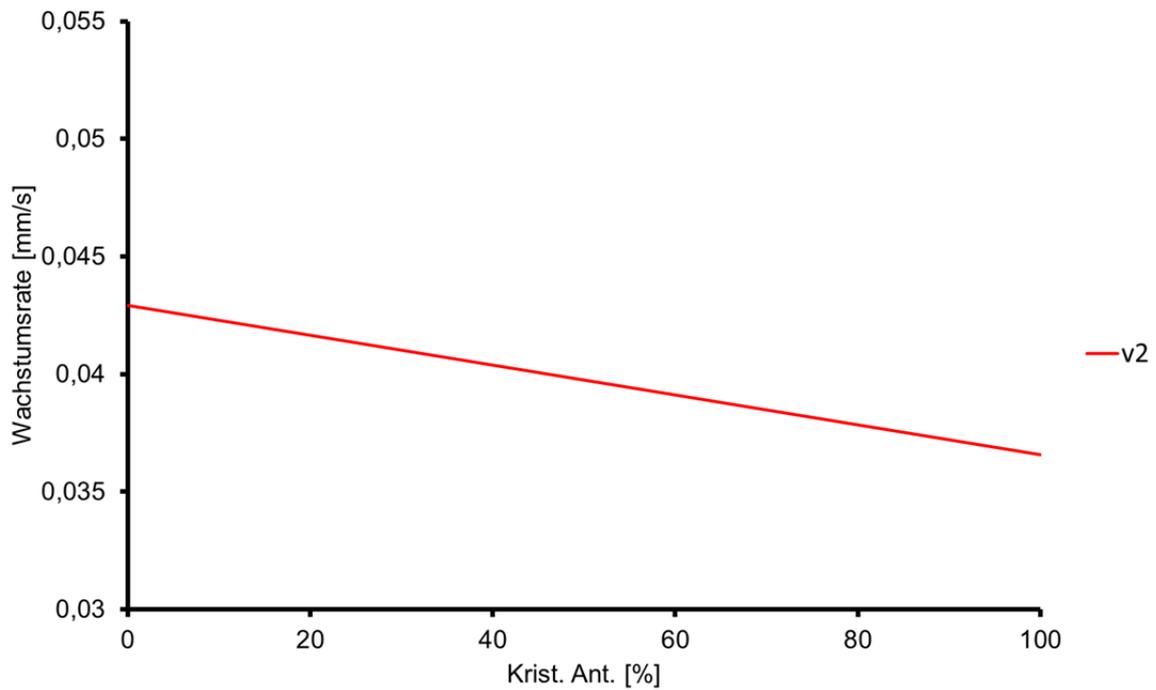


Abbildung B 38: Wachstumsrate für MS 3 während TTT-Versuchen bei 1100 °C (Mittelwert der Experimente V5, V6, V7) [75].

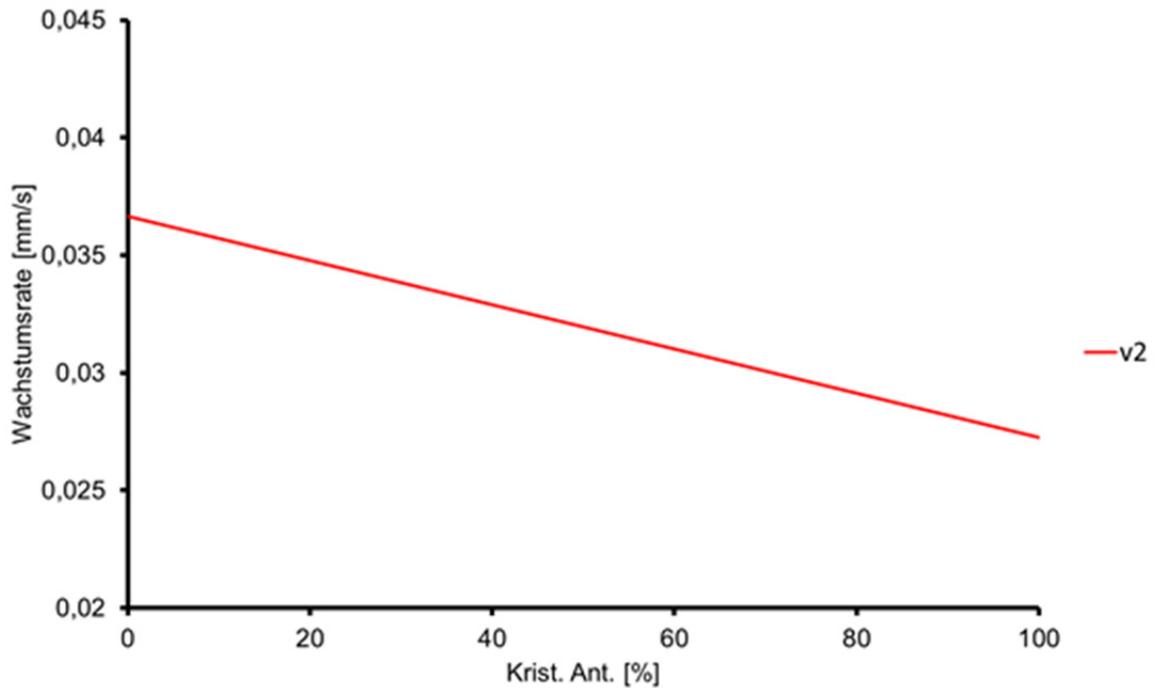


Abbildung B 39: Wachstumsrate für MS 3 während TTT-Versuchen bei 1200 °C (Mittelwert der Experimente V1, V2, V4) [75].

Diagramme der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten von MS 6 (TTT)

