

# **Anwendung der Double Hot Thermocouple Technique zur Charakterisierung von Schlacken**

Masterarbeit

am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde



vorgelegt von

Martin Michael Stroissnigg

eingereicht

Leoben am 22.Oktober 2015

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

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

Leoben, Oktober 2015

Martin Michael Stroissnigg

## Kurzfassung

Mit Hilfe der Double Hot Thermocouple Technique (DHTT) können betriebsnahe Bedingungen simuliert werden, welche in der Kokille beim Strangguss von Stahl während der Infiltration des Schlackenfilms zwischen Kokille und Stahlstrang auftreten. Dafür wird ein Schlackenfilm zwischen zwei auf unterschiedliche Temperaturen aufgeheizte, schlaufenförmige Thermolemente aufgespannt. Dies ermöglicht eine Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von transparenten Schlacken in Abhängigkeit unterschiedlicher Temperaturgradienten. Die in dieser Arbeit verwendete DHTT-Apparatur wurde nach dem Vorbild von Y. Kashiwaya [27] gebaut und teilweise modifiziert. Sie besteht aus einem Ofenraum, welcher eigenständig beheizt werden kann, einem Stativ, auf welchem sich die Kamera mit dem Objektiv befindet, einem PC für die Steuerung bzw. Regelung, zwei Regeleinheiten und einem PC für die Bildaufzeichnung. Einer der beiden schlaufenförmigen Heizdrähte wurde durch einen H-förmigen ersetzt, damit ein dünner 3mm langer Schlackenfilm aufgezogen werden konnte. Auf diese Weise konnten sowohl transparente, aber auch durchscheinende Proben mittels DHTT analysiert werden. Im Zuge dieser Arbeit wurde die Kristallisation von zwei Schlacken untersucht, ausgewertet und die Ergebnisse graphisch so dargestellt, dass ein Vergleich des Kristallisationsverhaltens verschiedener Schlacken möglich war. Die erste Versuchsreihe wurde mit einer kongruent schmelzenden  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke durchgeführt, deren Schmelzphase transparent, jedoch die auftretenden Kristalle opak waren. Die zweite wurde mit einer inkongruent schmelzenden synthetischen Fluor-freien Schlacke durchgeführt, welche nur im Bereich der Aufzieheinrichtung annähernd transparent erschien, der Rest jedoch nur durchscheinend war, weshalb eine Untersuchung des Kristallisationsfortschrittes deutlich schwieriger war. Es wurden isotherme Versuche mittels DHTT durchgeführt. Dafür wurde der H-förmige Heizdraht für die  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke auf  $1150^\circ C$  und für die F-freie Schlacke auf  $1300^\circ C$  erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten. Der Ofenraum mit der Aufziehvorrichtung wurde im ersten Versuch auf  $600^\circ C$ , für weitere Versuche dann auf  $700^\circ C$ ,  $800^\circ C$  und  $900^\circ C$  erhitzt. Pro Temperatur wurden 3 Versuche durchgeführt. Ab dem Zeitpunkt des Aufspanns des 3mm langen Schlackenfilms wurde eine 10-minütige Bildaufzeichnung gestartet. Zur Datenauswertung wurden daraus 30 Bilder ausgewählt und in einem Bildbearbeitungsprogramm der Bereich, in welchem keine Kristallisation stattfinden konnte, rot eingefärbt und die kristalline Fläche mit blauer Farbe nachgezeichnet. Anschließend wurden diese farbcodierten Bilder in Schichten einer definierten Breite von 0,1mm, beginnend am kalten Ende, unterteilt, einzeln ausgeschnitten und in einem weiteren Programm die Anzahl an Pixel des blau eingefärbten, kristallinen Bereiches als prozentueller Anteil der Gesamtfläche, wo Kristallisation theoretisch stattfinden könnte, berechnet. Damit war es nun möglich den kristallinen Anteil jeder Schicht in Abhängigkeit von der Zeit grafisch darzustellen. Um das Kristallisationsverhalten unterschiedlicher Schlacken miteinander vergleichen zu können, wurden drei Darstellungsmethoden entwickelt. Bei Darstellungsmethode 1, wurde die maximale Kristallinität ( $r_{100}$ ) je Schicht und Temperaturgradient bestimmt.

Diese  $r_{100}$ -Werte wurden in einem Diagramm als absolute Kristallinität in Abhängigkeit von der Position im Schlackenfilm je Temperaturgradient aufgetragen. Für Darstellungsmethode 2 wurden die mittleren absoluten Zeitwerte auf 100% normiert und ein Diagramm als Kristallinität über der relativen Zeit für jeden Abschnitt jedes Temperaturprofils erstellt. Daraus wurde die absolute Kristallinität in Prozent nach 95%, 50% und 0,5% der verstrichenen relativen Versuchszeit abgelesen. Die auf diese Weise ermittelten Werte wurden in Abhängigkeit zur Position im Schlackenfilm als Entfernung zum kalten Ende in den jeweiligen Schichtbreiten aufgetragen. Bei Darstellungsmethode 3 wurden statt der Zeitwerte die mittleren absoluten Kristallinitätswerte auf 100% normiert und der Zeitpunkt in Sekunden nach der 95%, 50% und 0,5% der jeweiligen Schicht kristallisiert waren, abgelesen und in Abhängigkeit der Positionen im Schlackenfilm dargestellt. Um die Schlacken miteinander vergleichen zu können, wurden jeweils die Darstellungsmethoden 1-3 beider Schlackentypen in einem Diagramm dargestellt. Beide Schlackentypen zeigten ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten, welches auch in den Darstellungsmethoden erkennbar war. Die  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke kristallisierte zuerst direkt an der Aufziehvorrichtung und die Kristallfront breitete sich anschließend halbkreisförmig, je nach Temperaturgradienten, bis in die Mitte oder über die Mitte des Schlackenfilms aus. Im Gegensatz dazu fand die Keimbildung der F-freien Schlacke nicht nur an der Aufziehvorrichtung sondern speziell im Bereich des Übergangs von transparenten auf durchscheinenden Bereich statt. Außerdem bewegten sich die Kristalle innerhalb des Schlackenfilms und legten sich entweder an der wachsenden Kristallfront an der kalten oder an den größeren Kristallen nahe der heißen Seite an.

Bei einem Vergleich der drei Darstellungsmethoden miteinander, wäre Darstellungsmethode 2 am wenigsten geeignet. Diese Methode ist von der gewählten Endzeit und dem Zeitpunkt, wo die Kristallisation schon weitgehend abgeschlossen ist abhängig. Hingegen erweist sich Darstellungsmethode 3 zusammen mit der Darstellungsmethode 1 als sehr zweckmäßig. Es ist möglich für jede Distanz  $x$  die Zeit für einen bestimmten Prozentsatz an relativer Kristallinität aus Darstellungsmethode 3 zu entnehmen, und anschließend für die gleiche Distanz aus Darstellungsmethode 1 ermitteln, welcher absoluter Wert dieser relativen Kristallinität entspricht.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>2</b>
<b>2 STAND DER TECHNIK .....</b>	<b>3</b>
2.1 Gießpulver und Gießschlacken.....	3
2.1.1 Eigenschaften von Gießschlacken .....	5
2.2 Untersuchungsmethoden für Kristallisationsvorgänge .....	7
2.2.1 Viskosimeter .....	7
2.2.2 Differential Thermoanalyse (DTA) / Simultane Thermoanalyse (STA) .....	9
2.2.3 Water-cooled copper dip test.....	11
2.2.4 Heiztisch und Confocal-Scanning-Laser-Microscope (CSLM) .....	13
2.2.5 Single Hot Thermocouple Technique (SHTT) / Double Hot Thermocouple Technique (DHTT).....	18
<b>3 DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE .....</b>	<b>22</b>
3.1 Versuchsaufbau .....	22
3.2 Praktische Durchführung der Versuche .....	24
3.3 Datenauswertung.....	26
3.4 Ergebnisse .....	33
<b>4 INTERPRETATION DER ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN .....</b>	<b>38</b>
<b>5 AUSBLICK.....</b>	<b>43</b>
<b>LITERATUR .....</b>	<b>44</b>
<b>ANHANG.....</b>	<b>I</b>

# 1 Problemstellung

Mit Hilfe der Double Hot Thermocouple Technique (DHTT) wird ein Schlackenfilm zwischen zwei U-förmigen Heizdrähten aufgespannt. Dies ermöglicht die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von transparenten Schlacken in Abhängigkeit unterschiedlicher Temperaturgradienten, wobei die heißere Seite den Kontakt zum Stahlstrang und die kühlere den Kontakt zur Kupferkokille während des Stranggusses simuliert. Die Dokumentation dieser Versuche erfolgt mittels Film bzw. durch Momentaufnahmen des Kristallisationsfortschritts in Abhängigkeit der Zeit, was einen Vergleich zwischen verschiedenen Schlacken schwierig macht. Außerdem können nur transparente Proben untersucht werden, da sich die Schlacke tropfenförmig zusammenzieht. Aufgrund der relativ dicken Schlackenschicht ist die Detektion der Kristalle und in weiterer Folge eine Auswertungen in durchscheinenden Proben nicht möglich. Deshalb soll in dieser Arbeit einer der beiden U-förmigen Heizdrähte durch einen H-förmigen ersetzt werden, mit dem ein dünner 3mm langer Schlackenfilm aufgezo-gen werden kann. Auf diese Weise können sowohl transparente, aber auch durchscheinende Proben mittels DHTT analysiert werden. Weiters sollen betriebsrelevante Versuchsparameter (Temperaturgradient, Haltezeit) definiert werden. Die Versuche sollen zu Beginn anhand einer synthetischen Schlacke durchgeführt werden und die Ergebnisse sollen graphisch so dargestellt werden, dass ein Vergleich des Kristallisationsverhaltens verschiedener Schlacken unter denselben Temperaturbedingungen möglich ist. In weiterer Folge sollen die Erkenntnisse zur Charakterisierung einer Fluor-freien Gießschlacke herangezogen werden.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Gießpulver und Gießschlacken

Gießpulver sind synthetische Produkte, welche in der Stahlindustrie beim Strangguss eingesetzt werden. Sie bestehen weitgehend aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Alkalien und Erdalkalien. Das Pulver wird kontinuierlich auf den flüssigen Stahl in der Kokille aufgegeben [1]. Auf Grund der hohen Temperatur bildet das Gießpulver unterschiedliche Schichten aus: das ursprüngliche Gießpulver in Kontakt mit der Atmosphäre in der obersten Schicht, eine heterogene, gesinterte Schicht in der Mitte und eine flüssige Schicht direkt über dem flüssigen Stahlbad (vgl. Abbildung 1). Diese Gießschlacke fließt zwischen Kokille und Strangschale und bildet an der wassergekühlten Kupferkokille einen glasigen Schlackenfilm aus. Anschließend befindet sich eine kristalline Schicht [2]. Im Kontakt mit dem Stahlstrang liegt eine flüssige Schlackenschicht vor, welche sich mit dem flüssigen Stahl nach unten bewegt und als Schmierung dient [1]. Die Dicke der glasigen und kristallinen Schicht beträgt 1-2mm, die der flüssigen 0,1-0,3mm. Damit der Stahl nicht an der Kokille festkleben kann, wird diese auf und ab bewegt. Durch diese Bewegung wird auch die flüssige Schlacke in den Spalt zwischen Kokille und Strang geleitet [3]. Oberhalb der flüssigen Schlackenschicht bildet sich der sogenannte „Schlackenkranz“ aus. Dieser besteht aus einem glasigen und kristallinen Anteil, aber es sind auch gesinterte Bereiche enthalten. Sie bewegt sich zusammen mit der Kokille auf und ab. Durch diese Bewegungen drückt dieser Kranz auf den flüssigen bis teilweise verfestigten Meniskus und verursacht Oszillationsmarken auf der Strangoberfläche [4].

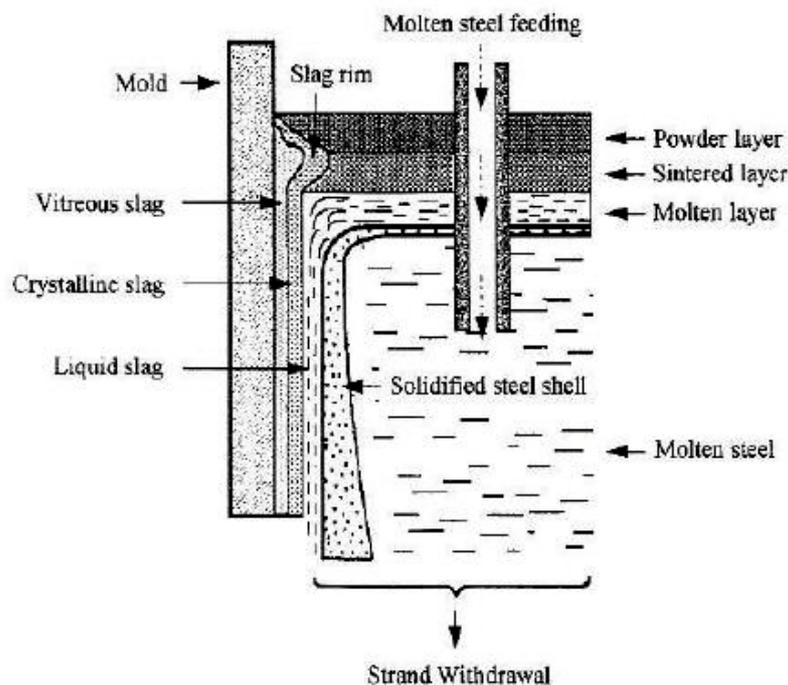


Abbildung 1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Gießpulverschichten in der Kokille [1]

Die Funktionen von Gießpulver und Gießschlacke sind [1]-[5]:

- **Schmierung des Stahlstranges**  
Die Schmierung hängt von der Viskosität der Gießschlacke und mehreren Prozessparametern ab. Bei nicht ausreichender Schmierung, kommt es zu longitudinalen Rissen und Sternrissen. Ist die Schlackenschicht in dem Spalt zwischen Kokille und Stahlstrang zu dünn, kann der Stahl an der Kokille festkleben, was in weiterer Folge zu einem schwerwiegenden Schaden, wie einem Durchbruch des Stranges, führt. Dabei kann flüssiger Stahl austreten.
- **Optimaler Wärmeübergang vom Strang zu Kokille**  
Der Wärmeübergang wird durch die Dicke des Schlackenfilms beeinflusst. Durch die Ausbildung von Kristallen in der Schicht zwischen Strang und Kokille kommt es zu einer Reduktion des Wärmetransportes im Vergleich zur vollständig glasig erstarrten Schlacke aufgrund des geringeren Strahlungsanteils.
- **Thermische Isolation des Stahlbades**  
Durch den Einsatz von Gießpulvern in der Kokille wird die teilweise Verfestigung der Stahloberfläche, speziell nahe der Kokillenwand am Meniskus, verhindert. Durch eine verbesserte thermische Isolation wird die Temperatur in der Meniskusregion erhöht und es kommt zu weniger oberflächennahen Fehlern. Poren und Oszillationsmarken sind weniger stark ausgeprägt. Einflussgröße ist hier die Dichte des Gießpulvers.
- **Schutz des flüssigen Stahls vor Reoxidation**  
Eine durchgehende Schlackenschicht schirmt den Stahl von der Atmosphäre ab und schützt ihn daher vor Oxidation. Voraussetzung ist eine an reduzierenden Oxiden ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ) arme Schlacke.
- **Aufnahme von Einschlüssen, welche an die Metalloberfläche wandern**  
Die Gießschlacke nimmt nichtmetallische Einschlüsse (z.B. Tonerde) auf, sobald sie an die Grenzschicht Metall/Schlacke transportiert werden. Die Aufnahmefähigkeit steigt mit zunehmender Basizität der Schlacke. Diese nichtmetallischen Einschlüsse stammen von den Reduktionsmitteln oder von korrodierter, feuerfester Auskleidung. Werden die Einschlüsse nicht aufgenommen, kommt es zu einer Anreicherung im fertigen Produkt.

Gießgeschwindigkeit, Schwingungsfrequenz und Art der Schwingung bestimmen den Schlackenverbrauch [4]. Der Schlackenpool muss eine ausreichende Dicke aufweisen, um einer plötzlichen Änderung des Schlackenverbrauchs entgegenwirken zu können. Gibt es diesen Vorrat an flüssiger Schlacke nicht, kann es zu einer schlechten Schmierung des Stahlstranges kommen. Die kristalline Schicht, welche sich in horizontaler Richtung zur Kokille ausbildet, hat einen entscheidenden Einfluss

auf die Schmierung und den Wärmeübergang zwischen Strang und Kokille. Abhängig von den thermischen Bedingungen zwischen Kokillenwand und Stahlstrang und der chemischen Zusammensetzung der Schlacke verändert sich das Kristallisationsverhalten [5].

Die chemische Zusammensetzung von Gießpulvern hängt von der Stahlsorte und den Betriebsbedingungen ab. Normalerweise bestehen sie hauptsächlich aus CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaF<sub>2</sub>. SiO<sub>4</sub>-Tetraeder sind meistens die Grundbausteine der Gießschlacke, welche ein Silikatnetzwerk bilden, dessen Eigenschaften verändert werden können. Während Glasbildner (z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eine verfestigende Wirkung zeigen, lockern F-Ionen die Struktur auf, was zu einer Abnahme der Viskosität führt. Auch Netzwerkwandler (CaO, MgO, BaO, SrO, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) brechen das Silikatnetzwerk auf und verringern auf diese Weise die Viskosität der Schlacke. Typische Bereiche der Zusammensetzung eines Gießpulvers sind in Tabelle 1 gegeben [6].

**Tabelle 1: Typische chemische Zusammensetzung von Gießpulvern**

	%		%		%
<b>CaO</b>	25-45	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1-20	<b>BaO</b>	0-10
<b>SiO<sub>2</sub></b>	20-50	<b>K<sub>2</sub>O</b>	0-5	<b>Li<sub>2</sub>O</b>	0-4
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0-10	<b>FeO</b>	0-5	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0-10
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0-5	<b>MgO</b>	0-10	<b>F</b>	4-10
<b>C</b>	1-25	<b>MnO</b>	0-10		

Die Aufnahme von Einschlüssen verändert die chemische Zusammensetzung der Originalschlacke. Dadurch kommt es auch zu einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften, vor allem der Viskosität, welche wiederum die Schmierwirkung beeinflusst [7].

### 2.1.1 Eigenschaften von Gießschlacken

Die Viskosität ist eine der wichtigsten Eigenschaften von Gießschlacken. Da die Schmierwirkung unter anderem von der Viskosität abhängt, müssen ihre Werte entsprechend gewählt werden, um ein Klebenbleiben des Stahls an der Kokille zu verhindern. Bei Gießschlacken sind Viskositätswerte in einem Temperaturbereich von 1200-1400°C von Relevanz, da dieser Bereich dem der flüssigen Schlackenschicht entspricht [3]. Die Viskosität wird durch die Temperatur und die chemische Zusammensetzung bestimmt. Der Breakpoint in einem Viskositäts-Temperaturdiagramm zeigt die Änderung des rheologischen Verhaltens einer Schlacke an. Dort kommt es zu einem Anstieg der Steigung. SiO<sub>2</sub> hat einen sehr großen Einfluss auf die Viskosität der Gießschlacken. Mit zunehmendem Gehalt an SiO<sub>2</sub> steigt die Viskosität an. Der Grund dafür liegt in der Verfestigung der Struktur. Abgesehen von SiO<sub>2</sub> erhöht auch die Zugabe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Viskosität, wenn es als Netzwerkbildner fungiert. Bei einem C/S-Verhältnis von 0,67-1,2 und einem Gehalt von bis zu 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erzielt man den gleichen Effekt wie mit SiO<sub>2</sub>. Fluoride (z.B.

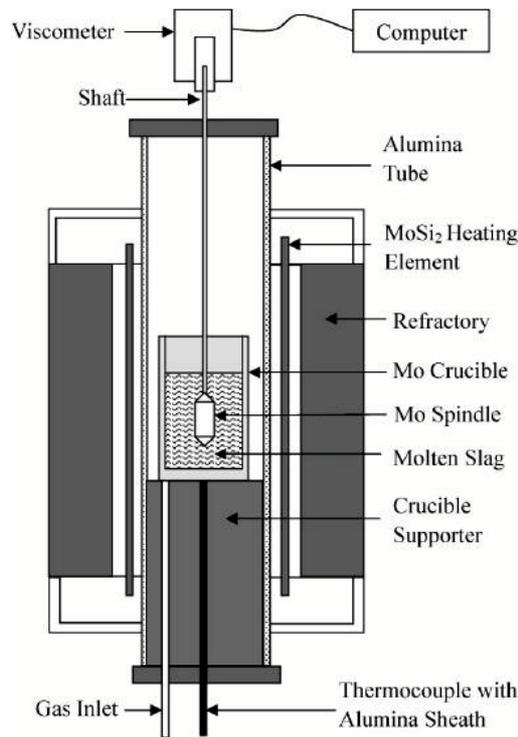
NaF, CaF<sub>2</sub>), Alkalien (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) und basische Oxide (CaO, MgO, BaO, SrO), welche als Netzwerkwandler agieren, senken die Viskosität. Da Boroxid die Schmelztemperatur signifikant senkt, reduziert B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Viskosität, obwohl es ein Netzwerkbildner ist. Fluor hat positive und negative Eigenschaften. Zu den positiven Eigenschaften zählen die Verringerung von der Viskosität und der Schmelztemperatur, aber auch die Bildung von Cuspidin (Ca<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>F<sub>2</sub>) [8]. Der normale F-Gehalt liegt zwischen 4 und 10 Gew%. Dieser hohe Gehalt kann bei Viskositätsmessungen zu Problemen auf Grund der Bildung von gasförmigen Fluorverbindungen führen [3]. Dadurch kann sich die Schlackenzusammensetzung während der Messungen ändern [7]. Außerdem kann der Dampf die Stranggussanlage beschädigen, zu Umweltverschmutzung führen, zur Übersäuerung des Kühlwassers beitragen und auch für den Menschen gesundheitsgefährdend sein. Daher ist es das Ziel, Fluor zu reduzieren oder vollständig zu ersetzen [9].

