

**Charakterisierung und Gegenüberstellung des
Aufschmelz- und Erstarrungsverhaltens zweier
Gießpulver**

Diplomarbeit am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde der
Montanuniversität Leoben

vorgelegt von

Volkmar Kircher

eingereicht

Leoben, im Mai 2012

Eidesstattliche Erklärung

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

Leoben, Mai 2012

Volkmar Kircher

Danksagung

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

Ich möchte mich hiermit herzlich bei Frau Dipl.-Ing. Irmtraud Marschall bedanken, die die wissenschaftliche Betreuerin dieser Arbeit war und mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist.

Vielen Dank an alle Mitarbeiter des Gesteinshütteninstitutes, die mich immer tatkräftig unterstützt haben. Vor allem muss ich mich bei Herrn Horst Hopfinger und Frau Dipl.-Ing. Dr. mont. Nathalie Kölbl bedanken, die viel zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin, die mich während meiner Studienzeit immer unterstützt haben.

Kurzfassung

Der Strangguss von Stahl dient der Formgebung des flüssigen Stahls durch gezieltes Erstarren. Ein wichtiger Gießhilfsstoff dafür ist Gießpulver, das den Stahl vor Oxidation schützt, die Stahloberfläche am Meniskus thermisch isoliert, zwischen Strang und Kokille eine möglichst kontrollierte Wärmeabfuhr gewährleistet und den Strang schmiert. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Gießpulver, die alternierend zum Vergießen von Weichstahl verwendet werden, unterschiedliches Betriebsverhalten zeigen und von verschiedenen Herstellern kommen, charakterisiert. Deren Aufschmelz- und Kristallisationsverhalten wurden unter Laborbedingungen analysiert und gegenübergestellt. Die Charakterisierung der granulierten Gießpulver, mit der internen Bezeichnung E-2011-009 und E-2011-018 erfolgte mittels chemischer Analyse, Siebanalyse, Schüttdichte nach Böhme, Simultanthermoanalyse und Heitzschmikroskopie, die Gießpulverproben der mineralogischen Untersuchungen, wie Röntgendiffraktometeranalyse und mikroskopischer Analyse durch Auflichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse, wurden stufengeglüht oder erstarrten bei 900°C.

Die C/S Verhältnisse der Gießpulver liegen mit 0,84 für E-2011-009 und 0,88 für E-2011-018 nahe beieinander. E-2011-009 weist einen höheren Fluor- und MgO Gehalt auf, während E-2011-018 höhere Na₂O, Al₂O₃ und Kohlenstoff Gehalte besitzt. Aufgrund des höheren Kohlenstoff Gehaltes ist dessen Glühverlust auch höher als jener von E-2011-009.

Die Gießpulver enthalten die gleichen Hauptphasen Wollastonit und Fluorit sowie die Hauptkomponenten Flugaschen und Glasbruch, wobei E-2011-018 zwei unterschiedliche Wollastonitarten enthält. Kohlenstoff, Quarz und Kalzit sind Nebenphasen, Diopsid und Hämatit kommen nur sporadisch vor. E-2011-009 enthält außerdem vereinzelt Soda, Na-Ca-Karbonat (N/C~1), Periklas und Rutil. E-2011-018 beinhaltet stattdessen Tabulartonerde und Na-Ca-Fluorid. Der Na₂O Gehalt der Glasscherben von E-2011-009 ist vergleichsweise höher.

Aufgrund ähnlicher Flammpunkte und Masseverluste kann darauf geschlossen werden, dass für die Granulation beider Gießpulver wahrscheinlich Kunstharz benutzt wurde. Ruß und Koks sind in beiden Pulvern enthalten, Graphit dürfte der vierte Kohlenstoffträger von E-2011-009 sein und Flugaschenkohlenstoff möglicherweise der von E-2011-018. Die Gießpulver verlieren unter 200°C Masse in Form von Feuchtigkeit und beginnender Zersetzung der Soda, die Zersetzung der restlichen Karbonate findet oberhalb von 450°C bis ca. 730°C statt und zwischen 500°C und 750°C werden Cuspidin, Combeit und Nephelin gebildet. Außerdem entstehen Natrium-Calcium-Silikat und Natrium-Aluminium-Silikat-Sulfid in E-2011-009 und Lazurit in E-2011-018. Bei 750°C konnte nur noch in E-2011-018 Kohlenstoff detektiert werden. In beiden Gießpulvern wurde bei 900°C die Bildung einer NAS₃ Phase festgestellt. E-2011-018 besitzt eine geringere Schüttdichte, sintert schneller

und schmilzt früher auf, da sich die meisten Phasen in E-2011-009 bei ca. 100°C höheren Temperaturen auflösen. Ab 1100°C treten durch Reaktionen mit dem Stahltiegel neben Cuspidin und einer Glasmatrix noch Chromit- bzw. Magnesiachromitphasen bei E-2011-009 auf. Die Simultanthermoanalyse zeigt beim Schmelzen beider Gießpulverproben bei ca. 1115°C ein Peakmaximum, wobei die letzten Cuspidinkristalle in E-2011-009 bei 1245°C und in E-2011-018 schon bei 1195°C schmelzen. Cuspidinkristalle, die aus Wollastonit oder Fluorit wachsen, bilden meist gerichtete, parallele Kristalle. Kristallisiert Cuspidin aus einer Schmelze, so wachsen die Kristalle zufällig angeordnet.

Während des Abkühlens und Erstarrens der Gießpulverschlacken konnte ebenfalls ein gemeinsames Peakmaximum mittels STA detektiert werden, welches bei 1083°C liegt. Die Erstkristallisation beginnt in E-2011-009 bei 1153°C, die von E-2011-018 bei 1130°C. Beide Gießpulverschlacken zeigen dendritisches Wachstum mit nadeligen Cuspidinkristallen. Nur auf der Gießschlackenoberfläche von E-2011-009 konnten schwimmende schuppenartige Kristalle entdeckt werden. In E-2011-018 hingegen wachsen kleine Kristalle zu deutlich massiveren nadelähnlichen Kristallen zusammen. Diese Morphologie konnte auch bei den durch Erstarrung bei 900°C hergestellten Gießschlackenproben, die nur aus Cuspidin und Glasphase bestehen, analysiert werden. Die Cuspidinkristalle der Gießschlacke E-2011-018 besitzen, unabhängig von den Haltezeiten, im Gegensatz zu E-2011-009 größere Kristalldurchmesser. Der Kristallphasenanteil beider Gießpulverschlacken liegt nach einer Haltezeit von 10 Minuten bei 900°C ungefähr bei 40 %. E-2011-009 scheint schneller auszukristallisieren, da der Kristallphasenanteil schneller ansteigt, dennoch sind die Kristallphasenanteile der Proben nach einstündiger Erstarrung mit rund 47 % beinahe ident.

Inhaltsverzeichnis

1.	PROBLEMSTELLUNG	1
2.	STAND DES WISSENS	1
2.1	Kurzdarstellung des Stranggusses von Stahl.....	1
2.2	Funktionen und Eigenschaften von Stranggießpulvern und Gießschlacken	2
2.2.1	Technische Funktionen von Gießpulvern und deren Schlacken.....	2
2.2.2	Verhalten des Gießpulvers in der Kokille	3
2.2.3	Chemische Zusammensetzung von Gießpulvern	6
2.2.4	Mineralogische Zusammensetzung von Gießpulvern	7
2.2.5	Aufschmelzen von Gießpulvern und Kristallisation von Gießschlacken	9
2.2.6	Ternäres Phasensystem CaO-SiO ₂ -CaF ₂	13
3.	DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN	15
3.1	Chemische Analyse.....	15
3.2	Simultanthermoanalyse (STA)	15
3.3	Herstellen der Proben durch Stufenglühungen und Erstarren.....	16
3.3.1	Stufenglühungen	16
3.3.2	Erstarren	17
3.4	Mineralogische Untersuchungen.....	18
3.4.1	Röntgendiffraktometeranalyse (RDA)	18
3.4.2	Mikroskopische Untersuchungen	18
3.4.2.1	Auflichtmikroskop.....	19
3.4.2.2	Rasterelektronenmikroskop (REM) inklusive Röntgenmikroanalyse	19
3.4.2.3	Heiztischmikroskopie (HTM).....	20
4.	ERGEBNISSE UND INTERPRETATION	22
4.1	Ergebnisse der Chemische Analyse	22
4.1.1	Ergebnisse der Siebanalyse und Schüttdichte.....	23
4.2	Ergebnisse der Simultanthermoanalyse (STA)	24

4.3	Ergebnisse der makroskopischen Betrachtung	27
4.3.1	Makroskopische Betrachtung der Stufenglühungen	27
4.3.2	Makroskopische Betrachtung der Erstarrung	30
4.4	Ergebnisse der Röntgendiffraktometeranalyse (RDA)	31
4.4.1	RDA Ergebnisse der Stufenglühungen	31
4.4.2	RDA Ergebnisse der Erstarrungsversuche	33
4.5	Ergebnisse der Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie	34
4.5.1	Ergebnisse der mikroskopischen Analyse der Stufenglühungen	34
4.5.2	Ergebnisse der mikroskopischen Analyse der Erstarrungsversuche	53
4.6	Ergebnisse Heitzischmikroskopie (HTM)	59
5.	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	67
6.	ANHANG	A 1
A	Mineralphasenverzeichnis	A 1
B	Literaturverzeichnis	A 2
C	Tabellenanhang	A 6

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung

DTA	Differentialthermoanalyse
HTM	Heiztischmikroskopie
ICP - OES	inductively coupled plasma - optical emission spectrometry
RDA	Röntgendiffraktometeranalyse
REM	Rasterelektronenmikroskop
STA	Simultanthermoanalyse
TG	Thermogravimetrie
ULC	ultra low carbon
Gew. %	Gewichtsprozent
Vol. %	Volumsprozent

Symbol

A	Al ₂ O ₃
C	CaO
F̄	CaF ₂
M	MgO
N	Na ₂ O
S	SiO ₂
Å	Ångström [10 ⁻¹⁰ m]
θ	Temperatur [°C]

1. Problemstellung

Die Gießpulver, zweier verschiedener Hersteller, mit der internen Bezeichnung E-2011-009 und E-2011-018 werden bei der Voestalpine Stahl GmbH im Strangguss alternierend zum Vergießen von Weichstahl verwendet. Die Gießpulver zeigen ein unterschiedliches Betriebsverhalten. Unter Laborbedingungen soll das Aufschmelz- und Kristallisationsverhalten der Pulver analysiert und gegenübergestellt werden. Die Charakterisierung der zwei Gießpulver ist mittels Simultanthermoanalyse, Stufenglühung und mineralogischen Untersuchungen durchzuführen.

2. Stand des Wissens

2.1 Kurzdarstellung des Stranggusses von Stahl

Stranggussanlagen sind „Erstarrungsmaschinen“, die durch gezielte Kühlung den flüssigen Stahl kontinuierlich und allmählich in festes Halbzeug umwandeln. Eine Anforderung an den Stahl ist es, bereits im Erstarrungszustand möglichst homogen und fehlerfrei zu sein [1]. In diesem Zusammenhang spielt Gießpulver eine wichtige Rolle, auf die in Kapitel 2.2 näher eingegangen wird. Die Funktionsweise einer Stranggussanlage ist in Abbildung 1 ersichtlich.

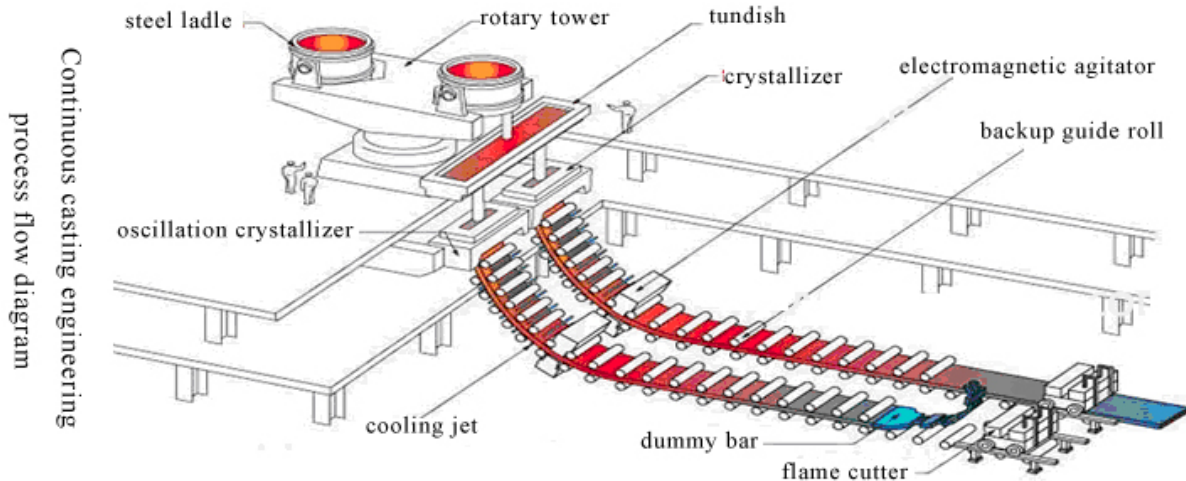


Abb. 1: Flussdiagramm eines Stranggießprozesses [2]

Gießpfannen transportieren den flüssigen Stahl an die Stranggussanlage, wo sie durch Greifarme vom Pfannendrehturm übernommen werden. Die Gießpfannen werden über dem Gießverteiler (Tundish) positioniert und ein Schattenrohr wird angebracht, durch das der Stahl oxidationsfrei in den Verteiler fließen kann. Über einen Tauchausguss gelangt der flüssige Stahl vom Verteiler in die gekühlte Kupferkokille, die als primäre Kühlung bezeichnet wird. Hier wird auf die flüssige Stahloberfläche kontinuierlich Gießpulver [1]. Die Kokille bestimmt die Abmessungen des erstarrenden Stranges. Ein „Kaltstrang“ leitet den Gießbeginn ein, der die Kokille solange verschließt, bis sich die Strangschale ausgebildet

hat. Aus der Kokille, die durch oszillierende Hubbewegungen ein Anhaften des Stranges an ihren Wänden verhindert, tritt der Strang mit der gerade erstarrten Haut aus. Führungsrollen transportieren den Strang, mit noch flüssigem Kern in eine Sekundärkühlstufe, wo der Stahl schließlich völlig erstarrt. Anschließend wird der Strang von Rollen meist horizontal gebogen und von Schneidbrennern abgelängt. Die Zahl der Stränge einer Stranggussanlage wird vom Strangformat beziehungsweise von der erforderlichen Durchflussmenge bestimmt. Knüppel-Anlagen können bis zu acht Stränge bedienen, Brammen gießt man in einem oder zwei Strängen [3].

2.2 Funktionen und Eigenschaften von Stranggießpulvern und Gießschlacken

Stranggießpulver werden in die Kupferkokille, auf die flüssige Stahloberfläche aufgegeben, wo der im Pulver enthaltene Kohlenstoff abbrennt, das Gießpulver zu sintern beginnt und anschließend komplett aufschmilzt. Die flüssige Schlacke infiltriert den Gießspalt zwischen Strang und Kokille, erstarrt dabei partiell und bildet eine ca. 1-2 mm feste und eine ca. 0,1 mm flüssige Schlackenschicht, die die Schmierung der Strangschale übernehmen [4]. Die für die Auswahl eines Gießpulvers wichtigen Kriterien, wie Schichtdicke der flüssigen Schlacke, die Ausbildung der Schlackenkruste und der spezifische Verbrauch an Gießpulver, werden durch betriebliche Faktoren maßgeblich beeinflusst. Einige dieser Faktoren sind die Größe der Gießwellen, die durch hohe Ausflussgeschwindigkeiten am Tauchausguss entstehen, Eintauchtiefe und Austrittswinkel der Tauchausgüsse, Ar-Menge im Ausguss, Ablagerungen, Gießspiegelschwankungen, Kokillenoszillation, Wandtemperatur der Kokille, Wasserstoffgehalt des Stahles, Gießgeschwindigkeit und die Analyse des Stahles [5].

2.2.1 Technische Funktionen von Gießpulvern und deren Schlacken

Das Gießpulver und die daraus resultierende Schlacke müssen folgende Funktionen gewährleisten, damit die Produktion eines qualitativ hochwertigen Halbzeugs sichergestellt ist [6, 1]:

- i. Wärmeisolation zur Verhinderung einer Teilerstarrung an der Stahloberfläche
- ii. Schutz des Metalls vor der Oxidation durch den Luftsauerstoff
- iii. Absorption von an der Oberfläche aufsteigenden Einschlüssen
- iv. Schmierung des Kontakts zwischen Metall und Kokille
- v. Unterstützung eines gleichmäßigen, an die Gießbedingungen angepassten Wärmeübergangs

i. Wärmeisolation der Stahloberfläche

Die Wärmeisolation ist eine Funktion der Pulver- oder Granulat-Schicht, die in der Kokille die Oberfläche des flüssigen Stahls vor Temperaturverlust durch Wärmestrahlung schützt [7]. Der Wärmeentzug in Richtung Schlacke muss begrenzt werden, damit sich keine Eisenkristalle unterhalb der Schlackenschicht bilden. Eine ausreichend starke Konvektion innerhalb des flüssigen Stahls verhindert zusätzlich, dass Eisenkristalle in der Nähe der Metall-Schlacke Grenzfläche wachsen und dort verweilen [1].

ii. Schutz vor Oxidation

Der flüssige Stahl wird von Gießschlacke und Gießpulver abgedeckt und somit vor Oxidation geschützt. Unterstützend reagiert Kohlenstoff mit dem Luftsauerstoff und bildet eine reduzierende Atmosphäre innerhalb der Gießpulverschüttung [4]. Der Eisenoxidgehalt eines Stranggießpulvers beeinflusst direkt den Sauerstofftransport durch die Schlackenschicht [8, 9, 1]. Da eisenoxidreiche Gießpulver die Stahlqualität negativ beeinflussen, weisen die meisten Stranggießpulver heute einen Gehalt von weniger als 4 Gew.% Gesamteisen und viele von ihnen sogar weniger als 1 Gew.% Gesamteisen auf [1].

iii. Absorption von Einschlüssen

Eine weitere Funktion der Gießschlacke ist die Absorption von nichtmetallischen Einschlüssen, die an der Grenzfläche von Schlacke zu Stahl auftritt. Die Einschlüsse gelangen in diesem Bereich aus dem flüssigen Stahl an die Stahloberfläche und werden von der Schlacke absorbiert [7].

iv. Schmierung der Kokille

Die Schlacke arbeitet als Schmierfilm zwischen der Kokillenwandoberfläche und der schon erstarrten Stahloberfläche. Dadurch wird die auftretende Reibung stark reduziert und sogenannte „Kleber“ vermieden [7]. Die Art der vorliegenden Reibung kann von der Lage in der Kokille abgeleitet werden. Im oberen Bereich der Kokille, wo die Strangschale noch sehr dünn ist und die Schlackentemperatur circa 1400°C bis 1500°C beträgt, überwiegt eine hydrodynamische Schlackenschmierung. Aufgrund des Kupferverschleißes im unteren Bereich der Kokille kann auf eine Fest/Fest-Reibung geschlossen werden [1].

v. Gleichmäßiger Wärmeübergang

Der Schlackenfilm garantiert eine gleichmäßige Verteilung des Wärmeflusses vom Stahl zur Kokillenwand hin. Dadurch werden Längs-, Querrisse und andere Rissarten unterdrückt, für die vor allem die peritektischen Güten anfällig sind [7]. Die Oberflächenqualität ist im Strangguss hauptsächlich von der konstanten Dicke des Schlackenfilms abhängig [1].