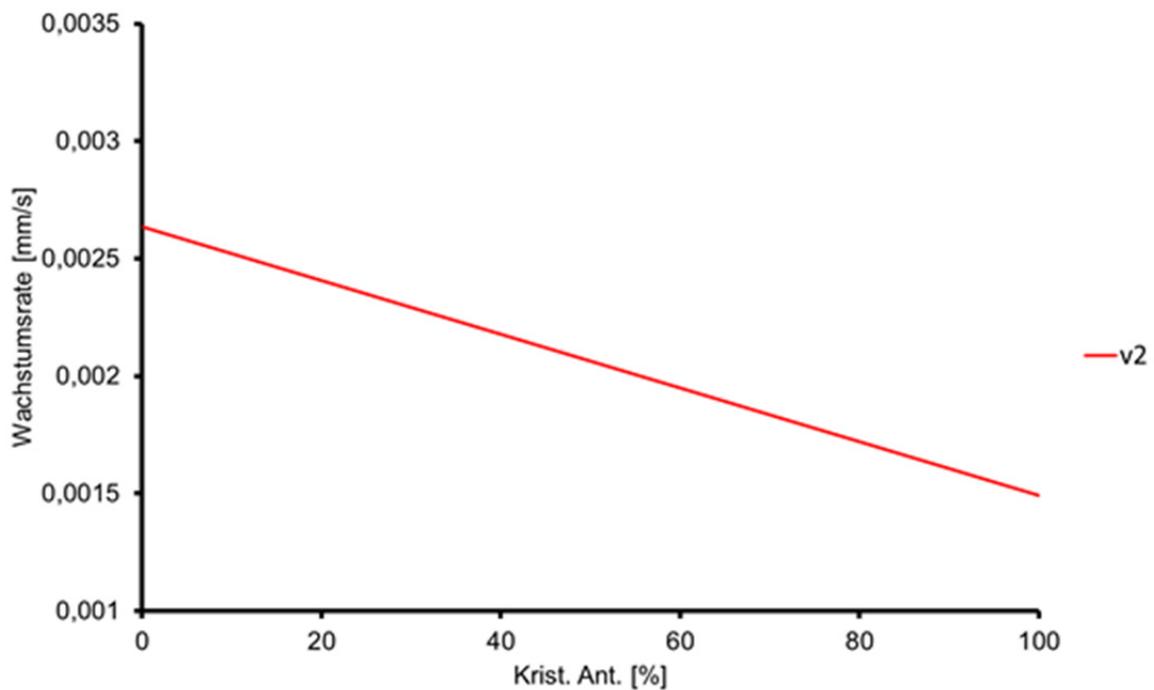


Abbildung B 40: Wachstumsrate für MS 6 während TTT-Versuchen bei 900 °C (Mittelwert der Experimente V1, V2, V3) [75].

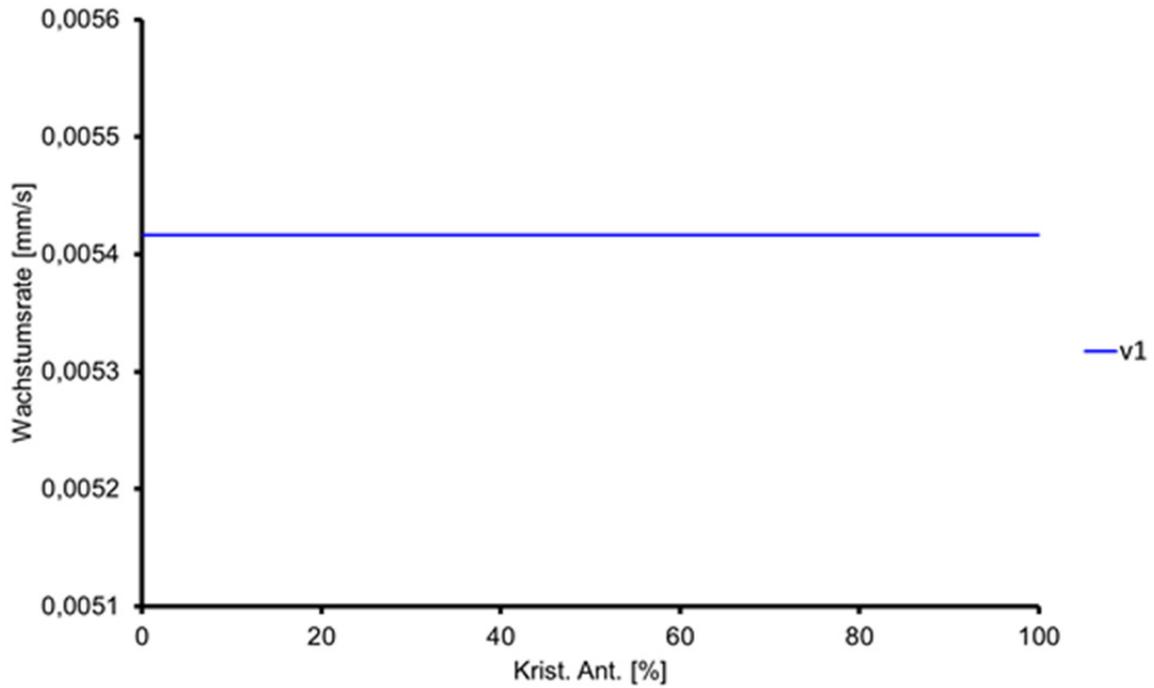


Abbildung B 41: Wachstumsrate für MS 6 während TTT-Versuchen bei 1000 °C (Mittelwert der Experimente V3, V4, V5) [75].

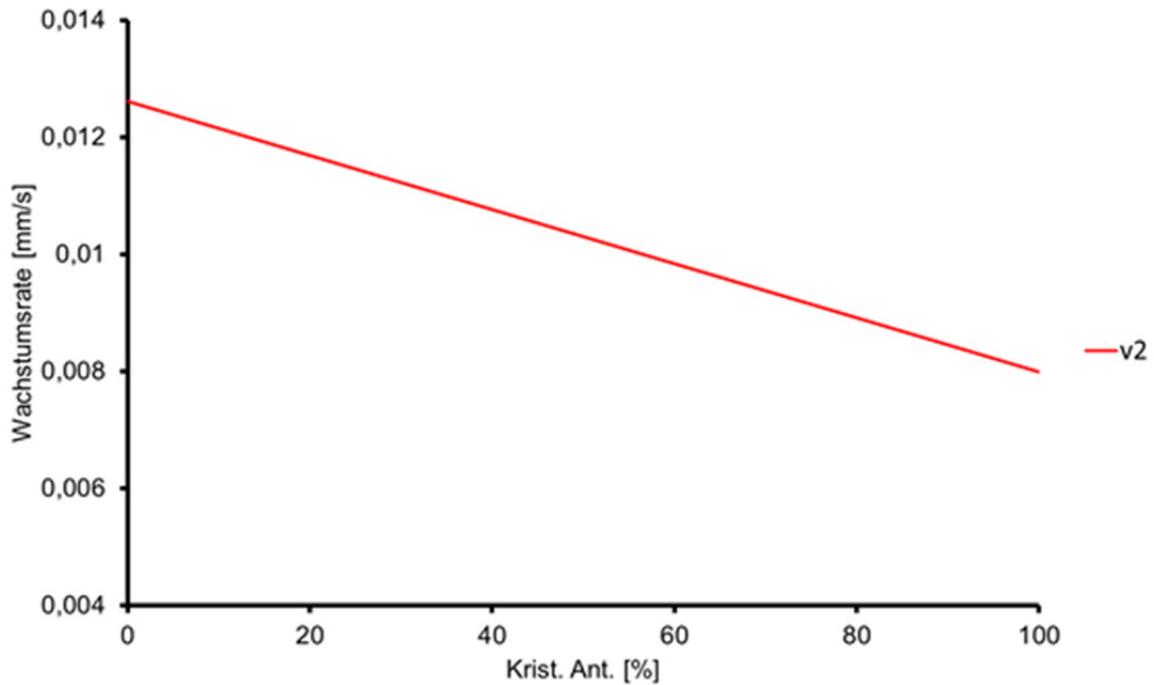


Abbildung B 42: Wachstumsrate für MS 6 während TTT-Versuchen bei 1100 °C (Mittelwert der Experimente V1, V2, V3) [75].