Die Basizität von Gießschlacken liegt im Bereich von 0,7-1,3. Wird die Basizität erhöht, steigt auch die Kristallinität, welche den Wärmefluss durch die Schlacke beeinflusst. Der Wärmefluss nimmt mit steigender Kristallinität ab, während eine Zunahme der Glasphase eine höhere Wärmeleitfähigkeit bewirkt. Die Dicke der Schlackenschicht zwischen Strang und Kokille wird durch die Viskosität bestimmt, welche wiederum den Wärmefluss beeinflusst. Die Basizität der Schlacke kann mit dem Verhältnis  $\frac{(CaO+MgO)}{SiO_2+Al_2O_3}$  beschrieben werden [7].

## 2.2 Untersuchungsmethoden für Kristallisationsvorgänge

### 2.2.1 Viskosimeter

Um die Viskosität zu bestimmen wird üblicherweise ein Rotationsviskosimeter verwendet. Dabei wird das Drehmoment gemessen, welches entsteht, wenn ein Rotor mit einer konstanten Geschwindigkeit in einer Flüssigkeit rotiert [2]. Der Aufbau eines typischen Hochtemperatur-Rotationsviskosimeters ist in Abbildung 2 dargestellt.

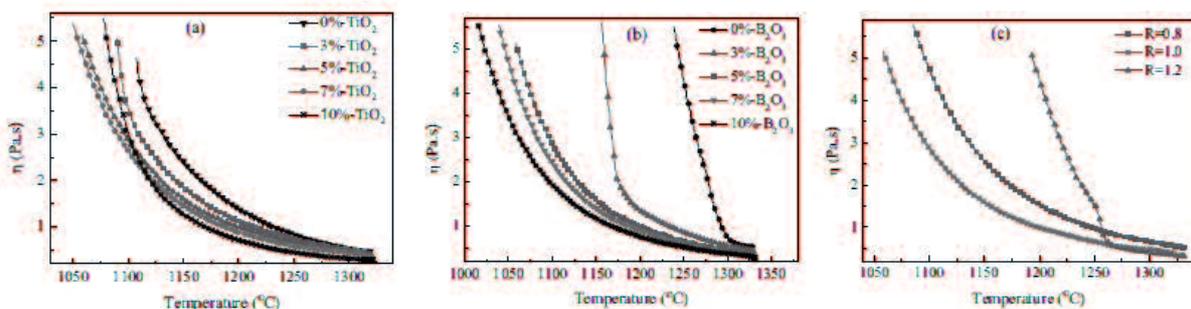


**Abbildung 2: Schematische Darstellung des Aufbaues eines Hochtemperatur-Rotationsviskosimeters [9]**

Der Tiegel und die Spindel bestehen aus Molybden oder Platin. Vor jedem Test wird eine Kalibrierung bei Raumtemperatur durchgeführt. Als nächstes wird eine vorgeschmolzene Schlacke in den Tiegel eingefüllt. Nun wird der Ofen auf eine gegebene Temperatur aufgeheizt und auf dieser Temperatur mit einer Abweichung von  $\pm 3\text{K}$  gehalten. Mit Hilfe eines Thermopaars an der Unterseite des Tiegels wird die Temperatur gemessen. Der Ofenraum wird mit Argon gespült um im Fall von Molybden eine Oxidation des Tiegels und der Spindel zu verhindern. Um eine homogene Schlacke zu gewährleisten wird die Temperatur ca. 30 Minuten gehalten. Nach dieser Zeit wird der Rotor in die flüssige Schlacke getaucht, bis er sich ca. 2cm oberhalb des Tiegelbodens befindet und daraufhin gestartet. Nun erfolgt die Kühlung des Ofens mit einer definierten Kühlrate und gleichzeitig beginnt die Messung der Viskosität. Wenn die Raumtemperatur erreicht wird, werden die erstarrten Proben aus dem Tiegel geschnitten, aufgemahlen und für eine RDA vorbereitet, um die Phasenzusammensetzung zu bestimmen [9].

Persson et al. [7] untersuchten die Viskosität von sieben Gießschlacken und in weiterer Folge den Einfluss von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zur Bestimmung der Viskosität wurden fünf verschiedene Drehgeschwindigkeiten (8-70rpm) pro Temperatur verwendet. Zwei Proben wurden jeweils entnommen: eine nach dem Vorschmelzen und eine nach der Viskositätsmessung. Durch diese Vorgehensweise konnte die Verflüchtigung von Fluor miteinbezogen werden. Um sicher zu stellen, dass die Schlacke in sich homogen war, wurden jeweils drei Proben aus der erstarrten Schlacke entnommen: eine Probe 1cm unterhalb der Oberfläche, eine aus der Mitte und eine 1cm oberhalb des Tiegelbodens. Durch eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurden die Oxidgehalte bestimmt und durch eine Elektroden-Spektrometrie der Fluoridgehalt. Die Untersuchungen dieser Schlacken zeigten, dass eine höhere Basizität zu einer Abnahme der Viskosität führte. Bei den Versuchen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kam es zu einem Anstieg der Viskosität mit zunehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt bei niedrigen Temperaturen. Dieser Anstieg hatte einen erheblichen Einfluss auf die Schlackenschichtdicke, den Wärmetransport und die Reibungskraft auf den Stahlstrang.

Zhen, et al. [9] untersuchten in ihrer Arbeit die Viskosität von Fluor-freien Schlacken, welche unterschiedliche Gehalte an  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  enthielten. Außerdem variierten sie die Basizität. In Abbildung 3 sind die Ergebnisse der Viskositätsmessungen dargestellt. Bei niedrigen Gehalten an  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und hoher Basizität sind Wendepunkte in den Graphen erkennbar, welche auf eine hohe Kristallisationsneigung zurückzuführen sind. Im Vergleich dazu sind bei hohen Gehalten von  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{B}_2\text{O}_3$  und niedriger Basizität die Wendepunkte nicht deutlich erkennbar, was auf eine geringe Kristallisationsneigung schließen lässt. Da die Viskosität bei steigendem Gehalt an  $\text{TiO}_2$  abnahm, wurde abgenommen, dass  $\text{TiO}_2$  wie ein basisches Oxid und somit als Netzwerkwandler wirkt.

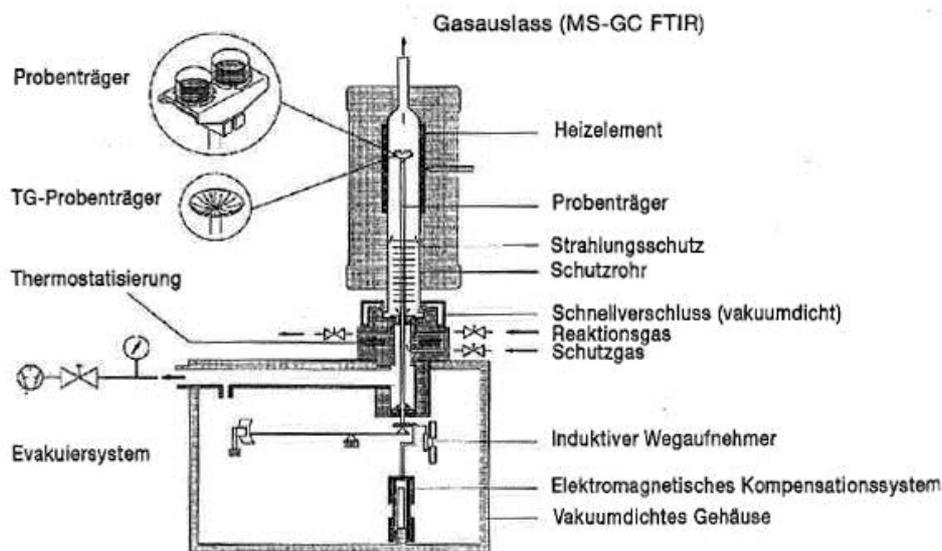


**Abbildung 3:** Ergebnisse der viskosimetrischen Messungen von Fluor-freien Schlacken als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen Gehalten von a)  $\text{TiO}_2$  b)  $\text{B}_2\text{O}_3$  und c) Basizitäten [9]

In Abbildung 3b ist ersichtlich, dass bei der Zugabe von 0% und 3%  $\text{B}_2\text{O}_3$  Wendepunkte zu sehen sind, jedoch bei weiterer Zugabe von  $\text{B}_2\text{O}_3$  keine offensichtlichen Wendepunkte mehr vorliegen. Daraus wurde geschlossen, dass sich bei einem höheren  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt eine glasige Schlacke ausbildet. Wie auch durch die Zugabe von  $\text{TiO}_2$  verringert sich die Viskosität bei der Zugabe von  $\text{B}_2\text{O}_3$ . In Abbildung 3c sind bei einer Basizität von 1,2 die Wendepunkte erkennbar, welche darauf schließen ließen, dass die Schmelze beim Abkühlen eine hohe Kristallisationsneigung zeigt.

## 2.2.2 Differential Thermoanalyse (DTA) / Simultane Thermoanalyse (STA)

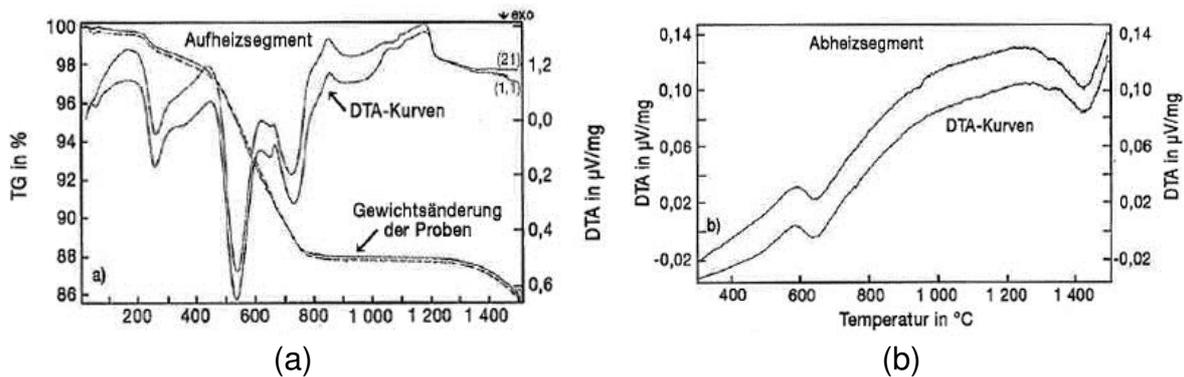
Die Differential Thermoanalyse (DTA) wird verwendet, um Gießpulver hinsichtlich ihres Schmelz- und Erstarrungsverhalten zu charakterisieren. Abbildung 4 zeigt den Aufbau einer STA-Apparatur. Auf einem Probenträger befinden sich zwei Tiegel aus Platin oder Tonerde. In einem wird die Gießpulverprobe eingewogen, der zweite bleibt ohne Inhalt und dient als Referenz. Dieser Probenträger mit beiden Tiegeln befindet sich in einem senkrecht stehenden Ofen, wodurch diese einem identischen Temperaturprogramm ausgesetzt werden. Manche DTA-Apparaturen verfügen auch noch über eine integrierte Thermowaage, die gleichzeitig mit einer DTA Messung eine Thermographieuntersuchung (TG) ermöglicht (Simultane Thermoanalyse).



**Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Netzsch STA 409 DTA/TG-Apparatur [10]**

Wenn das Temperaturprogramm durchlaufen wird, kommt es im Ofen zu exothermen oder endothermen Reaktionen, z.B. Phasenänderungen wie Schmelzen oder Verdampfen aufgrund von Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr, die zu einem Anstieg der Temperatur im Probentiegel (exotherme Reaktion) oder zu einem Absinken der Temperatur (endotherme Reaktion) führt. Diese Temperatur wird mit dem leeren Referenztiegel verglichen, dessen Inhalt keine Reaktion oder Phasenänderung während des Temperaturprogramms aufweist. Für die Auswertung der Wärmestromdifferenzen der beiden Tiegel wird eine geeignete Software verwendet.

100mg analysefein aufgemahlene Gießpulver reichen für die Untersuchung aus. Im Ofen befindet sich synthetische Luft: Der Sauerstoffgehalt beträgt 20 V-%, der Stickstoffgehalt 80 V-%. Sobald sich die Tiegel im Ofen befinden wird dieser verschlossen und mit einer vorgegebenen Heizrate auf die maximale Temperatur aufgeheizt. Anschließend wird der Ofen mit einer definierten Rate wieder gekühlt. Abbildung 5 zeigt zwei Messkurven einer DTA. Zeigt ein Peak aufwärts deutet das auf eine endotherme Reaktion hin, zeigt ein Peak abwärts auf eine exotherme [10].



**Abbildung 5: Grafische Darstellung der DTA Ergebnisse eines Gießpulvers (a) Aufheizsegment und (b) Abheizsegment zweier Messungen [9]**

Unamuno et al. [11] untersuchten mehrere Gießpulver, um die Oberflächenqualität des Stranges speziell bei hohen Gießgeschwindigkeiten zu verbessern. Eine Differential Thermoanalyse wurde durchgeführt, um die Kristallinität der Schlacken zu bestimmen. Die Pulver wurden mit einer Heizrate von  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur von  $1450^{\circ}\text{C}$  erhitzt und für 20 Minuten gehalten, um für eine homogene Schlacke zu sorgen. Anschließend wurde mit einer Rate von  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  gekühlt. Bei der Auswertung wurden keine exothermen Peaks bei der Kristallisation festgestellt. Dies deutete darauf hin, dass nur Glasphase vorhanden war.

Gronebaum und Pischke [12] verwendeten die DTA zur Abschätzung des Verhaltens eines Gießpulvers unter Betriebsbedingungen. Es wurden Untersuchungen an einem Gießpulver im Anlieferungszustand und an einer Schlackenprobe, welche aus der Kokille gezogen wurde, durchgeführt. Bei der Gießschlacke im Anlieferungszustand konnte keine Kristallisation detektiert werden, was auf eine amorphe Erstarrung hindeutet. Im Vergleich dazu fand bei der Probe aus der Kokille eine exotherme Reaktion statt, was auf die Bildung von Kristallen zurückzuführen war. Der Grund dafür war die Änderung der chemischen Zusammensetzung während des Einsatzes zurückzuführen war.

Soares et al. [1] verwendeten die DTA um die Änderungen der thermischen Eigenschaften zu unterschiedlichen Zeitpunkten zu untersuchen. Dafür wurden Schlackenproben direkt von der Oberseite der Kokille während des Stranggusses entnommen und mit der Originalgießschlacke verglichen. Die erste Entnahme einer Probe wurde nach ca. 15 Minuten durchgeführt, da sich zu diesem Zeitpunkt die Betriebsbedingungen stabilisiert haben sollten. Die weiteren nach 50, 120 und 140 Minuten immer an derselben Stelle. Das Ergebnis der DTA zeigte, dass das ursprüngliche Kristallisationsverhalten der Schlacke durch die Aufnahme von Einschlüssen beeinflusst wurde. Bei der Originalschlacke war in der DTA-Kurve nur ein Kristallisationspeak zu erkennen, während bei den Proben aus der Kokille zwei Peaks ersichtlich waren. Diese beiden Peaks wanderten zu höheren Temperaturen je mehr Verunreinigungen sich in der Schlacke befanden. Tonerde, welche als Verunreinigung im Stahl vorlag, reagierte mit der Gießschlacke, wodurch sich die Schlackenzusammensetzung änderte und damit auch das Kristallisationsverhalten

und die Schmelztemperatur. Es bildeten sich zwei kristalline Phasen aus: Cuspidin ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ) und Nephelin ( $\text{NaAlSiO}_4$ ). Durch eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX Analyse) wurde ein höherer Aluminium-Peak in der Betriebschlacke festgestellt. Daraus wurde geschlossen, dass aufgrund des höheren Tonerdegehaltes in der Schlacke im Vergleich zur Originalschlacke, die Kristallisationstemperaturen höher sind. Schon zwei Massen-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sorgten für einen Anstieg der Kristallisationstemperatur um  $21^\circ\text{C}$ .

### 2.2.3 Water-cooled copper dip test

Der Water-cooled copper dip test wird dazu verwendet, die Erstarrung einer Gießschlacke bei dem ersten Kontakt mit der Kokillenwand zu simulieren. Für diesen Test wird ein Induktionsofen eingesetzt, um ca. 2kg einer Gießpulverprobe in einem Graphit-Tiegel zu schmelzen [13]. Um die Temperatur im Tiegel zu regulieren, wird ein Thermopaar verwendet, welches in den Boden des Tiegels platziert ist. Der Kupferfinger besteht aus einer Kupferplatte mit einem eingebauten Wasserkreislauf, der mit einem Kühlsystem verbunden ist, welches für eine konstante Wassereintrittstemperatur und einen konstanten Wasserfluss von 21,5 l/min sorgt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 6 dargestellt.

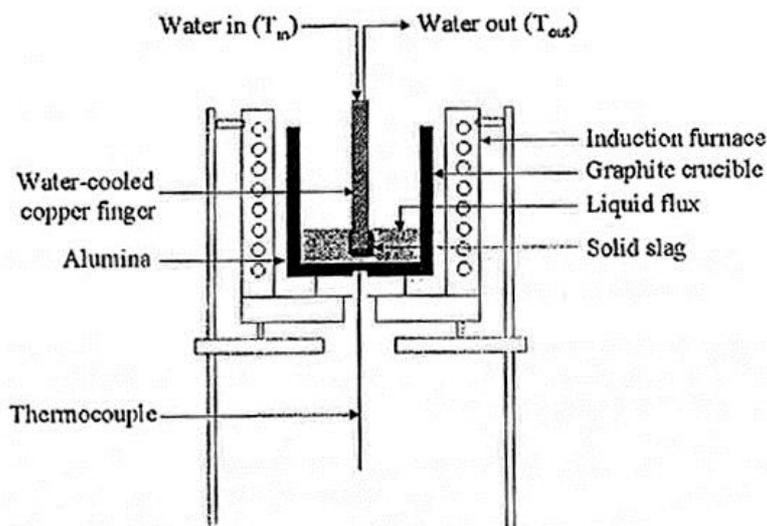
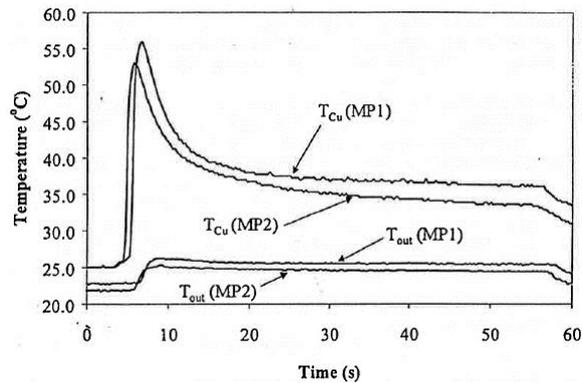


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Aufbaues eines Water-cooled copper dip test [13]

Sobald die Schlacke die Testtemperatur von  $1400^\circ\text{C}$  erreicht hat und stabil ist, wird der wassergekühlte Kupferfinger in einem vorgegebenen Eintauchintervall von 10 bis 50 Sekunden in die Schmelze getaucht [14]. Durch diesen Vorgang wird ein fester Schlackenüberzug an der Oberfläche des Kupferfingers gebildet. Dann wird das System langsam auf Raumtemperatur gekühlt [13]. Damit sichergestellt wird, dass die chemische Zusammensetzung während des Tests konstant bleibt, werden Schlackenproben jeweils vor und nach dem Eintauchen des Fingers entnommen. Während des gesamten Experiments wird die Wasseraustrittstemperatur  $T_{out}$  und auch die Kupfertemperatur  $T_{Cu}$  (inner face) durchgehend aufgezeichnet. In Abbildung 7 sind typische Temperaturprofile eines Versuchs dargestellt.



**Abbildung 7: Darstellung eines typischen Temperaturprofils des Wassers und des Kupferfingers während des Versuchs für zwei Gießpulver [14]**

Bei beiden Kurven ist deutlich zu sehen, dass gleich nach dem Eintauchen die Temperatur des Kupferfingers  $T_{Cu}$  stark anstieg und daraufhin durch die Bildung des immer dicker werdenden Schlackenfilms wieder abnahm, bis sie einen fast konstanten Wert nach ca. 45 Sekunden erreichte. Die Unterschiede in der Temperatur der beiden Gießschlacken sind charakteristisch für die Unterschiede in der Wärmetransportrate an der Kupfer-Schlacke-Grenzschicht. Die resultierende Mikrostruktur des festen Schlackenfilms kann mit denen, welche im Betrieb in der Kokille erreicht werden, verglichen werden. Daher handelt es sich um eine generelle Methode, um das Kristallisationsverhalten und die Wärmetransporteigenschaften verschiedenster Gießschlacken zu vergleichen [14].

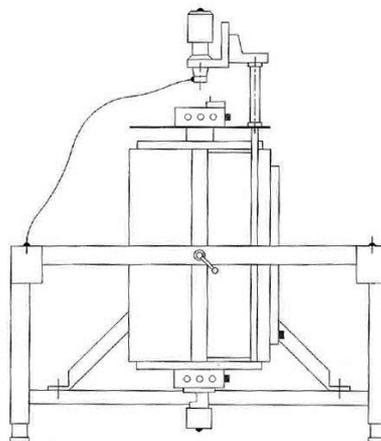
Divry et al. [14] verwendeten den Water-cooled copper dip test, um die Kristallisation von drei Gießschlacken zu bestimmen. Es konnten mehrere Eintauchvorgänge (Eintauchintervall 10 bis 50 Sekunden) wiederholt werden, da eine chemische Analyse während des Tests bestätigte, dass die Zusammensetzung der Schlacke konstant blieb. Dadurch war es möglich, die verfestigten Schlackenproben eines Versuches bei unterschiedlichen Eintauchzeiten zu vergleichen. Alle drei Gießschlacken zeigten unterschiedliches Verhalten bei einem schnellen Quenchvorgang: eine Gießschlacke 65%, eine andere nur 12% kristallinen Anteil. Auffallend waren auch die unterschiedlichen kristallinen Hauptphasen. Bei einer Gießschlacke war das Cuspidin, bei der anderen Fluorit und bei der dritten sowohl Cuspidin, als auch Fluorit. Der feste Schlackenfilm, welcher nach 50 Sekunden des Eintauchens entnommen wurde, zeigte bei allen drei Proben einen ähnlichen Schichtaufbau. Die glasigen, kristallfreien Schichten an der Kupfer- und an der Schmelzseite des festen Schlackenfilms wurden durch eine teilweise kristallisierte Schicht getrennt. Die relative Dicke und auch die Menge und Art der kristallinen Phase hingen von der Schlackenzusammensetzung ab. Bei dem Gießpulver mit dem höchsten kristallinen Anteil ist nach 50 Sekunden Eintauchzeit der größte Teil des Schlackenfilms kristallin. Mit Hilfe des Verhältnisses kristalliner Schichtdicke zu Gesamtdicke kann der Prozentsatz des kristallinen Materials bestimmt werden. Durch diese Berechnung ergab sich ein Wert von 68%. Im Vergleich dazu ergab die RDA einen Prozentsatz von 65%. Eine mikrostrukturelle Analyse der drei Gießpulver zeigte, dass anfänglich nahe der Kaltseite feine Kristalle gebildet werden. Nach

längerer Eintauchzeit wächst die kristalline Schicht immer weiter in die Schmelze hinein.