2.2.2 Verhalten des Gießpulvers in der Kokille

Der Transport des Gießpulvers beziehungsweise der Gießpulverschlacke durch die Kokille kann eingeteilt werden in die Bereiche Oberfläche, Schlackeninfiltration und Schlackenschmierung im Spalt [1], wobei die Infiltration der flüssigen Schlacke in die Lücke zwischen Strangschale und Kokille der Schlüsselprozess im Strangguss ist, da eine gute Schmierung und gleichmäßige Wärmeübertragung zwischen Strang und Kokille sicherzustellen ist [10].

Die Abbildung 2 zeigt die verschiedenen gebildeten Schichten, die vom Einbringen des festen Pulvers, bis zum Austragen der erstarrten Gießschlacke in der Kokille gebildet werden.

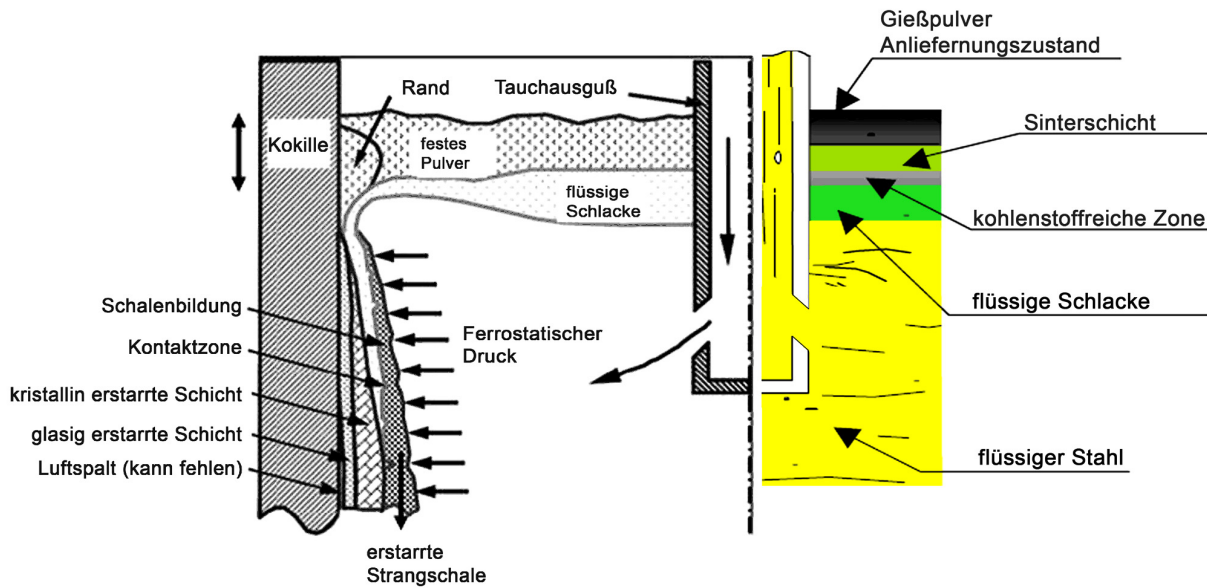


Abb. 2: Verhalten des Gießpulvers in der Kokille [11, 4]

- **Gießpulver- und Schlackenverhalten an der Oberfläche:**

Durch den großen Temperaturunterschied zwischen Stahl und Luft stellt sich ein Temperaturprofil in der Gießpulverschüttung ein, aufgrund dessen werden unterschiedliche Schichten ausgebildet. Das frisch aufgegebene Gießpulver bildet die oberste, fast unveränderte Pulverschicht, unter der auf der Höhe des Schlackenrandes eine teilweise geschmolzene Sinterschicht liegt. Unterhalb der Sinterschicht befindet sich eine kohlenstoffreiche Zone, die in flüssige Schlacke übergeht [4]. Diese 1 bis 25 mm starke flüssige Gießschlackenschicht wird gebildet, da Gießpulver durch die hohe Temperatur des flüssigen Stahls bei direktem Kontakt aufschmilzt [1]. Weiterführend wird das Aufschmelzen von Gießpulvern in Kapitel 2.2.5 erörtert.

- **Schlackeninfiltration im Meniskus**

Im Wandbereich trifft die flüssige Schlacke auf die wassergekühlte Kupferkokille und wird durch den Wärmeentzug sehr viskos oder erstarrt. Durch diesen „Anstrichmechanismus“ bildet die Schlacke einen Überzug auf der Kupferwand, der durch die Bewegung der Kokille in Kontakt mit dem flüssigen Stahl kommt, wieder aufschmilzt und damit die Infiltration einleitet. Die Schlackenmenge, die bei jedem Hub abgelagert wird, hängt von der Höhe der flüssigen Schlackenschicht und von der Dauer der Aufwärtsbewegung der Kokille während der Negativstrip-Periode ab [1]. Die Negativstrip-Periode bezeichnet die Zeit, in der sich die Kokille mit einer höheren Geschwindigkeit als der Stahlstrang nach unten bewegt [12]. Es kann eine Schlackenrandbildung beobachtet werden, wenn der Kokillenüberzug durch Veränderungen des Meniskusniveaus nicht ganz aufschmelzen kann und somit dicker wird. Schlackenränder können zu Einschlüssen führen, die die Stahlqualität mindern. Durch Konvektionsbewegungen im Stahl können Wellen am Meniskus entstehen, die mögliche Unterbrechungen der Infiltration bewirken. Das führt örtlich zu einer wesentlichen Abnahme der Schlackenschicht und zu einer gefährlichen Unterbrechung der Schmierung, die sich ebenfalls negativ auf die Stahlqualität auswirkt [1].

• **Schlackenschmierung im Spalt**

Die Schmierwirkung eines Gießpulvers beruht auf den physikalischen Eigenschaften der aus den Pulvern entstandenen Schlacke [5]. Die Abwärtsbewegung des festen Stahls sorgt für den Transport der flüssigen Schlacke, die wie ein hydrodynamisches Schmersystem wirkt. Die Reibungskräfte zwischen Kokille, Schlackenschicht und Stahlstrang führen dazu, dass eine Seite der Schlacke der Kokille folgt und die andere Seite von der Stahlschale mitgezogen wird. Der eingezogene Schlackenfilm ist unter üblichen Stranggießbedingungen circa 0,1mm dick, wobei die Gesamtschlackendicke ein Mehrfaches betragen kann. Der Gießpulververbrauch wird üblicherweise in Kilogramm Gießpulver pro Tonne Stahl angegeben und liegt in etwa bei 0,4 bis 0,7 kg/t vergossenem Stahl. Der durchschnittliche Pulververbrauch (Formel 1) an der freien Oberfläche kann berechnet werden, als die Masse q , die in der Oberflächen- und Zeiteinheit aufschmilzt [1].

$$\dot{q} = \frac{Q}{1000} \cdot \frac{V_{Cast}}{60} \cdot \rho_m \tag{1}$$

- \dot{q} durchschnittlicher Pulververbrauch [kg Pulver m⁻²s⁻¹]
- Q Gesamtverbrauch [kg/t]
- V_{Cast} Absenkgeschwindigkeit [m/min]
- ρ_m Dichte Stahl flüssig [7000 kg/m³]

Die Schlackenschichtdicke ist optimal, wenn das Verhältnis des kontinuierlich abgezogenen Stahls mit der Aufschmelzzeit des Pulvers gut übereinstimmt [7]. Ein zu niedriger Gießpulververbrauch bewirkt eine Verklebung des Stranges mit der Kokille, was letztendlich zu einem Durchbruch führt. Das kann vermieden werden, indem die Pulververbrauchsrate über 0.30 kg m⁻² gehalten wird, außer beim Maschinenbaustahl, wo eine Rate von 0.15 kg m⁻² ausreichend ist [13].

Zum Abschluss dieses Unterkapitels sind in Tabelle 1 die wichtigsten Funktionen und Eigenschaften von Gießpulvern und Gießschlacken zusammengefasst.

	Funktion	Eigenschaft	beeinflussbar durch
Pulver	x Thermische Isolierung	x Wärmeleitfähigkeit	x Korngröße
	x Vermeidung von Reoxidation	x Aufschmelzverhalten	x Schüttdichte
			x Kohlenstoff
			x mineralogische und chemische Zusammensetzung
Schlacke	x Schmierung	x rheologische Eigenschaften	
	x Regulierung des Wärmeübergangs	x Kristallisationsneigung	
		x Wärmeleitfähigkeit	
	x Aufnahme nicht-metallischer Abscheidungen	x Wärmeübergangswiderstand	x Chemische Zusammensetzung
		x Grenzflächenspannung zw. Schlacke-Stahl	
	x Lösungs- und Aufnahmevermögen für nicht-metallische Abscheidungen		
	x Vermeidung der Reoxidation	x Oxidationsvermögen	

Tab. 1: Funktionen und Eigenschaften von Gießpulvern und Gießschlacken [14]

2.2.3 Chemische Zusammensetzung von Gießpulvern

Gießpulver sind ein Gemisch von Oxiden, das im Normalfall auf dem System $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ basiert, und dem Alkali-Oxide (z.B. Na_2O) und Fluoride (z.B. CaF_2) als Fließmittel zugegeben werden. Zudem enthalten sie meist drei bis sechs Prozent Kohlenstoff, um die Schmelzeigenschaften zu kontrollieren und die thermische Isolation der Stranggießpulverschlacke zu verbessern [15].

Die, aus den vielfältigen Komponenten, resultierende Schwankungsbreite der chemischen Zusammensetzungen wird jedoch, wie in Tabelle 2 zu sehen, zunehmend enger. So machen zum Beispiel die wichtigsten Oxide SiO_2 und CaO in Summe meistens ~60 % des Gesamtgewichts aus [1]. Das Gewichtsverhältnis CaO zu SiO_2 liegt bei üblichen Gießpulvern zwischen 0,6 und 1,4 [16].

Bestandteile	%
CaO	25-45
SiO₂	20-50
Al₂O₃	0-10
TiO₂	0-5
Na₂O	1-20
K₂O	0-5
FeO	0-5
MgO	0-10
MnO	0-10
BaO	0-10
Li₂O	0-4
B₂O₃	0-10
C	1-25
F	4-10

Tab. 2: typische Zusammensetzung handelsüblicher Gießpulver [17]

Die meisten Eigenschaften von Gießpulvern und Gießschlacken sind von deren chemischen Zusammensetzungen abhängig. Hervorzuheben ist der Einfluss von B_2O_3 , Li_2O und Na_2O auf die Transparenz der Kruste sowie die Kristallisationstemperatur der Schlacke. Mit zunehmendem Gehalt an Na_2O nehmen die Schmelz-, Erweichungs- und Erstarrungstemperaturen stetig ab [5]. Besonders stark wirkt sich der Al_2O_3 Gehalt auf die Gießpulvereigenschaften aus, da Al_2O_3 sowohl viskositäts-, als auch schmelzpunkterhöhende Eigenschaften besitzt. Das Al_2O_3 zu SiO_2 Verhältnis (A/S) beeinflusst die Kristallisation von Gießschlacken, da die Kristallisationstemperatur steigt, während die Inkubationszeit („incubation time“) mit steigendem A/S-Verhältnis extrem abnimmt [18]. Im Gegensatz zu Tonerde (Al_2O_3) hat Fluor stark viskositätserniedrigende Eigenschaften.

In Abbildung 3 ist der, durch den steigenden Gehalt einer Komponente entstehende Einfluss auf die Viskosität und den Schmelzpunkt dargestellt.

Increased components in the mould flux	VISCO-SITY	MELTING POINT
CaO	▲▼	▲
SiO ₂	▲	▼
Al ₂ O ₃	▲	▲
Na ₂ O	▼	▼
K ₂ O	▼	▼
Li ₂ O	▼	▼
MgO	▼	▼
MnO	▼	▼
F	▼	▼▲
Fe ₂ O ₃	▼	▼
C	~	~

▼	Nimmt ab
▲	Nimmt zu
▼▲	Vom Inhalt abhängig
~	Kein Effekt

Abb. 3: Abhängigkeit der Viskosität und des Schmelzpunktes von der Zusammensetzung [7]

2.2.4 Mineralogische Zusammensetzung von Gießpulvern

Gießpulver basieren in der Regel auf mineralischen Rohstoffen, deren Hauptbestandteile Oxide, Fluoride und Kohlenstoff sind. Für die Veranschaulichung der mineralogischen Zusammensetzung sind in Tabelle 3 die üblichen Komponenten und die dazugehörigen Rohstoffe für die Herstellung von Stranggießpulver angeführt.

Komponente	Rohstoffe
SiO ₂	<u>natürliche Silikate und Kieselsäure:</u> Quarzmehl (SiO ₂), Feldspat ((Na,K)AlSi ₃ O ₈), Wollastonit (CaO-SiO ₂), Petalit (LiAlSi ₄ O ₁₀), Silikate <u>technische Silikate:</u> Flugaschen, synthetischer Wollastonit, Portlandzement, Hochofenschlacke, Glasmehl
CaO	Kalk (CaCO ₃), Wollastonit (nat./synth.), Zement, Schlacken
Na ₂ O / K ₂ O	Soda (Na ₂ CO ₃), Pottasche (K ₂ CO ₃), Feldspat ((Na,K)AlSi ₃ O ₈), Glasmehl
B ₂ O ₃	Borat (Colemanit Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5 H ₂ O)
F	Flussspat (CaF ₂), Natriumfluorid (NaF), Kryolith (Na ₃ [AlF ₆]), Kieselfluornatrium (Na ₂ [SiF ₆])
C	Koksstaub, Ruß, Graphit, Flugasche

Tab. 3: Rohstoffe für Stranggießpulver [1, 16]

Kohlenstoff wird durch unterschiedliche Kohlenstoffträger in das Gießpulver eingebracht und kann frei vorliegen (z.B. Ruß) oder in einem Karbonat gebunden sein (z.B. Soda Na₂CO₃) [19]. Der freie Kohlenstoff kontrolliert das Schmelzverhalten von Stranggießpulvern, indem er sich an die festen Partikel des Gießpulvers anlagert und somit eine inerte Barriere nicht nur zwischen den einzelnen Partikeln, sondern auch zwischen den Partikeln und der schon flüssigen Schlacke bildet [20, 21]. Messungen haben ergeben, dass die Abbrandgeschwindigkeit des Kohlenstoffs vom Kohlenstoffträger abhängt und durch den Transport („Porendiffusion“) von O₂ zur Reaktionsfront und CO, CO₂ von der Reaktionsfront weg kontrolliert wird. Bei dem Abbrand des freien Kohlenstoffs beginnt als erster Kohlenstoffträger Flammruß zu reagieren, Ruß und Flugaschenkohlenstoff reagieren etwas

langsamer, dann folgt Graphit und am langsamsten reagiert Koksstaub [19]. Neben dem Kohlenstoffabbrand ist auch die Partikelgröße des Kohlenstoffs ein Hauptfaktor für die Kontrollierbarkeit des Schmelzverhaltens, da zu kleine Kohlenstoffpartikel die Aufschmelzrate senken und zu einer geringen Schlackenschichtdicke führen können, die wiederum Probleme der Stahlqualität zur Folge haben kann [22]. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse von Bommaraju R. dargestellt, der verschiedene Kohlenstoffträger auf deren Partikelgröße und Flammpunkte untersuchte.

Kohlenstoffträger	Korngröße [μm]	Kohlenstoffabbrand [$^{\circ}\text{C}$]
Ruß (Carbon black)	0,028	386 - 522
Koks (Metallurgic coke)	20	511 - 718
Graphit (Graphite)	74	613 - 897
Graphitstaub (Fine graphite)	1,36	613 - 897

Tab. 4: Flammpunkte unterschiedlicher Kohlenstoffträger [23]

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Karbonate ist vor allem Temperatur abhängig und nimmt mit steigender Temperatur stark zu [19]. Sowohl unverbrannter Kohlenstoff, der infolge größerer Turbulenzen mit Sauerstoff reagieren kann, als auch karbonatische Pulverbeimengungen können CO_2 abgeben und somit eine Quelle für Poren in der Schlackenkruste sein. Schlackenkrusten können im Querschnitt aus 4 bis 12 % Porenfläche bestehen [5].

Gießpulver werden entweder direkt als Gemisch verschiedener Mineralien, Kohlenstoff und synthetischen Gläsern, oder als vorgeschmolzene Pulver vertrieben. Für ersteres werden die Komponenten meistens auf eine Korngröße kleiner 60 μm aufgemahlen, das Größtkorn kann aber 0,3 bis 0,6 mm erreichen. Im zweiten Fall werden die Komponenten vom Gießpulverhersteller geschmolzen und abgeschreckt. Die glasig erstarrte Schlacke wird anschließend aufgemahlen und das glasige Pulver mit einem Kohlenstoffträger vermischt. Nicht nur die Komponenten beeinflussen das Betriebsverhalten von Gießpulvern, sondern auch in welcher Form ein Pulver auf die Stahloberfläche aufgebracht wird. Anstatt des losen Pulvers werden oft Granulate eingesetzt, welche auf mehrere Arten hergestellt werden. 3 mögliche Arten werden hier erwähnt [1]:

- Durch Extrudieren einer Masse werden kleine Zylinder mit etwa 1 mm Durchmesser hergestellt, die in 1 bis 2 mm große Stücke geschnitten werden.
- Hohlkugelgranalien entstehen, wenn eine Wassersuspension des Pulvers in heiße Gase eingeblasen wird.
- Auf einer drehenden Scheibe oder in einem rotierenden Zylinder werden mithilfe einer geringen Wassermenge kleine, runde Pellets hergestellt.

Da die Gießpulver, die in dieser Arbeit charakterisiert werden, Hohlkugelgranulate sind, werden nachstehend einige ihrer Vorteile näher erläutert. Granulate werden den reinen Pulvern oft vorgezogen, weil während der Verarbeitung kaum Staub anfällt und somit die Umweltverträglichkeit eine bessere ist. Das Granulieren ermöglicht eine höhere Homogenität und weiterführend gleichmäßigere Gießpulvereigenschaften. Außerdem besitzen Hohlkugelgranulate ein niedrigeres Schüttgewicht, was sich positiv auf die Wärmeisolation

der flüssigen Stahloberfläche auswirkt. Aufgrund der Geometrie und dem niedrigen Schüttgewicht besitzen diese Granulate eine gute Fließfähigkeit, die hilft, eine gleichmäßigere Schlackenschichtdicke einzustellen. Die Lagerfähigkeit kann verlängert werden und sie können auch automatisiert zugeführt werden [24].