C Tabellen

Ergebnisse der Literaturstudie für die Partikelauflösung in Schlacken

Tab. C 1: Al₂O₃-Auflösung in Schlacken.

T [°C]	Schlackenzusammensetzung [Gew. %]				d ₀ [µm]	t ₀ [s]	Mechanismus	D _{eff,i} [m ² s ⁻¹] oder Q _g	REF.
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO					
1430	33,4	39,5	19,5	7,3	138	2112	Grenzschichtdiffusion (SCM)	506 kJ	[23]
1480	33,4	39,5	19,5	7,3	132	954	Grenzschichtdiffusion (SCM)	506 kJ	[23]
1530	33,4	39,5	19,5	7,3	98	318	Grenzschichtdiffusion (SCM)	506 kJ	[23]
1550	33,4	39,5	19,5	7,3	96	203	Grenzschichtdiffusion (SCM)	506 kJ	[23]
1504	16,3	64,5	19,3	-	114,6	~1750	Grenzschichtdiffusion (SCM)	1,90 x 10 ⁻¹¹	[19], [24]
1550	16,3	64,5	19,3	-	91,2	~1100	Grenzschichtdiffusion (SCM)	1,46 x 10 ⁻¹¹	[19], [24]
1577	16,3	64,5	19,3	-	105,4	~150	Grenzschichtdiffusion (SCM)	1,10 x 10 ⁻¹⁰	[19], [24]
1477	28,0	48,3	23,7	-	99,8	~550-700	Grenzschichtdiffusion (SCM)	1,25 x 10 ⁻¹⁰	[19], [24]
1504	28,0	48,3	23,7	-	104,5	~120-200	Grenzschichtdiffusion (SCM)	2,36 x 10 ⁻¹⁰	[19], [24]
1550	28,0	48,3	23,7	-	65,5	<50	Grenzschichtdiffusion (SCM)	1,74 x 10 ⁻¹⁰	[19], [24]
1470	29,7	46,2	24,1	-	500	4311	Diffusionskontrolliert LBM	2,45 x 10 ⁻¹¹	[14], [25]
1500	29,7	46,2	24,1	-	500	3712	Diffusionskontrolliert LBM	2,70 x 10 ⁻¹¹	[14], [25]
1550	29,7	46,2	24,1	-	500	2015	Diffusionskontrolliert LBM	3,50 x 10 ⁻¹¹	[14], [25]
1600	29,7	46,2	24,1	-	500	1268	Diffusionskontrolliert LBM	4,37 x 10 ⁻¹¹	[14], [25]
1630	29,7	46,2	48,9	-	500	620	Diffusionskontrolliert LBM	7,90 x 10 ⁻¹¹	[14], [25]
1600	28,1	28,1	37,4	6,4	359	1700	Modell nach Feichtinger	1,45 x 10 ⁻¹⁰	[15], [16]
1600	37,0	18,5	37	7,5	-	-	Modell nach Feichtinger	4,11 x 10 ⁻¹²	[15], [16]
1600	46,0	18,4	27,6	8,0	410	52	Modell nach Feichtinger	1,45 x 10 ⁻⁰⁹	[15], [16]
1600	57,2	19,1	19,1	4,6	285	16	Modell nach Feichtinger	1,94 x 10 ⁻⁰⁹	[15], [16]
1600	33,6	33,6	16,8	16,0	427	400	Modell nach Feichtinger	3,38 x 10 ⁻⁰⁹	[15], [16]
1450	48,4	-	48,9	0,52	~200	~570	Diffusion ohne Grenzschicht	414,44 kJ mol ⁻¹	[18]
1470	48,4	-	48,9	0,52	~210	~260	Diffusion ohne Grenzschicht	414,44 kJ mol ⁻¹	[18]
1500	48,4	-	49,9	0,52	~190	~175	Diffusion ohne Grenzschicht	414,44 kJ mol ⁻¹	[18]
1470-1530	36,0	42,0	21,0	0,4	230		Grenzschichtdiffusion (SCM)		[27]
1300	F-freie Stranggießschlacke siehe Tab. C2				300	>2500	Reaktionskontrolliert		[22]
1400	F-freie Stranggießschlacke siehe Tab. C2				360	<50	Reaktionskontrolliert		[22]

Tab. C 2: ZrO₂-Auflösung in Schlacken.

T [°C]	Schlackenzusammensetzung [Gew.%]				d ₀ [µm]	t ₀ [s]	Mechanismus	D _{eff,i} [m ² s ⁻¹] oder Q _a	REF.
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Sonstige Oxide					
1450	39,0	39,0	10,0	10N/2B	380	4085	Grenzschichtdiffusion (SCM)	2,39 x 10 ⁻¹²	[13]
1480	39,0	39,0	10,0	10N/2B	286-516	2045	Grenzschichtdiffusion (SCM)	3,1 x 10 ⁻¹² bis 5,6 x 10 ⁻¹²	[13]
1510	39,0	39,0	10,0	10N/2B	429	2310	Grenzschichtdiffusion (SCM)	3,58 x 10 ⁻¹²	[13]
1450	26,0	52,0	10,0	10N/2B	213	4445	Diffusion ohne Grenzschicht	7,50 x 10 ⁻¹¹	[13]
1480	26,0	52,0	10,0	10N/2B	274	3975	Diffusion ohne Grenzschicht	1,15 x 10 ⁻¹⁰	[13]
1510	26,0	52,0	10,0	10N/2B	244	3307	Diffusion ohne Grenzschicht	1,07 x 10 ⁻¹⁰	[13]
1300	~20	~40	<10,0	~20N/<10M /<1L/1,5B	200	>3000	Reaktionskontrolliert	128,8 kJ mol ⁻¹	[22]
1500	~20	~40	<10,0	~20N/<10M /<1L/1,5B	550	1400	Reaktionskontrolliert	128,8 kJ mol ⁻¹	[22]
1500	~20	~40	<10,0	~20N/<10M /<1L/1,5B	200	270	Reaktionskontrolliert	128,8 kJ mol ⁻¹	[22]
1477-1577	16,3	64,5	19,3	-	100	-	Blasenbildung bei Y-stabilisiertem ZrO ₂ (Luft)	-	[20]

N...Na₂O, B...B₂O₃, M...MgO, L...LiO₂Tab. C 3: MgO-, MgAl₂O₄-, TiN- und SiO₂-Auflösung in Schlacken.