Watanabe et al. [15] untersuchten mit Hilfe des Water-cooled copper dip tests die Reduktion von Longitudinalrissen in der Guss Oberfläche durch Verringerung des Wärmeflusses in der Kokille. Dafür wurden drei Gießpulver für Stähle mit mittlerem Kohlenstoffgehalt, die mit hohen Gießgeschwindigkeiten vergossen werden, herangezogen. Die chemische Zusammensetzung der Pulver unterschied sich durch den MgO-Gehalt. Die Gehalte an  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  variierten hingegen nur gering. Bei dem Versuch wurde eine wassergekühlte Platte für 5 bis 30 Sekunden in die geschmolzene Gießschlacke eingetaucht, welche bei einer Temperatur von  $1400^\circ\text{C}$  konstant gehalten wurde. Nachdem die Platte mit einem festen Schlackenüberzug wieder gehoben wurde, wurde der kristalline Anteil mit Hilfe eines Lasermikroskops bestimmt. Obwohl die Kristallisationstemperaturen der Gießschlacken ähnlich waren, unterschieden sich die Schichten voneinander. Probe A blieb anfangs glasig, nach 15 Sekunden startete die Kristallisation auf der Seite der flüssigen Schlacke. Nach 30 Sekunden gab es immer noch Kristallwachstum, doch an der Kokillenseite war es immer noch glasig. Bei Probe B war nach 30 Sekunden alles kristallin und Probe C kristallisierte schneller als A und B. Das Ergebnis war, dass Pulver C mit der schnellen Kristallwachstumsrate einen hohen Wärmewiderstand in der Grenzfläche hatte und die Longitudinalrisse in der Guss Oberfläche reduzierte. Außerdem wurde festgestellt, dass die Rauheit der Schlackenoberfläche durch die Kristalle zunahm.

#### 2.2.4 Heiztisch und Confocal-Scanning-Laser-Microscope (CSLM)

Das Heiztischmikroskop wurde ursprünglich zur Untersuchung und Optimierung des Schmelzprozesses während des Recyclings von kontaminierten Float-Glas-Resten gebaut. Hier ist eine horizontale und eine vertikale Betrachtung der Probe möglich. Abbildung 8 zeigt eine schematische Zeichnung des Ofens.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung eines Heiztischmikroskops in vertikaler Position inklusive Videoaufnahme. Der Ofen kann um die horizontale Achse gedreht werden [16]

Um horizontale Untersuchungen durchführen zu können, kann der Ofen um 90° gedreht werden. Die Durchführung der Tests kann bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 1600°C stattfinden. Der maximale Durchmesser der Probe beträgt 40mm und die Höhe 50mm. Da es die Möglichkeit gibt, Auflicht und Durchlicht für die Analysen und Proben mit relativ großer Abmessung zu verwenden, werden Volumeneffekte in transparenten Proben sichtbar. Mit dem Heiztischmikroskop sind Auflösungen in der Größenordnung von 50-100µm möglich, jedoch hängt der exakte Wert von verschiedenen Faktoren ab, wie der Vergrößerung und dem erreichten Kontrast. Die verwendete Atmosphäre ist Luft, doch kann auch Vakuum oder ein spezielles Gas verwendet werden. Die Dokumentation der Versuche erfolgt mittels einer CCD-Kamera (Charge-Couple-Device). Damit ist es möglich verlässliche Ergebnisse zu erzielen und mit Hilfe einer geeigneten Software diese Daten auszuwerten.

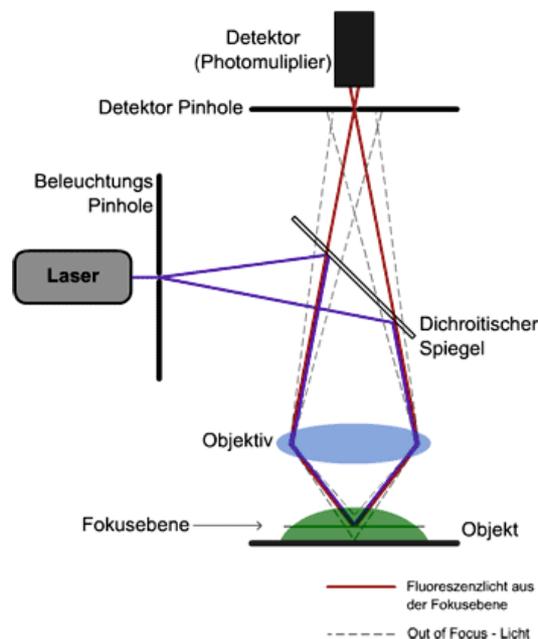
Mittels der horizontalen Arbeitsposition werden Sinterungs-, Erweichungs- und Schmelzverhalten von Pulverproben und festen Proben untersucht. Durch das Fließ- und Schmelzverhalten von Glasproben bei unterschiedlichen Temperaturen kann die Viskosität untersucht werden. Das Heiztischmikroskop dient dazu, die Temperatur zu bestimmen, an welcher die Viskosität einen fixen Wert erreicht. Außerdem ist es möglich Einflüsse von außen zu bestimmen. Dazu gehören zum Beispiel die Probenherstellung, Heizrate, Atmosphäre im Ofen etc.

Die vertikale Arbeitsposition ermöglicht es Rohmaterialien, Pulver und Glasscherben beim Aufschmelzen zu untersuchen. Bei Gläsern kann die Kristallisation insitu beobachtet und daraus relevante Kristallisationsparameter, wie die Kristallisationstemperatur, die Kristallwachstumsrate, die Entstehung von Kristallen usw. bestimmt werden. Die Temperatur des Aufschmelzens der kristallinen Phase in der Schmelze kann mit dem Heiztischmikroskop genauer bestimmt werden als mit der DTA. Dies gilt vor allem dann, wenn die Identifikation der endothermen Peaks, welche den Schmelzpunkt der kristallinen Phase zeigen, aufgrund der Anwesenheit mehrerer kristalliner Phasen schwierig ist, und die Peaks sich überlagern [16].

Kölbl und Harmuth [17][18] verwendeten das Heiztischmikroskop zur Untersuchung des Schmelz- und Kristallisationsverhalten von Gießpulvern mit einem CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 0,61-1,34. Die Ergebnisse wurden mittels STA, RDA, Auflichtmikroskopie und REM überprüft. Die zu Tabletten gepressten Proben wurden bis zum völligen Aufschmelzen mit einer Rate von 10°C/min im Heiztischmikroskop erhitzt und anschließend mit derselben Rate wieder gekühlt. Synthetische Luft wurde zum Spülen des Ofenraums verwendet. Während des Aufheizvorgangs konnte die Bildung von Cuspidin durch ein Aufhellen der Phasen, wo es gebildet wurde, beobachtet werden. Die auftretende flüssige Phase unterschied sich in Bezug auf die feste Phase durch eine Rotfärbung im Mikroskop. Um den Kristallisationsvorgang während des Abkühlens genau beobachten zu können, ist ein geringer Anteil an färbenden Oxiden notwendig, um eine transparente Schlacke zu erhalten. Die Kristalle, welche sich am zusätzlich eingeführten Thermoelement (Typ S) bildeten, hatten je nach Gießschlacke unterschiedliche Formen (nadelförmig, dendritisch,

kegelförmig oder kubisch). Die Vorteile des Heiztischmikroskops gegenüber der STA waren die Beobachtung der Bildung von Cuspidin beim Aufheizen und der ersten Kristalle während des Abkühlens, da diese nicht mit einem exothermen oder endothermen Peak verbunden ist.

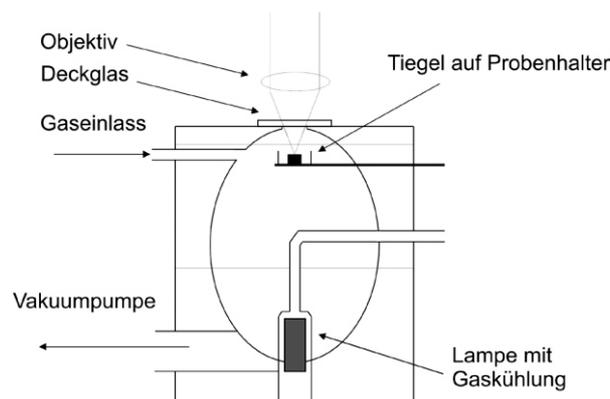
Das Laser-Scanning-Konfokal-Mikroskop (CSLM) ist Teil der optischen Mikroskopie. In Abbildung 9 ist das Prinzip dieses Gerätes dargestellt. Der von einer Lichtquelle (Laser) kommende Strahl (blau) wird zunächst durch eine Beleuchtungs-Pinhole fokussiert, um einen punktförmigen Strahl zu erzeugen. Dieser gelangt über einen dichroitischen Spiegel, welcher das Anregungslicht reflektiert, aber ein fluoreszierendes Licht, aufgrund der höheren Wellenlänge durchlässt, zu einem Objektiv, welches den Strahl genau auf einen Punkt der Probe fokussiert. Dieser Punkt sendet durch die Anregung ein fluoreszierendes Licht aus (rot), welches durch den dichroitischen Spiegel an die Detektor-Lochblende gelangt. Diese befindet sich vor dem Detektor, um das außerhalb des Fokus liegende Licht, welches ober- und unterhalb der Fokusebene entsteht, auszublenden. Durch diese Reduktion des Streulichtes kann eine hohe Auflösung in der Beobachtungsrichtung erreicht werden und es ist möglich durch verschiedene Fokusebenen die Probe dreidimensional darzustellen, weshalb das Schleifen und Polieren der Probe nicht zwingend notwendig ist [19]. Über ein bewegliches Spiegelsystem wird dabei der Laser Zeile für Zeile über das Präparat geführt. Das Bild wird auf einem Monitor ausgegeben[20].



**Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Laser-Scanning-Konfokal-Mikroskops mit dem dichroitischen Spiegel, der Lochblende und dem Detektor [21]**

Am Institut für Metallurgie an der Montanuniversität in Leoben wurde ein neues CSLM mit infrarotbeheizter Hochtemperaturkammer für metallische Proben installiert. Die maximale Beobachtungstemperatur liegt bei 1700°C [22]. Im unteren Bereich der Kammer befindet sich eine Halogenlampe (1500 Watt), welche zum Heizen der Ofenkammer dient [23]. Die maximale Heizrate beträgt 1200°C/min und die

maximale Kühlrate 1000°C/min, doch kann diese mit Hilfe von Helium weiter erhöht werden. Durch die Verwendung eines Lasers mit einer Wellenlänge von 408nm wird die Oberfläche der metallischen Proben gut sichtbar, da diese Wellenlänge unterhalb des charakteristischen Spektrums eines glühenden Körpers bei 1600-1700°C liegt. Dadurch ist es möglich, Untersuchungen über der Liquidustemperatur von Stahl durchzuführen und relevante Heiz- und Kühlraten zu fahren. Es können verschiedene Ofenatmosphären verwendet werden, wie z.B. Vakuum, Inertgas, aber auch oxidierende und reduzierende Atmosphäre. Dies wird durch eine Goldbeschichtung der Hochtemperaturkammer, einem Quarzrohr welche die Halogenlampe vor äußeren Einflüssen schützt und dem inerten Probenhalter ermöglicht. In Abbildung 10 ist ein Schnitt durch die Hochtemperaturkammer zu sehen. Der Innenraum ist elliptisch, die Halogenlampe befindet sich im unteren Brennpunkt der Ellipse und wird mit einem Gas gekühlt. Der Tiegel befindet sich auf dem Probenhalter im oberen Brennpunkt der Ellipse. Für den Tiegel können alle keramischen und metallischen Materialien verwendet werden. Um die Temperatur der Ofenkammer zu messen, wird ein Thermoelement verwendet, welches sich an der Unterseite des Probenhalters befindet, wodurch es aber zu einem Temperaturunterschied zwischen Thermoelement und der Oberfläche der Probe kommt.



**Abbildung 10: Schnitt durch die Hochtemperaturkammer eines Konfokal Laser Scanning Mikroskops [22]**

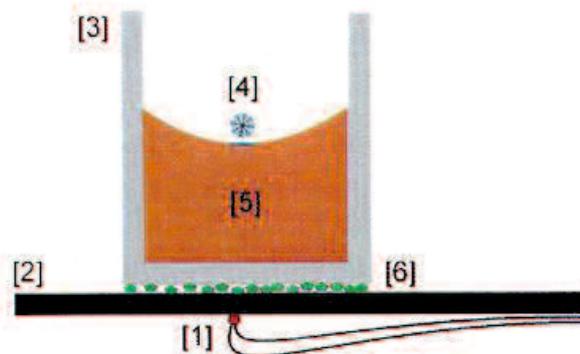
Durch eine spezielle Software können alle wichtigen Versuchsparameter eingegeben werden (z.B. Aufheizzyklus, Kühlraten) und es werden gleichzeitig die Filme und Bilder gespeichert und am Monitor ausgegeben. Der Versuchsablauf ist automatisiert, aber es ist auch möglich die Temperatur händisch zu steuern [22].

Zhang, Li und Liu [24] untersuchten mit Hilfe des CSLMs das Kristallisationsverhalten von Fluor-freien Schlacken welche  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  enthielten. Mit Hilfe einer Software wurden Bilder und Temperatur- und Zeitkurven gespeichert, um TTT-Diagramme erstellen zu können. Eine RDA wurde verwendet, um die Kristallstrukturen und die kristallinen Phasen zu identifizieren. Dafür wurden die Schlacken bei unterschiedlichen Temperaturen gequenchet. Es wurde festgestellt, dass die Kristallisationstemperatur mit steigender Basizität steigt und die Inkubationszeit sinkt. Somit ist die Kristallbildungstendenz bei höherer Basizität höher. Außerdem kamen feine Kristalle in Schlacken geringer Basizität, Dendriten mit gleichachsigen Kristallen

in Schlacken hoher Basizität und stengelförmige Kristalle in Schlacken mit hoher Basizität und geringen Haltetemperaturen vor.

Prapakorn et al. [25] untersuchten die Kristallisationstemperatur einer Schlacke mittels CSLM und verglichen die Ergebnisse mit jenen der DTA und der Double Hot Thermocouple Technique. (DHTT). Die Proben wurden auf 1400°C erhitzt und anschließend auf 900°C mit Kühlraten von 1, 5, 10, 15, 20 bzw. 25°C/min abgekühlt. Es wurde beobachtet, dass bei hohen Kühlraten viele Kristalle an der Wand des Platintiegels gebildet wurden. Aufgrund des raschen Temperaturabfalls war ihr Wachstum aber eingeschränkt und kam bei niedrigen Temperaturen zum Erliegen. Im Fall von geringeren Kühlraten bildeten sich nur wenige, jedoch große Kristalle. Bei mittleren Kühlraten wuchsen viele Kristalle bis in die Mitte des Tiegels hinein. Durch diesen Vergleich wurde gezeigt, dass die Analysen mittels CSLM sehr gut für die Keimbildungs- und den Wachstumsprozess geeignet sind, jedoch ist es schwerer die Kristallisationstemperatur zu bestimmen, da es nicht immer leicht ist, den ersten auftretenden Kristall in der Schlacke zu finden.

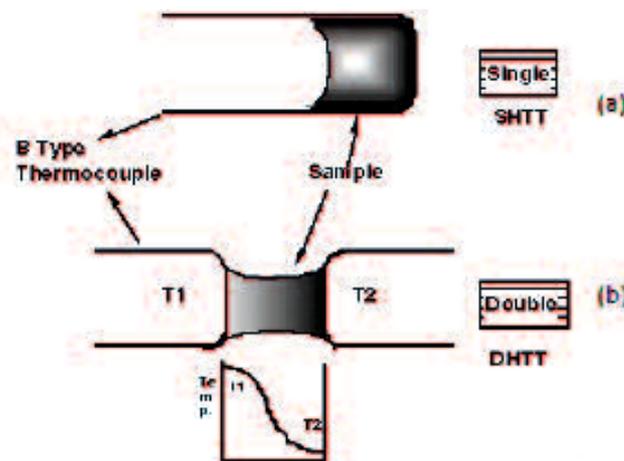
Heulens et al. [26] nutzten das CSLM um das Kristallwachstum von Wollastonit ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) in einer  $42\text{CaO}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 48\text{SiO}_2$ -Schmelze zu untersuchen. Für die Mischung wurden die Rohstoffe gemischt und bei 1600°C aufgeschmolzen und gequenchet. Ein paar der Wollastonit-Fasern wurden nun auf die feste Silikatschmelze bei Raumtemperatur gelegt. Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau des Probenriegels. Die Probe mit den Wollastonitfasern wurde mit 200°C/min bis zur Glastransformationstemperatur ( $\pm 900^\circ\text{C}$ ) aufgeheizt. Bei einer Temperatur von ca. 1120°C transformiert  $\alpha$ -Wollastonit zu  $\beta$ -Wollastonit. Die Versuche wurden bei über 1300°C durchgeführt, daher lag nur  $\beta$ -Wollastonit vor. Mittels CSLM wurden nun unterschiedliche Temperaturen untersucht. Die Temperatur wurde erhöht, dann wieder rasch gekühlt. Dadurch war es möglich, mit einem Test mehrere Kristallisationsvorgänge bei unterschiedlicher Unterkühlung durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass bei 1320°C Wollastonit dendritisch mit hexagonaler Symmetrie wuchs, bei 1370°C lagen die Kristalle facettenartig vor.



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung des Probenriegels mit (1) dem Pt/Pt-10%Rh Thermopaar, (2) Platin Probenhalter, (3) Platintiegel, (4) Wollastonitfasern, (5) feste Silikatschmelze, (6)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver, um zu verhindern, dass die Platinteile aneinanderhaften [26]

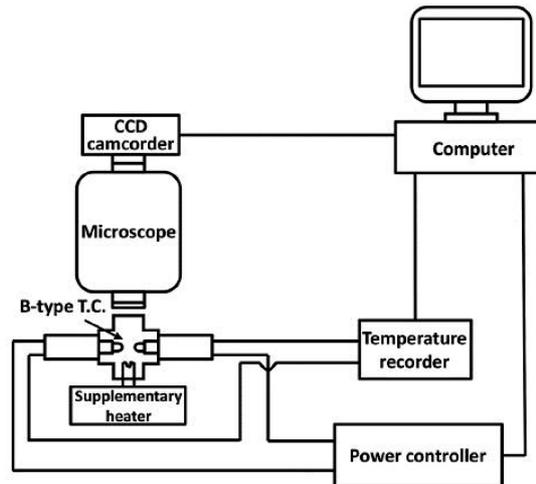
## 2.2.5 Single Hot Thermocouple Technique (SHTT) / Double Hot Thermocouple Technique (DHTT)

Die SHTT und die DHTT dienen der direkten Untersuchung der Kristallisation in Schlacken. Sie ermöglichen die insitu-Beobachtung des Erstarrungsprozesses transparenter Schlacken. Da die meisten Oxide, welche in Gießpulvern verwendet werden durchsichtig oder durchscheinend sind, wenn sie sich im flüssigen Zustand befinden, aber die entstehenden Kristalle opak sind, ist es möglich, mit Hilfe der SHTT und DHTT den Beginn der Kristallisation, die Wachstumsrate und die Position der Kristalle direkt zu bestimmen. In Abbildung 12 ist der Aufbau von SHTT und DHTT dargestellt. Bei der SHTT befindet sich die Probe innerhalb eines schlaufenförmigen Thermoelements, bei der DHTT die Probe zwischen zwei schlaufenförmigen Thermoelementen. Wegen der geringen Masse ist möglich, die Probe hohen Kühlraten auszusetzen oder unter isothermen Bedingungen zu halten [27]. Der Vorteil der DHTT ist es, einen definierten Temperaturgradienten zwischen die beiden Thermoelemente zu legen, indem ein Thermopaar mit einer definierten Kühlrate auf eine niedrigere Temperatur gebracht wird. Dadurch ist es möglich, betriebsnahe Bedingungen zu simulieren, welche in der Kokille beim Strangguss von Stahl während der Infiltration des Schlackenfilms zwischen Kokille und Stahlstrang auftreten [28].



**Abbildung 12:** Grafische Darstellung der a) Single Hot Thermocouple Technique und der b) Double Hot Thermocouple Technique mit einem möglichen Temperaturgradienten [27]

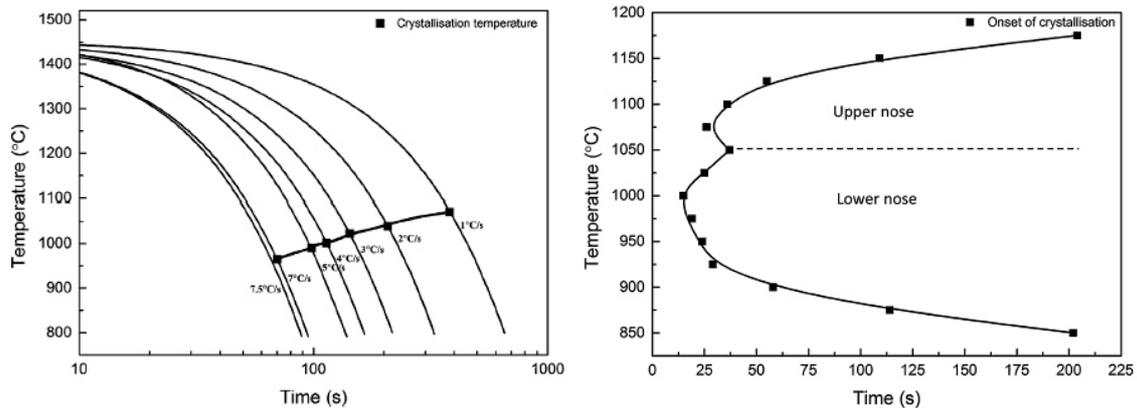
In Abbildung 13 ist der Aufbau des gesamten Systems dargestellt. Es besteht aus einem Beobachtungssystem, dem optischen Mikroskop mit CCD-Kamera, einem Ofenraum, in welchem sich entweder ein oder zwei Thermoelemente mit Probe befinden, einer Regeleinheit, welche den Aufheiz- und Abkühl-Vorgang regelt und dem Computer zur Datenerfassung und Auswertung [27]. Wegen der geringen Masse des Systems ist es möglich, hohe Heiz- und Kühlraten zu realisieren, die für die Erstellung von Time-Temperature-Transformation- (TTT-Diagramme) und Continuous-Cooling-Transformation-Diagrammen (CCT-Diagramme) notwendig sind. Meistens wird dafür die SHTT eingesetzt [28].