2.2.5 Aufschmelzen von Gießpulvern und Kristallisation von Gießschlacken

Im Strangguss hat der Wärmeübergang in der Kokille einen kritischen Einfluss auf die Prozessbedingungen und die Oberflächenqualität des Produktes [25]. Der vertikale Wärmetransport durch die Gießpulverschicht von der flüssigen Stahloberfläche aus, wird durch mehrere Mechanismen bestimmt [26]:

- Wärmeleitung im Gasraum der Poren,
- Wärmeleitung innerhalb der festen Partikel,
- Wärmestrahlung zwischen den Partikeln,
- Abbrennen des Kohlenstoffs verbunden mit Wärmeentwicklung und Veränderung im Porenvolumen und in der Gaszusammensetzung,
- Zusammensintern und Aufschmelzen,
- Nachrutschen des Pulvers und damit verbundener konvektiver Wärmetransport.

Wenn die Gießpulverschicht dick genug ist, um eine ausreichend niedere Temperatur der freien Oberfläche zu halten, dann ist die vom Stahl abgegebene Wärme dem Stranggießpulververbrauch proportional. Die benötigte Energie für das Erhitzen und Aufschmelzen der Schlacke ist viel höher als der Wärmeverlust an die Atmosphäre [1]. Der horizontale Wärmeübergang im Gießspalt, zwischen der Strangschale und der Kokille, geschieht durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung. Diese Übergänge werden durch den Kontaktwiderstand an der Grenzfläche der erstarrten Schlacke zur Kokille, der Dicke des Spaltes und dem von Schlacke gefüllten Anteil im Spalt beeinflusst. Der Wärmeübergang spielt eine wichtige Rolle für die Vermeidung von Längsrissen (longitudinal cracking) im Stahlstrang [25]. Der Gebrauch von Gießschlacken mit hoher Basizität und hoher Erstarrungstemperatur hat sich in diesem Zusammenhang bewährt [27]. Der Wärmeübergang durch Strahlung ergibt sich aus Absorptions- und Emissionsprozessen an verschiedenen Stellen des Glases. Die Temperaturleitfähigkeit von Gießpulverschichten liegt, circa bei $3 \text{ bis } 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und entspricht somit ungefähr der von dichten kristallinen und glasigen Stoffen [25]. Die Wärmeleitfähigkeit von Gießpulverschüttungen ist entsprechend ihrer geringen Schüttdichte im Vergleich zu glasig und kristallin erstarrter Schlacke gering. Sie liegt bei Pulverschüttungen zwischen $0,2 \text{ und } 0,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, bei kristallin und glasig erstarrten Schlackenschichten hingegen zwischen $1,2 \text{ und } 2,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [1, 25].

Schmelzverhalten von Stranggießpulvern

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 erläutert, spielt der freie Kohlenstoff bei der Kontrolle und Einstellung des Schmelzverhaltens von Gießpulvern eine wichtige Rolle. Der freie Kohlenstoffgehalt „trennt“ durch seine hohe Oberflächenspannung die noch festen von den schon geschmolzenen Gießpulverbestandteilen (Schlacke). ULC Stähle fordern oft sehr geringe Kohlenstoffgehalte ($\sim 1\text{-}2\%$), bei Vorblöcken hingegen werden Gehalte bis zu 25%

benötigt. Diese Kohlenstoffgehalte, zugeschnitten auf das jeweilige Gießverfahren garantieren die optimale Schlackenhöhe in der Kokille [7].

Die Aufschmelzrate ist die aufschmelzende Schlackenmenge pro Zeiteinheit und wird nicht nur von der Kohlenstoffkonzentration der Gießpulver, sondern auch von der Art des Kohlenstoffs beeinflusst. Ruß kontrolliert die Schmelzrate besser als Kohlepartikel, obwohl Gießpulver die Kohle beinhalten, höhere Schmelzraten besitzen. Die Schüttdichte spielt ebenfalls eine wichtige Rolle für die Aufschmelzrate, da generell die Aufschmelzrate steigt, wenn die Schüttdichte sinkt. Die Aufschmelzrate steigt mit ansteigendem Karbonatgehalt und mit wachsendem Dissoziationsgrad der Karbonate im Gießpulver. Die nachkommenden Formeln zeigen mögliche Dissoziations-Reaktionen von Karbonaten unter Bildung von CO (2) und CO₂ (3) [28]. M steht dabei für die Metalle Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, etc.



Die Reihung der Karbonate bezüglich steigender Aufschmelzrate kann wie folgt angegeben werden: BaCO₃, Na₂CO₃, CaCO₃, Li₂CO₃ und MgCO₃. Folglich erhöht Magnesiumcarbonat die Aufschmelzrate am stärksten [28].

Bevor ein Gießpulver schmilzt, laufen einige Reaktionen innerhalb der Pulver oder Granulatschicht ab. Beim Erhitzen des Gießpulvers ist zunächst unterhalb von 100°C eine Masseabnahme durch die Abgabe von Feuchtigkeit bemerkbar, anschließend verliert das Gießpulver noch das gebundene Kristallwasser. Zwischen 400°C und 500°C beginnt die Verbrennung von Kohlenstoff, die je nach Kohlenstoffträger unterschiedlich schnell abläuft. Die Karbonatzersetzung setzt ungefähr ab 450°C ein und die Zersetzungsgeschwindigkeit erhöht sich mit steigender Temperatur. In granulierten Gießpulvern erfolgt die Karbonatzersetzung beträchtlich schneller, da das wasserlösliche Natriumcarbonat im Pulver gleichmäßiger verteilt ist und somit die Berührungsflächen zwischen Karbonat und sauren Bestandteilen vergrößert wird [19].

Wird das Gießpulver durch den flüssigen Stahl in der Kokille weiter erhitzt, beginnt es unter Beteiligung von Schmelzphasen zu sintern und dann aufzuschmelzen. Die Liquidustemperaturen von Gießpulvern sind von der Zusammensetzung abhängig und liegen in etwa im Temperaturbereich von 1100 bis 1250°C. Sie nehmen mit steigendem Gehalt von Na₂O und CaF₂ ab. Gießschlacken mit höherem Na₂O Gehalt haben allerdings tiefere Liquidustemperaturen als Schlacken gleicher Zusammensetzung mit höherem CaF₂ Gehalt. Obwohl B₂O₃ in der Glastechnik normalerweise als Netzwerkformer betrachtet wird, führt die Zugabe zu einer drastischen Reduktion der Liquidustemperatur und der Viskosität [29]. Gießpulver mit erhöhten Gehalten an Li₂O und/oder B₂O₃ schmelzen oft schon unter 1000°C [1]. Griveson et al untersuchten die mineralogische Zusammensetzung beim Aufschmelzen von 26 Gießpulvern mit einem C/S Verhältnis nahe 1 und konnten folgende Phasenbildungen vor dem kompletten Aufschmelzen der Gießpulver ermitteln. Cuspidin (C₃S₂F) ist die häufigste Phase, die in allen Gießpulvern mit Ausnahme von Pulvern mit geringem Fluoridgehalt gefunden werden konnte. Im Vergleich dazu konnte NaF nur in einem Pulver mit hohem Na₂O-Gehalt, über 800°C, nachgewiesen werden. Weiters wurden Pectolit (NC₄S₆H), geringe Menge an Pseudowollastonit (CS), NC₃S₂ und Carnegieit (NAS₂) ermittelt.

NCS_3 zersetzt sich bei über 900°C und bildet Pectolit. Die Bildung von Akermanit (C_2MS_2) anstelle von Wollastonit konnte bei einem höheren MgO Gehalt (4,4 %) des Gießpulvers beobachtet werden. Gehlenit (C_2AS) bildet sich bei Al_2O_3 Gehalten von über 10 %, in Einzelfällen auch darunter [30]. Mills K.C. berichtet, dass die Bildung von NAS_3 ebenfalls bei Aufschmelzversuchen ermittelt wurde [31]. Die während des Aufheizens und des Erstarrens von Gießschlacken neu gebildeten Phasen sind differenziert zu betrachten, da beim Aufheizen vor allem Feststoffreaktionen auftreten und die Mineralphasen beim Erstarren aus der Schmelze heraus kristallisieren.

Erstarrungsverhalten von Stranggießschlacken

Nachdem das Gießpulver aufgeschmolzen ist, beginnt mit der Abkühlung in der Kokille das Erstarren. Die Erstarrungstemperatur typischer Gießschlacken liegt im Temperaturbereich von etwa 900°C bis 1100°C mit einer Temperatur der wassergekühlten Kokillenwand von ca. 400°C , an der die feste Schlackenschicht „anfriert“ [27]. Ob eine Schlacke kristallin oder glasig erstarrt, hängt großteils von der Abkühlungsgeschwindigkeit und der chemischen Zusammensetzung, speziell dem CaO zu SiO_2 Verhältnis (Basizität) ab [26]. Unterschreitet man eine bestimmte Kühlrate, dann wird die für die Keimbildung benötigte Zeit unterschritten, die Schmelze unterkühlt, die Viskosität steigt an und die Schlacke erstarrt glasig. Dieses Verhalten kann an der wassergekühlten Kokillenwand beobachtet werden, an der die flüssige Schlacke glasig erstarrt. Das Erstarrungsverhalten gibt wichtige Erkenntnisse für die Regulierung der Wärmeabfuhr vom Stahl durch den Schlackenfilm zur Kokillenwand. Für LC Stähle wird beispielsweise eher eine glasartige Schlackenführung bevorzugt. Die Basizität von Gießpulvern hat außerdem einen großen Einfluss auf die Absorption von Aluminiumoxid aus dem Stahl, die Erstarrungstemperatur und die Viskosität der Schlacke [7]. Cuspidin ist die am häufigsten vorkommende Mineralphase bei der Kristallisation aus Gießschlacken, sofern keine Überdosierung von Na_2O im Gießpulverrezept vorliegt, denn ein zu hoher Na_2O -Gehalt unterdrückt die Kristallisation von Cuspidin [32].

Die Untersuchung des Erstarrungsverhaltens von 40 Gießpulvern durch Griveson et al. ergab, dass sich bei geringen Gehalten von Al_2O_3 (<6 %) und Na_2O Pseudowollastonit bildete. Combeit ($\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_6\text{O}$ (FH)) entsteht bei niedrigen Al_2O_3 - und hohen Gehalten (>6 %) von Na_2O . Gehlenit bildet sich bei hohen Al_2O_3 - (>6 %) und niedrigen (<6 %) Na_2O -Gehalten. Bei hohen (>8 %) Na_2O - und hohen (>6 %) Al_2O_3 -Gehalten formiert sich N_2AS_2 . NAS_2 bildet sich in Form von Nephelin, nicht Carnegieit, bei hohen und niedrigen Gehalten von Al_2O_3 und Na_2O [30]. Eitel J. et al. haben herausgefunden, dass bei Gießpulvern mit höherer Basizität >0,9 und F-Gehalten <3 % vorwiegend Cuspidin kristallisiert, während bei Gießpulvern geringerer Basizität <0,9 und F-Gehalten >3 % hauptsächlich Gehlenit als Kristallphase auftritt [33]. Kromhout et al. konnten in kristallisierten Gießschlacken überdies noch Villiaumit (NaF) und Melilit $(\text{Ca,Na})_2(\text{Al,Mg})(\text{Si,Al})_2\text{O}_7$ nachweisen [34].

Die dominierenden Mineralphasen, die neben Cuspidin existieren, sind in Abhängigkeit vom Tonerde- und Alkaligehalt in Abbildung 4 dargestellt.

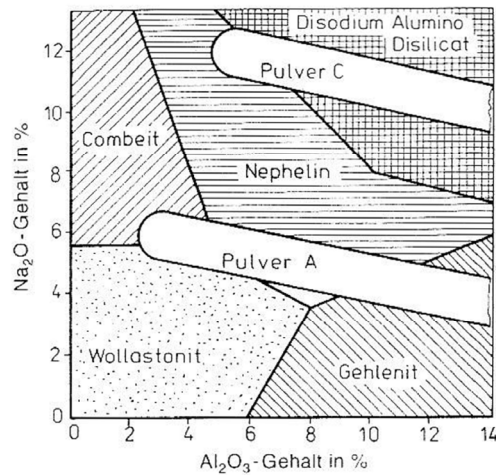


Abb. 4: dominierende Mineralphasenanteile erstarrter Gießschlacken in Abhängigkeit des Na₂O- und Al₂O₃-Gehaltes [35]

Für den Produktionsprozess ist es wichtig das Aufschmelz- und das Erstarrungsverhalten der verwendeten Gießpulver und Gießschlacken so einzustellen, dass Durchbrüche vermieden werden. Dafür ist es nicht nur wichtig die Strangschalenstärke zu kennen, sondern auch die Höhe der anstehenden Zugkraft und damit die Reibspannung. Die verschiedenen Mineralphasen in Gießschlacken beeinflussen die Reibung und Viskosität der Schlacke unterschiedlich. In Abbildung 5 ist zu erkennen, dass der Einfluss von Nephelin auf die Reibspannung im Vergleich zu Gehlenit, Wollastonit und Combeite am stärksten ist.

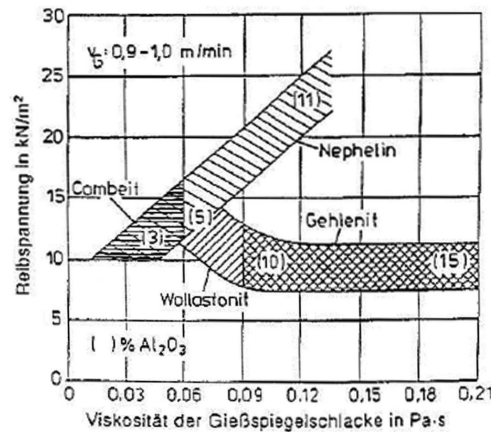


Abb. 5: Reibspannung und Viskosität der Gießspiegelschlacke beim Brammenstranggießen von Baustahl in Abhängigkeit der Mineralphasenanteile der Schlacke [35]

Aus diesen Zusammenhängen kann daher geschlossen werden, dass es nicht reicht, die Gesamtreibung im Gießspalt zwischen Strang und Kokille nur über die Dicke der flüssigen, infiltrierten Schlackenschicht und deren Viskosität zu steuern, man muss auch Art und Anteile der Mineralphasen im Kristallisationsgebiet der Gießpulverschlacken berücksichtigen [35]. Zhang Z.T. et al haben entdeckt, dass die Kristall Morphologie mit konstanter Temperatur und gleicher chemischer Zusammensetzung variiert. Bei niederen isothermen Temperaturen wachsen einzelne Kristalle, während sich bei höheren isothermen Verhältnissen säulenförmige Dendriten ausbilden. Die Kristallwachstumsrate steigt linear bei konstanter Temperatur und exponentiell mit steigender isothermer Temperatur [18]. Kashiwaya et al.

untersuchten das Erstarrungsverhalten von Gießschlacken mittels Double Hot Thermocouple Technique und fanden heraus, dass sich bei höheren Temperaturen vorwiegend Kristalle mit dendritischem Wachstum und bei niedrigeren Temperaturen eher kubische Kristalle bilden [36].

2.2.6 Ternäres Phasensystem CaO-SiO₂-CaF₂

Gießpulver bestehen aus den Hauptoxiden CaO, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O und Flussspat (CaF₂), das trifft auch auf die beiden Gießpulver zu, die im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert wurden. Da es sich um keine Fluorid reduzierten Pulver handelt, ist, wie zu erwarten war, Cuspidin (C₃S₂F) die wichtigste neu entstandene kristalline Phase. Um das Aufschmelz- und Erstarrungsverhalten von Fluor haltigen Gießschlacken abzuleiten, wird in der Literatur vor allem das ternäre System CaO-SiO₂-CaF₂ genutzt, da Cuspidin in diesem System ein Ausscheidungsfeld besitzt.

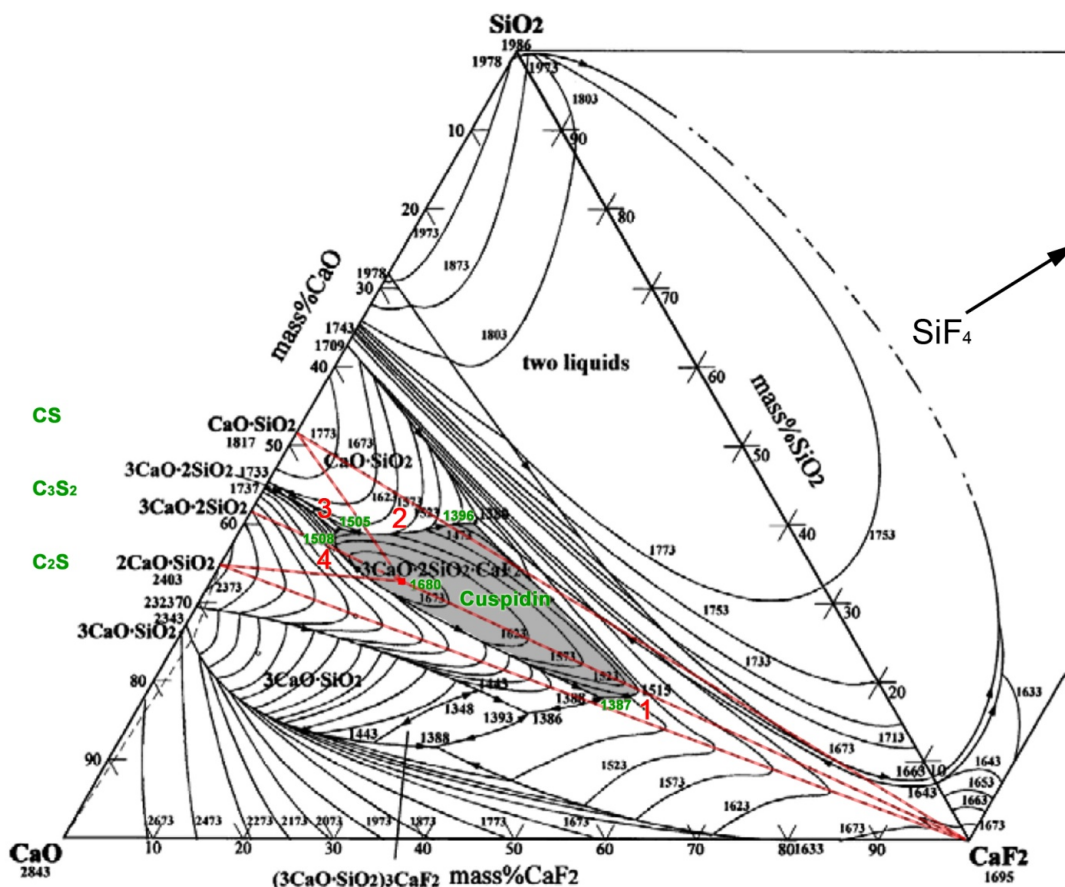


Abb. 6: Phasensystem CaO-SiO₂-CaF₂, in Kelvin [37]

An das Ausscheidungsfeld von Cuspidin grenzen 4 invariante Punkte. Zwei ternäre eutektische Punkte bei 1232°C (1505 K) und 1114°C (1387 K), ein ternärer peritektischer Punkt bei 1235°C (1508 K) und ein ternärer peritektischer Punkt außerhalb der Konjugationsdreiecke bei 1120°C (1393 K). Bei einer Temperatur von 1114°C (1387 K) grenzen im Konjugationsdreieck 1 Dicalciumsilikat (C₂S) und Flussspat (CaF₂) an das Ausscheidungsfeld von Cuspidin. Im Konjugationsdreieck 2 bei 1123°C (1396 K) sind Flussspat und Wollastonit (CS) im Gleichgewicht mit Cuspidin. Wollastonit und Rankinit

(C_3S_2) teilen sich das Konjugationsdreieck 3 mit Cuspidin bei 1232°C (1505 K). Bei 1235°C (1508 K) kommen Cuspidin, Dicalciumsilikat und Rankinit im Konjugationsdreieck 4 gemeinsam vor.