T [°C]	Schlackenzusammensetzung [Gew.%]				d ₀ [µm]	t ₀ [s]	Mechanismus	D _{eff,i} [m ² s ⁻¹] oder Q _a	REF.
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO					
MgO-Auflösung									
1450	46,3	-	46,7	5,6	290	3000	Reaktionskontrolliert	605,05 kJ mol ⁻¹	[18]
1500	46,3	-	46,7	5,6	310	1000	Reaktionskontrolliert	605,05 kJ mol ⁻¹	[18]
1550	46,3	-	46,7	5,6	290	350	Reaktionskontrolliert	605,05 kJ mol ⁻¹	[18]
1500	29,7	46,2	24,1	<0,5	700	6000	Grenzschichtdiffusion (SCM)	-	[12]
1600	29,7	46,2	24,1	<0,5	750	3500	Grenzschichtdiffusion (SCM)	-	[12]
MgAl₂O₄-Auflösung									
1504	16,3	64,5	19,3	-	70	80	Grenzschichtdiffusion (SCM)	7,60 x 10 ⁻¹¹	[26]
1504	22,1	56,4	21,5	-	67	45	Grenzschichtdiffusion (SCM)	1,50 x 10 ⁻¹⁰	[26]
1504	28,0	48,3	23,7	-	56	30	Grenzschichtdiffusion (SCM)	2,22 x 10 ⁻¹⁰	[26]
TiN-Auflösung									
1300-1400	SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ -MgO Schlacke				50-100	2-5	-	-	[28]
SiO₂-Auflösung									
1450	34,1	54,6	10,6	-	342	235	Modell nach Feichtinger	4,44 x 10 ⁻¹¹	[15], [17], [21]
1450	38,3	50,5	10,6	-	348	110	Modell nach Feichtinger	8,49 x 10 ⁻¹¹	---
1450	36,4	37,1	26,5	-	344	95	Modell nach Feichtinger	3,79 x 10 ⁻¹¹	---
1450	38,8	42,3	18,9	-	326	85	Modell nach Feichtinger	6,03 x 10 ⁻¹¹	---
1450	43,7	45,3	10,4	-	306	36	Modell nach Feichtinger	1,80 x 10 ⁻¹⁰	---
1450	46,6	42,8	10,8	-	347	34	Modell nach Feichtinger	2,38 x 10 ⁻¹⁰	---

Röntgenmikroanalysen des Magensiachromitsteins

Tab. C 4: Zusammenfassung der röntgenmikroanalytisch bestimmten Oxidgehalte des Magensiachromitsteins; in Gew.% [74].

Phase	Bereich	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	NiO
M	a	78,4	1,3	0,1		0,3		4,8	12,0		3,2
	b	76,0	1,8	0,1		0,8		5,3	12,2		3,8
	c	81,8	1,0	0,1				5,6	9,9		1,6
	d	89,2	0,6	0,3				4,0	5,9		
CMS	c	26,6	0,4	39,5		32,1		0,9	0,4		
	d	32,2	0,2	36,8		29,1		0,6	1,2		
Chromit	a	29,3	16,0	0,1		1,2	0,1	36,7	15,8		0,9
	b	24,9	16,6	0,2	0,1	0,8	0,2	43,8	13,1		0,2
	c	25,1	16,2					40,1	18,5		0,1
	d	25,4	14,9	0,1			0,4	41,8	17,5		
C₂S	a	1,0	1,4	31,9	0,7	62,0	0,2	0,1	1,3	1,43	
	b	2,4	2,1	30,8	0,9	57,9		2,3	2,4	0,84	0,1
Ca- Al - Ferrit	a	1,9	16,6	2,1		45,3	3,2	3,7	27,2		
	b	1,4	17,7	2,2		44,3	3,0	5,5	26,0		

Tab. C 5: Zusammenfassung der röntgenmikroanalytisch bestimmten Elementgehalte der Sulfide des Magensiachromitsteins; in Gew.% [74].

Phase	Bereich	Mg	Al	S	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	O
Cu- Ni- Fe Sulfid	c	0,3		21,1			5,7	24,0	48,4	
Sulfid	b	0,2		28,3	0,1	0,6	14,8	22,6	32,6	
Cu- Fe Sulfid	c			21,4			7,3	1,8	69,5	
	b	2,1	0,7	22,2	2,3	0,9	9,2		56,7	5,9
	a	0,1		23,2	0,1		9,6	0,5	62,0	3,9
Ni- Fe Sulfid	c	0,3		29,2			10,7	57,8		

Chemische Zusammensetzung der gesättigten Gießschlacken MS 1 bis MS 7

Tab. C 6: Chemische Zusammensetzung der Al₂O₃-gesättigten Gießschlacken MS 1 bis MS 7 vor den HT-LSCM-Versuchen.

Oxide, F	Baustahlschlacken					Weichstahlschlacken	
	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	MS 7
CaF ₂ [Gew.-%]	7,75	8,06	8,06	4,64	7,01	6,79	8,41
Li ₂ O [Gew.-%]	0,00	0,15	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O [Gew.-%]	2,25	3,83	2,30	3,12	2,30	4,36	3,22
K ₂ O [Gew.-%]	0,09	0,09	0,10	0,19	0,05	0,28	0,14
MgO [Gew.-%]	1,29	0,90	0,64	0,91	1,45	0,32	1,19
CaO [Gew.-%]	15,46	12,97	15,54	16,09	15,34	13,15	11,97
TiO ₂ [Gew.-%]	0,14	0,08	0,00	0,04	0,11	0,10	0,11
ZrO ₂ [Gew.-%]	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,07	0,00
Fe ₂ O ₃ [Gew.-%]	0,18	0,10	0,29	0,18	0,25	0,62	0,87
B ₂ O ₃ [Gew.-%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,46	0,00
Al ₂ O ₃ [Gew.-%]	57,32	58,61	55,31	58,73	56,60	54,61	52,42
SiO ₂ [Gew.-%]	15,51	14,59	17,75	15,08	16,47	18,98	21,40
P ₂ O ₅ [Gew.-%]	0,00	0,50	0,00	0,61	0,00	0,12	0,04
SO ₃ [Gew.-%]	0,00	0,11	0,00	0,20	0,40	0,14	0,23
Summe	100	100	100	100	100	100	100
C/S []	1,36	1,29	1,20	1,29	1,24	0,95	0,84

Tab. C 7: Chemische Zusammensetzung der ZrO₂-gesättigten Gießschlacken MS 1 bis MS 7 vor den HT-LSCM-Versuchen.