**Abbildung 13: Schematische Darstellung des Aufbaues einer SHTT-/DHTT-Apparatur [29]**

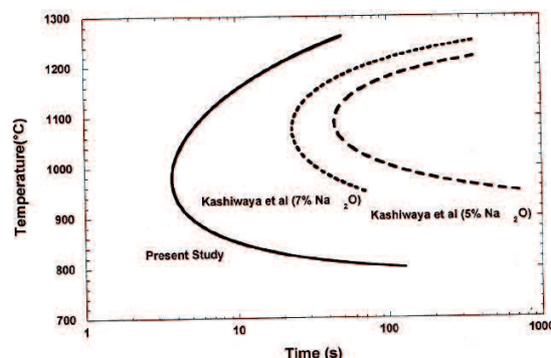
Die Regeleinheit der Hot Thermocouple Technique ermöglicht sowohl das Aufheizen der Probe als auch gleichzeitiges Messen der Temperatur der Probe. Der elektrische Strom (60HZ) wird mit Hilfe eines Gleichrichters in eine Halbwelle verwandelt, weshalb der Heizzyklus eine maximale Dauer von 1/20 Sekunden hat. Darauf folgt eine Temperaturmessung in einer Periode ohne Stromfluss. Das Thermoelement vom Typ B wird ohne Schweißperle und mit gleichem Durchmesser zusammenschweiß. Ansonsten würde es zu einer ungleichmäßigen Wärmeerzeugung kommen. Die Energiezufuhr für die Thermoelemente liefern Kupferelektroden, welche in einem Korundstab eingebaut sind und das Thermoelement von der Spitze weg erhitzen. Abhängig von der Länge des Platindrahtes zwischen den beiden Elektroden variiert auch die maximal erreichbare Temperatur. Wichtig ist, dass der Platindraht fest mit den Kupferelektroden verbunden ist, um den Widerstand möglichst gering zu halten [27].

Für die Erstellung eines CCT-Diagramms wird die Probe auf den Thermoelementen bis über ihren Schmelzpunkt erhitzt, für 5 Minuten gehalten, um eine Homogenisierung zu erreichen, und anschließend auf eine definierte Temperatur mit einer Kühlrate von 0,1-50°C/min abgekühlt. Für TTT-Versuche wird die Probe anfangs gleich behandelt wie bei einem CCT-Versuch, doch nach der Homogenisierungszeit wird sie auf eine bestimmte isotherme Temperatur abgeschreckt und dort gehalten [30]. Um Differential-Continuous-Cooling-Transformation-Diagramme (DCCT-Diagramme) mittels DHTT zu erstellen, wird anfangs gleich vorgegangen wie bei CCT- und TTT-Versuchen, doch wird anschließend ein Thermoelement schnell auf eine niedrige Temperatur (<700°C) mit einer Rate von 350°C/sek gekühlt, während das andere Thermoelement mit einer Rate von 1-15°C/sek gekühlt wird [31]. In Abbildung 14 sind je ein Beispiel für ein TTT- und ein CCT-Diagramm dargestellt.



**Abbildung 14: Darstellung des (a) CCT- und (b) TTT-Diagramms einer industriellen Gießschlacke für niedrigkohligen Stahl [29]**

Orrling et al. [31] verwendeten die DHTT, um unter anderem die Auswirkungen von  $\text{Na}_2\text{O}$  auf das Kristallisationsverhalten von Gießschlacken für einen großen Temperaturbereich zu untersuchen. Es wurden Versuche in einer trockenen und einer Wasserdampf-Atmosphäre durchgeführt und TTT- und CCT-Diagramme erstellt. Zusätzlich wurden DCCT-Versuche durchgeführt. Der Temperaturbereich für die isothermen Versuche betrug  $800^\circ\text{C}$ - $1260^\circ\text{C}$ . In einem TTT-Diagramm wurde der Beginn der Kristallisation bei unterschiedlichen Temperaturen und für unterschiedliche  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalte aufgetragen. Wie in Abbildung 15 ersichtlich, nahm die Kristallisation zu je höher der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt in der Probe war.



**Abbildung 15: Vergleich der TTT Diagramme bei unterschiedlichen Gehalten an  $\text{Na}_2\text{O}$  [31]**

Je nach Grad der Unterkühlung bildeten sich unterschiedliche Kristallmorphologien aus: gleichachsige Kristalle bei hohen Temperaturen, stängelförmige Kristalle bei Temperaturen um  $1100^\circ\text{C}$ , welche vom Thermoelementen bis ins Zentrum der Probe wachsen, dendritische Kristalle mit facettenartiger Gestalt bei Temperaturen zwischen  $900^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$ , die sich in der ganzen Probe ausbreiten und ganz feine Kristalle bei niedrigen Temperaturen. Als Ergebnis der CCT-Versuche wurde festgestellt, dass je höher die Kühlrate war, desto geringer waren der Zeitpunkt und die Temperatur der ersten Kristallisation. Die Morphologie entsprach wiederum der der isothermen Experimente. Die DCCT-Untersuchung zeigte, dass die ersten Kristalle sehr klein waren. Je weiter die Kühlung voranschritt, umso facettenartiger wurden die Kristalle, dann stängelförmig und schließlich gleichachsig. Abhängig von der Kühlrate

waren das Aussehen und die Menge an Kristallen verschieden. Kühlraten von 3°C/s oder 6°C/s zeigten, dass nicht alle gleichachsigen Kristalle an der heißen Seite aufgelöst wurden. Bei 9°C/s nahm die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ab und es lagen nur mehr feine Kristalle vor. Wurden Versuchen in einer Wasserdampfatosphäre, zur Simulierung der Luftfeuchtigkeit durchgeführt, wurde festgestellt, dass der Start der Ausscheidung von Kristallen schon nach 1 Sekunde auftrat und nicht erst nach 10 Sekunden wie im trockenen Zustand.

Ähnliche Untersuchungen mit unterschiedlichen Na<sub>2</sub>O-Gehalten führten Kashiwaya et al. [32] durch. Sie untersuchten mehrere synthetische Schlacken mit Hilfe der DHTT und eine industrielle Gießschlacke mittels SHTT. Mit den Ergebnissen wurden TTT-Kurven erstellt. Danach wurde eine RDA bei Raum- und Hochtemperatur durchgeführt, um die kristalline Phase zu bestimmen. Die Autoren fanden heraus, dass unterschiedliche Na<sub>2</sub>O-Gehalte zu unterschiedlichen TTT Kurven führten. Die Nasentemperatur und der Kristallisationsbeginn sanken mit steigenden Na<sub>2</sub>O-Gehalten bei synthetischen Schlacken. Bei den industriellen Schlacken zeigte sich eine doppelte C-Form des TTT-Diagramms. Es konnte in einen Bereich, in dem C<sub>2</sub>S (>1050°C) gebildet wird, und in einen Bereich, in dem Cuspidin kristallisierte, unterteilt werden.

Lachmann und Scheller [33] verwendeten die DHTT und die SHTT, um das Kristallisationsverhalten von Schlacken mit und ohne Temperaturgradienten zu untersuchen. Bei den ersten Schlacken wurden unterschiedliche Gehalte an CaO und SiO<sub>2</sub> verwendet, um den Effekt der Basizität auf die Kristallisation mit Hilfe des SHTTs ohne Temperaturgradienten zu untersuchen. Es konnten keine Kristalle detektiert werden, was auf ihre Transparenz oder die hohe Viskosität der Schmelze zurückzuführen war. Deshalb wurde eine Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Anschließend wurden zwei Schlacken mit hohen Gehalten an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaF<sub>2</sub> (10%) mit Kühlraten zwischen 10K/min und 500K/min mittels SHTT gekühlt und in weiterer Folge CCT-Diagramme erstellt. Bei beiden Schlacken wurde festgestellt, dass die Starttemperatur der Kristallisation mit steigender Kühlrate abnahm und dass die Proben bei Kühlraten >200K/min nicht mehr vollständig kristallisierten, da die Diffusion bei niedrigen Temperaturen zu gering war.

Die DHTT wurde verwendet, um die Kristallisation in Abhängigkeit eines Temperaturgradienten zu untersuchen. Dafür wurden die Thermolemente auf 1500°C erhitzt und die kalte Seite anschließend auf 700°C gequench und bis 350°C mit einer Kühlrate von 8°C/s abgekühlt. Die heiße Seite wurde mit einer Rate von 8°C/s auf 1100°C abgekühlt. Dadurch konnte der erste Kontakt der Schlacke mit der Kokille und die kontinuierliche Abkühlung simuliert werden. An der Spitze des Thermolementes auf der kalten Seite startete die Kristallisation und eine Kristallfront breitete sich in Richtung Heißeite aus, wobei ein kleiner Bereich flüssig blieb. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die Schlacken bei niedrigeren Temperaturen zu kristallisieren begannen als bei den SHTT-Versuchen, was auf die rasche Kühlung zurückgeführt wurde.

## 3 Durchführung der Untersuchungen und Ergebnisse

### 3.1 Versuchsaufbau

Im Vergleich zum ursprünglichen Versuchsaufbau von Kashiwaya et al. [27] wurde für diese Arbeit eine teilweise modifizierte HTT-Apparatur verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 16 dargestellt. Die Apparatur besteht aus einem Ofenraum, welcher eigenständig beheizt werden kann, einem Stativ, auf welchem sich die Kamera mit dem Objektiv befindet, einem PC für die Steuerung bzw. Regelung, zwei Regeleinheiten und einem PC für die Bildaufzeichnung.

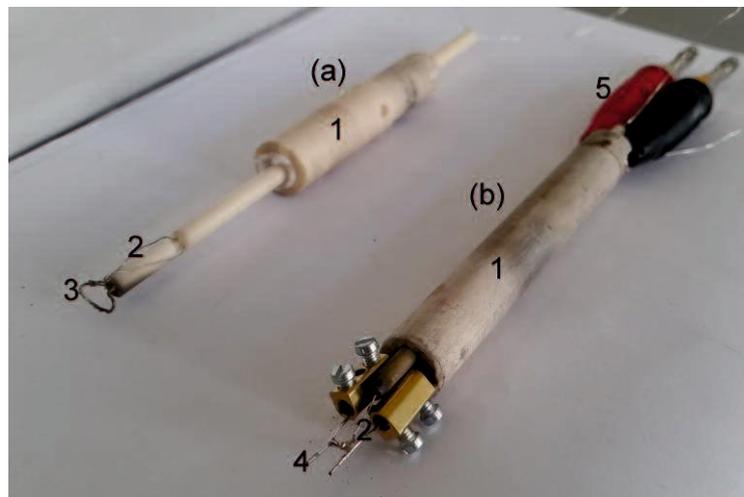


**Abbildung 16:** Darstellung des Aufbaues der verwendeten Double Hot Thermocouple Technique mit (1) dem Ofenraum mit Heizvorrichtung, (2) dem höhenverstellbaren Stativ mit Kamera und Objektiv zur Aufzeichnung der Bilder, (3) Steuer- und Regel-PC, (4) Regeleinheit für den Heizvorgang des Ofenraums, (5) Regeleinheit für die Heizdrähte und (6) einem PC für die Bildaufzeichnung und -darstellung

Der Ofen besteht aus einem Ofenausmauerungsmaterial auf Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  mit den Abmessungen  $9 \times 9 \times 9 \text{cm}^3$ . In der Mitte des Ofens befindet sich der zylindrische Ofenraum mit einem Durchmesser von 3cm und an den Seiten jeweils eine Bohrung, wo die Heizeinheit von links und die Aufzieheinheit von rechts in den Ofenraum eingebracht werden. Damit möglichst wenig Wärme aus dem Ofenraum entweicht und damit der Platin-Rhodium-Draht nicht zu sehr abkühlt, wird die obere Öffnung des Ofenraums mit einem Stoppel mit einer kleinen Öffnung zur Beobachtung der Probe, der aus demselben Ofenausmauerungsmaterial besteht, und einem Quarzglas verschlossen. Die seitlichen Bohrungen werden nach Einsetzen der Einheiten mit einer Dämmwolle abgedichtet.

Im Gegensatz zu dem in der Literatur beschriebenen Aufbau der Double Hot Thermocouple Technique wird in dieser Arbeit einer der beiden schlaufenförmigen Heizdrähte durch einen H-förmigen ersetzt, mit dem ein dünner Schlackenfilm aufgezogen werden kann. Auf diese Weise können sowohl transparente, aber auch durchscheinende Proben analysiert werden. In Abbildung 17 ist die verwendete Heiz- und Aufzieheinheit dargestellt. Die Aufzieheinheit besteht aus einem hohlen

Korundrohr, in welches ein dünner Korundstab eingeführt und mit Dämmwolle ausgekleidet wird. Am vorderen Ende des Stabes befindet sich ein schlaufenförmig gebogener Platin-Rhodium-Draht (Pt/Rh 90/10) mit einem Durchmesser von 0,5mm. An diesen ist ein Thermoelement vom Typ S (Thermopaar aus reinem Platin und Platin-Rhodium 90/10) mit einem Durchmesser von 0,25mm angeschweißt. Die Enden dieses Thermopaars werden über Krokodilklemmen und einem Verbindungskabel mit der Regeleinheit für die Heizdrähte (Abbildung 16 (5)) verbunden. Die Heizeinheit besteht aus einem Vierloch-Korundstab, in welchen zwei Kupferstäbe eingeführt werden, an die auf der einen Seite Schraubklemmen und auf der anderen Seite Bananenstecker befestigt werden. Mit den Schraubklemmen wird der H-förmige Heizdraht (Pt/Rh 90/10) mit einem Durchmesser von 0,5mm, an welchen erneut ein Thermoelement Typ S angeschweißt wird, festgeklemmt. Die Enden dieses Thermopaars werden wiederum mit Krokodilklemmen und die Bananenstecker mit einem Verbindungskabel mit der Regeleinheit verbunden.



**Abbildung 17:** Darstellung der (a) Aufzieheinheit und (b) Heizeinheit für die Verwendung in der DHTT. (1) Korundstab, (2) Thermoelement Typ S, (3) schlaufenförmiger Heizdraht, (4) H-förmiger Heizdraht, (5) Bananenstecker

Die Heizeinheit wird auf der linken Seite des Ofens in eine feste Halterung eingespannt, sobald sich der H-förmige Heizdraht in der Mitte des Ofenraums befindet. Die Aufzieheinheit wird ebenfalls in eine feststehende Halterung eingeführt, jedoch kann diese in x-Richtung durch einen Spindelantrieb bewegt werden. Dadurch ist es möglich, einen definierten Abstand zwischen den beiden Heizdrähten einzustellen.

Die zum Aufnehmen der Bilder verwendete Kamera (Guppy GF 080 C) und das Objektiv (SILL TL60/0,7) mit verstellbarer Blende befinden sich auf einem Stativ, welches durch einen Spindelantrieb zur Fokussierung der Probe höhenverstellbar ist. Um bei hohen Temperaturen keine überbelichteten Bilder aufzunehmen, stehen UV-Cut-Filter und Graufilter zur Verfügung.

Mit Hilfe des Steuer- und Regel-PCs kann mit einer speziell dafür entwickelten Software die Aufheiz-, aber auch die Kühlrate und die Soll-Temperatur des

Heizdrahtes festgelegt werden. Der Unterschied zur Regelung aus Kapitel 2.2.5, besteht darin, dass Mess- und Heizzyklus voneinander getrennt sind. Außerdem werden die aktuelle Temperatur und eine grafische Darstellung des Temperaturverlaufes über der Zeit in diesem Programm ausgegeben. Dieser PC ist über ein Netzwerk mit dem PC für die Bildaufzeichnung und -darstellung verbunden. Dadurch ist es möglich, die Bilder der Kamera in einem dafür geeigneten Programm zu speichern und mit den Temperaturinformationen des Steuer- und Regel-PCs zusammen zu führen. Die Farben, die Helligkeit und auch der Kontrast der Bilder können in diesem Programm eingestellt werden.

Der Ofenraum wird über eine eigene Einheit, welche über die Stromstärke gesteuert wird, beheizt (vgl. Abbildung 16(4)).

### 3.2 Praktische Durchführung der Versuche

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Kristallisation von zwei Schlacken mittels DHTT untersucht, ausgewertet und verglichen. Die ersten Versuche wurden mit einer Mischung aus Kaliumoxid und Germaniumoxid durchgeführt ( $3K_2O \cdot 11GeO_2$ ). Das Mischungsverhältnis der beiden Oxide betrug 20 Massen%  $K_2O$  und 80 Massen%  $GeO_2$ , wobei die Reinheit von Kaliumkarbonat 99,00% und von Germaniumoxid 99,99% betrug. In Abbildung 18 ist die Verbindung im Zweistoffsystem markiert. Der Vorteil dieser Schlacke ist, dass sie kongruent schmilzt und ihre Schmelzphase transparent ist, jedoch die auftretenden Kristalle opak sind. Damit ist eine gute Beobachtung des Kristallisationsverhaltens möglich.

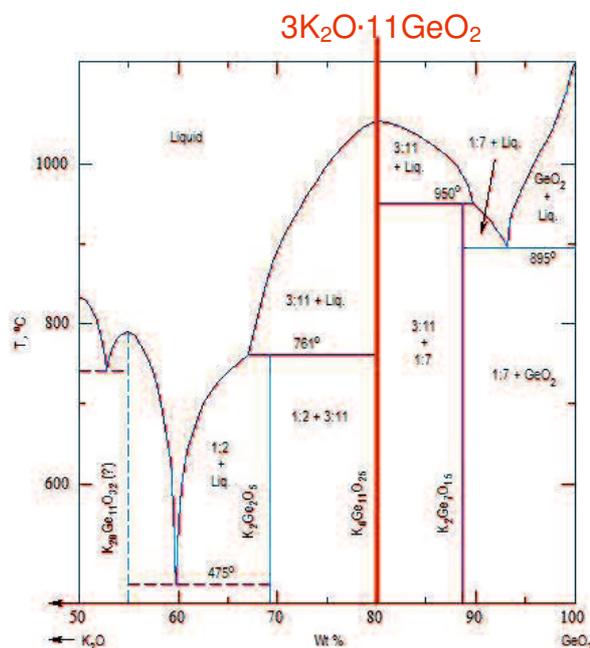
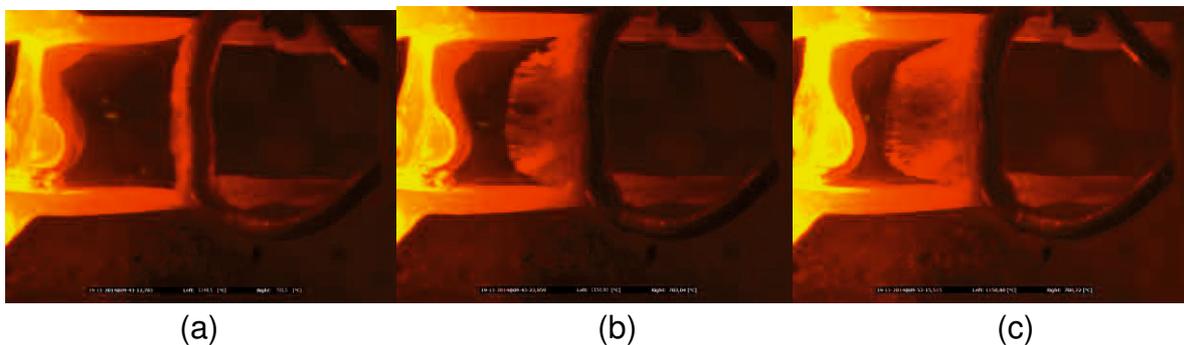


Abbildung 18: System  $GeO_2$ - $K_2O$  für die Zusammensetzung  $3K_2O \cdot 11GeO_2$  [34]

Für 100g des Gießpulvers wurden 29,63g  $K_2CO_3$  und 80,01g  $GeO_2$  eingewogen, in einer Scheibenschwingmühle homogenisiert und anschließend in einem Platintiegel bei 1400 $^{\circ}C$  für 5 Minuten aufgeschmolzen und auf Raumtemperatur gequencht. Die erstarrte Probe wurde daraufhin in einer Scheibenschwingmühle zu einem feinen

Pulver aufgemahlen. 1,5g des Pulvers wurden zu einer Tablette mit einem Durchmesser von ca. 22mm gepresst und davon einzelne Stücke mit 2-3 mm Kantenlänge heruntergebrochen.

Die DHTT-Apparatur wurde wie in Kapitel 3.1 vorbereitet und isotherme Versuche durchgeführt. Dafür wurde der Heizdraht auf 1150°C erhitzt und bei dieser Temperatur den gesamten Versuch über gehalten. Diese Seite soll den Kontakt der Gießschlacke zum Stahlstrang, der Ofenraum mit der Aufzieheinheit den Kontakt zur Kokille simulieren. Dieser wurde im ersten Versuch auf 600°C, für weitere Versuche dann auf 700°C, 800°C und 900°C erhitzt. Pro Temperatur wurden 3 Versuche durchgeführt. Sobald beide Seiten ihre definierte Temperatur erreicht hatten, wurde die gepresste Schlacke mit einer Pinzette vorsichtig auf den über die Liquidustemperatur erhitzten Heizdraht gelegt. Dort schmolz sie vollständig auf und bildete einen Tropfen im Bereich der Thermoelemente. Nun wurde der Aufzieher von rechts mit Hilfe des Spindelantriebes bis zur flüssigen Schlacke bewegt und innerhalb des hinteren Teils des H-förmigen Platin-Heizdrahtes auf 3mm aufgespannt. Ab dem Zeitpunkt des Aufspannens wurde die Bildaufzeichnung gestartet (siehe Abbildung 19). Die Bildaufnahmesequenz wurde während des Versuches an den Fortschritt der Kristallisation angepasst. Nach 10 Minuten konnte kein weiteres Kristallwachstum mehr beobachtet werden. Die Heizdrähte wurden daraufhin wieder abgekühlt und von der kristallisierten Schlacke gereinigt.