Aus diesen Phasenvergesellschaftungen kann geschlossen werden, dass sich Cuspidin durch Reaktion von Flussspat mit einem Calciumsilikat bildet. Sollte ein Überangebot eines Reaktionspartners herrschen, dann könnte neben Cuspidin noch eine der Calciumsilikatphasen oder Flussspat vorkommen [12]. Cuspidin wird entweder, über eine weit unterhalb des Halbkugelpunktes beginnende Feststoffumwandlung, als Zwischenphase beim Erhitzen von Gießpulvern gebildet, oder es findet eine Rekristallisation aus einer Gießschlacke, bei relativ isothermen Temperaturen, statt [33].

Watanabe et al haben das pseudobinäre Phasendiagramm für das System Cuspidin ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$) – Flussspat (CaF_2) (Abb. 7) mittels Stufenglühung und Differentialthermoanalyse unter Gleichgewichtsbedingungen untersucht.

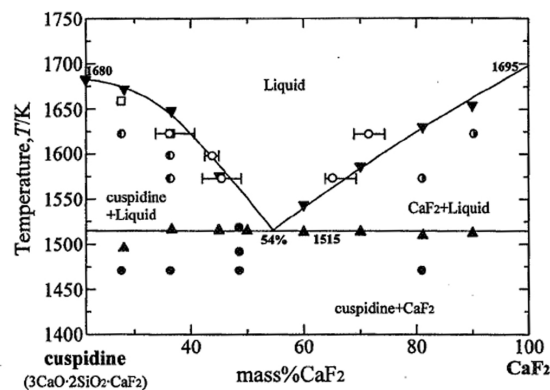


Abb. 7: Phasendiagramm des Systems Cuspidin ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$) – Flussspat (CaF_2) [38]

Cuspidin zeigt bei 1407°C ($1680 \pm 2\text{K}$) ein kongruentes Schmelzverhalten. Das binäre System besitzt ein Eutektikum bei der eutektischen Zusammensetzung von 46 Gew.% $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ und 54 Gew.% CaF_2 . Die eutektische Temperatur wurde mit $1242 \pm 3^\circ\text{C}$ ($1515 \pm 3\text{K}$) ermittelt.

Nach Fukuyama et al lautet die Standardbildungsenthalpie nach Gibbs $\Delta_f G^0$ für Cuspidin (Formel 4) wie folgt [39].

$$\Delta_f G^0_{(\text{Cuspidin})} = -5198 + 0,825 \cdot T(\pm 12) \text{ kJmol}^{-1} \quad (4)$$

3. Durchführung der Untersuchungen

3.1 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung der, zuvor analysenfein gemahlene, Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018 wurde von der Firma RHI - Refractories, im Technology Center Leoben, durchgeführt. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist ein probates Mittel um die Chemie von kristallinen und röntgenamorphen Proben (z.B. Glas, Flugasche) zu erfassen. Aufgrund der Probenvorbereitung verbrennt allerdings der freie Kohlenstoff, Karbonate dissoziieren und die flüchtigen Bestandteile (v.a.: Na, K, F) dampfen ab. Deshalb wurde der Gehalt an Natrium und Kalium mit Optischer Emissionspektroskopie (ICP – OES) ermittelt. Da Fluor nur schwer ionisierbar ist, wurde der Gehalt mit einer ionenselektiven Elektrode festgestellt. Der Kohlenstoff und Schwefel Gehalt der Gießpulverproben wurde mit dem CS-200 Detektor der Fa. LECO (LECO CS-200 Series, Carbon and Sulfur Determinators) analysiert.

3.2 Simultanthermoanalyse (STA)

Die Simultanthermoanalyse ist eine der gebräuchlichsten Methoden um das Aufschmelzverhalten von Stranggießpulvern und das Kristallisationsverhalten von Gießschlacken zu beschreiben. Ziel einer STA ist es die Temperaturbereiche für endotherme und exotherme Reaktionen zu bestimmen, denn dadurch können Phasenumwandlungen gemessen und Rückschlüsse auf Kohlenstoffträger gezogen werden. Für die Untersuchungen wurde ein LABSYS EVO Analyzer (Abb. 8) der Firma SETARAM Instrumentation verwendet, der eine Differential Thermo Analyse (DTA) mit Thermo Gravimetrie (TG) koppelt. Das Funktionsprinzip einer DTA ist in Abbildung 9 dargestellt.



Abb. 8: LABSYS EVO Analyzer

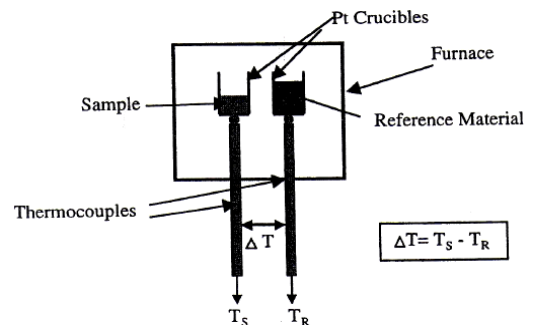


Abb. 9: Prinzip einer DTA [40]

Eine Probe (Sample) und ein Referenzmaterial werden in zwei Platintiegeln (Pt Crucible) symmetrisch im Ofen (furnace) des oben genannten Gerätes positioniert und erhitzt. Das Referenzmaterial, in diesem Fall Korund, darf keinen Phasenübergang im zu betrachtenden Temperaturbereich aufweisen. Während des gesamten Heizprogramms messen Thermoelemente die Temperatur an den Außenflächen der Tiegel und zeichnen Temperatur- und Gewichtsänderung gegen die Temperatur auf. Für die Messung wurden 80 mg einer zuvor analysenfein gemahlene Gießpulverprobe in einen Platintiegel eingewogen und zusammen mit dem Referenztiegel mit einer Heizrate von 5 K/min bis auf 1300°C erhitzt und

anschließend 15 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Nach der Haltezeit kühlte das Gerät kontrolliert mit 10 K/min ab. Die DTA wurde im Versuchsaufbau mit synthetischer Luft gespült. Zur Korrektur der Gewichts- und Temperaturparameter des Messgerätes selbst wurde eine Basislinie mit zwei Korund gefüllten Tiegeln, mit dem gleichen Temperaturprogramm gemessen und von der eigentlichen Messung abgezogen.

3.3 Herstellen der Proben durch Stufenglühungen und Erstarren

3.3.1 Stufenglühungen

Für die Stufenglühungen wurden prismatische Stahlriegel (Abb.10) mit 30 x 30 x 40 mm Außenmaß und 2 mm Wandstärke zu 2/3 mit Gießpulver gefüllt und gewogen. Die Tiegel wurden in eine Keramiktafel, die mit Kugelkorund gefüllt war, gestellt und in einem Hochtemperaturofen „RHF 1600“ der Firma Carbolite (Abb.11), nach folgendem Heizprogramm, in oxidierender Atmosphäre, geglüht. Die Gießpulver wurden von Raumtemperatur auf die gewünschte Glühstemperatur mit 5 Kelvin pro Minute erhitzt und anschließend 30 Minuten bei der gewünschten Temperatur gehalten. Nach der Haltezeit wurden die Probenriegel mit einer Ofenzange aus dem Hochtemperaturofen entnommen und in einer mit Wasser gefüllten Stahlkassette abgeschreckt, ohne dass die Proben direkt mit Wasser in Kontakt kamen. Dies war notwendig, um die kritische Kühlgeschwindigkeit zu unterschreiten, damit keine nennenswerte Kristallisation auftritt, wenn bereits Schmelzphasen vorliegen. Die Schmelze hat keine Zeit zu kristallisieren und erstarrt glasig, wodurch der Phasenbestand während der Haltezeit festgehalten wird.

Die Stufenglühungen wurden für beide Gießpulver bei 500°C, 750°C, 900°C, 1000°C, 1100°C und 1200°C durchgeführt um die Proben bezüglich Aufschmelzverhalten und Phasenvergesellschaftung jeder Glühstufe mineralogisch mittels mikroskopischer Untersuchungen und Röntgendiffraktometeranalyse vergleichen zu können. Bis zur Glühstufe 900°C konnten die Proben mit einem Laborspatel aus den Tiegeln entfernt werden, ab 1000°C mussten die Proben mechanisch, mit Schraubstock und Hammer entformt werden. Von einem Teil der Proben wurden Anschliffe für die Mikroskopie erstellt, ein weiterer Probenteil fand Eingang in die Pulverdifferaktometrie / RDA und wurde dafür mit einer Laborschwingmühle MM2 Komplett der Firma Retsch analysenfein gemahlen.



Abb. 10: Stahlriegel



Abb. 11: Hochtemperaturofen RHF 1600

3.3.2 Erstarren

In der hier vorliegenden Arbeit wurde das Erstarrungsverhalten von Gießpulverschlacken untersucht, indem die Stranggießpulver E-2011-009 und E-2011-018 mehreren Temperaturbehandlungen unterzogen wurden, um anschließend den Phasenbestand der erstarrten Gießschlacken auszuwerten.

Zuerst wurden die Gießpulver in einem Hochtemperaturofen „RHF 1600“ der Firma Carbolite (Abb.11 / Kap 3.3.1) für 7 Stunden in zwei Keramiktassen bei 700°C bis zur vollständigen Entkohlung gehalten, wodurch der Kohlenstoff in Form von CO und CO₂ oxidierte. Dies war notwendig, da in weiterer Folge Platintiegel benutzt wurden, die durch Reaktionen zwischen Kohlenstoff und Platin Schaden genommen hätten, außerdem beugt die Entkohlung einem allfälligen Aufschäumen der Schmelze durch Entgasung vor. Nach dem Abkühlen wurden 13 g der entkohlten Gießpulver in konische Platintiegel (Abb.12), mit 35 mm Außendurchmesser oben, 25 mm unten und 37 mm Höhe, eingefüllt. Es wurden Platintiegel verwendet, da Platin relativ reaktionsträge ist und somit auch bei höheren Temperaturen keine Reaktion zwischen Schmelze und Tiegelmaterial zu erwarten ist. Für den Erstarrungsversuch der Gießschlacken wurde ein Naberthermofen (Abb.13), mit Eurotherm Regler 2604 und der Regelungssoftware ITools Engineering Studio, auf 900°C vorgeheizt. Anschließend wurden die Gießpulver in dem auf 1300°C vorgeheizten Hochtemperaturofen „RHF 1600“ innerhalb von 5 Minuten aufgeschmolzen. Daraufaufgehend wurden die Platintiegel mit einer Ofenzange in den vorgeheizten Naberthermofen überführt und die flüssige Schmelze auf eine temperierte Stahlplatte gegossen, die sich in einer mit Korundkugeln gefüllten Keramiktasse befand. Nach einer definierten Haltezeit bei 900°C wurden die erstarrten Gießschlacken in Wasser abgeschreckt um die Phasenvergesellschaftung bei dieser Temperatur, in Abhängigkeit der Zeit festzuhalten.

Pro Gießpulver betrug die Haltezeit je 10, 30 und 60 Minuten. Nach dem Abschrecken wurden die Proben in einem Trockenschrank für eine halbe Stunde bei 100°C getrocknet. Analog zu der Probenherstellung durch Stufenglühen, wurde von einem Teil der Proben Anschliffe für die Mikroskopie erstellt und ein weiterer Probenteil wurde analysenfein gemahlen und mit einem Röntgendiffraktometer analysiert. Die Ergebnisse der RDA sind in Kapitel 4.4.2 ersichtlich, die mikroskopische Analyse der Erstarrungsversuche ist in Kapitel 4.5.2 zusammengefasst.



Abb. 12: Platintiegel



Abb. 13: Naberthermofen

3.4 Mineralogische Untersuchungen

3.4.1 Röntgendiffraktometeranalyse (RDA)

Kristalline Komponenten von Gießpulvern können mittels Pulverdiffraktometrie analysiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen mit einem Bruker AXS D8 Advance X-Ray Diffraktometer (Abb.14) mit einer Bragg-Brentano-Geometrie (Abb.15) durchgeführt.

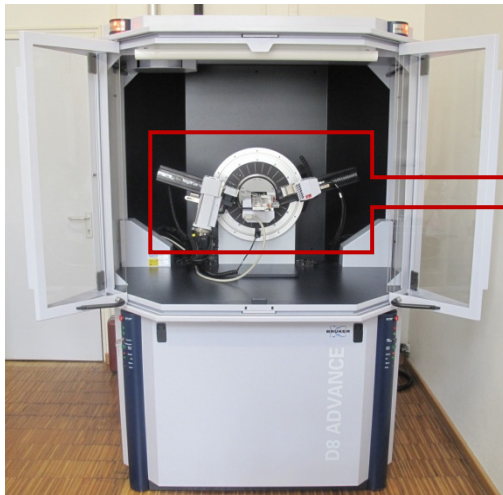


Abb. 14: Bruker AXS D8 Diffraktometer

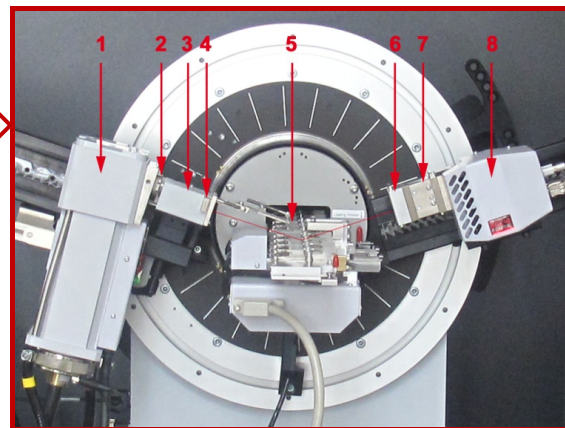


Abb. 15: Strahlengang der Messanordnung

Eine Röntgenröhre (Abb.15) (1) mit Kupferfilament erzeugt Röntgenstrahlen, die über einen Nickel- β -Filter (2), einen Sollerspalt (3) und eine fixe Divergenzblende (0,2 mm) (4) auf die zu messende Pulverprobe im Probenwechsler (5) treffen. An den Kristallgittern der Pulver werden die Röntgenstrahlen gebeugt und gelangen anschließend über eine Streustrahlblende (6) und einen Sollerspalt (7) in einen LynxEye Super Speed Streifendetektor (8) und werden dort erfasst. Um Pulverproben messen zu können, ist es notwendig den Einfallswinkel der Strahlung zu variieren, deshalb sind Röntgenröhre und Detektor an einem Drehkreis beweglich positioniert. Für die Messungen wurden die bereits durch Stufenglühung und Erstarrung temperaturbehandelten Gießpulver (Kapitel 3.3) mit einer Laborschwingmühle MM2 Komplett der Firma Retsch analysenfein gemahlen und auf Probenträger aufgebracht. Die Probenträger wurden in den Probenwechsler (9-fach) eingesetzt und im Winkelbereich zwischen 5 und 70° mit einer Schrittweite von 0,01° für je 1 Sekunde gemessen. Aus der Intensität der von der Probe gebeugten Sekundärröntgenstrahlen und dem Streuwinkel wurde von der Herstellersoftware DIFFRACplus Measurement Center 2010 [41] ein Diffraktogramm erstellt, das mit dem Unterprogramm DIFFRACplus EVA für die qualitative Analyse mit komponentenspezifischen Diffraktogrammen aus der ICCD PDF4+ Datenbank verglichen wurde. Die Steuerung der Messung erfolgte mit dem Unterprogramm DIFFRACplus XRD Commander.

3.4.2 Mikroskopische Untersuchungen

Für die Auflicht- und die Rasterelektronenmikroskopie wurden von den durch Stufenglühungen und Erstarren hergestellten Gießpulver- beziehungsweise Gießschlackenproben Anschliffe angefertigt. Für die Originalproben, ohne Temperaturbehandlung wurde kaltaushärtendes Harz (Renhy 956 mit Araldite D, Verhältnis 1:5) verwendet, die

temperaturbehandelten Proben wurden in warmaushärtendem Harz (Araldite F mit Aradur 956, Verhältnis 1:1) eingebettet. Die temperaturbehandelten Schlitze wurden auf der Poliermaschine Roto Force 4 der Firma Struers mit 6 µm, 3 µm und 1 µm poliert, bis die Anschliffoberfläche eine entsprechende Rauhtiefe besaß und keine Kratzer mehr sichtbar waren.

3.4.2.1 Auflichtmikroskop

Die Auflichtmikroskopie wurde mit dem in Abbildung 16 dargestellten Mikroskop Olympus AX 70 (1) durchgeführt, das über einen Olympus U-CMAD-2 Adapter (2) mit der hochauflösenden 5 Mega-Pixel Farbdigitalkamera Color View III von Olympus (3) verbunden ist. Mithilfe des Programms analyzeSIS [42] konnten Kameraeinstellungen, Belichtungszeit, Farbwiedergabe, Kontrast und Schärfefilter eingestellt, wie auch die Fotos gemacht werden.