Oxide, F	Baustahlschlacken					Weichstahlschlacken	
	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	MS 7
CaF ₂ [Gew.-%]	14,43	14,40	14,20	8,55	12,74	11,09	13,63
Li ₂ O [Gew.-%]	0,00	0,27	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O [Gew.-%]	4,20	6,84	4,06	5,75	4,18	7,12	5,22
K ₂ O [Gew.-%]	0,17	0,17	0,17	0,35	0,10	0,45	0,23
MgO [Gew.-%]	2,40	1,61	1,12	1,68	2,63	0,52	1,92
CaO [Gew.-%]	28,77	23,17	27,37	29,61	27,85	21,48	19,39
TiO ₂ [Gew.-%]	0,26	0,15	0,00	0,08	0,20	0,16	0,17
ZrO ₂ [Gew.-%]	17,33	23,44	16,47	21,32	17,97	21,89	18,61
Fe ₂ O ₃ [Gew.-%]	0,34	0,18	0,52	0,33	0,45	1,01	1,42
B ₂ O ₃ [Gew.-%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,76	0,00
Al ₂ O ₃ [Gew.-%]	3,25	2,63	4,84	2,81	3,22	4,11	4,29
SiO ₂ [Gew.-%]	28,86	26,07	31,26	27,76	29,91	30,99	34,68
P ₂ O ₅ [Gew.-%]	0,00	0,89	0,00	1,12	0,00	0,20	0,06
SO ₃ [Gew.-%]	0,00	0,19	0,00	0,36	0,73	0,23	0,38
Summe	100	100	100	100	100	100	100
C/S []	1,36	1,29	1,20	1,29	1,24	0,95	0,84

Tab. C 8: Chemische Zusammensetzung der Al₂O₃-gesättigten Gießschlacken MS 1 bis MS 7 nach den HT-LSCM-Versuchen

Oxide	Baustahlschlacken					Weichstahlschlacken	
	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	MS 7
Na ₂ O [Gew.-%]	0,00	0,95	0,74	1,03	0,40	2,39	2,12
MgO [Gew.-%]	1,31	1,30	0,46	1,45	1,09	0,50	1,87
CaO [Gew.-%]	24,18	22,83	23,44	22,78	23,48	19,01	18,40
TiO ₂ [Gew.-%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Fe ₂ O ₃ [Gew.-%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,05	0,79
Al ₂ O ₃ [Gew.-%]	57,76	58,47	54,17	56,01	58,77	54,09	52,10
SiO ₂ [Gew.-%]	16,76	15,60	21,18	17,80	16,26	22,96	24,71
P ₂ O ₅ [Gew.-%]	0,00	0,84	0,00	0,94	0,00	0,00	0,00
SO ₃ [Gew.-%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Summe	100	100	100	100	100	100	100
C/S []	1,44	1,46	1,11	1,28	1,44	0,83	0,74

Tab. C 9: Chemische Zusammensetzung der ZrO₂-gesättigten Gießschlacken MS 1 bis MS 7 nach den HT-LSCM-Versuchen

Oxide	Baustahlschlacken					Weichstahlschlacken	
	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	MS 7
Na ₂ O [Gew.-%]	0,00	2,15	1,33	2,01	0,93	3,98	3,44
MgO [Gew.-%]	2,93	2,95	0,83	2,84	2,52	0,82	3,02
CaO [Gew.-%]	54,22	51,60	41,98	44,59	54,00	31,60	29,80
TiO ₂ [Gew.-%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
ZrO ₂ [Gew.-%]	1,89	3,81	12,33	11,06	2,57	18,67	17,94
Fe ₂ O ₃ [Gew.-%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,75	1,28
Al ₂ O ₃ [Gew.-%]	3,38	2,34	5,59	2,82	2,60	5,01	4,46
SiO ₂ [Gew.-%]	37,58	35,26	37,94	34,85	37,39	38,16	40,02
P ₂ O ₅ [Gew.-%]	0,00	1,90	0,00	1,84	0,00	0,00	0,00
SO ₃ [Gew.-%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Summe	100	100	100	100	100	100	100
C/S []	1,44	1,46	1,11	1,28	1,44	0,83	0,74

Ergebnisse von Al₂O₃- und ZrO₂-Partikelauflösung in synthetischen Schlacken

Tab. C 10: Zusammenfassung der Identifikations- und Simulationsergebnisse eines Aluminauflösungsversuches in der Schlacke S2.

Schlacke S2		Methode 1	Methode 2	Methode 3	Methode 4
D_{eff,Al_2O_3}	[m ² s ⁻¹]	1,51E-10	8,30E-11	3,69E-11	5,80E-11
$\bar{\sigma}$	[m]	1,64E-05	1,64E-05	3,66E-06	3,63E-06
K	[]	-	-	1,46E+06	-
f	[]	-	-	-	0,66

Tab. C 11: Gemäß Gleichung (26) ermittelte Fehler der mit den identifizierten Parametern simulierten Auflösungsversuche von Al₂O₃- und ZrO₂-Partikeln in synthetischen Schlacken; es wurden die Methoden 3 und 4 verwendet.

Versuche	σ Methode 3 [m]	σ Methode 4 [m]	$D_{eff,i}$ Methode 3 [m ² s ⁻¹]	$D_{eff,i}$ Methode 4 [m ² s ⁻¹]	f
Alumina in S1					
V3 P3	4,08E-06	5,04E-06	4,81E-11	6,05E-11	1,26
V4.1	5,22E-06	6,42E-06	4,60E-11	6,34E-11	1,01
V6.3	5,16E-06	6,43E-06	6,83E-11	6,83E-11	0,86
V5.2	7,07E-06	6,87E-06	5,79E-11	5,27E-11	0,99
Alumina in S2					
V1 P1	3,62E-06	4,21E-06	4,10E-11	4,85E-11	0,65
V2 P2	4,25E-06	3,56E-06	2,05E-11	3,07E-11	1,47
V3 P3	3,66E-06	3,63E-06	3,69E-11	5,80E-11	0,66
V6 P2	3,55E-06	5,61E-06	1,75E-11	3,43E-11	1,55
Alumina in S3					
V1 P1	3,56E-06	2,81E-06	5,19E-11	9,79E-11	0,57
V2 P2	3,14E-06	2,86E-06	8,68E-11	8,72E-11	0,69
V3 P3	5,62E-06	2,07E-06	2,15E-11	5,16E-11	1,84
V4 P1	2,23E-06	2,60E-06	2,56E-11	4,19E-11	0,96
Zirkonia in S1					
V3.3	6,23E-06	5,44E-06	1,54E-10	3,62E-10	0,48
V6.3	3,02E-06	3,71E-06	3,83E-10	1,92E-10	1,42
V7.1	4,81E-06	5,47E-06	7,39E-10	3,12E-10	1,43
V8.2	3,77E-06	3,59E-06	2,75E-10	3,27E-10	0,84
V9.3	3,23E-06	3,24E-06	4,49E-10	2,63E-10	1,42
Zirkonia in S2					
V3 P3	8,93E-06	3,62E-06	3,20E-11	7,80E-11	1,89
V7	1,81E-06	2,83E-06	5,43E-11	6,28E-11	1,93
Zirkonia in S3					
V1 P1	5,46E-06	1,19E-05	2,54E-11	1,64E-11	2,39
V3 P1	3,90E-06	3,64E-06	2,94E-11	3,26E-11	0,08
V6	6,91E-06	8,03E-06	1,16E-11	3,59E-11	0,08
V7	5,56E-06	4,63E-06	1,61E-11	2,98E-11	0,14
V8	2,60E-06	2,90E-06	1,82E-11	2,65E-11	0,76