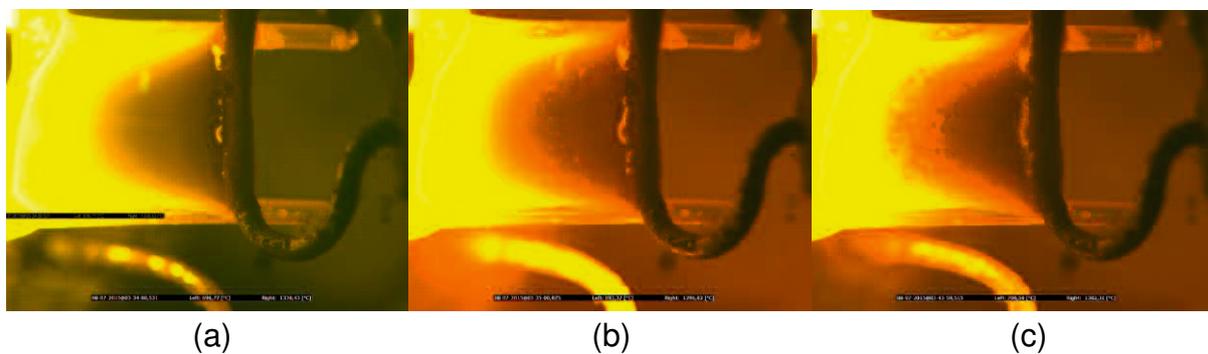
**Abbildung 19:** Darstellung der  $K_2O-GeO_2$ -Schlacke während eines Versuchs bei 700°C Ofentemperatur (a) unmittelbar nach dem Aufziehen, (b) nach 10 Sekunden und (c) am Ende nach 10 Minuten

Als zweite Schlacke wurde eine synthetische Fluor-freie Gießschlacke verwendet, die inkongruentes Erstarrungsverhalten zeigt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 ersichtlich. Bei der Probenvorbereitung wurden die Rohstoffe eingewogen und zusammengemischt, homogenisiert, aufgeschmolzen, gequencht und aufgemahlen. 1g des Pulvers wurde zu einer Tablette gepresst und wiederum kleine Stücke mit einer Kantenlänge von 2-3mm heruntergebrochen. Die Versuche mittels DHTT wurden nach derselben Vorgehensweise wie bei der ersten Schlacke durchgeführt. Da der Schmelzpunkt dieser Probe höher war, wurde der Heizdraht statt auf 1150°C auf 1300°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur gehalten. Die Temperaturen an der Kaltseite waren dieselben. Es wurden je Temperatur wieder 3 Versuche durchgeführt und Bilder des Kristallisationsfortschrittes aufgezeichnet.

**Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der synthetischen Fluor-freien Gießschlacke**

	%		%
<b>CaO</b>	30,2	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	8,0
<b>SiO<sub>2</sub></b>	37,8	<b>MgO</b>	4,5
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,5	<b>Li<sub>2</sub>O</b>	1,2
<b>TiO<sub>2</sub></b>	8,8	<b>FeO</b>	1
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,0	<b>C/S</b>	0,8

Diese Schlacke schmolz nicht wie die erste Probe, vollständig transparent auf, weshalb eine Untersuchung des Kristallisationsfortschrittes deutlich schwerer war. (siehe Abbildung 20).



**Abbildung 20: Darstellung des Kristallisationsfortschrittes der F-freien Schlacke während der Versuche bei 700°C Ofentemperatur (a) unmittelbar nach dem Aufziehen, (b) nach 1 Minute und (c) am Ende nach 10 Minuten**

### 3.3 Datenauswertung

Für die Auswertung der Versuche wurden die aufgenommenen Bilder herangezogen. Aus der Vielzahl an gespeicherten Bildern während des 10 minütigen Versuches wurden 30 ausgewählt und in ein Bildbearbeitungsprogramm importiert. Um nun den kristallinen Anteil der Probe zu den unterschiedlichen Zeitpunkten zu bestimmen, musste als Erstes eine sogenannte Maske in dem Programm erstellt werden. Dafür wurde der Bereich, in welchem der Schlackenfilm aufgezogen wurde, an der Kontaktfläche zwischen Draht und Schlacke mit einer roten Linie umrahmt und der äußere Bereich, in welchem keine Kristallisation stattfinden konnte, rot eingefärbt. Diese rote Maske wurde nun für jedes der 30 Bilder übernommen. Nun wurde in jedem Bild die kristalline Fläche mit blauer Farbe nachgezeichnet. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 21 dargestellt.



**Abbildung 21:** Darstellung der (a) teilweise kristallisierten  $K_2O \cdot GeO_2$ -Schlacke und (b) die zugehörige Einfärbung

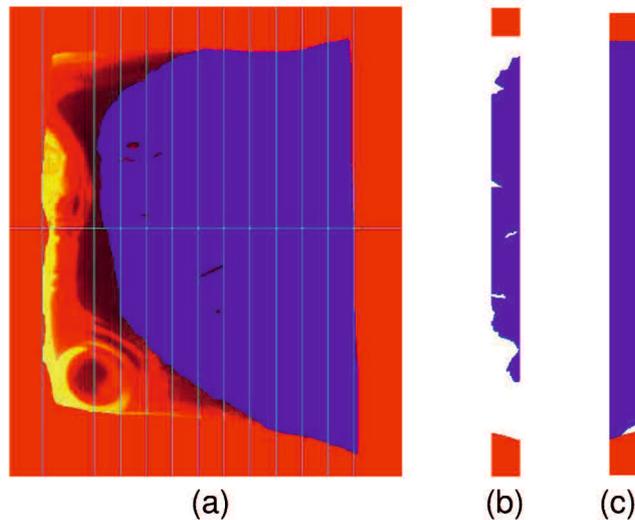
Je transparenter die Schlacke ist, desto einfacher ist es, die Kristalle von der Restschmelze zu unterscheiden und den Anteil der kristallinen Phase zu bestimmen. Bei Schlacken, welche nur durchscheinend oder teilweise durchscheinend sind, ist es schwieriger das Auftreten der Kristalle vor allem bei hohen ( $900^\circ\text{C}$ ) und niedrigen Temperaturen ( $600^\circ\text{C}$ ) aufgrund der zu hohen bzw. zu geringen Strahlung zu ermitteln.

Die Schlacke mit der Zusammensetzung  $3K_2O \cdot 11GeO_2$  zeichnete sich durch ihre hohe Transparenz aus. Der Bereich der aufgespannten Schlackenschicht war durchsichtig, sodass sogar der Boden des Ofens sichtbar war. Die auftretenden Kristalle jedoch, die sich beim Abkühlen bildeten, waren opak und erschienen hell, wodurch es möglich war, sie deutlich von der Restschmelze zu unterscheiden.

Die synthetische F-freie Schlacke war aufgrund ihres inkongruenten Schmelzverhaltens vergleichsweise schwerer auszuwerten. Je nach Temperaturgradienten erschien nur der Bereich um die kalte Seite transparent. Der Rest des aufgespannten Schlackenfilms war durchscheinend und strahlte wegen der hohen Temperaturen von  $1300^\circ\text{C}$  sehr intensiv. Durch Anpassung der Blenden und Einbau eines weiteren Graufilters konnte eine wesentliche Verbesserung erreicht werden. Außerdem wurde eine Schablone zum Abschirmen der Strahlung von der Umgebung verwendet. Ein weiteres Problem war die Bewegung der Kristalle während des Versuchs. Nach der Bildung von Kristallen in der Nähe der kalten Seite ohne Kontakt zum Pt-Draht, wanderten diese in Richtung heißen Endes und schmolzen dort wieder auf. Durch dieses permanente Kristallisations-Aufschmelzverhalten dieser Schlacke war die Auswertung im Bildbearbeitungsprogramm komplizierter und deutlich zeitintensiver.

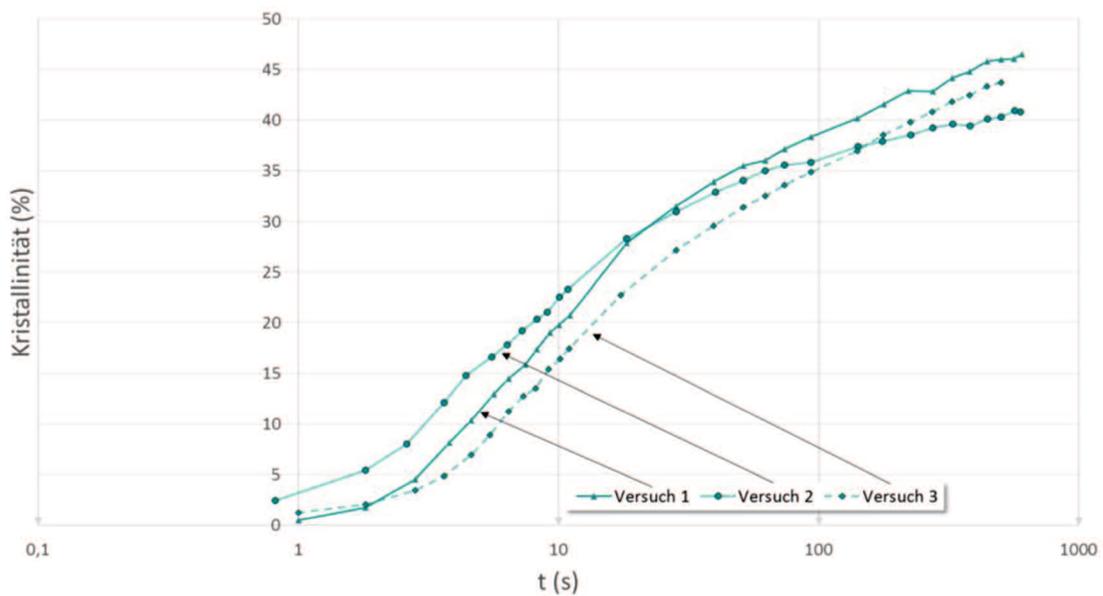
Nachdem alle Bilder eingefärbt worden waren, wurden diese in Schichten einer definierten Breite, beginnend am kalten Ende, unterteilt. Da nach 10 Minuten nicht die gesamten 3mm der Schlackenschicht kristallisiert waren, wurden die Schichten jeweils nur bis zum letzten noch kristallisierten Bereich eingezeichnet (siehe

Abbildung 22). Dabei wurden anfangs drei verschiedene Schichtbreiten zur Auswertung herangezogen: 0,5mm, 0,25mm und 0,1mm. Die einzelnen Schichten wurden daraufhin in der jeweiligen Breite ausgeschnitten und einzeln als Bild abgespeichert.

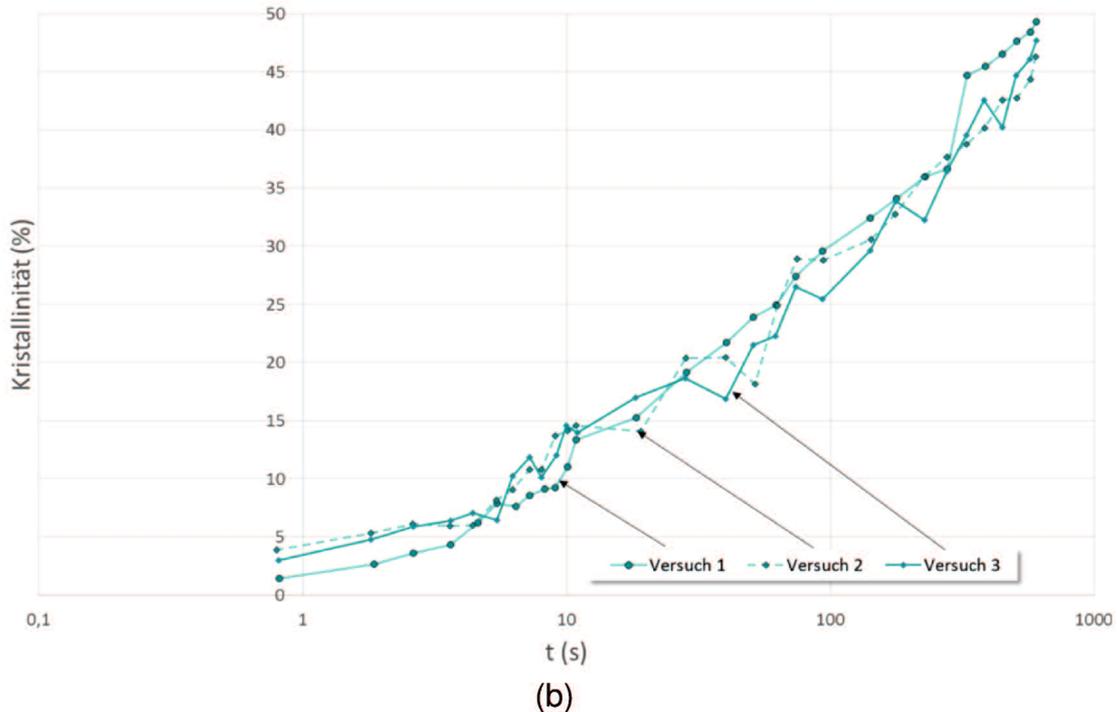


**Abbildung 22: Darstellung der (a) Unterteilung der kristallisierten Fläche des Versuchs 1150/600°C in eine Schichtbreite von 0,25mm, (b) 1mm Schicht nach 3,7 Sekunden und (c) 1mm Schicht nach 10 Minuten**

Die auf diese Weise erhaltenen Bilder konnten nun in ein weiteres Programm importiert werden, welches die Anzahl an Pixel des blau eingefärbten, kristallinen Bereiches als prozentuellen Anteil der Gesamtfläche, wo Kristallisation theoretisch stattfinden könnte, ausgab. Damit war es nun möglich den kristallinen Anteil jeder Schicht in Abhängigkeit von der Zeit grafisch darzustellen. Dafür wurde ein Diagramm erstellt, in welchem die berechneten Werte für die Kristallinität und die Zeitwerte eingefügt wurden. Dies erfolgte für alle 3 Versuche je Temperaturgradient und je Schichtbreite (vgl. Abbildung 23 ).



(a)

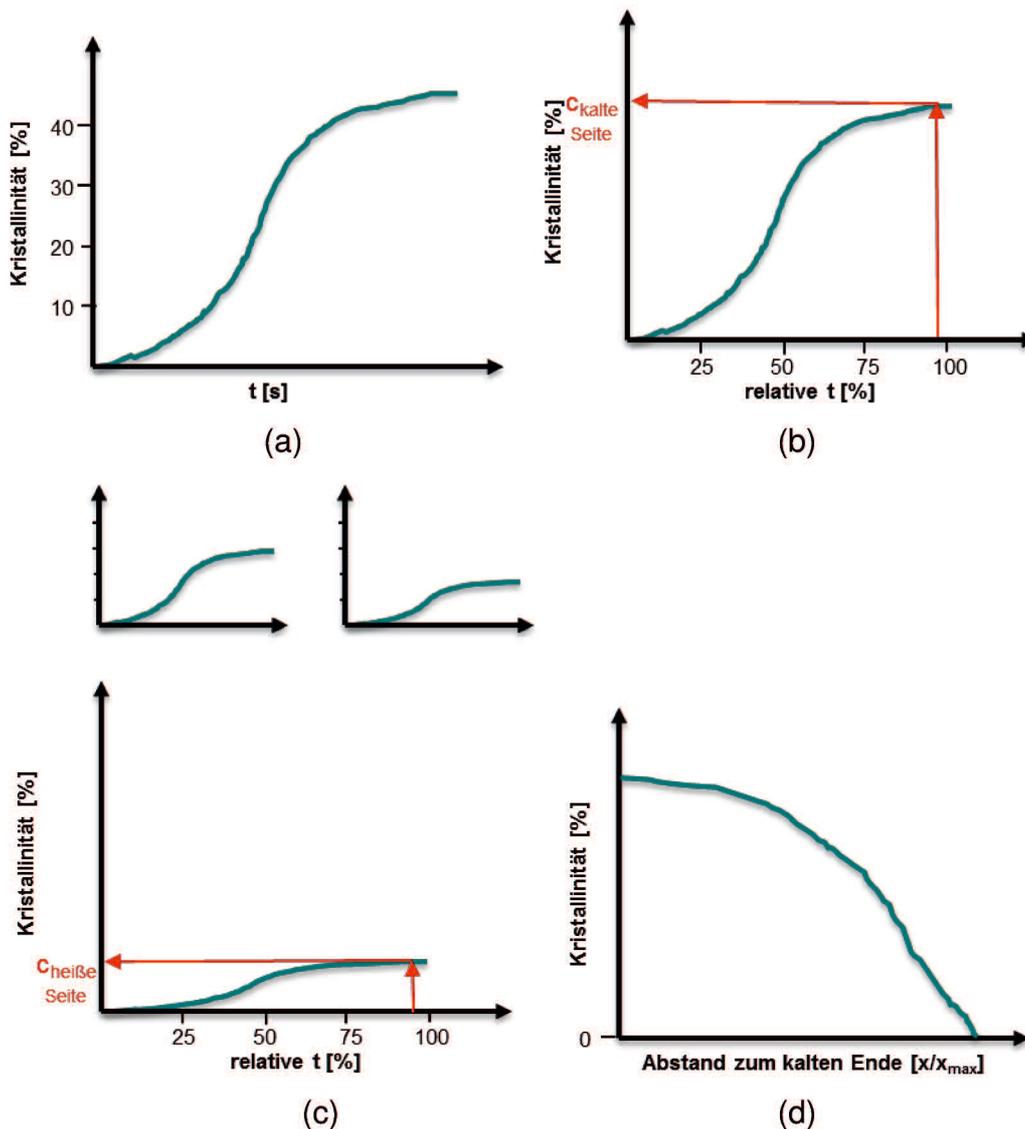


**Abbildung 23:** Grafische Darstellung der Kristallinität des gesamten Schlackenfilms über der Zeit für alle 3 Versuche (a) des Temperaturgradienten 1150/800°C der  $3K_2O-11GeO_2$ -Schlacke und (b) des Temperaturgradienten 1300/700°C der F-freien Schlacke

Da diese Diagramme zwar einen Trend des Kristallisationsverhaltens der Schlacke zeigt, aber für Vergleichszwecke mit anderen Schlacken nicht sehr aussagekräftig waren, wurden im Zuge dieser Arbeit weitere Darstellungsvarianten erarbeitet.

Als Erstes wurde versucht, mit Balkendiagrammen zu arbeiten. Dabei wurde die Kristallinität über den einzelnen Schichten je Zeitintervall aufgetragen (siehe Anhang 1). Diese Darstellungsart erwies sich als nicht zielführend. Als nächstes wurde eine dreidimensionale Darstellungsmöglichkeit versucht. Dafür wurden die Kristallinitätswerte eines Temperaturgradienten auf der Y-Achse, die Position innerhalb des Schlackenfilms auf der X-Achse und die Zeit auf der Z-Achse aufgetragen (siehe Anhang 2). Da diese Darstellung sehr unübersichtlich war und es die Möglichkeit, mehrere dreidimensionale Kurvenverläufe übersichtlich in einem Diagramme darzustellen, nicht gab, wurde auch diese Variante nicht weiter verfolgt. Für eine erste zielführende Darstellung (Darstellungsmethode 1), wurde die maximale Kristallinität ( $r_{100}$ ) je Schicht und Temperaturgradient bestimmt. Dafür wurden zuerst die Mittelwerte der 3 Versuche je Temperaturgradient und Schicht berechnet und davon der Wert für die maximale absolute Kristallinität in Prozent je Schicht herausgelesen. Diese  $r_{100}$ -Werte wurden in einem Diagramm als absolute Kristallinität in Abhängigkeit von der Position im Schlackenfilm je Temperaturgradient aufgetragen. Die Positionen im Schlackenfilm wurden auf der x-Achse als  $x/x_{max}$ -Werte dargestellt, mit  $x_{max}=3\text{mm}$ , für den 3mm aufgespannten Schlackenfilm und  $x=\{0; 0,1; 0,2; \dots 3\}$ , für die einzelnen Schichtweiten. Es könnten auch  $t_{rx}$ -Werte bestimmt werden und die zugehörige absolute Kristallinität abgelesen werden.

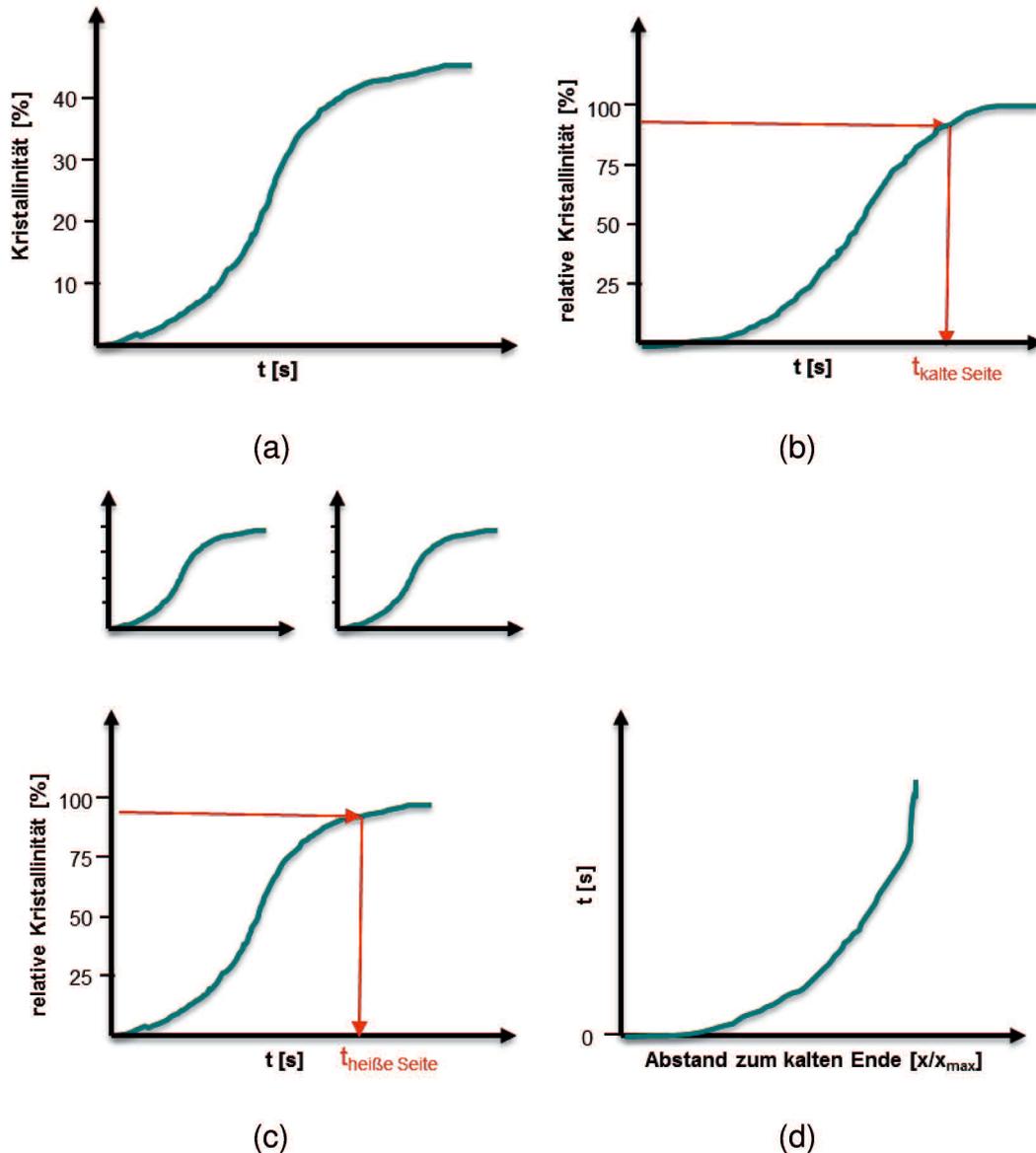
Für die nächsten Darstellungsvarianten (Darstellungsmethode 2) wurden die mittleren absoluten Zeitwerte auf 100% normiert und ein Diagramm als Kristallinität über der relativen Zeit für jeden Abschnitt jedes Temperaturprofils erstellt. Daraus wurde die absolute Kristallinität in Prozent nach 95%, 50%, 5% und 0,5% der verstrichenen relativen Versuchszeit abgelesen (siehe Abbildung 24). Dieser Vorgang wurde für jeden Temperaturgradienten und jede Schicht durchgeführt und die auf diese Weise ermittelten Werte in Abhängigkeit zur Position im Schlackenfilm als  $x/x_{\max}$  aufgetragen.