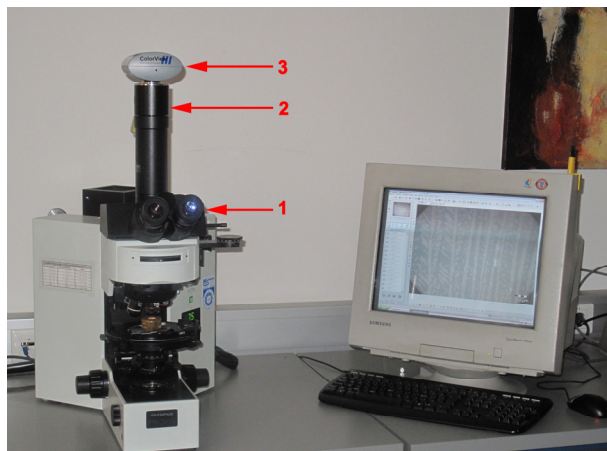


Abb. 16: Auflichtmikroskop Olympus AX 70

Ziel der Auflichtmikroskopie war es, die Anschlitze, der durch Stufenglühungen und Erstarren hergestellten Proben, mineralogisch zu untersuchen, repräsentative, phasenrelevante Probenbereiche auffindig zu machen, fotografisch zu dokumentieren und die Bereiche für das Rasterelektronenmikroskop mittels Metallkörner zu kennzeichnen. Da einzelne Granalien kaum die gleiche Mineralvergesellschaftung besitzen, wurden je drei Stellen pro Gießpulver (-schlacke) und Temperaturstufe, die den Mineralbestand der Probe repräsentieren, ausgesucht und anschließend mit 25-, 50-, 100-, 200-, 500- und 1000-facher Vergrößerung fotografiert. Kleine Vergrößerungen dienten vor allem dazu, diese Stellen im Rasterelektronenmikroskop wiederzufinden, größere ermöglichten die genauere Betrachtung von Kornformen, Schmelz- und Zwischenphasen sowie neu auskristallisierten Mineralphasen.

3.4.2.2 Rasterelektronenmikroskop (REM) inklusive Röntgenmikroanalyse

Damit Anschlitze mit einem REM untersucht werden können, müssen die Proben vorher mit Kohlenstoff bedampft werden. Während dieser Arbeit wurde das, in Abbildung 17 dargestellte Rasterelektronenmikroskop EVO MA 15 der Firma Zeiss (1) verwendet, das mit einem Zeiss backscatter electron detector (BSD) (2) und einem INCA DryCool Detektor (Röntgenmikroanalyse) (3) der Firma Oxford Instruments ausgestattet ist.

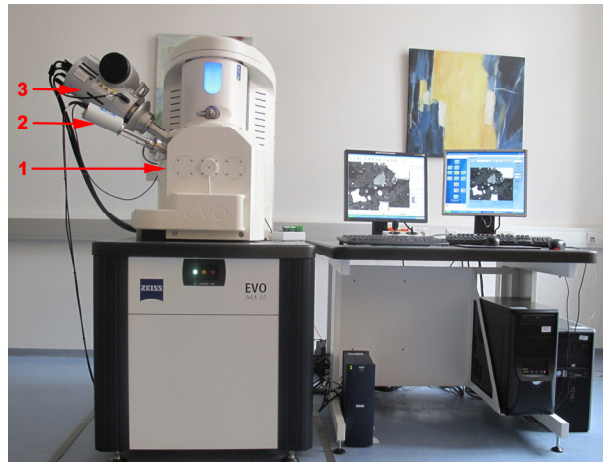


Abb. 17: Rasterelektronenmikroskop Zeiss EVO MA 15

Der Arbeitsabstand betrug 9 mm und es wurde eine Kathodenspannung von 15 kV für die Originalproben und 20 kV für die restlichen Anschliffe gewählt. Die Rasterelektronenmikroskopie wurde an den markierten Bereichen der Anschliffe durchgeführt, da im Vergleich zur Auflichtmikroskopie Schmelzphasen, Reaktionssäume um Einzelkörner sowie Kristalle durch den höheren Kontrast viel besser zu erkennen sind. Ein weiterer Vorteil ist die Röntgenmikroanalyse, mit deren Hilfe die betrachteten Phasen auch chemisch analysiert werden können, allerdings kann durch die Bedampfung kein Kohlenstoff analysiert werden und Bor, Beryllium, Lithium und Wasserstoff sind zu leicht, um von dem INCA DryCool Detektor erfasst zu werden. Mit dem von Zeiss mitgelieferten Programm SmartSEM [43] konnte das REM bedient und Fotos geschossen werden. Um die Bilder von Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie vergleichen zu können, wurden Fotos mit ähnlichen Vergrößerungen gemacht, die Röntgenmikroanalyse erfolgte jedoch meist bei höheren Vergrößerungen und wurde von dem Programmpaket INCA [44] gesteuert. Die Ergebnisse der chemischen Analyse wurden ausgelesen und konnten in das Tabellenkalkulationsprogramm Microsoft Excel [45] übertragen und in Mol% umgerechnet werden. Mithilfe geochemischer Tabellen [46, 47, 48] konnten die Werte interpretiert und die dazugehörigen Minerale herausgefunden werden.

3.4.2.3 Heitzschmikroskopie (HTM)

Um die Reaktionen zwischen den einzelnen Phasen eines Gießpulvers beim Aufheizen und Abkühlen mittels HTM zu untersuchen werden Anschliffe benötigt, da für die Mikroskopie die Gießpulverschüttung in einer Fokussierungsebene liegen muss, damit scharfe Bilder gewährleistet sind. Aufgrund dessen wurden Tabletten der Gießpulverproben gepresst, mit Kunstharz getränkt und nach dem Erhärten analog den in Kapitel 3.4.2.1 und 3.4.2.2 beschriebenen Auflicht- beziehungsweise Rasterelektronenmikroskopischen Verfahren analysiert und repräsentative Bereiche ausgewählt. Nach dieser Phasenanalyse wurde die durch die Bedampfung entstandene Kohlenstoffschicht von den Anschliffen entfernt. Anschließend wurde mithilfe des Präzisionsschneidegeräts Secotom-10 der Firma Struers pro Anschliff eine Scheibe von ca. 1,5 mm Stärke abgetrennt und aus den repräsentativen Bereichen wurden mit einem Multifunktionswerkzeug der Firma Dremel quadratische Proben für die Analyse mit dem Heitzschmikroskop herausgeschnitten [49].

Für die Messungen wurde ein Auflichtmikroskop BX 51 M der Firma Olympus verwendet und für die HTM, wie in Abbildung 18, modifiziert. Der Hubtisch des Mikroskops wurde adaptiert, sodass der wassergekühlte Heiztisch (1) inklusive Heizkammer, TS 1500 der Firma Linkam, auf einem Kardantisch (2) gelagert wird.

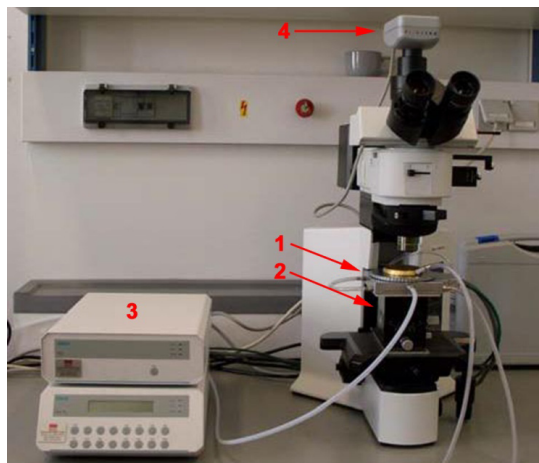


Abb. 18: Aufbau des Heiztischmikroskops: (1) Heiztisch, (2) Kardantisch, (3) Regeleinheit und (4) 1,3 Megapixel-Kamera [49]

Ein elektrisch beheizbarer Korundofen, mit 60 Watt Leistung, sorgt für eine maximale Ofenraumtemperatur von 1500°C innerhalb der Heizkammer, die über zwei Öffnungen mit Gas gespült werden kann, um die gewünschte Atmosphäre einzustellen. Durch ein Quarzglas im Deckel der ebenfalls wassergekühlten Heizkammer können die Thermoreaktionen beobachtet werden. Die Proben werden in Platintiegeln in den Ofenraum eingebracht und mittels Saphirplättchen von dem darunterliegenden Thermolement separiert um ein Zusammenschmelzen zu verhindern. Eine aus einem verdrehten Thermopaar geformte Schlaufe mit ca. 1-2 mm Durchmesser wird in den Platintiegel eingelegt und die Probe wird darauf positioniert, um zusätzliche Informationen über endo- und exotherme Reaktionen zu ermitteln. Des Weiteren fungiert sie bei der Untersuchung des Erstarrungsverhaltens als Keimbildner, wodurch die ersten Kristalle auf dem Platindraht zu kristallisieren beginnen. Ein Korundplättchen mit einer ca. 1 mm großen zentralen Öffnung verschließt den Ofen während der Messung, um die Wärmestrahlung zu mindern. Das Heizprogramm wird über eine externe Regelungseinheit (3) gesteuert, indem Informationen der Thermolemente verarbeitet werden und das Heizelement angesteuert wird. Aufgrund der Hitzeentwicklung ist ein höherer Arbeitsabstand von Heizkammer zu den Objektivlinsen erforderlich, deshalb wurden LWD-Objektive der Firma Olympus verwendet. Über eine 1,3 Megapixel Fire Wire Kamera der Firma PixeLINK (4) werden die Versuche dokumentiert, indem sie in konstanten Zeitabständen Fotos der Probe macht und an den Computer übermittelt, wo die Software Linksys32 der Firma Linkam ein Datenfile inklusive Temperatur und Zeit abspeichert. Im Anschluss an die Messung kann durch das Datenfile ein, für eine detaillierte Auswertung benötigter, Film erstellt werden.

Im Versuchsaufbau wurde die Heizkammer mit synthetischer Luft gespült, die Aufheizrate betrug 10 Kelvin pro Minute, nach dem Aufschmelzen der Proben folgte eine Haltezeit von 3 Minuten, anschließend wurde die Probe wieder mit 10 Kelvin pro Minute bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

4. Ergebnisse und Interpretation

4.1 Ergebnisse der Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung der Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018 wurde von der Firma RHI-Refractories, im Technology Center Leoben durchgeführt und ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

		Inkl. Kohlenstoff		Exkl. Kohlenstoff	
		E-2011-009	E-2011-018	E-2011-009	E-2011-018
F	[wt%]	7,41	6,76	7,85	7,25
Na₂O	[wt%]	5,83	6,56	6,17	7,03
MgO	[wt%]	2,15	0,31	2,28	0,33
Al₂O₃	[wt%]	4,79	5,25	5,07	5,63
SiO₂	[wt%]	38,74	38,17	41,03	40,93
P₂O₅	[wt%]	0,07	0,07	0,07	0,08
SO₃	[wt%]	0,42	0,38	0,44	0,41
K₂O	[wt%]	0,26	0,18	0,28	0,19
CaO	[wt%]	32,61	33,50	34,53	35,92
TiO₂	[wt%]	0,19	0,20	0,20	0,21
Cr₂O₃	[wt%]	0,03	0,00	0,03	0,00
MnO	[wt%]	0,03	0,03	0,03	0,03
Fe₂O₃	[wt%]	1,58	1,59	1,67	1,71
NiO	[wt%]	0,02	0,00	0,02	0,00
ZrO₂	[wt%]	0,20	0,15	0,21	0,16
BaO	[wt%]	0,10	0,10	0,11	0,11
C	[wt%]	5,57	6,76	-	-
Summe		100	100	100	100
C/S	[]	0,84	0,88	0,84	0,88
GV	[Gew.%]	13,5	16,6		

Tab. 5: chemische Analyse der Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018

Wie in Tabelle 5 ersichtlich (inkl. Kohlestoff), weist E-2011-009 einen um 0,65 Gew.% höheren Fluor Gehalt auf und beinhaltet wesentlich mehr MgO (1,34 Gew.%). E-2011-018 besitzt höhere Na₂O (+0,73 Gew%) und Al₂O₃ (+0,46 Gew.%) Gehalte. Der ebenfalls höhere Kohlenstoff Gehalt (+1,19 Gew.%) trägt dazu bei, dass der Glühverlust von E-2011-018 um 3,1 Gew.% höher ist als jener von E-2011-009. Trotz des um 0,57 Gew.% geringfügig höheren SiO₂ Gehaltes und den um 0,89 Gew.% leicht niedrigeren CaO Gehalt von E-2011-009 liegen die C/S Verhältnisse relativ nah beieinander.

4.1.1 Ergebnisse der Siebanalyse und Schüttdichte

Die Siebanalyse der Originalpulver E-2011-009 und E-2011-018 wurde mit Maschenweiten von 1 bis 0,032 mm, per Hand durchgeführt und die Schüttdichte mittels Einlaufgerät nach Böhme ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 und Tabelle 6 dargestellt.

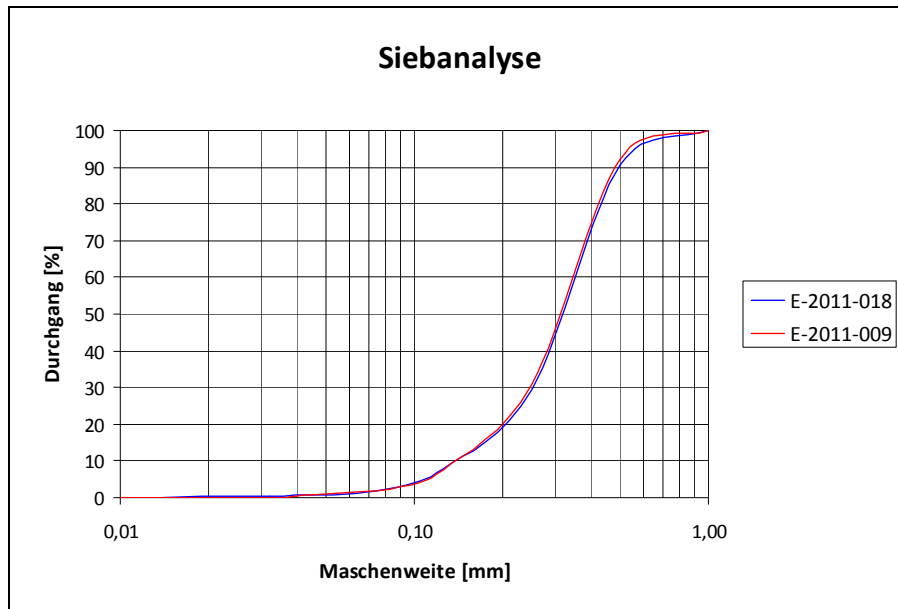


Abb. 19: Siebanalyse der Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018

Maschenweite [mm]	E-2011-009		E-2011-018	
	R [%]	D [%]	R [%]	D [%]
1	0,00	100,00	0,00	100,00
0,5	7,92	92,08	9,22	90,78
0,25	69,31	30,69	70,74	29,26
0,125	92,66	7,34	92,18	7,82
0,09	97,10	2,90	96,99	3,01
0,063	98,46	1,54	99,00	1,00
0,045	99,23	0,77	99,40	0,60
0,032	100,00	0,00	99,80	0,20
<0,032	100,00	0,00	100,00	0,00
Schüttdichte [g/cm³]	0,692		0,611	

R ... Rückstand; D ... Durchgang

Tab. 6: Siebanalyse und Schüttdichte der Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018

Wie in Tabelle 6 ersichtlich, besitzen die Gießpulver eine sehr ähnliche Korngrößenverteilung. Die mittlere Schüttdichte von E-2011-018 beträgt nur 88,3 % der Schüttdichte von E-2011-009.

4.2 Ergebnisse der Simultanthermoanalyse (STA)

Es wurde eine Simultanthermoanalyse, DTA mit gekoppelter TG (Kap. 3.2), für die Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018 durchgeführt.

Simultanthermoanalyse von E-2011-009

In Abbildung 20 sind die durch die STA gemessenen Reaktionen des Gießpulvers E-2011-009 während des Heizprogramms ersichtlich.

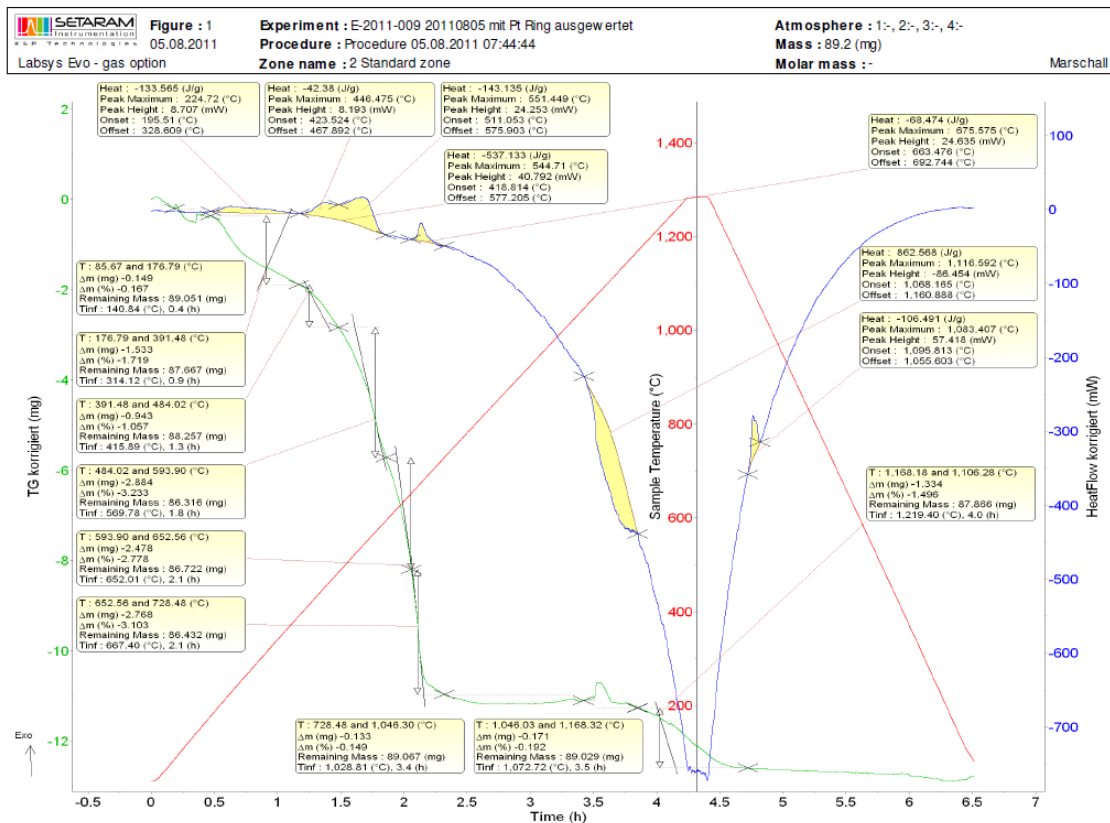


Abb. 20: Simultanthermoanalyse von E-2011-009

Als erstes verliert das Gießpulver beim Erhitzen im Temperaturbereich von 85 bis 175°C rund 0,17 Gew.% Wasser in Form von Feuchtigkeit und beginnender Zersetzung der Soda. Zwischen 195 und 330°C ist das Abbrennen eines organischen Bindemittels (Kohlenstoffträger 1), voraussichtlich Kunstharz, aufgrund einer exothermen Reaktion zu erkennen, das mit einem Gewichtsverlust von ca. 1,7 % einhergeht. Von 420 bis 580°C zeigten sich zwei exotherme Reaktionen, die auf zwei unterschiedliche Kohlenstoffträger schließen lassen. Kohlenstoffträger 2 ist wahrscheinlich Ruß, der zwischen 425 und 470°C abbrennt und einen Gewichtsverlust von ca. 1,1 % bewirkt. Der dritte Kohlenstoffträger könnte Koks sein, da er zwischen 510 und 575°C abbrennt. Die beginnende endotherme Karbonatzersetzung ist in Abbildung 20 zwar nicht sichtbar, kann aber oberhalb von 450°C erwartet werden und trägt zusammen mit dem Abbrand des dritten Kohlenstoffträgers im Bereich von 485 bis 595 zu einem Verlust von 3,2 Gew.% bei. Ein weiterer Kohlenstoffträger reagiert exotherm bei Temperaturen, von 665 bis 690°C, die auf Graphit hinweisen. Weitere 5,9 Gew.% gehen zwischen 595 und 730°C verloren, danach sind die Zersetzung der Karbonate und der Graphitabbrand abgeschlossen. Anhand eines endothermen Peaks kann

das Aufschmelzen des Gießpulvers zwischen 1070 und 1160°C eingegrenzt werden. Bei ca. 1070°C ist eine kurzfristige Massezunahme zu erkennen, die auf ein spontanes Aufkochen des Gießpulver – Schlacke Gemisches zurückzuführen ist. 0,3 Massenprozent entweichen als flüchtige Bestandteile, wie zum Beispiel Alkalien und Siliziumtetrafluorid, zwischen 730 und 1170°C. Darauf folgt die Abkühlung der Gießschlacke. Aufschmelz- und Abkühlung zusammen führen zu einem Gewichtsverlust von 0,1 Gew.%, bis die Schlacke im Temperaturbereich von 1095-1055°C mit einem exothermen Kristallisationspeak vollständig erstarrt.