Mittlere Kristallwachstumsgeschwindigkeiten (TTT)**Tab. C 12: Mittlere Kristallwachstumsgeschwindigkeiten (v) und Kristallisationszeiten (t_1) der TTT-Versuche von MS 2, MS 3 und MS 6 [75]**

Schlacke	Haltezeittemperatur [°C]	t_1 [s]	v [mm s ⁻¹]
MS 2	900	8,9	0,0199
	1000	41,5	0,0359
	1100	21,3	0,0775
	1150	22,4	0,0613
MS 3	900	53,3	0,0127
	1000	57,5	0,0133
	1100	22,4	0,0413
	1200	40,5	0,0311
MS 6	900	371,1	0,0023
	1000	276,8	0,0053
	1100	154,3	0,0112

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Loebich, O.: The Optical Properties of Gold - A review of their technical utilization. *Gold Bull.* 5(1), 1972, 2-10. (DOI: 10.1007/BF03215148)
- [2] Van de Velde, F., Weinbreck, F., Edelman, M. W., Van der Linden, E., Tromp, R., H.: Visualisation of biopolymer mixtures using confocal scanning laser microscopy (CSLM) and covalent labelling techniques. *Colloid Surface B*, 31, 2003, 159–168.
- [3] Jones, P.T., Desmet, D., Guo, M., Durinck, D., Verhaeghe, F., Van Dyck, J., Liu, J., Blanpain, B., Wollants, P.: Using confocal scanning laser microscopy for the in situ study of high-temperature behaviour of complex ceramic materials. *Journal of the European Ceramic Society* 27, 2007, 3497–3507.
- [4] Bernhard, C., Schider, S., Sormann, A., Xia, G., Ilie, S.: Erste Ergebnisse des neuen Hochtemperatur-Konfokalmikroskops am Lehrstuhl für Metallurgie. *BHM*, Vol. 156 (5), 2011, 161-167.
- [5] Tromp, R.H., Van de Velde, F., Van Riel, J., Paques, M.: Confocal scanning light microscopy (CSLM) on mixtures of gelatine and polysaccharides. *Food Res. Int.* 34, 2001, 931-938.
- [6] Blonk, J.C.G., Van Eendenburg, J., Koning, M.M.G., Weisenborn, P.C.M., Winkel, C.: A new CSLM-based method for determination of the phase behaviour of aqueous mixtures of biopolymers. *Carbohydr. Polym.* 28, 1995, 287-295.
- [7] Sridhar, S.: Application of confocal scanning laser microscopy to steel research. *Proceedings of the 3rd International Conference on the Science and Technology of Steelmaking*, Charlotte (NC), USA, 8.-11. Mai 2005, 797–810.
- [8] Chikama, H., Shibata, H., Emi, T., Suzuki, M.: In-situ real time observation of cellular and cellular to dendritic transition of crystals growing in Fe-C alloy melts. *Materials Transaction, JIM*, Vol 37 (4), 1996, 620-626.
- [9] Shibata, H., Arai, Y., Suzuki M., Emi, T.: Kinetics of peritectic reaction and transformation in Fe-C alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 31B (5), 2000, 981-991.
- [10] Shibata, H., Yin, H., Yoshinaga S., Emi, T., Suzuki, M.: In-situ observation of engulfment and pushing of non-metallic inclusions in steel melt by advancing melt/solid interface. *ISIJ International*, Vol. 38, 1998, 149-156.
- [11] Yin, H., Emi, T. and Shibata, H.: Morphological instability of delta-ferrite/gamma-austenite interphase boundary in low carbon steels. *Acta Mat.*, Vol 47, 1998, 794-801.

- [12] Liu, J., Guo, M., Jones, P., Verhaege, F., Blanpain, B., Wollants, P.: In situ observation of the direct and indirect dissolution of MgO particles in CaO-Al₂O₃-SiO₂ based slags. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(4), 2007, 1961-1972.
- [13] Liu, J., Zhu, L., Guo, M., Verhaeghe, F., Blanpain, B., Wollants P.: In-situ observation of the dissolution of ZrO₂ oxide particles in mould fluxes. *Revue de Métallurgie*, 105, 2008, 255-262. (DOI:10.1051/metal:2008039)
- [14] Liu, J., Verhaeghe, F., Guo, M., Blanpain, B., Wollants, P.: In Situ Observation of the Dissolution of Spherical Alumina Particles in CaO-Al₂O₃-SiO₂ Melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 90 [12], 2007, 3818–3824. (DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02062.x)
- [15] Michelic, S., Goriupp, J., Feichtinger, S., Kang, Y-B., Bernhard, B., Schenk, J.: Study on Oxide Inclusions Dissolution in Secondary Steelmaking Slags using High Temperature Confocal Scanning Laser Microscopy. *steel research int.* 87, No.1, 2016, 57-67.
- [16] Goriupp, J.: Die Charakterisierung hoch Al₂O₃- und MgO- haltiger Pfannenschlacken und deren Einfluss auf das Auflösungsverhalten nichtmetallischer Einschlüsse. Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2015.
- [17] Feichtinger, S., Michelic, S., Kang, Y-B., Bernhard, C.: In Situ Observation of SiO₂ Particles in CaO-Al₂O₃-SiO₂ Slags and Mathematical Analysis of its Dissolution Pattern. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, 1-10. (DOI 10.11/jace.12665)
- [18] Yi, K.W., Tse, C., Park, J.H., Valdez, M., Cramb, A.W., Sridhar, S.: Determination of dissolution time of Al₂O₃ and MgO inclusions in synthetic Al₂O₃-CaO-MgO-slags. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 32, 4, 2003, 177-184.
- [19] Monaghan, B.J., Nightingale, S.A., Chen, L., Brooks, G.A.: The dissolution behaviour of selected oxides in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Cape Town, South Africa, 25.-28. January 2004, 585-594.
- [20] Monaghan, B.J., Chen, L., Sorbe, J.: Comparative study of oxide inclusion dissolution in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol 32, No. 3, 2005, 258-264.
- [21] Feichtinger, S.: In situ study of the dissolution of SiO₂ inclusions in secondary steelmaking slags for the production of wire steel. Master thesis, Montanuniversität Leoben, 2013.
- [22] Fox, A. B., Valdez, M. E., Gisby, J., Atwood, R. C., Lee, P. D., Sridhar, S.: Dissolution of ZrO₂, Al₂O₃, MgO and MgAl₂O₄ Particles in a B₂O₃ Containing Commercial Fluoride-Free Mould Slag. *ISIJ International*, Vol. 44 (5), 2004, 836-845.