**Abbildung 24:** Schematische grafische Darstellung der Ermittlung der Werte für Darstellungsmethode 2: (a) Diagramm nahe der kalten Seite vor der Normierung, (b) Diagramm nahe der kalte Seite nach der Normierung auf die relative Zeit mit Bestimmung des  $t_{95}$ -Wertes, (c) weitere normierte Diagramme von der kalten bis zur heißen Seite und (d) Ergebnis, als Graph der absoluten Kristallinität in Abhängigkeit vom Abstand zum kalten Draht für alle abgelesenen  $t_{95}$ -Werte

Bei Darstellungsmethode 3 wurden die mittleren absoluten Kristallinitätswerte auf 100% normiert und ein Diagramm als relative Kristallinität über der Zeit für jeden

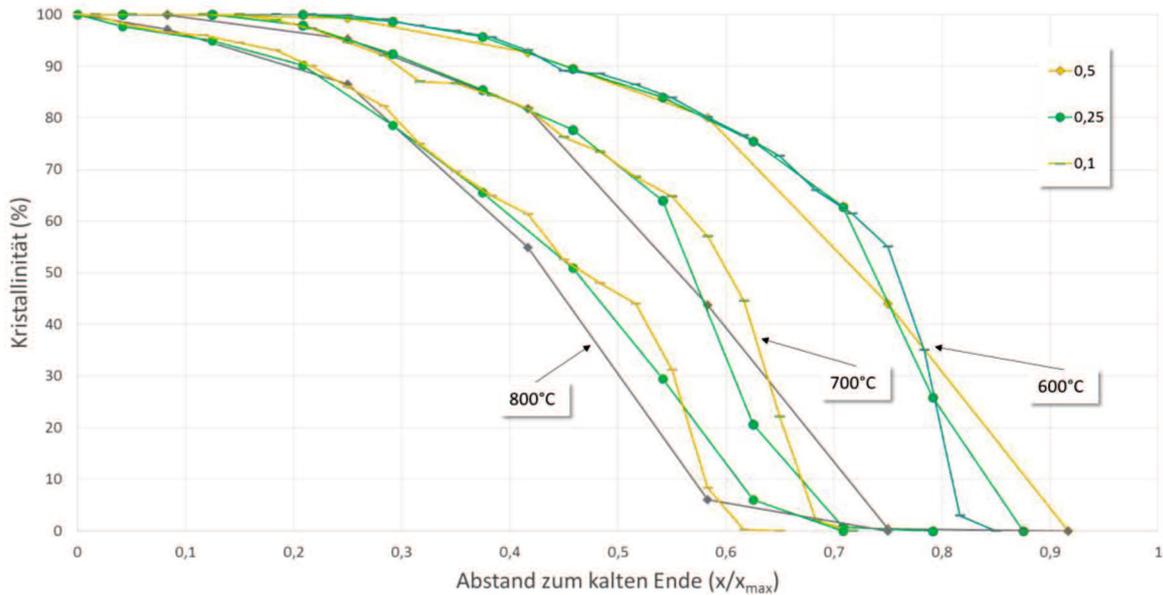
Abschnitt jedes Temperaturprofils erstellt und der Zeitpunkt in Sekunden nach der 95%, 50%, 5% und 0,5% der jeweiligen Schicht kristallisiert waren, abgelesen und in Abhängigkeit zur Position im Schlackenfilm als Entfernung zum kalten Ende als  $x/x_{\max}$  aufgetragen (siehe Abbildung 25).



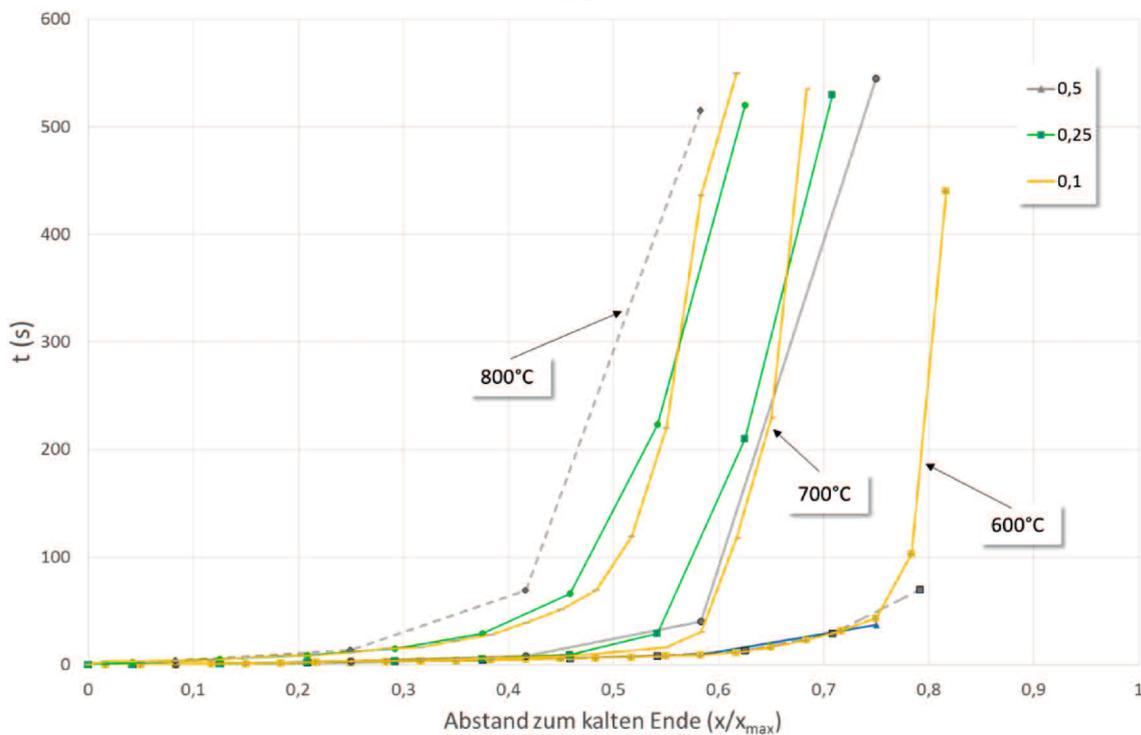
**Abbildung 25:** Schematische grafische Darstellung der Ermittlung der Werte für Darstellungsmethode 3: (a) Diagramm nahe der kalten Seite vor der Normierung, (b) Diagramm nahe der kalten Seite nach der Normierung auf die relative Kristallinität mit Bestimmung des  $c_{r95}$ -Wertes, (c) weitere normierte Diagramme von der „kalten zur heißen Seite und (d) Ergebnis, als Graph der absoluten Zeit in Abhängigkeit vom Abstand zum kalten Draht für alle abgelesenen  $c_{r95}$ -Werte

Da die Auswertung von 3 unterschiedlichen Schichtbreiten sehr viel Zeit in Anspruch nahm, sollte sich die weitere Auswertung nur mehr auf eine geeignete Breite beschränken. Um festzustellen, welche die am besten geeignete war, wurden die  $c_{r95}$ -,  $c_{r50}$ - und  $c_{r5}$ -, sowie die  $t_{r95}$ -,  $t_{r50}$ - und  $t_{r5}$ -Werte in Abhängigkeit von den

unterschiedlichen Schichtbreiten je Temperaturgradienten für die  $3K_2O \cdot 11GeO_2$  Schlacke dargestellt. Wie in Abbildung 26 ersichtlich war die Einteilung in 0,5mm breiten Schichten (grau) zu grob. Die Darstellung des Graphen war eckig und viel Information ging dadurch verloren. Auch die Schichtbreite von 0,25mm (grün) war im Vergleich zu den 0,1mm Schichten (orange) nicht ausreichend genau. Für jede weitere Auswertung wurde daraufhin nur mehr die 0,1mm-Schichtbreite verwendet.



(a)



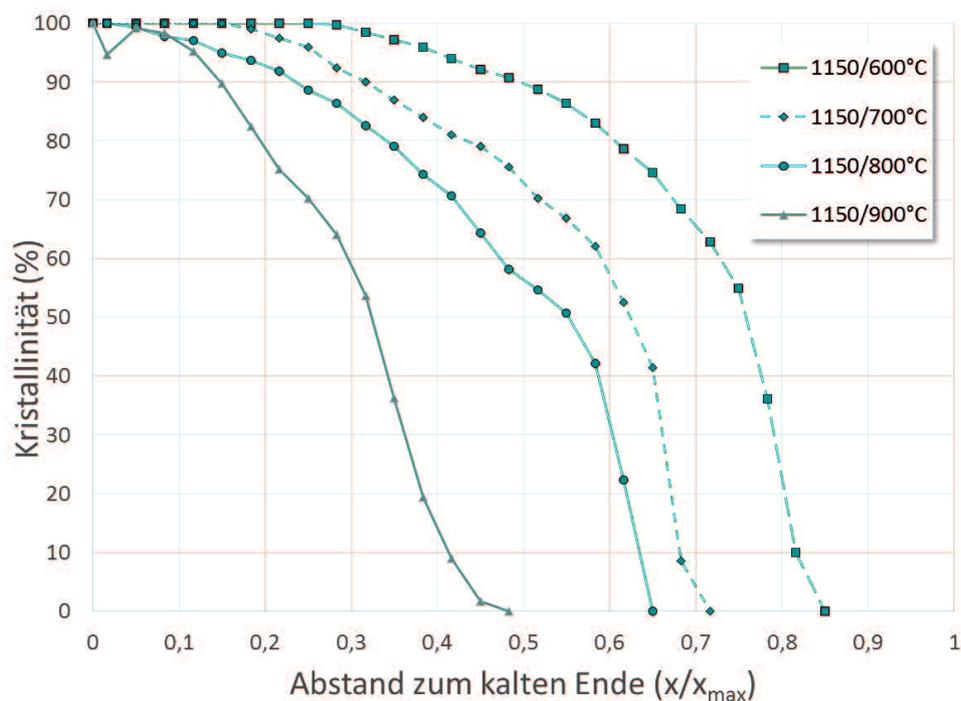
(b)

**Abbildung 26:** Grafische Darstellung (a) der Kristallinität für  $t_{r50}$  und (b) der Zeit für  $c_{r50}$  abhängig von den unterschiedlichen Schichtbreiten und Temperaturen der Kaltseite für die  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke

### 3.4 Ergebnisse

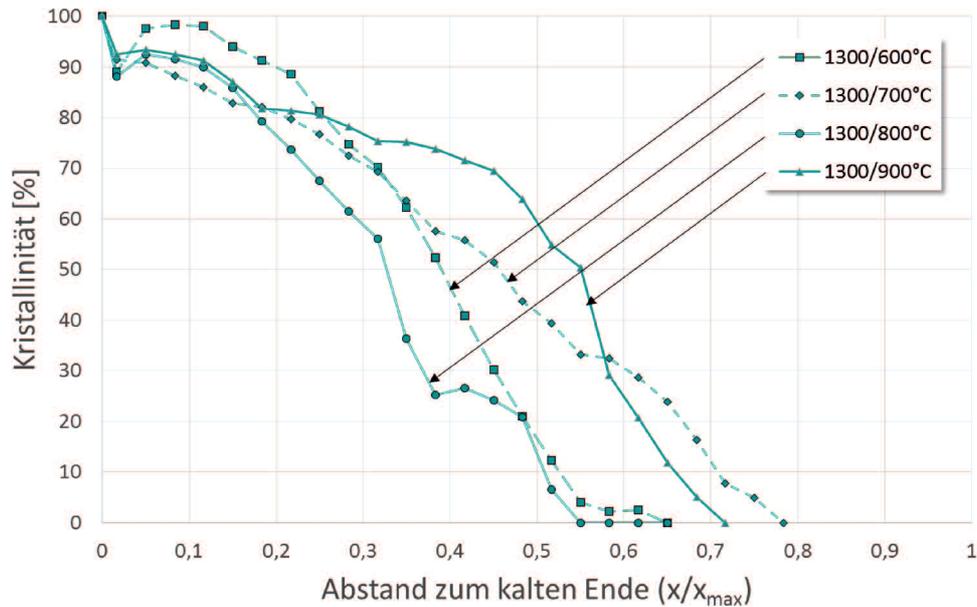
Wie in Kapitel 3.3 beschrieben wurden mehrere Möglichkeiten zur Darstellung der Ergebnisse erarbeitet. Drei davon wurden verwendet, um die beiden Gießschlacken miteinander zu vergleichen.

Die Ergebnisse der Darstellungsmethode 1 für die  $3K_2O \cdot 11GeO_2$  Schlacke ist in Abbildung 27 dargestellt. In diesem Diagramm ist die Abhängigkeit der Kristallinität von den Temperaturgradienten deutlich zu erkennen. Bei einem geringen Gradienten fällt die Kurve schon bei einem geringeren Abstand zum kalten Ende ab, da die Kristallfront aufgrund der geringen Temperaturdifferenz sich weniger weit in die Schlackenschicht ausbreiten kann. Bei dem Temperaturgradienten  $1150/900^\circ C$  findet ab  $1,5\text{mm}$  ( $0,48$ ) Abstand zum kalten Ende keine Kristallisation mehr statt, jedoch bei dem Gradienten  $1150/600^\circ C$  erst bei  $2,6\text{mm}$  ( $0,85$ ).



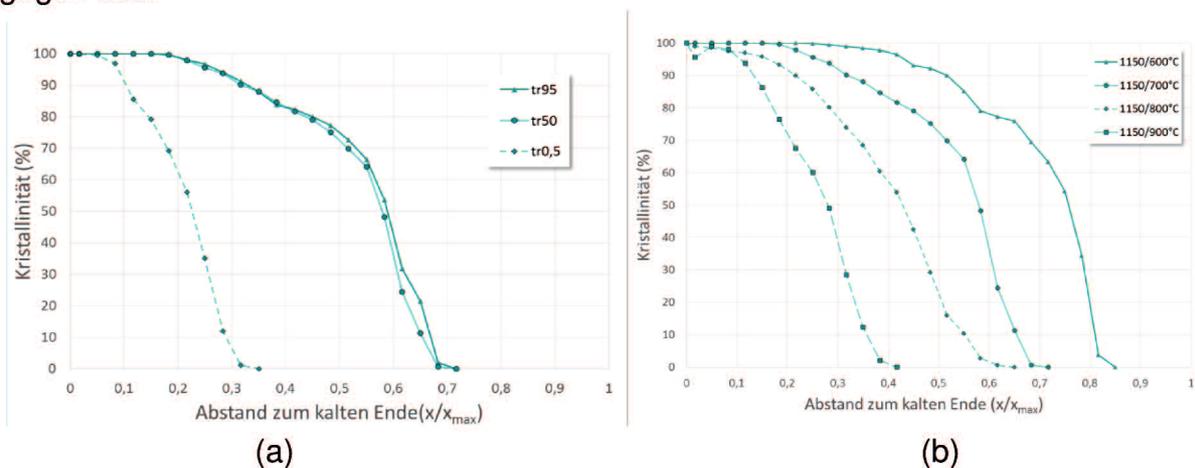
**Abbildung 27:** Darstellungsmethode 1 der absoluten Kristallinität über dem Abstand zum kalten Ende für den  $r_{100}$ -Wert für alle vier Temperaturgradienten der Schlacke  $3K_2O \cdot 11GeO_2$  und  $x_{max}=3\text{mm}$

In Abbildung 28 sind die Ergebnisse für Darstellungsmethode 1 der F-freien Schlacke dargestellt. Die Kurven verlaufen ähnlich wie bei der  $3K_2O \cdot 11GeO_2$  Schlacke. Es ist auch hier mit zunehmendem Abstand vom kalten Ende ein Abwärtstrend erkennbar, jedoch fällt hier nicht der geringste Temperaturgradient bei einem geringeren Abstand ab. Der Graph  $1300/900^\circ C$  liegt im Bereich von  $1\text{mm}$  ( $0,33$ ) bis  $1,7\text{mm}$  ( $0,56$ ) Abstand vom kalten Ende sogar höher als die der anderen. Dies ist auf die Bewegung der Kristalle in der Schlackenschicht zurückzuführen (siehe Kapitel 4). Bei dem Gradienten  $1300/700^\circ C$  können bis zu einem Abstand von  $2,4\text{mm}$  ( $0,78$ ) zum kalten Ende Kristalle detektiert werden. Die Kurven der anderen Gradienten enden schon bei geringeren Abständen.



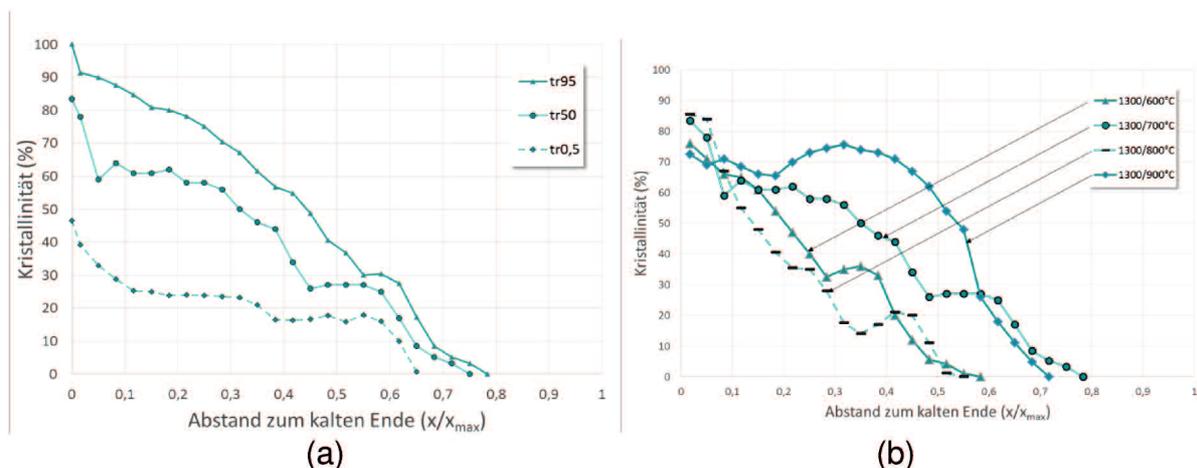
**Abbildung 28:** Darstellungsmethode 1 der absoluten Kristallinität der F-freien Schlacke über dem Abstand zum kalten Ende für den  $r_{100}$ -Wert für alle vier Temperaturgradienten und  $x_{max}=3mm$

Mit Hilfe von Darstellungsmethode 2 lässt sich zeigen (Abbildung 29a), wie weit die Kristallisation in Abhängigkeit der Versuchsdauer fortgeschritten ist. Bei der Schlacke der Zusammensetzung  $3K_2O \cdot 11GeO_2$  tritt die Kristallisation sofort ein und schreitet rasch fort. Außerdem findet fast das gesamte Kristallwachstum bis zur Hälfte der Versuchsdauer statt. In der zweiten Hälfte der Versuchszeit ergeben sich nur mehr geringfügige Änderungen. Wird der Kristallfortschritt aller Gradienten bei 50% der Versuchsdauer gegenübergestellt (Abbildung 29b), fällt die Kurve mit dem geringsten Gradienten als erstes ab und erreicht bei 1,3mm (0,43) eine Kristallinität von 0%. Der Graph des Temperaturgradienten 1150/600°C befindet sich nach  $t_{r50}$  bis zu einem Abstand von 1mm (0,33) zum kalten Ende im Bereich von 99-100%, was auf eine rasche Kristallbildung am kalten Ende schließen lässt und geht erst bei 2,5mm (0,85) gegen 0%.