Simultanthermoanalyse von E-2011-018

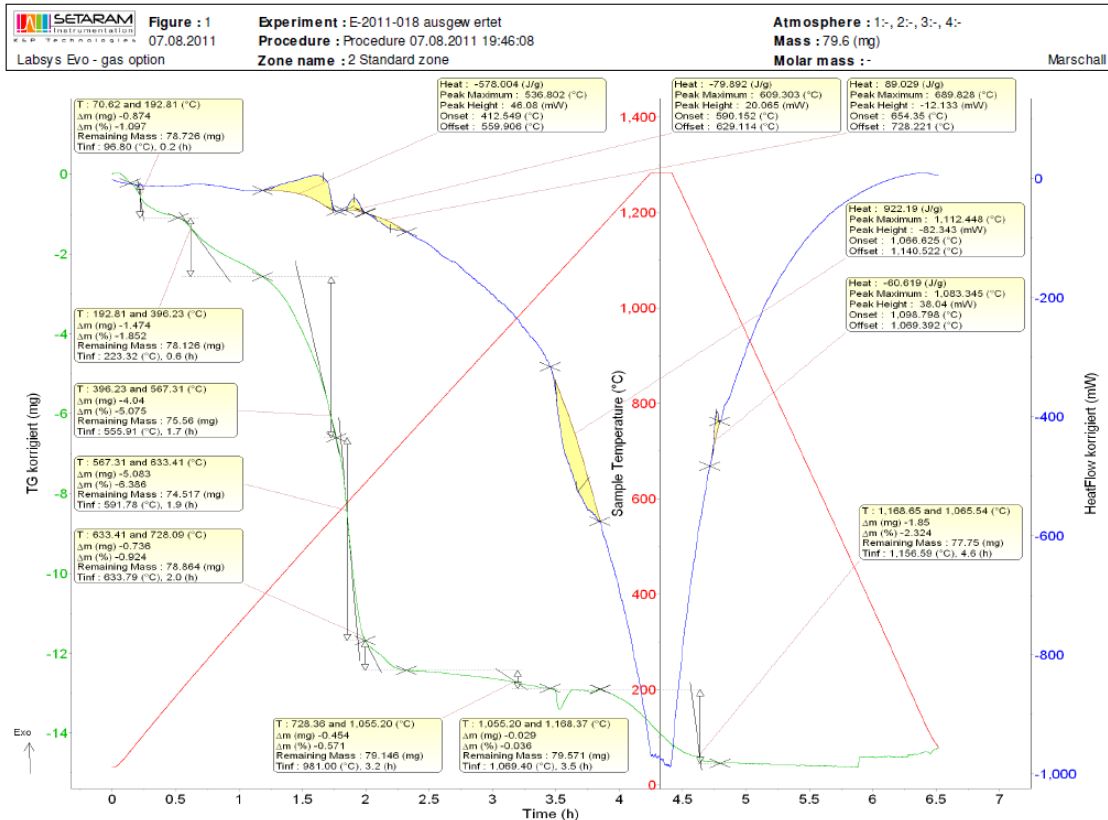


Abb. 21: Simultanthermoanalyse von E-2011-018

Wie in Abbildung 21 dargestellt, verliert das Gießpulver E-2011-018 von 70 bis 195°C 1,1 % an Masse durch das Austreiben von Wasser. Ab 195°C weist ein flacher exothermer Peak auf das Abbrennen eines organischen Bindemittels, wahrscheinlich Kunstharz, hin und büßt dabei bis 395°C ca. 1,8 Gew.% ein. Anschließend verbrennen unterschiedliche Kohlenstoffträger, die vermutlich Ruß und Koks im Bereich von 415-560°C und ein vierter Kohlenstoffträger, eventuell Flugaschenkohlenstoff, bei 590-630°C sind. Mit dem Abbrennen der Kohlenstoffträger 2 und 3 geht ein Gewichtsverlust von 5,1 % im Temperaturbereich von 395-570°C einher. Durch beginnende Zersetzung der Karbonate und Abbrand des Kohlenstoffträgers 4 verliert das Gießpulver weitere 6,4 Gew.% zwischen 570 und 635°C. Ein deutlicher endothermer Peak von 655 bis 730°C legt den Bereich verstärkter Karbonatzersetzung fest, dabei verliert das Gießpulver ca. 0,9 % seines Gewichts. Bei 730°C ist die Karbonatzersetzung abgeschlossen und es ist nur ein minimaler Gewichtsverlust von 0,05 % bis 1055°C erkennbar. Ein großer endothermer Peak begrenzt den Bereich des Aufschmelzens von 1055 bis 1170°C, in dem die Schmelze aber kaum an Gewicht verliert.

Bei ca. 1070°C ist ein negativer Gravimetriepeak ersichtlich, da aber kein Masseverlust zu erkennen ist, kann auf ein spontanes Aufkochen des Gießpulver – Schlacke Gemisches geschlossen werden. Nach dem Aufschmelzen verliert die Schmelze im Temperaturbereich von 1170 bis 1300°C aufschmelzseitig und von 1300 bis 1065°C abkühlseitig noch einmal durch Abdampfen von flüchtigen Bestandteilen rund 2,3 % der Masse, bis die Gießschlacke schließlich zwischen 1100 und 1070°C einen exothermen Kristallisationspeak zeigt und erstarrt.

In Tabelle 7 sind die Reaktionen der Gießpulver einander gegenübergestellt, wobei T_{Peak} die Onset- und Offsettemperaturen einer exo- oder endothermen Reaktion markiert, Δm den Masseverlust benennt und T_m den Temperaturbereich des Masseverlustes bezeichnet.

Reaktion	E-2011-009			E-2011-018		
	T_{Peak} [°C]	Δm [%]	T_m [°C]	T_{Peak} [°C]	Δm [%]	T_m [°C]
Entwässern		-0,17	85-175		-1,1	70-195
Abbrand Bindemittel	195-330	-1,7	175-390		-1,8	195-395
Kohlenstoff 1	425-470	-1,1	390-485	} 415-560	-5,1	395-570
Kohlenstoff 2 (u. Karbonate)	510-575	-3,2	485-595			
018 Kohlenstoff 3 (u. Karbonate)	-	-	-			
Karbonatzersetzung		-2,8	595-655	590-630	-6,4	570-635
009 Kohlenstoff 3 (u. Karbonate)	665-690	-3,1	655-730	655-730	-0,9	635-730
Flüchtige Bestandteile		-0,15	730-1045		-0,6	730-1055
Aufkochen			1070			1070
Aufschmelzen	1070-1160	-0,2	1045-1170	1065-1140	-0,04	1055-1170
Flüchtige Bestandteile		-1,5	1170-1300 -1105	1140-1300 1300-1100	-2,3	1170-1300 -1065
Kristallisation	1095-1055			1100-1070		
Gesamtmasseverlust		-13,9			-18,2	

Tab. 7: Gegenüberstellung der STA Ergebnisse der Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018

Aus Tabelle 7 kann entnommen werden, dass die Gießpulver ähnliches Aufschmelz- und Erstarrungsverhalten zeigen, dennoch weisen sie einige Unterschiede auf. So beinhaltet E-2011-018 um ca. 0,9 % mehr Wasser als E-2011-009. Für die Granulation beider Pulver dürfte das gleiche organische Bindemittel, wahrscheinlich Kunstharz, benutzt werden, da die Flammpunkte und die Masseverluste sehr gut übereinstimmen. Auch die Kohlenstoffträger 2 (Ruß) und 3 (Koks) sind in beiden Pulvern enthalten, jedoch ist der Gewichtsverlust von E-2011-018 um 0,8 % größer, was darauf schließen lässt, dass die Menge der beiden Kohlenstoffträger bei E-2011-018 größer ist. E-2011-009 enthält vermutlich mehr Ruß, da der Peak des ersten Kohlenstoffes deutlich stärker ausgeprägt ist. Speziell die jeweils vierten Kohlenstoffträger unterscheiden sich im Flammpunkt und im Gewichtsverlust erheblich voneinander. Graphit dürfte der Kohlenstoffträger 4 von E-2011-009 sein, da dessen Flammpunkt relativ gut mit den in Kapitel 2.2.4 erwähnten Temperaturen übereinstimmt. Der Kohlenstoffträger 4 von E-2011-018 könnte eventuell Flugaschenkohlenstoff sein. In den Abbildungen 20 und 21 ist sehr gut zu erkennen, dass das Aufschmelzen der Gießpulver

beinahe gleichzeitig geschieht, E-2011-009 schmilzt zwischen 1045 und 1170°C, E-2011-018 von 1055 bis 1170°C. Beide Proben zeigen bei ca. 1115°C ein Peakmaximum und sind ab 1170°C ganz flüssig. Zwischen dem Aufschmelzen der Gießpulver und dem Erstarren der flüssigen Schlacke dampfen bei E-2011-018 um ca. 0,8 Gew.% mehr flüchtige Bestandteile ab, als bei E-2011-009. Neben dem Aufschmelzen erstarren die Gießpulverschlacken auch sehr ähnlich, wobei die Kristallisation bei E-2011-009 zwischen 1095 und 1055°C stattfindet, die von E-2011-018 zwischen 1100 und 1070°C. Daraus ist abzulesen, dass E-2011-018 nicht nur bei etwas höheren Temperaturen (1100°C) zu Erstarren beginnt als E-2011-009, sondern auch um 15°C höher, bei 1070°C komplett erstarrt. Im Verlauf der STA verliert E-2011-018 gegenüber E-2011-009 um 3,7 Gew.% mehr Masse. Der Gewichtsverlust ist vor allem auf den höheren Kohlenstoffgehalt von E-2011-018 zurückzuführen. Insgesamt sind es ca. 12,5 mg beziehungsweise 13,9 Gew.% bei E-2011-009 und 14,5 mg beziehungsweise 18,2 Gew.% bei E-2011-018.

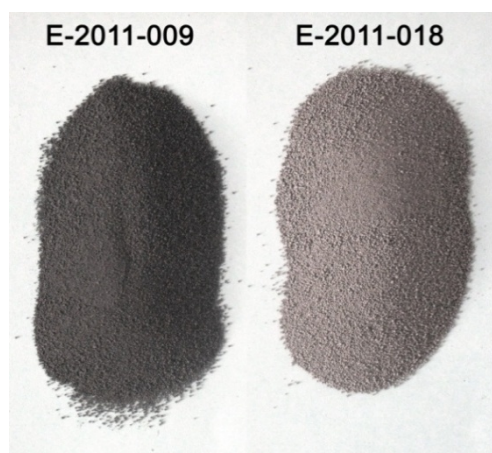
4.3 Ergebnisse der makroskopischen Betrachtung

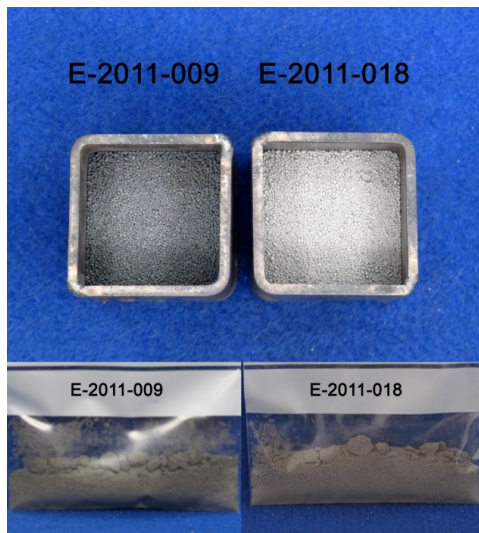
4.3.1 Makroskopische Betrachtung der Stufenglühungen

Die Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018 wurden, wie in 3.3.1 beschrieben, einer Temperaturbehandlung von 500°C bis 1200°C unterzogen. Die makroskopisch beobachtbaren Veränderungen der Gießpulverproben sind in Abbildung 22, (a) bis (g) fotografisch zusammengestellt.

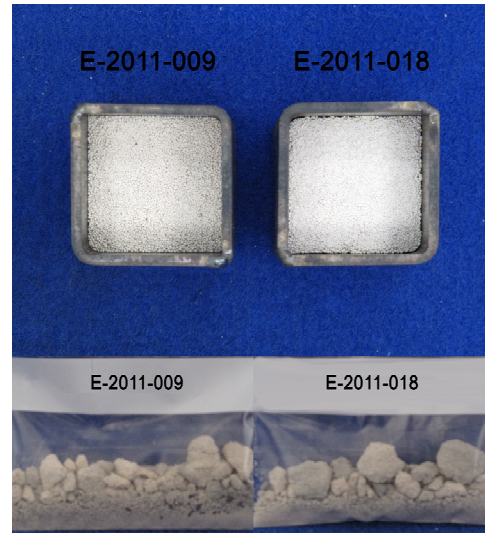
Im **Anlieferungszustand (a)** weist das Gießpulver E-2011-009 eine dunkelgraue, in das Anthrazit gehende Farbe auf, während das Grau des E-2011-018 um einige Nuancen heller ist. Die Pulver, die bei **500°C (b)** gegläht wurden, ähneln farblich den Originalpulvern. Nach dem Ausformen ist jedoch eine Aufhellung beider Pulver durch beginnende Entkohlung sowie eine anfangende Versinterung der Granalien feststellbar. Im Gegensatz dazu ist nach der Glühung bei **750°C (c)** eine deutliche Aufhellung der Proben zu sehen. E-2011-018 ist eindeutig heller und weist einen anscheinend niedrigeren Restkohlegehalt als E-2011-009 auf, bei E-2011-009 hingegen ist eine leicht bräunliche Färbung erkennbar. Die Entkohlung ist vor allem an der Oberseite bis circa 2/3 der Füllhöhe gut zu sehen, darunter bis zum Boden findet sich teilweise unentkohltes Pulver bei beiden Gießpulvern. Die Versinterung der Granalien nahm im Vergleich zu der vorangegangenen Temperaturstufe deutlich zu. Während die kugeligen Granalien bei E-2011-009 noch genau zu erkennen sind, weisen sie beim E-2011-018 vor allem mittig an der Oberfläche schon starke Deformationen auf. Das unterschiedliche Sinterverhalten der Pulver zeigt sich besonders nach Sinterung bei **900°C (d)**. Wie in Abbildung (d) deutlich erkennbar, setzte die Sinterung bei E-2011-018 bereits viel intensiver ein als bei E-2011-009. Durch genaue Betrachtung der Fotos und Auslesen der Pixel konnte eine Volumenabnahme von ca. 60 % bei E-2011-018 und ca. 40 % bei E-2011-009, bezogen auf das Einfüllvolumen des Tiegels, abgeschätzt werden. Das Volumen des Sinterkörpers von E-2011-018 ist im Vergleich viel kleiner und beträgt nur 70 % des Volumens von E-2011-009. Beide Gießpulver konnten in Quaderform ausgeformt werden, allerdings musste E-2011-009 mit einem Laborspatel aus dem Tiegel entfernt werden, während E-2011-018 einfach ausgekippt werden konnte. Sowohl bei E-2011-009 als

auch bei E-2011-018 sind Zunderabplatzungen des Tiegels gut ersichtlich (siehe (d)). E-2011-009 zeigt eine markante Grünfärbung an den gesamten Seitenflächen des Quaders, E-2011-018 zeigt nur im oberen Drittel der Seitenflächen eine deutliche Grünfärbung. Diese Färbung ist auf eine Reaktion des Gießpulvers mit dem Stahltiegel zurückzuführen. Auch nach der Glühung mit **1000°C (e)** ist eine grünliche Färbung bei beiden Proben zu sehen, die analog zur 900°C Stufe bei E-2011-009 viel deutlicher ausgeprägt ist. E-2011-018 ist markant stärker gesintert, hat relativ glatte Flächen und das Volumen beträgt im Verhältnis zu E-2011-009 laut Abschätzung mittels ausgelesener Pixel nur circa 70 %. Bei E-2011-018 haftet deutlich mehr Gießpulverrückstand auf dem Stahltiegel, die Seitenflächen sind uneben und der Quader ist mit Granalienfäden übersät. Beide Proben konnten leicht ausgeformt werden, jedoch brach E-2011-018 beim Versuch, Zunderreste zu entfernen. Es entstanden gerade und scharfe Bruchkanten, die auf Sprünge im Gefüge durch das Abschrecken rückschließen lassen. Nach der Glühung bei **1100°C (f)**, weisen beide Proben eine kompakte, kristalline Struktur unter Beteiligung einer Schmelzphase auf. Durch Reaktionen mit dem Tiegelmateriale kam es verstärkt zu Verfärbungen der Proben. Im Tiegel sind deutlich Sprünge zu sehen, die wahrscheinlich vom Abschrecken mit Wasser herrühren. E-2011-009 weist im ausgeformten Zustand viele kleine Blasen im glasigen Gefüge auf, E-2011-018 hingegen nur wenige. Die kleinen Blasen haben sich bei E-2011-018 zu größeren Blasen vereinigt (siehe (f)), der Großteil ist jedoch bereits entgast. Die Proben mussten durch mechanische Entformung, mit Schraubstock und Hammer, aus den Tiegeln gelöst werden. Die Stufenglühung mit **1200°C (g)** zeigt völlig glasige Erstarrung beider Gießpulver. Das Glas wirkt im Tiegel sehr dunkel bis schwarz ist aber im ausgeformten Zustand mit geringerer Dicke bräunlich. Vor dem Ausformen sind deutlich die Sprünge in den Gläsern zu sehen, die durch Thermospannungen beim Abschrecken entstanden sind. Wie schon bei der Glühung bei 1100°C mussten die Proben durch mechanische Entformung, mit Schraubstock und Hammer, aus den Tiegeln gelöst werden. Außerdem war eine sehr starke Verzunderung des Tiegels zu beobachten.