- [23] Sridhar, S., Cramb, A. W.: Kinetics of Al_2O_3 dissolution in $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slags: In situ observations and analysis. *Metallurgical and Materials Transactions B* 31, 2, 2000, 406-410.
- [24] Monaghan, B.J., Chen, L.: Dissolution behavior of alumina micro-particles in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ liquid oxide. *Journal of Non-Crystalline Solids* 347, 2004, 254–261.
- [25] Verhaeghe, F., Liu, J., Guo, M., Arnout, S., Blanpain B., Wollants, P.: Determination of the dissolution mechanism of Al_2O_3 in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ liquids using a combined experimental-numerical approach. *Journal of applied Physics* 103, 2008, 023506 1-8.
- [26] Monaghan, B.J., Chen, L.: Effect of changing slag composition on spinel inclusion dissolution. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol 33, No. 4, 2006, 323-330.
- [27] Valdez, M., Prapakorn, K., Cramb, A.W., Sridhar, S.: Dissolution of alumina particles in $\text{CaO - Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ slags. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 29, 2002, 47-52.
- [28] Dunand, P., Cramb, A.W., Sridhar S.: Unpublished results (2001) - Reference of: Sridhar, S.: Application of confocal scanning laser microscopy to steel research. *Proceedings of the 3rd International Conference on the Science and Technology of Steelmaking*, Charlotte (NC), USA, 8.-11. Mai 2005, 797–810.
- [29] Park, J., H., Park, J., G., Minb, D., J., Lee, Y., E., Kang, Y., B.: In situ observation of the dissolution phenomena of SiC particle in $\text{CaO-SiO}_2\text{-MnO}$ slag. *Journal of the European Ceramic Society* 30, 2010, 3181–3186.
- [30] Prapakorn, K., Seetharaman, S., Cramb, A.W.: A comparison of different techniques for determining the crystallization temperature of slags. In: *Steelmaking Conference Proceedings 2001*, 2001, 357-368.
- [31] Orrling, C., Sridhar, S., Cramb, A. W.: In Situ Observation of the Role of Alumina Particles on the Crystallization Behavior of Slags. *ISIJ International*, Vol. 40, No. 9, 2000, 877-855.
- [32] Sohn, I., Dippenaar, R.: In-Situ Observation of Crystallization and Growth in High-Temperature Melts Using the Confocal Laser Microscope. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 47B, 2016, 2083-2094.
- [33] Ryu, H.G., Zhang, Z.T., Cho, J.W., Wen, G.H., Sridhar, S.: Crystallization Behaviors of Slags through a Heat Flux Simulator. *ISIJ Int.*, Vol. 50, 2010, 1142–1150.
- [34] Zhang, Z.T., Wen, G.H., Zhang, Y.Y.: Crystallization behavior of F-free mold fluxes. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol. 18, 2011, 150–158.

- [35] Kircher, V.: Charakterisierung und Gegenüberstellung des Aufschmelz- und Erstarrungsverhaltens zweier Gießpulver. Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2012.
- [36] Marschall, I.: Die Phasenzusammensetzung von Stranggießpulvern und ihre Veränderung mit steigender Temperatur. Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2013.
- [37] Kölbl, N., Harmuth, H.: Hot stage microscopy for in situ observation of the melting and crystallisation behaviour of mould powders. SCANMET III- 3rd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, Luleå, Sweden, 2008, 73-81.
- [38] Musante, L., Galliano, P. G., Brandaleze, E., Muñoz, V., Tomba, M. A.G.: Chemical wear of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ bricks by air and basic slags. Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR), 2013, 597-602.
- [39] Carli, R., Righi, C.: Melting process of mold fluxes: in situ investigation. Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2009, Santiago, Chile, 2009, 1121-1128.
- [40] Kircher, V., Kölbl, N., Marschall, I., Harmuth, H.: High temperature microscopic investigations in the field of ceramics – an overview. Presentation held at the MinPet 2015, biannual meeting of the Austrian mineralogical society, Leoben, Austria, 2015.
- [41] Cramb, A. W.: Quantifying the thermal behaviour of slags [online], AISI/DOE Technology Roadmap Program, 2003. Erhältlich im Internet unter: <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/840954> [Stand 14.03.2016].
- [42] Harmuth, H., Kircher, V., Kölbl, N., Antczak, M., Xia, G.: Main Mechanisms of SEN Slag Band Corrosion as Observed by Post Mortem Investigations. Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR), 2013, 730-735.
- [43] Cooper, A.R., Kingery, W.D.: Dissolution in ceramic systems. Journal of the American Ceramic Society, 47, 1964, 37-43.
- [44] Kienow, S., Clausthal-Zellerfeld, Knüppel, R., Oeters, F.: Ergebnisse aus Untersuchungen zur Korrosionskinetik feuerfester Stoffe mit Hilfe der rotierenden Scheibe. Arch. Eisenhüttenwes. 46, Nr. 1, 1975, 57-64.
- [45] Harmuth, H., Kircher, V., Kölbl, N.: Main Wear Mechanisms of SEN Slag Band Materials. Proceedings of the 7th International Symposium on Refractories, Xi'an, China, 2016, 1-7
- [46] Valdez, M., Shannon, G., S., Sridhar, S.: The Ability of Slags to Absorb Solid Oxide Inclusions. ISIJ International, Vol.46, No. 3, 2006, 450-457.