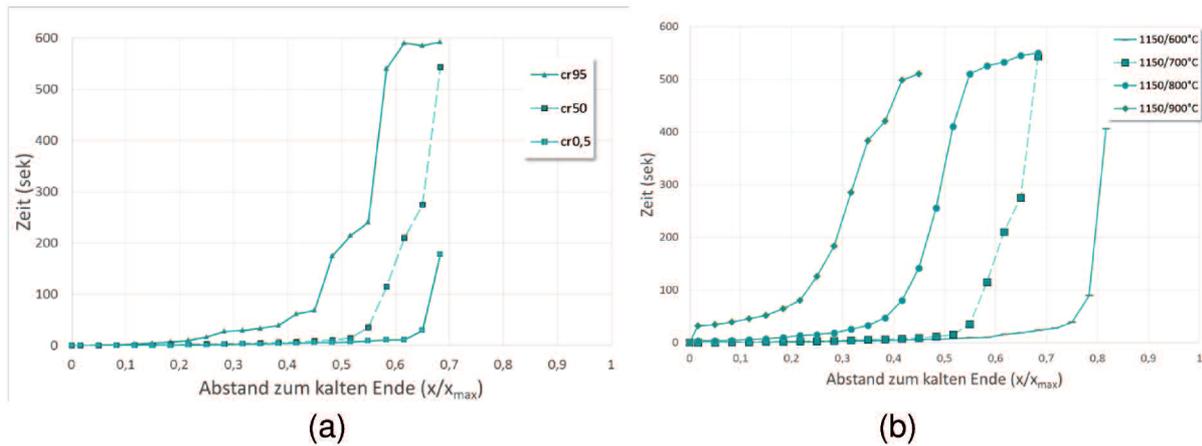
**Abbildung 29:** Darstellungsmethode 2 für die Schlacke der Zusammensetzung  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ : Darstellung (a) des Temperaturgradienten 1150/700°C als Kristallinität über dem Abstand zum kalten Ende für die  $t_{r95}$ ,  $t_{r50}$  und  $t_{r0,5}$ -Werte und (b) der  $t_{r50}$ -Werte für alle vier Temperaturgradienten mit  $x_{max}=3mm$

In Abbildung 30 ist Darstellungsmethode 2 für die F-freie Schlacke dargestellt. Die Kristallinität ist beim kalten Ende relativ hoch, doch fällt sie unmittelbar danach deutlich ab. Alle drei Kurven zeigen Bereiche, in denen die Kristallinität annähernd konstant bleibt. Dies ist umso ausgeprägter, je kürzer die Versuchszeit ist. Je nach Versuchsdauer können ab einem Abstand zwischen 1,9 (0,63) und 2,3mm (0,76) vom kalten Ende keine Kristalle mehr detektiert werden. In Abbildung 30b sind die Graphen für die jeweiligen Temperaturgradienten nach 50% der Versuchsdauer dargestellt. Auffallend ist hier, dass die Kristallinität in allen Fällen mit zunehmendem Abstand vom kalten Ende sinkt, dann jedoch wieder in einem bestimmten Bereich ansteigt, was auf ein stärkeres Kristallwachstum aufgrund von Strömungen hindeutet, und bei dem Gradienten 1300/900°C den Wert des kalten Endes sogar überschreitet, bevor sie wiederum kontinuierlich sinkt.



**Abbildung 30: Darstellungsmethode 2 für die F-freie Schlacke: Darstellung (a) des Temperaturgradienten 1300/700°C als Kristallinität über dem Abstand zum kalten Ende für die  $t_{r95}$ ,  $t_{r50}$ - und  $t_{r0,5}$ -Werte und (b) des  $t_{r50}$ -Wertes für alle vier Temperaturgradienten mit  $x_{max}=3\text{mm}$**

Darstellungsmethode 3 verdeutlicht die Zeitdauer bis ein bestimmter kristalliner Anteil in der jeweiligen Position innerhalb des Schlackenfilms erreicht ist. Abbildung 31 zeigt, dass bereits nach wenigen Sekunden 0,5% der maximalen Kristallinität der  $3\text{K}_2\text{O}\cdot 11\text{GeO}_2$  Schlacke in einem Abstand bis ca. 1,6mm (0,53) und 95% sogar innerhalb der ersten 0,5mm (0,17) kristallisiert sind. Auch hier ist zu erkennen, dass die Kristallisation rasch fortschreitet, da in den ersten 1,5mm (0,5) vom kalten Ende 50% der Kristallisation unmittelbar nach Beginn des Versuches stattfindet und erst dann bis zum Ende der Kristallisation bei 2mm (0,66) langsamer wird. Die Abhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit vom Temperaturgradienten ist in Abbildung 31b ersichtlich. Der Graph für 900°C steigt am schnellsten an, was darauf hindeutet, dass es im Vergleich zu den anderen Temperaturen der Kaltseite länger dauerte, bis 50% der Schicht kristallisiert waren. Außerdem endet der Graph aufgrund des geringen Temperaturgradienten schon bei einem Abstand von 1,35mm (0,45) zum kalten Ende. Im Vergleich dazu ist das Ende der Kristallisation bei 600°C der Kaltseite erst nach 2,4mm (0,82) erreicht.



**Abbildung 31:** Darstellungsmethode 3 der Schlacke mit der Zusammensetzung  $3K_2O \cdot 11GeO_2$  für (a) den Temperaturgradienten 1150/700°C als Zeit in Abhängigkeit zur Position im Schlackenfilm für die  $c_{r95}$ -,  $c_{r50}$ - und  $c_{r0,5}$ -Werte und (b) den  $c_{r50}$ -Wert für alle vier Temperaturgradienten mit  $x_{max}=3\text{mm}$

Bei Darstellungsmethode 3 der F-freien Schlacke (siehe Abbildung 32a) ist die Zeitdauer bis zum Erreichen einer bestimmten Kristallinität über einige mm des Schlackenfilms annähernd konstant. Bereiche in deutlichem Abstand zum kalten Ende scheinen eine höhere Kristallwachstumsgeschwindigkeit aufzuweisen. 0,5% kristalliner Anteil ist bis zu einem Abstand von 2mm (0,66) vom kalten Ende unmittelbar nach dem Aufziehen im Schlackenfilm erkennbar. Die Hälfte der Kristallisation wird schon nach recht kurzer Zeit erreicht, jedoch dauert es schon bei einem Abstand von 0,1mm (0,03) vom kalten Ende ca. 400 Sekunden bis 95% erreicht werden. Auch in allen anderen Positionen innerhalb des Schlackenfilms werden 95% erst gegen Ende der Versuchszeit erreicht. In Abbildung 32b ist bis zu einem Abstand zum kalten Ende von ca. 1mm (0,33) ein ähnlicher Verlauf der Kurven für die Gradienten 1300/600°C und 1300/800°C zu erkennen, doch ab dann erreicht der Graph für 800°C den kristallinen Anteil von 50% schon nach wenigen Sekunden. Der seltsame Verlauf dieses Graphen ist damit zu erklären, dass bei dieser Temperatur von der Mitte des Schlackfilms ausgehend eine Kristallfront zu wachsen begann und diese in der Schicht bei ca. 0,9mm (0,3) auf die Kristallfront, welche sich an der Aufzieheinrichtung bildete, zusammentraf und dort erst am Ende vollständig zu kristallisieren begann. Der Graph des Gradienten 1300/600°C zeigt ein deutliches Absinken und erneutes Ansteigen in einem Abstand von 1 (0,33) bis 1,25mm (0,42) zum kalten Ende, aufgrund einer Strömung von Kristallen, welche sich aus dem durchscheinenden Bereich heraus in Richtung des kalten Endes bewegten. Dieses Auftauchen der Kristalle sorgte in diesem Bereich für eine erhöhte Kristallinität. Die  $c_{r50}$ -Kurve des Temperaturgradienten 1300/700°C zeigt über einen weiten Bereich eine annähernd konstante Zeitdauer, sinkt dann jedoch bei einem Abstand zwischen 1,3 (0,43) bis 1,8mm (0,6) zum kalten Ende und steigt daraufhin erneut an. Der Graph des Gradienten 1300/900°C zeigt in diesem Diagramm keinen Anstieg, da ein kristalliner Anteil von 50% unmittelbar nach dem Aufziehen erreicht wird.

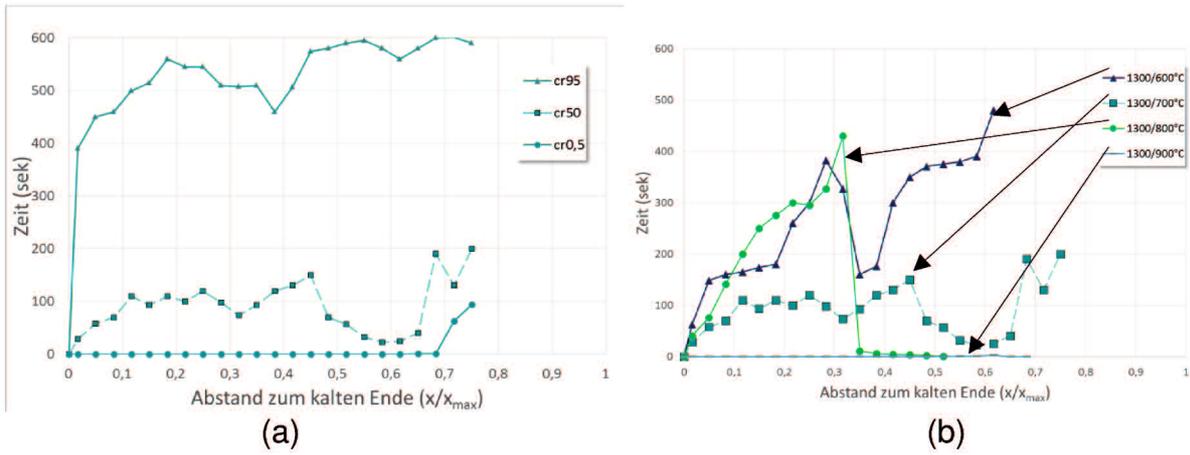


Abbildung 32: Darstellungsmethode 3 der F-freien Schlacke: Darstellung des (a) Temperaturgradienten 1300/700°C als Zeit in Abhängigkeit zur Position im Schlackenfilm für die  $c_{r95}$ -,  $c_{r50}$ - und  $c_{r0,5}$ -Werte und (b)  $c_{r50}$ -Wertes für alle vier Temperaturgradienten mit  $x_{max}=3\text{mm}$

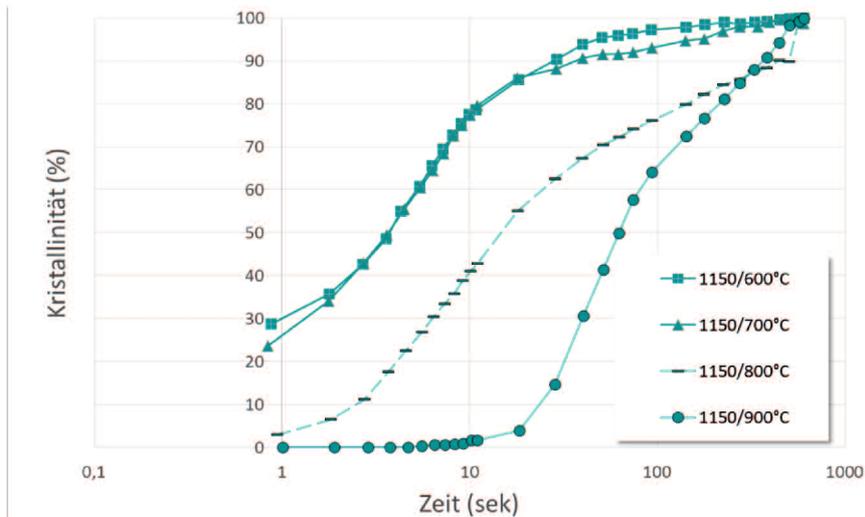
## 4 Interpretation der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die gute Reproduzierbarkeit der Versuche ist beispielhaft für 1150/800°C in Abbildung 23a und b deutlich zu sehen, da alle drei Versuche der Temperaturgradienten annähernd den gleichen Verlauf aufweisen. Die Kurvenverläufe der F-freien Schlacke weisen einige Schwankungen auf, was auf die Kristallbewegung innerhalb der Schlacke hinweist, doch ist diese Schwankungsbreite gering. Auch hier ist eine gute Reproduzierbarkeit gegeben.

In Kapitel 3.3 wurde schon kurz auf das unterschiedliche Kristallisationsverhalten der beiden Gießschlacken eingegangen. Die Schlacke mit der Zusammensetzung  $3K_2O \cdot 11GeO_2$  kristallisierte zuerst direkt an der Aufziehvorrichtung. Die Kristallfront breitete sich anschließend halbkreisförmig, je nach Temperaturgradienten, bis in die Mitte oder über die Mitte des Schlackenfilms aus. Da die Kristalle opak waren, hoben sie sich deutlich von der flüssigen Schlacke ab und ermöglichten daher eine einfache Auswertung der auftretenden Kristallisation.

Werden die beiden Schlackenfilme von Abbildung 19 und Abbildung 20 verglichen, ist ein Unterschied deutlich zu erkennen. Die F-freie Gießschlacke war nur im Bereich der Aufzieheinrichtung transparent, der Rest war durchscheinend oder strahlte aufgrund des Vorhandenseins färbender Oxide bei hohen Temperaturen stark, was die Auswertung erschwerte. Die Keimbildung fand nicht nur an der Aufziehvorrichtung sondern speziell im Bereich des Übergangs von transparenten auf durchscheinenden, wahrscheinlich glasig erstarrten Bereich statt. Es ist anzunehmen, dass der überstrahlte Bereich flüssig vorlag und hier keine Kristalle vorhanden waren. Dadurch, dass sich die Kristalle innerhalb der Schmelze bildeten, waren sie nicht wie bei der  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke örtlich gebunden, sondern bewegten sich innerhalb des Schlackenfilms und legten sich entweder an der wachsenden Kristallfront an der kalten oder an den größeren Kristallen nahe der heißen Seite an. Durch diese Tatsache war die Auswertung des Kristallisationsverhaltens der F-freien Schlacke aufwendiger und nahm mehr Zeit in Anspruch als die Auswertung der idealen, kongruent schmelzenden  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke.

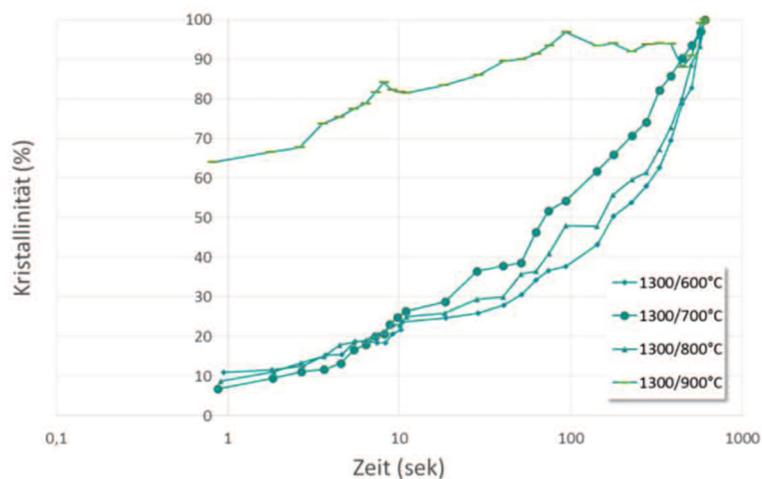
Die unterschiedlichen Temperaturgradienten der  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke waren aufgrund der unterschiedlich starken treibenden Kraft für die Differenzen in den Kristallwachstumsgeschwindigkeit und den Abständen zum kalten Ende, wo die letzten Kristalle gebildet wurden, verantwortlich. Während sich bei einem Gradienten von 1150/600°C schon während des Aufziehens Kristalle zu bilden begannen, dauerte es bei den Versuchen mit dem Gradienten 1150/900°C ca. 10 Sekunden, bis sich die ersten Kristalle bildeten (vgl. Abbildung 33). Auch Abbildung 29b bzw. Abbildung 31b verdeutlichen die unterschiedlichen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten bei den verschiedenen Gradienten. Generell kann hier ein Anstieg der Geschwindigkeit mit zunehmendem Temperaturgradienten beobachtet werden.



**Abbildung 33:** Logarithmische Darstellung der relativen Kristallinität über der Zeit für alle vier Temperaturgradienten der  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke

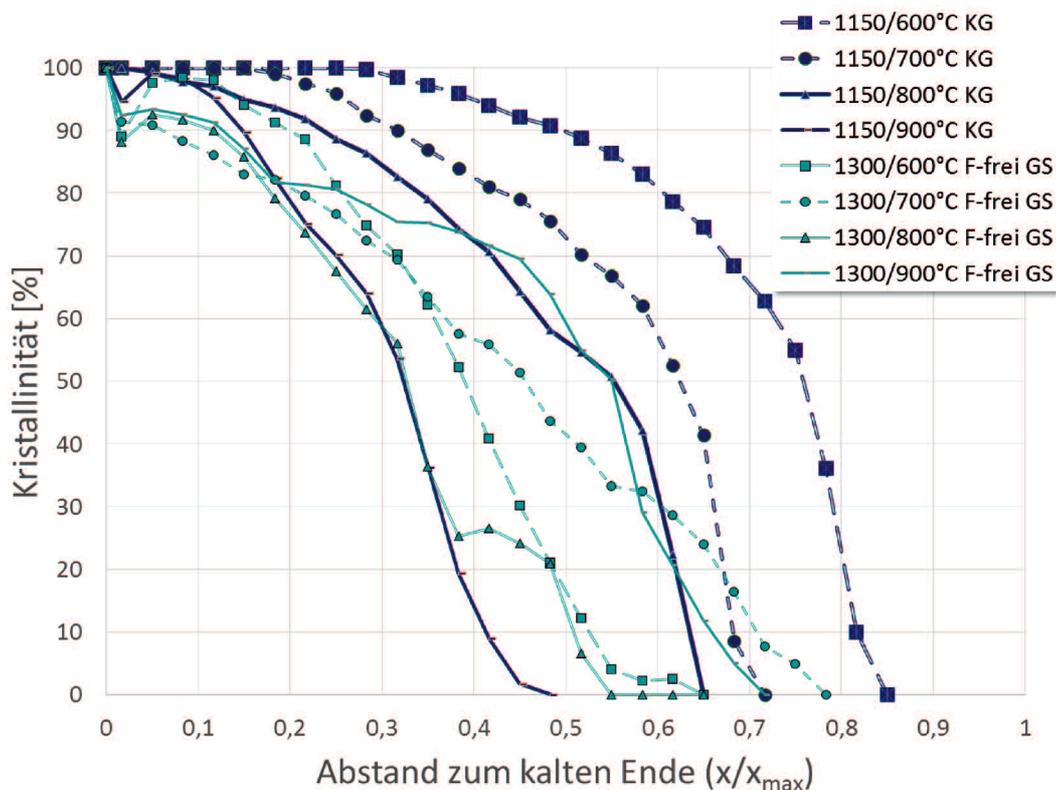
Die plötzliche Verringerung der Kristallinität bei bestimmten Positionen der Kurve lässt sich auf die Bildung von Gasblasen zurückzuführen. Im Bereich dieser Blasen wurden die bereits gebildeten Kristalle verdrängt und weitere wurden erst nach dem Zerplatzen gebildet (siehe Abbildung 27b und Abbildung 29b bei dem Gradienten  $1150/900^\circ C$ ).

Das Kristallisationsverhalten der F-freien Schlacke ist in Abbildung 34 dargestellt. Im Gegensatz zur  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke aus Abbildung 33 kann hier keine Tendenz in Bezug auf Temperaturgradienten und Kristallwachstumsgeschwindigkeit erkannt werden. Die Kurven für die Temperaturen der Kaltseite von  $600-800^\circ C$  zeigen einen ähnlichen Verlauf, nur der Gradient  $1300/900^\circ C$  weicht davon deutlich ab. Gleich nach dem Aufziehen des Schlackenfilms lag in diesem Fall eine Kristallinität von über 60% vor, welche im Laufe der Versuchszeit kontinuierlich weiter anstieg. Dieser abweichende Kurvenverlauf lässt sich durch die große Anzahl an Kristallen, welche sich von Anfang an im Großteil des Schlackenfilms befanden und walzenförmig von der Aufziehvorrichtung in Richtung Heizdraht und wieder zurück bewegten, erklären.



**Abbildung 34:** Logarithmische Darstellung der relativen Kristallinität über der Zeit für alle vier Temperaturgradienten der F-freien Schlacke

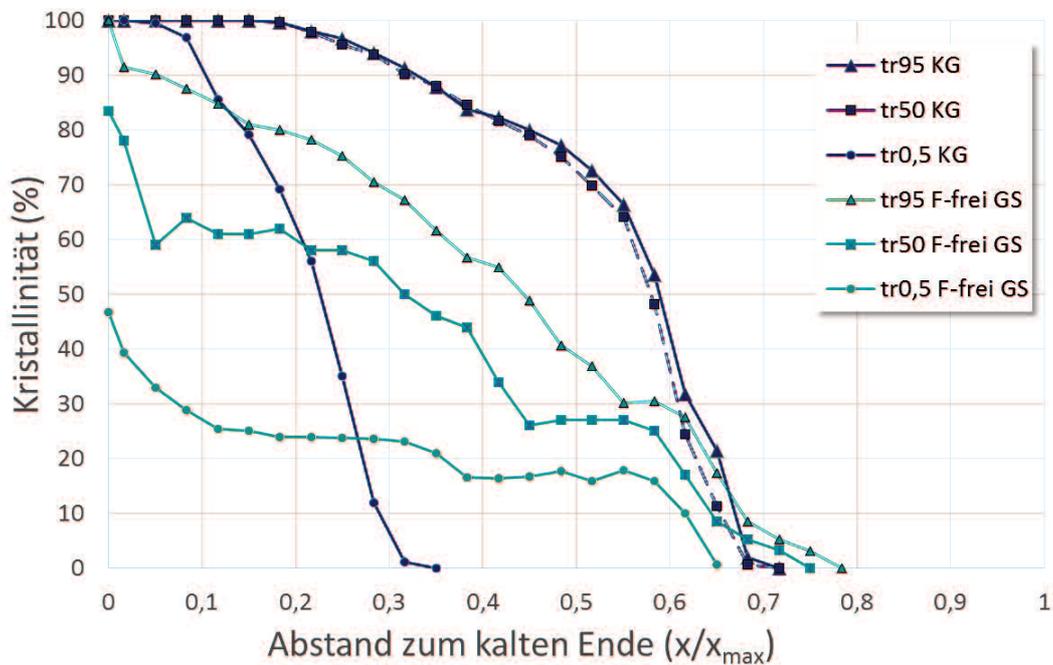
Um die Schlacken miteinander vergleichen zu können, werden jeweils die Darstellungsmethoden 1-3 beider Schlackentypen in einem Diagramm dargestellt. In Abbildung 35 ist Darstellungsmethode 1 für beide Schlacken dargestellt. Für die Schlacke der Zusammensetzung  $3K_2O \cdot 11GeO_2$  verläuft der Graph der Gradienten  $1150/600^\circ C$  und  $700^\circ C$  bis zur Schicht  $0,5\text{mm}$  ( $0,167$ ) annähernd horizontal. Erst dann beginnt der Graph zu sinken. Dies ist mit einer schnellen Kristallisation nach dem Aufspannen der Schlackenschicht zu erklären. Die F-freie Schlacke verhält sich ähnlich, jedoch gibt es keine horizontalen Bereiche, die Kristallinität nimmt kontinuierlich mit zunehmendem Abstand zum kalten Ende ab. Im Vergleich zur  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke findet die Kristallisation jedoch nur über einen geringeren Bereich des Schlackenfilms statt.