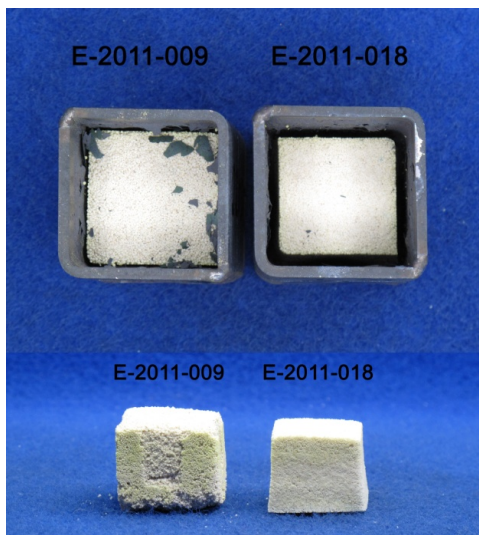




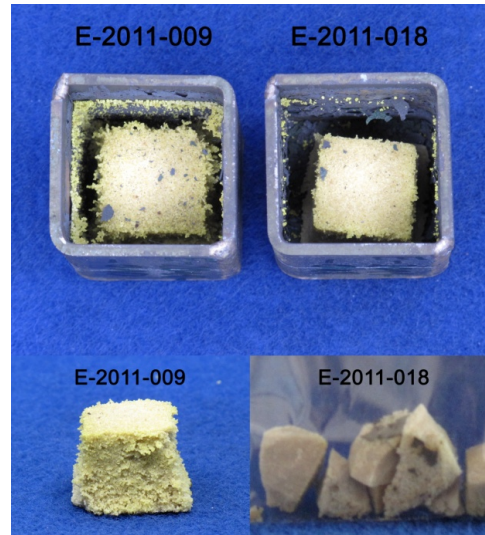
(b)



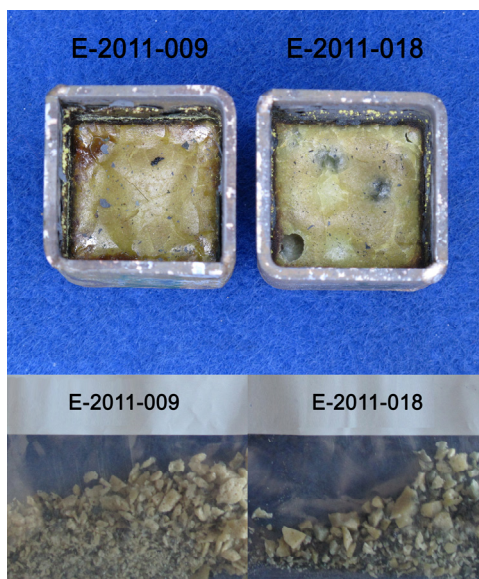
(c)



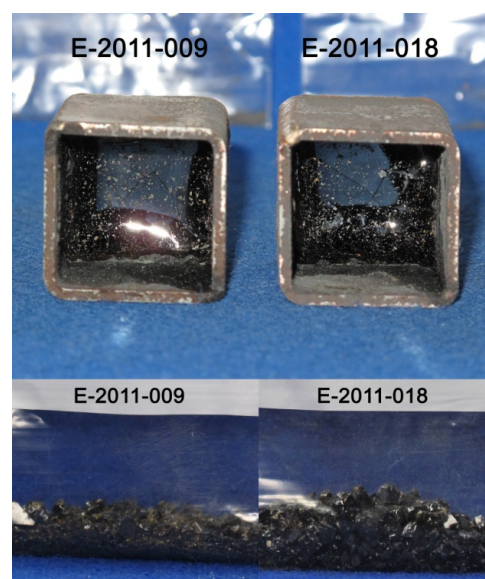
(d)



(e)



(f)



(g)

Abb. 22: E-2011-009 und E-2011-018 im Anlieferungszustand (a) bzw. nach Glühung bei 500°C (b), 750°C (c), 900°C (d), 1000°C (e), 1100°C (f) und 1200°C (g)

4.3.2 Makroskopische Betrachtung der Erstarrung

Die Herstellung der Proben durch Aufschmelzen und Erstarren wurde in Kapitel 3.3.2 beschrieben. In Abbildung 23, (a) bis (c) ist die Veränderung der Erstarrung von Gießschlackenproben durch unterschiedliche Haltezeiten bei 900°C fotografisch gegenübergestellt. Bereits nach 10 minutiger Haltezeit (a) ist neben einer grünlichen Glasphase auch das weißlich auskristallisierte Cuspidin in beiden Proben deutlich zu erkennen, jedoch scheint E-2011-009 im Vergleich zu E-2011-018 mehr Glasphasenanteil zu besitzen. Die Kristallisation begann in der Probenmitte von der Stahlplatte aus, die unter anderem als Keimbildner diente, und breitete sich netzförmig bis zum Rand aus, wo die Proben noch verhältnismäßig mehr Glasphase aufweisen. Bei E-2011-018 sind im Gegensatz zu E-2011-009 einige kleine Poren zu entdecken, die während der Kristallisation entstehen und sich an den Kristallflächen ausbilden. Nach einer Haltezeit von 30 Minuten (b) besitzen die Proben aufgrund der fortschreitenden Kristallisation und des höheren Kristallphasenanteils eine rauere Oberfläche und wirken insgesamt etwas spröder als die 10 Minuten gehaltenen Proben. Die Glasphasen erscheinen jetzt bräunlich und es ist eine Aufhellung der Kristallphasen zu erkennen. Während die Probe der Gießpulverschlacke E-2011-018 von kleinen „Kristallisationsporen“ übersät ist, weist E-2011-009 nur vereinzelte Poren auf. Die Proben, die eine Stunde (c) gehalten wurden, hatten die meiste Zeit auszukristallisieren und bildeten daher höhere Unebenheiten aus, da die Kristalle an der Oberfläche aus der Glasmatrix ragen. Die Färbung der verbliebenen Glasphase erscheint deutlich dunkler und die der Kristalle weißlich bis transparent. Beide Gießschlackenproben sind spröder als die vorangegangenen, allerdings ist die Probe von E-2011-009 so spröde und brüchig, dass sich Material an der Oberfläche der Probe löst, beziehungsweise abblättert.



(a)



(b)



(c)

Abb. 23: E-2011-009 und E-2011-018 nach dem Erstarren bei 900°C mit einer Haltezeit von 10 Minuten (a), 30 Minuten (b) und 1 Stunde (c)

Alle Proben reagierten aufgrund des Herstellungsverfahrens der Proben mit dem Stahl einer Stahlplatte unter Bildung einer Zunderschicht, die in Abbildung 24 dargestellt ist.



Abb. 24: Zunderschicht auf E-2011-018 nach 1 stündigem Erstarren bei 900°C

4.4 Ergebnisse der Röntgendiffraktometeranalyse (RDA)

4.4.1 RDA Ergebnisse der Stufenglühungen

Die Gießpulverproben wurden wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, thermisch behandelt und anschließend mittels Röntgendiffraktometer analysiert.

Sowohl in dem Gießpulver E-2011-009 als auch in E-2011-018 wurden die Rohstoffe Wollastonit, Fluorit, Kalzit, Quarz und Graphit nachgewiesen. E-2011-018 enthält zusätzlich Korund, Diopsid und einen weiteren Wollastonit, E-2011-009 beinhaltet außerdem Periklas. Die aus den mikroskopischen Untersuchungen bekannten Phasen Ruß und synthetisches Glas (Scherben, Flugasche) konnten aufgrund ihrer röntgenamorphen Struktur mit der RDA nicht nachgewiesen werden.

Als Beispiel eines Diffraktogrammes ist jenes der Originalgießpulverprobe von E-2011-009 in Abbildung 25 dargestellt.

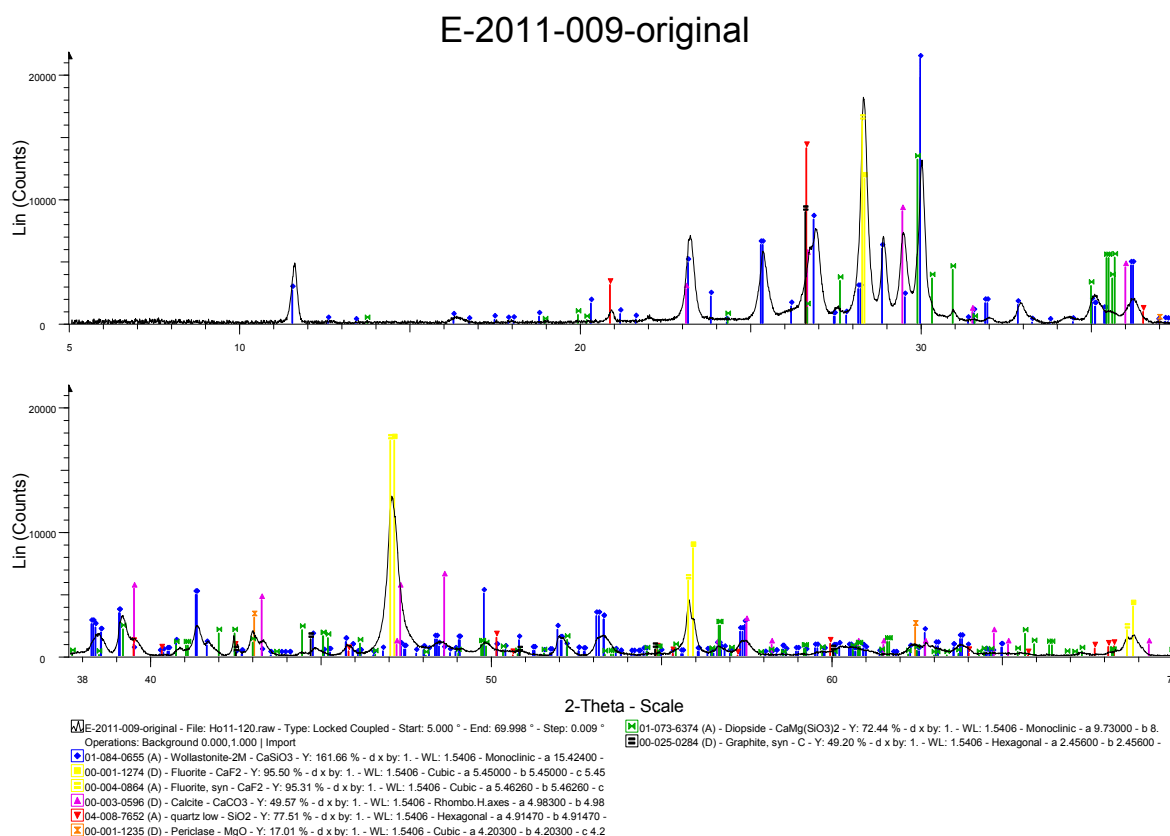


Abb. 25: Diffraktogramm des Gießpulvers E-2011-009 im Anlieferungszustand

Nach der Glühung bei 500°C konnten erster, durch Feststoffreaktionen entstandener Cuspidin und neu gebildeter Diopsid in E-2011-009 gefunden werden. Periklas konnte dagegen keiner mehr detektiert werden. E-2011-018 blieb hingegen fast unverändert. Nach der Temperaturbehandlung bei 750°C sind noch Wollastonit und Fluorit vorhanden. Quarz konnte nur noch bei E-2011-018 detektiert werden. Als Zwischenphasen wurden in beiden Gießpulvern Cuspidin, Nephelin und Diopsid ermittelt. E-2011-009 bildete zusätzlich Natrium-Calcium-Silikat und Natrium-Aluminium-Silikat-Sulfid, E-2011-018 Lazurit und Combeit. Überdies konnte Hämatit bei E-2011-018 nachgewiesen werden, der bereits vorher vorhanden war, aber durch vermehrte Glasphasen erst bei 750°C in entsprechender Konzentration gemessen werden konnte. In beiden Pulvern konnte bei 750°C kein Kohlenstoff mehr gemessen werden. Durch Stufenglühung bei 900°C enthält E-2011-009 noch Wollastonit, Fluorit und die Zwischenphasen Cuspidin, Diopsid und Nephelin. Bei E-2011-018 sind nur noch Wollastonit und die Zwischenphase Cuspidin vorhanden. Beide Gießpulver beinhalten nach den Stufenglühungen bei 1000 und 1100°C nur mehr Cuspidin und eine Glasphase. Nach der Temperaturbehandlung bei 1200°C ist der Cuspidin geschmolzen und es liegen nur noch eine Glasphase und Chromit-Magnesiachromit (Chromit-Spinell), das durch Reaktion mit dem Tiegelmaterial gebildet wurde, vor.

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie der originalen und der temperaturbehandelten Gießpulver E-2011-009 (09) und E-2011-018 (18) sind in Tabelle 8 zusammen aufgelistet.

Temperatur [°C]	original	500	750	900	1000	1100	1200
Mineralphase \ Gießpulver	09 18	09 18	09 18	09 18	09 18	09 18	09 18
Cuspidin (C ₃ S ₂ F̄)		X	X O	X O	X O	X O	X O
Wollastonit-2M (CS)	X O	O	X		O		
Wollastonit-1A (CS)		X O		O X			
Fluorit (F̄)	X O	X	X O	X			
Calcium Fluorid (F̄)			O				
Calciumcarbonat - CaCO ₃		O X					
Tiefquarz (S)	X O	X					
Siliziumdioxid (S)			O	O			
Periklas (M)	X						
Diopsid (CMS ₂)		O X	O X	O X			
Kalzit - CaCO ₃	X O		O				
Korund (A)		O	O				
Hämatit, syn. (F)				O			
Na - Ca Silikat (NCS)				X			
Na - Al Silikat Sulfid - Na ₇ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₃				X			
Nephelin, syn. (NAS ₂)					X		
Nephelin, Si, syn. - K _{0,24} Na _{6,00} Al _{6,24} Si _{9,76} O ₃₂				X			
Nephelin, syn. - K _{0,12} Na ₃ Al _{3,12} Si _{4,88} O ₁₆					O		
Lazurit - Na _{8,16} (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(SO ₄) _{1,14} S _{0,86}					O		
Combeit - Na ₄ (Ca,Al,Fe) ₃ Si ₆ O ₁₆ (OH,F) ₂					O		
Kohlenstoff - C			X				
Graphit, syn. - C	X O		O				
Chromit - Fe ⁺² Cr ₂ O ₄ (Fe, Mg, Mn, Al, Cr, Ni)							X O

Tab. 8: RDA der Gießpulver E-2011-009 (09) und E-2011-018 (18) im Anlieferungszustand und nach Temperaturbehandlung mit 500, 750, 900, 1000, 1100 und 1200°C.

4.4.2 RDA Ergebnisse der Erstarrungsversuche

Analog den Messungen der durch Stufenglühungen hergestellten Proben, wurden auch die durch Erstarrung hergestellten Proben (Kap.: 3.3.2), mittels Röntgendiffraktometer analysiert. Alle Gießschlacken wiesen jedoch jeweils nur zwei Phasen, Cuspidin und Glasphase, auf. Die Diffraktogramme der einzelnen Zeitstufen beider Gießschlacken waren beinahe ident, sodass keine Unterschiede in der Höhe und Breite der Peaks festgestellt werden konnten. Somit kann angenommen werden, dass sich die Kristallgröße und die Kristallphasenmenge über die Zeit nur wenig verändern.

Das Diffraktogramm der für eine Stunde bei 900°C erstarrten Gießschlackenprobe von E-2011-018 (Abb. 26) dient hier als Anschauungsbeispiel für die durch Erstarrung hergestellten Proben.