- [47] Sridhar, S., Mills, K. C., Afrange, O.D.C., Lörz, H. P., Carli, R.: Break temperatures of mould fluxes and their relevance to continuous casting. *Ironmaking and Steelmaking* 27, 2000, 238-242.
- [48] 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 International*, Vol. 42, No. 5, 2002, 489-497.
- [49] Pagliari, L., Dapiaggi, M., Pavese, A., Francescon, F.: A kinetic study of the quartz–cristobalite phase transition. *Journal of the European Ceramic Society* 33, 2013, 3403–3410.
- [50] Chowdhury, P.S., Gayathri, N., Mukherjee, P., Bhattacharya, M., Chatterjee, A., Dutta, A., Barat, P.: In situ studies of evolution of microstructure with temperature in heavily deformed Ti-modified austenitic stainless steel by X-ray Diffraction technique. *Mat. Sci. and Eng. A* 528, 2011, 967-972.
- [51] Bhattacharyya, A., Schenk, J., Arth, G., Stocker, H., Thaler, C.: Experimental Analysis of the Interfacial Wetting Phenomena Between Slag and Coke Surface Under Simulated Conditions of the Bosh Region of Blast Furnace. *Proceedings AISTech 2015 and ICSTI*, Cleveland, USA, 2015, 713-721.
- [52] Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R.: Einführung in die Keramik, 2. Auflage, Januar 1976, 206-211. (ISBN: 978-0-471-47860-7)
- [53] Schlacken Atlas, 2. Auflage, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, 1995, 404-405. (ISBN: 3-514-00457-9)
- [54] Aiba, Y., Oki, K., Sugie, M., Kurihara, K., Oya, S.: Study of Corrosion and Penetration of Zirconia Refractories by Molten Steel and Slag (1st Report). *Taikabutsu Overseas*, Vol. 3, No. 3, 1983, 3-11.
- [55] Oki, K., Sugie, M., Kurihara, K., Aiba, Y., Oya, S., Maeda T.: Study of Corrosion and Penetration of Zirconia Refractories by Molten Steel and Slag (2rd Report). *Taikabutsu Overseas*, Vol. 4, No. 2, 1984, 42-48.
- [56] Liu, C., Zhang, Y-Z., Li, J., Li, J-G., Kang, Y.: Thermodynamic simulation on mineralogical composition of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ quaternary slag system. *SpringerPlus*, 2016, 5:1028, 1-8.
- [57] Bale, C. W., Chartrand, P., Degterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., Ben Mahfoud, R., Melancon, J., Pelton, A. D., Petersen, S.: *FactSage Thermochemical Software and Databases*. *Calphad*, Vol. 26, Nr. 2, 2002, 189-228.
- [58] *FactSage Version 6.4*, Thermfact/CRCT (Montreal) and GTT technologies (Aachen).

- [59] Kölbl, N., Marschall, I., Harmuth, H.: Investigation of the melting behaviour of mould powders. Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (Molten 2009), 2009, 1031-1040.
- [60] Harmuth, H.: Continuous Refractory Wear, Lecture at the Chair of Ceramics – Montanuniversität Leoben, Summer Term 2016.
- [61] Vollmann, S., Harmuth, H.: Investigation of Refractory Corrosion of a Gas-stirred Steel Ladle by Simulation. Advances in Science and Technology, Vol. 70, 2010, 199-204.
- [62] Levenspiel, O.: Chemical reaction engineering, 3, John Wiley & Sons, New York City, New York, USA, 1999.
- [63] Whelan, M.J.: On the kinetics of precipitate dissolution, Metal Science 3, 1969, 95-97.
- [64] Ferreira Nascimento, M. L., Bellini Ferreira, E., Dutra Zanotto, E.: Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming liquid. Journal of chemical physics, Vol. 121, No. 18, 2004, 8924-8928.
- [65] Yamauchi, A., Sorimachi, K., Sakuraya, T., Fuji, T.: Heat transfer between mold and strand through mold flux film in continuous casting of steel. ISIJ International Vol. 33, No. 1, 1993, 140-147.
- [66] Hering, L., Heller, H. P., Frenzke, H. W.: Untersuchungen zur Gießpulverauswahl beim Brammenstranggießen. Stahl und Eisen, Vol. 112, 1992, 61-65.
- [67] Nagata, K., Fukuyama, H.: Physicochemical properties of CaO-SiO₂-CaF₂-NaF slag system as a mold flux of continuous casting. Steel Research, Vol. 74, (1), 2003, 31-35.
- [68] 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, (4), 1988, 181-186.
- [69] Park, J.Y., Ryu J.W., Sohn, I.: In-situ crystallization of highly volatile commercial mold flux using an isolated observation system in the confocal laser microscope, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 45B, 2014, 1186-1191.
- [70] Kölbl, N.: Direkte Untersuchung des Aufschmelz- und Erstarrungsverhaltens von Gießpulvern und Gießschlacken unter Anwendung von Hochtemperaturverfahren. Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [71] Orrling, C., Kashiwaya, Y., Sridhar, S., Cramb, A. W.: In situ observations and thermal analysis of crystallization phenomenon in mold slags. Proceedings of the 6th Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Stockholm/Helsinki, 2000, CD-Beitrag 96.

- [72] Harmuth, H., Kölbl, N., Marschall, I., Brandl, W.: Investigation of mold powder crystallization – evaluation and interpretation of measurements from laboratory and production site. Proceedings of the 7th Continuous Casting Conference, 2011.
- [73] Schachner, S.: Untersuchung der Auflösungskinetik von ZrO_2 und Al_2O_3 in Gießschlacken mit einem konfokalen Laser- Scanning- Mikroskop bei hoher Temperatur. Masterarbeit, Montanuniversität Leoben, 2015.
- [74] Riedler, S.: In situ Untersuchung der ersten Schmelzphasenbildung von infiltrierten Feuerfestprodukten mittels Hochtemperatur- Konfokalmikroskopie. Masterarbeit, Montanuniversität Leoben (in Bearbeitung).
- [75] Riedler, S.: Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von Gießschlacken mittels Hochtemperatur- Konfokalmikroskopie. Bachelorarbeit, Montanuniversität Leoben, 2016.
- [76] Riboud, P., Roux, Y., Luca, L., Gaye, H.: Improvement of Continuous Casting Powders. Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung Vol. 19 (10), 1981, 859-869.
- [77] Fa. Sandoz Fils SA.: Produktdatenblätter [online]. Erhältlich im Internet unter <http://www.sandoz.ch/2002/products/products.php> (Stand: Oktober 2016).
- [78] High Temperature Observation System, Version 1.12, Firma: Lasertec Corporation.
- [79] Version ImageJ 1.48u, entwickelt von Rasband W., National Institutes of Health, USA, freies Bildbearbeitungs- und Bildverarbeitungsprogramm.
- [80] Frössling, N., Über die Verdunstung fallender Tropfen, Gerlands Beiträge zur Geophysik 52, 1938, 170-215.
- [81] 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, 1994, 368-374.
- [82] Park, J. H., Min, D. J.: Thermodynamics of fluoird vaporisation from slags containing CaF_2 at 1173K. Steel Research int., Vol. 75, No.12, 2004, 807-811.
- [83] Telle, R.: Liquid-Solid Interaction in Refractories. Presentation held at the Fire Summer School, Orleans, France, 20.06.2013, 1-85.
- [84] Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F.: Phase Diagrams for Ceramists, 3rd edition, Herausgeber Margie K. Reser, 1974, 210.