**Abbildung 35: Darstellungsmethode 1: Gegenüberstellung des Kristallisationsverhaltens der  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke und der F-freien Schlacke für  $r_{100}$  von allen Temperaturgradienten und  $x_{max}=3\text{mm}$**

In Abbildung 36 wird Darstellungsmethode 2 für beide Schlackentypen grafisch dargestellt. Hier sind die Unterschiede im Kristallisationsfortschritt beider Schlacken deutlicher als für Darstellungsmethode 1. Die F-freie Schlacke erreicht nicht schon bei 50% der verstrichenen Versuchszeit die fast endgültige Kristallinität, sondern es bilden sich bis zum Ende noch kontinuierlich weitere Kristalle, sowohl in Bezug auf die Kristallinität, als auch auf den Abstand zum kalten Ende. Als Grund dafür ist eine stetige homogene Keimbildung mit anschließendem Kristallwachstum zu nennen. Auffallend ist auch der Unterschied in den Graphen für  $t_{r0,5}$ . Für die Schlacke der Zusammensetzung  $3K_2O \cdot 11GeO_2$  erreicht die Kristallfront nur einen Abstand von  $1,1\text{mm}$  ( $0,37$ ) nach  $0,5\%$  der Versuchszeit, die der F-freien Schlacke fast den

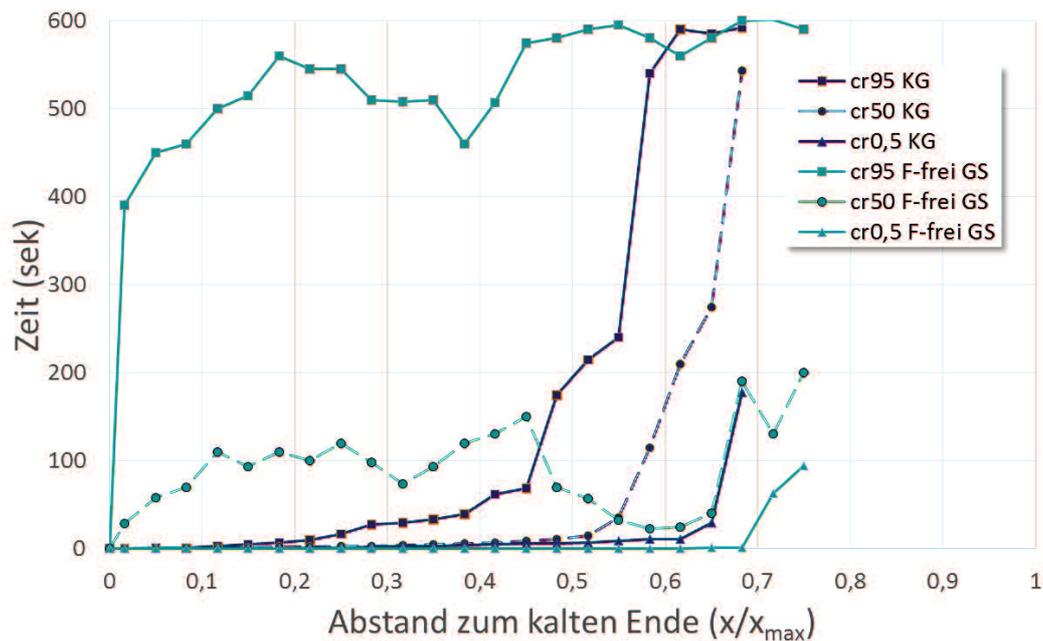
Abstand, welcher auch nach 95% der Versuchszeit erreicht wird. Der Grund dafür sind die nicht nur an der Aufziehvorrichtung wachsenden Kristalle, sondern auch die Kristalle, die innerhalb des Schlackenfilms gebildet werden und sich in diesem bewegen.



**Abbildung 36: Darstellungsmethode 2: Gegenüberstellung des Kristallisationsverhaltens der  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke und der F-freien Schlacke für den Temperaturgradienten  $1150/700^\circ C$  bzw.  $1300/700^\circ C$  mit  $x_{max}=3mm$**

Einen deutlichen Unterschied der beiden Schlackentypen zeigt Darstellungsmethode 3. Der Graph des kristallinen Anteils von 0,5% zeigt einen ähnlichen Trend für beide Schlacken, jedoch unterscheiden sich die beiden Graphen der Schlacken für  $c_{r50}$  und  $c_{r95}$  deutlich. Die Schlacke der Zusammensetzung  $3K_2O \cdot 11GeO_2$  zeigt spontane Kristallisation mit hoher Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Im Gegensatz dazu dauert es bei der F-freien Schlacke nahe dem kalten Ende deutlich länger, bis 95% des kristallinen Anteils erreicht werden, was auf das inkongruente Kristallisationsverhalten zurückzuführen ist. Aufgrund der Bildung von Kristallen auch innerhalb des Schlackenfilms und deren Bewegung werden jedoch die 50% Kristallinität über einen weiten Bereich relativ rasch erreicht.

Um eine Gegenüberstellung des Kristallisationsverhaltens von unterschiedlichen (Gieß-)Schlacken gewährleisten zu können, sollten alle Versuche mit dem gleichen Temperaturgradienten durchgeführt werden. In dieser Arbeit konnte für die  $3K_2O \cdot 11GeO_2$ -Schlacke  $1300^\circ C$  nicht als Temperatur der Heißseite gewählt werden, da diese Probe einen geringeren Schmelzpunkt als die synthetische F-freie Schlacke besitzt. Würde sie auf  $1300^\circ C$  aufgeheizt werden, käme es kaum zu Kristallbildung am kalten Ende. Speziell bei einem Gradienten von  $1300/900^\circ C$  wäre ein Vergleich mit einer anderen Schlacke nicht möglich.



**Abbildung 37: Darstellungsmethode 3: Gegenüberstellung des Kristallisationsverhaltens der  $3K_2O-11GeO_2$ -Schlacke und der F-freien Schlacke für den Temperaturgradienten  $1150/700^\circ C$  bzw.  $1300/700^\circ C$  mit  $x_{max}=3mm$**

Werden die drei Darstellungsmethoden miteinander verglichen, wäre Darstellungsmethode 2 am wenigsten geeignet, um das Kristallisationsverhalten der beiden Schlacken aussagekräftig zu beurteilen, da diese Methode von der gewählten Endzeit abhängig ist bzw. das Ergebnis davon abhängt, ob schon lange vor dieser Endzeit die endgültige Kristallisation erreicht wurde oder nicht (vgl. Abbildung 29a). Wird die Endzeit sehr lange gewählt, dann würden alle Kurven ident verlaufen und es würde kein Unterschied der  $t_{r,0,5}$ - zu der  $t_{r,0,95}$ -Kurve für dieselbe Probe bzw. zwischen verschiedenen Schlacken ersichtlich sein.

Hingegen erweist sich Darstellungsmethode 3 zusammen mit der Darstellungsmethode 1 als sehr zweckmäßig. Es ist möglich für jede Distanz  $x$  die Zeit für einen bestimmten Prozentsatz an relativer Kristallinität dem Diagramm aus Abbildung 37 (Darstellungsmethode 3) zu entnehmen, und anschließend aus dem Diagramm für Darstellungsmethode 1 (vgl. Abbildung 35) für die gleiche Distanz zu ermitteln, welcher absolute Wert dieser relativen Kristallinität entspricht.

Die Verwendung der DHTT um das Kristallisationsverhalten von Gießschlacken zu untersuchen, erwies sich als erfolgreich. Speziell bei idealen, kongruent schmelzenden Schlacken war es möglich, das Kristallwachstum gut zu beobachten und mittels einer geeigneten Software auszuwerten. Inkongruent schmelzende Schlacken erwiesen sich hinsichtlich der Auswertung als aufwendiger, jedoch konnten auch diese mit derselben Methode ausgewertet werden. Basierend auf den erhaltenen Daten aus den Kristallisationsversuchen konnten drei Darstellungsvarianten erarbeitet werden, mit welchen ein Vergleich unterschiedlicher Schlacken nun möglich ist.

## **5 Ausblick**

In dieser Arbeit wurde es möglich, statische Tests mit festgelegten Temperaturgradienten zur Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens von transparenten bis durchscheinenden Schlacken erfolgreich durchzuführen. Da diese Methode hauptsächlich für Gießschlacken eingesetzt werden soll, ist die Durchführung von dynamischen Tests, bei denen beide Seiten mit möglichst betriebsnahen Kühlraten gekühlt werden, erforderlich. Damit könnte die Bewegung des Schlackenfilms und die Änderung der Kristalle in-situ beobachtet werden.

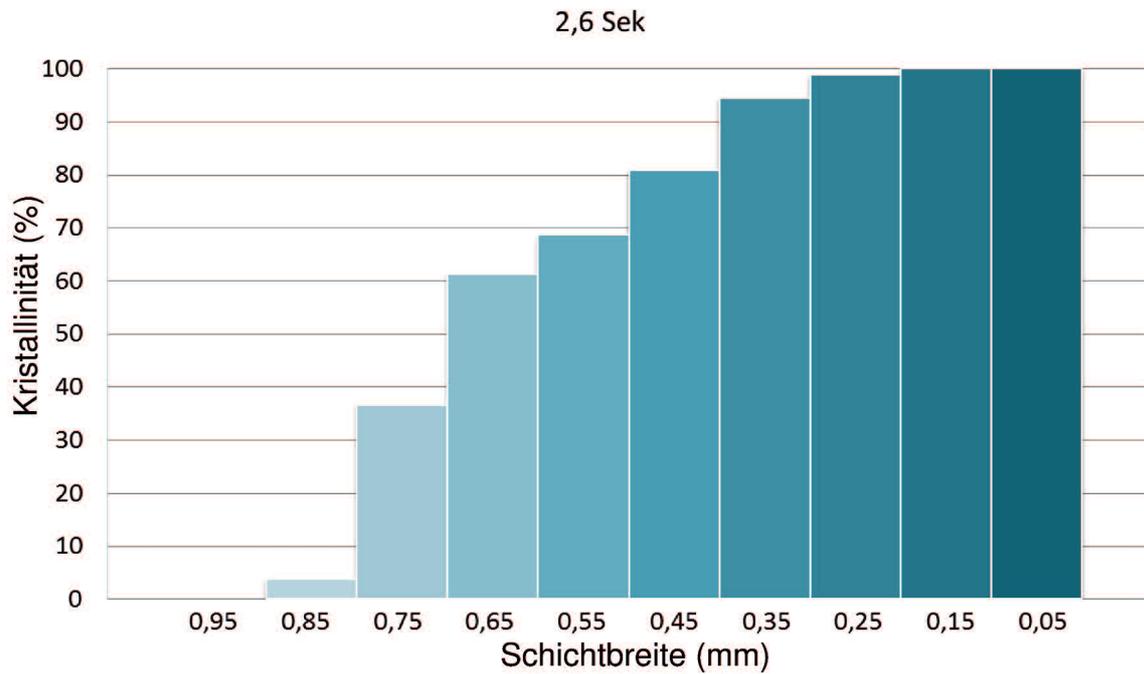
## Literatur

- [1] Soares, R. W.; Fonseca, M. V. A.; Neuman, R.; Menezes, V. J.; Lavinhas, A. O.; Dweck, J.: An application of differential thermal analysis to determine the change in thermal properties of mold powders used in continuous casting of steel slabs. *Thermochemica Acta*, Vol. 318, 131-136 (1998).
- [2] Pinheiro, C. A.; Samarasekera, I. V.; Brimacombe, J. K.; Mold flux for continuous casting of steel Part I. *Iron and Steelmaker*, Vol. 21 (10), 55-56 (1994).
- [3] Benavidez, E.; Santini, L.; Valentini, M.; Brandaleze, E.; Influence of different oxides on the viscosity of fluorine-free mold fluxes. *Procedia Materials Science*, Vol. 1, 389-396 (2012).
- [4] Jonayat, A. S. M.; Thomas B. G.; Transient Thermo-fluid Model of Meniscus Behavior and Slag Consumption in Steel Continuous Casting. *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 45B (5), 1842-1864 (2014).
- [5] Mills, K. C.; Fox, A. B.; Li, Z.; Thackray, R. P.: Performance and properties of mould fluxes. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 32 (1), 26-34 (2005).
- [6] Pinheiro, C. A.; Samarasekera, I. V.; Brimacombe, J. K.; Mold flux for continuous casting of steel Part II. *Iron and Steelmaker*, Vol. 21 (11), 62 (1994).
- [7] Persson, M.; Görnerup, M.; Seetharaman, S.; Viscosity Measurements of some Mould Flux Slags. *ISIJ International*, Vol. 47 (10), 1533-40 (2007).
- [8] Pinheiro, C. A.; Samarasekera, I. V.; Brimacombe, J. K.; Mold flux for continuous casting of steel Part III. *Iron and Steelmaker*, Vol. 21 (12), 12-14 (1994).
- [9] Wang, Z.; Shu, Q.; Chou, K.; Viscosity of Fluoride-Free Mold Fluxes Containing B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. *steel research international*, Vol. 84 (8), 766-776 (2003).
- [10] Gronebaum, R.-H.; Pischke, J.: Untersuchungen an Gießpulvern mittels der thermischen Analyse. *Stahl und Eisen*, Vol. 127, (11), 51-58 (2007).
- [11] Unamuno, I.; Ciriza, J.; Arteaga, A.; Laradogoitia, J. J.; Mould powder properties characterisation for billet casting at Sidenor Basauri. *Proceedings of the 6th European Conference on Continoius Casting*, 1-11 (2008).
- [12] Gronebaum, R.-H.; Pischke, J.: The function of mould fluxes and the estimation of its properties, In: *Konferenzbericht des 49. Internationalen Feuerfest-Kolloquiums 2006*, Aachen, Deutschland, 211-214 (2006).
- [13] Divry, E.; Paransky, E.; Rigaud, M.; Characterization of continuous casting mold fluxes. *Ladle and Tundish Metallurgy: as held at the 41st Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM 2002)*; Montreal, Quebec; Canada; 11-14 August 2002, 55-68 (2002).
- [14] Divry, E.; Vermeulen, Y.; Paransky, E.; Rigaud, M.; Crystallization of continuous casting mold fluxes. *Electric Furnace Conference Proceedings 2002*, San Antonio, Texas, USA, 735-744 (2002).

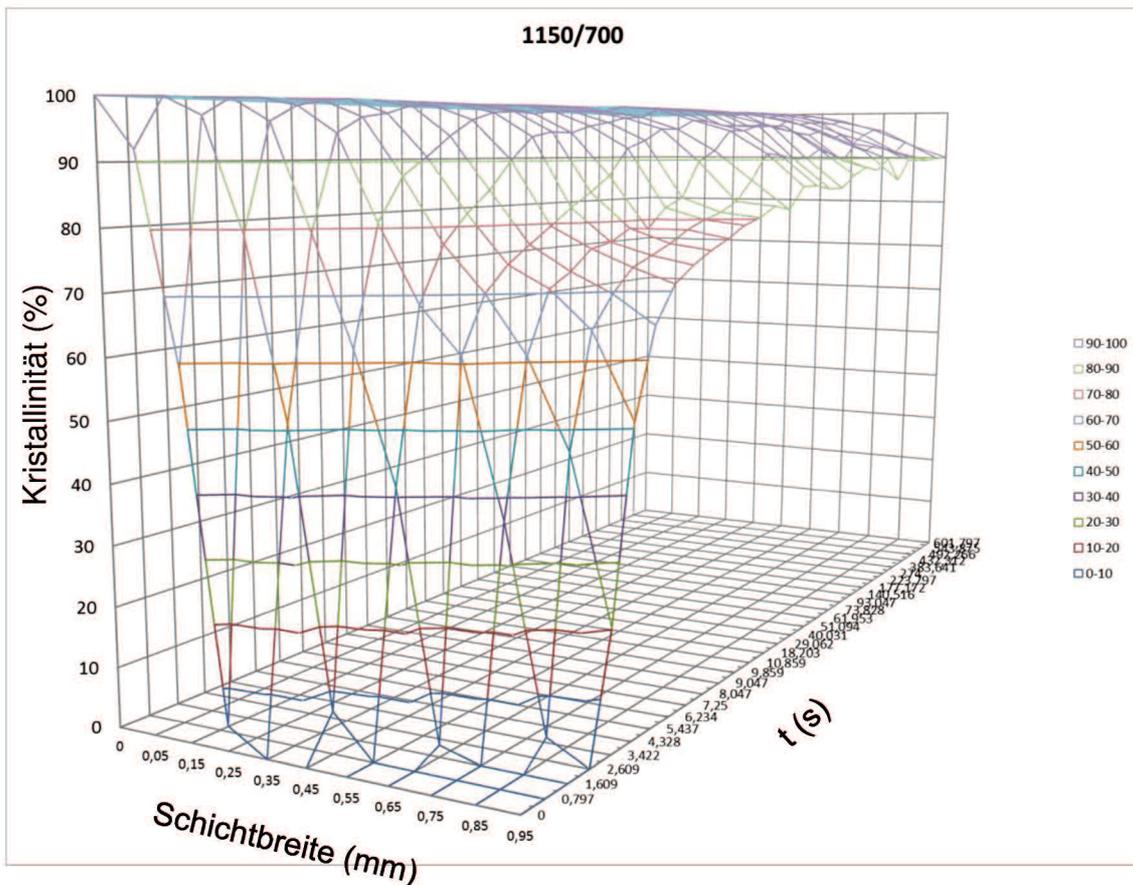
- [15] Watanabe, K.; Suzuki, M.; Murakami, K.; Kondo, H.; Shiomi, T.: Development of mold powder for high speed casting of middle carbon steel. In: 79<sup>th</sup> Conference of the Steelmaking Division of the Iron and Steel Society 1996; Pittsburgh; USA; 265-267 (1996).
- [16] Boccaccini, A. R.; Hamann, B.: Review In situ high-temperature optical microscopy. *Journal of Materials Science*, Vol. 34 (22), 5419-5436 (1999).
- [17] Kölbl, N.; Harmuth, H.; Hot stage microscopy for in situ observations of the melting and crystallisation behaviour of mould powders.. 73-81 (2008).
- [18] Kölbl, N.; Marschall, I.; Harmuth, H.; Investigation of the melting behaviour of mould powders., 1031-1040 (2009).
- [19] Ferrando, M.; Růžek, A.; Zator, M.; López, F.; & Güell, C.; An Approach to Membrane Fouling Characterization by Confocal Scanning Laser Microscopy. *Journal of Membrane Science*, Vol. 250 (1), 283-93 (2005).
- [20] Stanciu, S. G.; Coltuc, D.; Tranca, D. E.; Stanciu, G. A.; Matching DSIFT Descriptors Extracted from CSLM Images. *Engineering*, Vol. 5 (10), 199-202. (2013).
- [21] Erhältlich im Internet unter: [http://www.univie.ac.at/mikroskopie/3\\_fluoreszenz/clsm/1\\_einleitung.htm](http://www.univie.ac.at/mikroskopie/3_fluoreszenz/clsm/1_einleitung.htm) [Stand: 07.07.2015]
- [22] Bernhard, C.; Schider, S.; Sormann, A.; Xia, G.; Ilie, S.; Erste Ergebnisse des neuen Hochtemperatur-Konfokalmikroskops am Lehrstuhl für Metallurgie. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, Vol. 156 (5), 161-167 (2011).
- [23] Jones, P. T.; Desmet, D.; Guo, M.; Durinck, D.; Verhaeghe, F.; Van Dyck, J.; 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*, Vol. 27 (12), 3497-3507 (2007).
- [24] Zhang, Z.; Li, J.; Liu, P.; Crystallization behavior in fluoride-free mold fluxes containing TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Iron and Steel Research International*, Vol. 18 (5), 31-37 (2011).
- [25] Prapakorn, K.; Seetharaman, S.; Cramb, A. W.; A comparison of different techniques for determining the crystallization temperature of slags. In: 84th Steelmaking Conference; Baltimore, MD, USA; 25-28 März 2001, 357-368 (2001).
- [26] Heulens, J.; Blanpain, B.; Moelans, N.; Analysis of the isothermal crystallization of CaSiO<sub>3</sub> in a CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> melt through in situ observations. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31 (10), 1873-1879 (2011).
- [27] Kashiway, Y.; Cicutti, C. E.; Cramb, A. W.: Development of double and single hot thermocouple technique for in situ observation and measurement of mold slag crystallization. *ISIJ International*, Vol. 38, Nr. 4, 348-356 (1998).
- [28] Orrling, C.; Fang, Y.; Phinichka, N.; Sridhar, S.; Cramb, A. W.; Observation and Measurement of Solidification Phenomena at High Temperatures. *JOM-e* 51 (1999) 0-11, Erhältlich im Internet unter: <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/9907/orrling/Orrling-9907.html> [Stand: 15.07.2015]

- [29] Yang, J.; Cui, Y.; Wang, L.; Sasaki, Y.; Zhang, J.; Ostrovski, O.; Kashiwaya, Y.; In-Situ study of crystallization behavior of a mold flux using single and double hot thermocouple technique. *Steel Research International*, Vol. 86 (6), 636-643 (2015).
- [30] Prapakorn, K.; Cramb, A. W.; Initial solidification behavior in continuous casting: The effect of MgO on the solidification behavior of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based slags, 3-10 (2004).
- [31] Orrling, C.; Sridhar, S.; Cramb, A. W.; In situ observations and thermal analysis of crystallization phenomena in mold slags. *High Temperature Materials and Processes*, Vol. 20 (3-4), 195-199 (2001).
- [32] Kashiwaya, Y.; Cicutti, C. E.; Cramb, A. W.; Crystallization behavior of mold slags. *Steelmaking Conference Proceedings*, Vol. 81, 185-191 (1998).
- [33] Lachmann, S.; Scheller, P. R.; Crystallization behaviour of synthetic mould slags., In: 6th European Continuous Casting Conference, 1-10 (2008).
- [34] Murthy MK, Long L, Ip J.; Studies in Germanium Oxide Systems: IV, Phase Equilibria in the System K<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.51 (11), 663 (1968).

## Anhang



Anhang 1: Grafische Darstellung eines Balkendiagramms als Kristallinität über den einzelnen Schichten nach 2,6 Sekunden



Anhang 2: Dreidimensionale grafische Darstellung der Kristallinität über der Zeit und der Schichtbreite