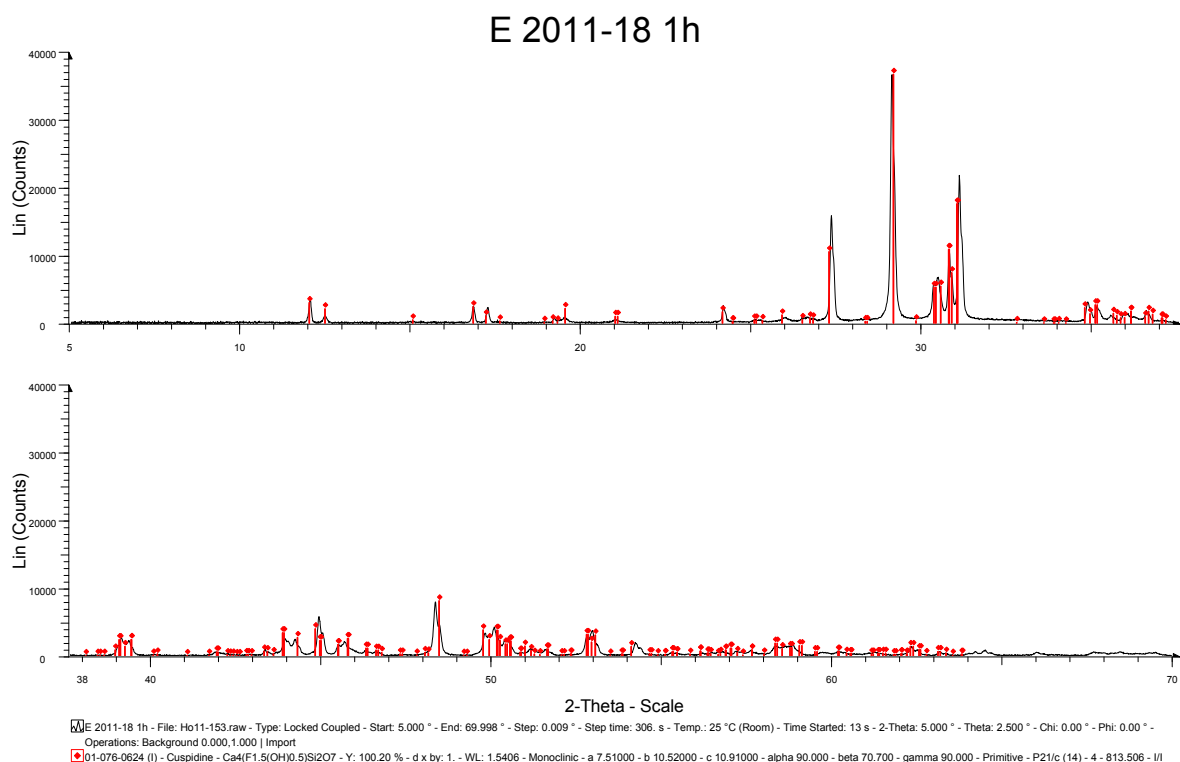


Abb. 26: Diffraktogramm des Gießpulvers E-2011-018 nach 1h Erstarrung bei 900°C

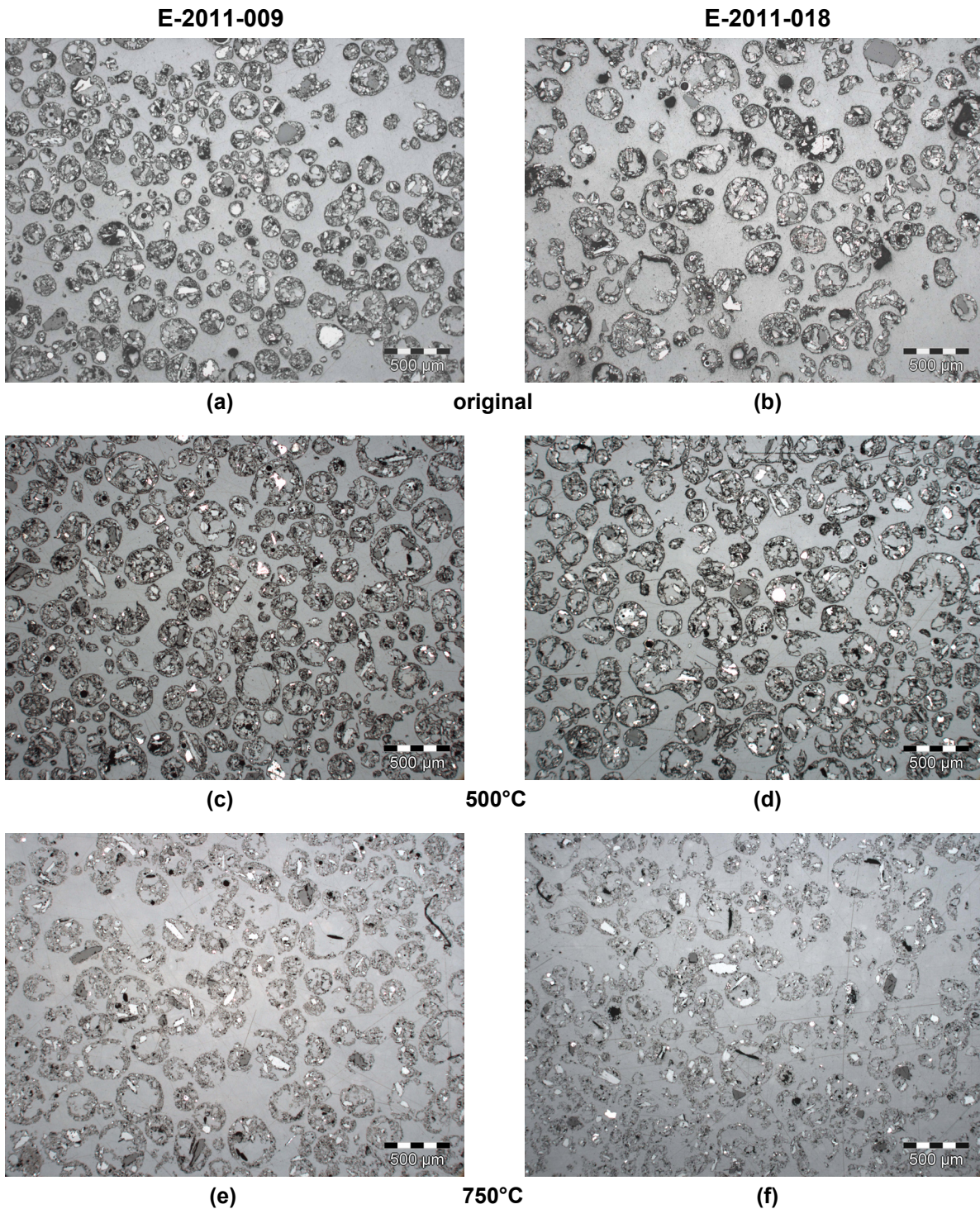
4.5 Ergebnisse der Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie

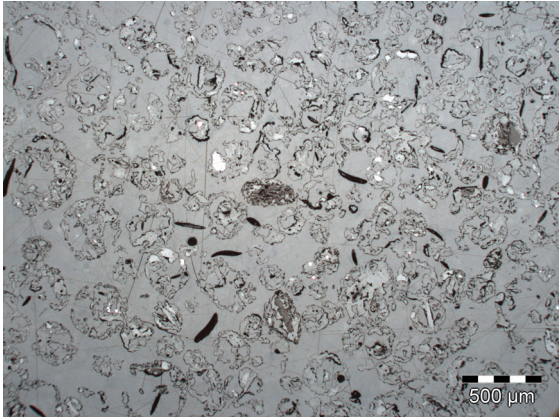
4.5.1 Ergebnisse der mikroskopischen Analyse der Stufenglühungen

Überblick über das äußere Erscheinungsbild der stufengeglühten Gießpulver

Die durch Stufenglühungen hergestellten Proben (Kap. 3.3.1 und 3.4.2) sind in Abbildung 27 von (a) bis (n) abgebildet. Dass die Originalpulver E-2011-009 (a) und E-2011-018 (b) eine ähnliche Korngrößenverteilung besitzen, wurde mittels Siebanalyse ermittelt (siehe Kapitel 4.4.1) und ist im **Anlieferungszustand (a, b)** und nach Glühung mit **500°C (c, d)** ersichtlich. Kleinere Granalien sind meist kompakt mit Rohstoffen gefüllt und solche mit größeren Durchmessern weisen ringähnliche Formen auf, die innen hohl sind. Während die mit 500°C temperaturbehandelten Proben (c, d) den Originalpulvern sehr ähnlich sehen, sind nach Stufenglühung bei **750°C (e, f)** bereits Schmelzphasen zu erkennen und es kann beobachtet werden, dass die Granalien bei E-2011-018 (f) häufiger aufgebrochen sind als bei E-2011-009 (e). Bei E-2011-009 liegt kein Kohlenstoff mehr vor, während E-2011-018 noch vereinzelt über freien Kohlenstoff verfügt. Nach Stufenglühung bei **900°C (g, h)** sind bei E-2011-009 (g) die Granalien meist noch erkennbar, die Gießpulverprobe von E-2011-018 (h) weist hingegen bei 900°C schon sehr viele zusammenhängende Schmelzphasen auf und die Granalien sind größtenteils nicht mehr identifizierbar. Innerhalb der Schmelzphasen beider Proben ist die Bildung von Cuspidin zu erkennen. Nach der Glühung liegt in keiner der beiden Proben mehr Kohlestoff vor. Im Vergleich zur Glühung bei 900°C ist der Kristallphasenanteil nach der Temperaturbehandlung bei **1000°C (i, j)** sowohl bei E-2011-009 (i) als auch bei E-2011-018 (j) stark gestiegen, wobei beide Proben hauptsächlich aus Cuspidin und einer umschließenden Glasmatrix bestehen. Das Porenvolumen, das in der zusammenhängenden

Glasphase eingeschlossen wurde, ist in beiden Gießpulverproben ebenfalls ähnlich groß. Bei 1100°C beginnt der Cuspidin in beiden Gießpulverproben zu schmelzen, wodurch der Glasphasenanteil steigt. Durch eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial bildete sich während der Stufenglühung bei 1100°C (k, l) in beiden Gießpulvern Chromit. Bei der Temperaturbehandlung mit 1200°C (m, n) ist der Cuspidin vollkommen aufgeschmolzen und es liegen in beiden Proben nur eine Glasphase und Chromit vor.



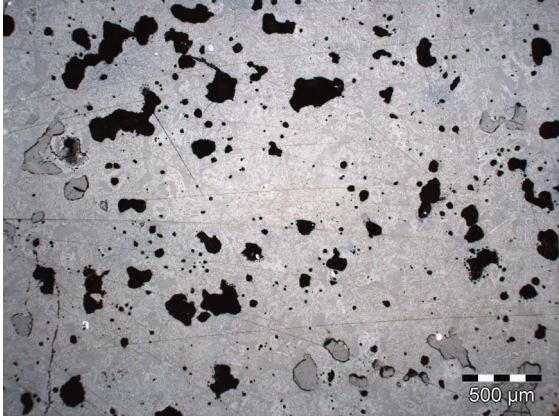


(g)

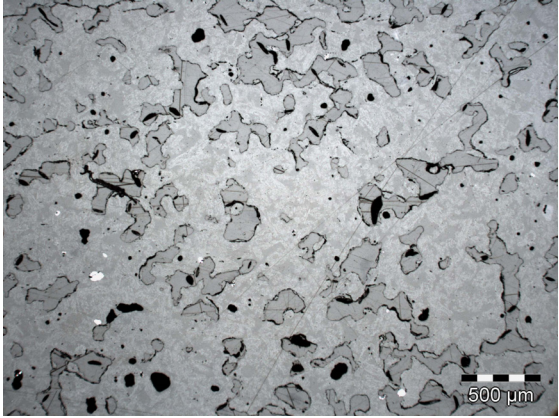


(h)

900°C

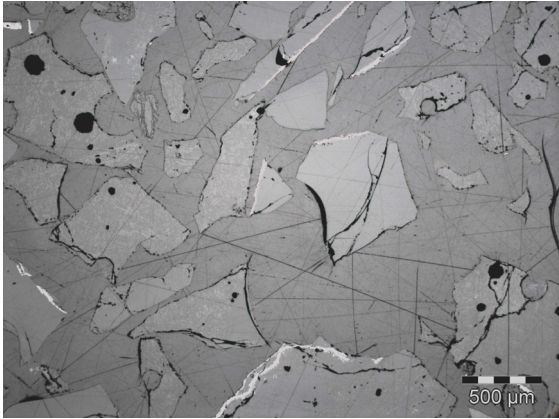


(i)

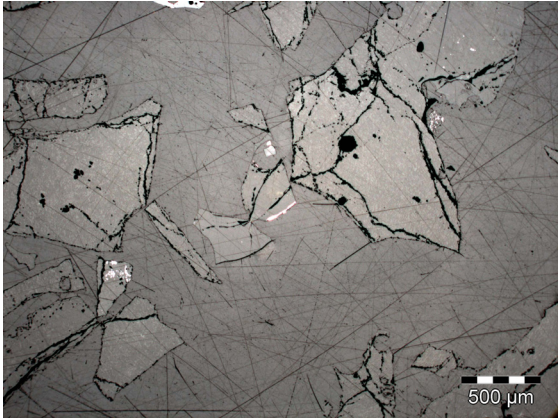


(j)

1000°C

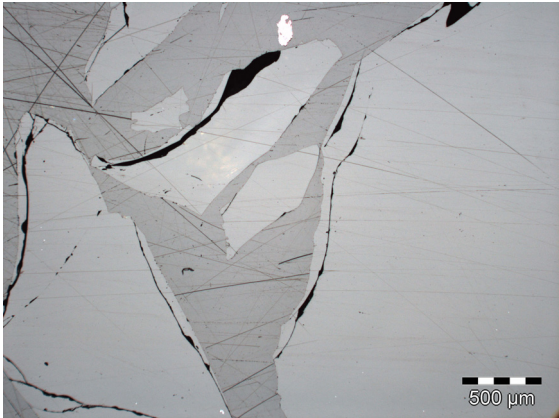


(k)

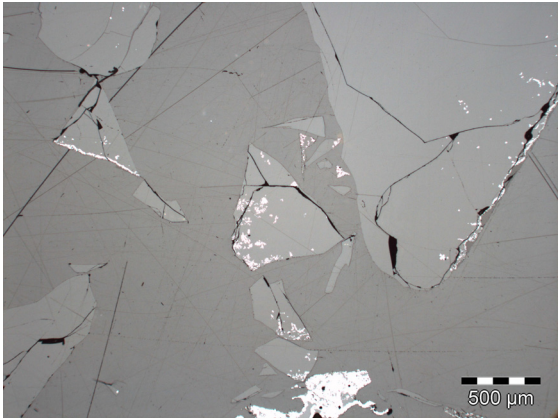


(l)

1100°C



(m)



(n)

1200°C

Abb. 27: Auflichtmikroskopische Darstellung der Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018 im Anlieferungszustand (a, b) und nach Temperaturbehandlung mit 500°C (c, d), 750°C (e, f), 900°C (g, h), 1000°C (i, j), 1100°C (k, l) und 1200°C (m, n)

Rohstoffzusammensetzung von E-2011-009 im Anlieferungszustand

Der Phasenbestand des Gießpulvers E-2011-009 wurde bei Anlieferung analysiert. Besitzt das Gießpulver eine Phase, die mehr als 25 Gew.% des Phasenbestandes der Granalien ausmacht, wird sie in dieser Arbeit als Hauptphase bezeichnet, trägt eine Phase mehr als 5 Gew.% dazu bei, wird sie als Nebenphase angeführt [12].

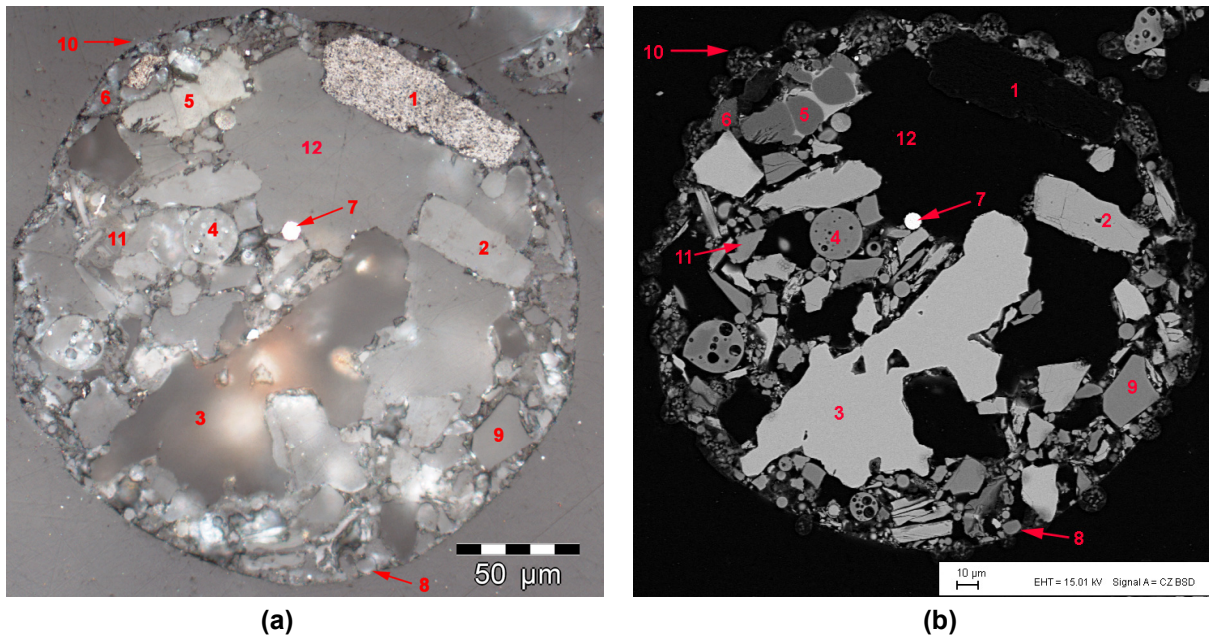
So konnten die Hauptphasen Wollastonit (CS) und Fluorit (F) ermittelt werden. Die Hauptkomponenten sind synthetische Gläser, die in Form von Flugaschen und Glasbruch auftreten. Deren mittlere chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 9 angeführt, wobei Glas I bis III den Glasbruch bezeichnet, FA die Flugaschen benennt und die Glasphasen I bis III für die, von Soda und Silikatphasen durch die Herstellung der Granalien neu gebildeten, Glasphasen stehen. Die Großbuchstaben zeigen die Oxide an, die in den Gläsern in höherer Konzentration vorkommen. Der Glasbruch besitzt eine scherbenähnliche Form und zeigt keine Lamellen, Rundungen oder Einschlüsse. Flugaschen weisen dagegen eine runde Form auf, die meist mit Poren unterschiedlicher Größe durchsetzt sind. Als Nebenphasen konnten Kohlenstoff, Quarz (S) und Kalzit (CaCO_3) festgelegt werden. Soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Na-Ca Karbonat (N/C~1), Hämatit (F), Periklas (M), Diopsid (CMS_2) und Rutil (T), das in Flugasche vorkommt, tragen weniger als 5 % zur Zusammensetzung der Granalien bei.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Glas I (009)	11,75	2,35	1,74	73,77		0,65	9,73		
Glas II (009)	17,88	2,58	2,84	66,80		1,10	8,81		
Glas III (009)	6,43		5,67	86,31			1,59		
FA I (009)	2,21	1,85	30,23	54,52		4,63	1,44	0,61	4,51
FA II (009)	1,51	1,19	18,82	67,86		5,28	1,69	0,17	3,48
FA F (009)	1,13	1,94	23,46	52,45		3,49	3,48	0,39	13,77
FA S (009)	0,81	0,39	9,86	85,12		3,47	0,34		
FA C (009)	0,49	2,37	24,14	49,49		0,77	17,66		5,07
Glasphase I (009)	69,82	0,76	3,13	15,24	2,84		7,73	0,47	
Glasphase II (009)	31,74	1,53	8,57	42,54	1,31	1,61	10,74		1,95
Glasphase III (009)	10,42	1,38	23,92	49,83		4,37	3,57	6,85	4,22

Tab. 9: Mittlere chemische Zusammensetzung der synthetischen Gläser und Glasphasen des Gießpulvers E-2011-009 im Anlieferungszustand in Gew.%

Die Glasphase I (009) besitzt im Vergleich zu den Glasphasen II und III einen sehr hohen Na₂O Gehalt von rund 69,82 % Na₂O. Auch der Na₂O Gehalt der Flugasche FA I (009) ist verglichen mit anderen Flugaschen höher. Außer den in Tabelle 9 angegebenen Glasphasen konnten noch die Glasphasen -C,T; -M,F; -NAS₂, -NS₃, -MNS, -NCS, -N₂CS, die Flugaschen FA T; FA C,P, FA S,T und ein Mal Merwinit (C_3MS_2), als Begleitmineral des Periklas, gefunden werden. Diese Phasen wurden allerdings zu selten gemessen, um aussagekräftige Mittelwerte zu bilden.

Als Beispiel für die Rohstoffzusammensetzung von E-2011-009 im Anlieferungszustand ist in Abbildung 28 dieselbe Granalie im Auflicht und unter dem Rasterelektronenmikroskop dargestellt.



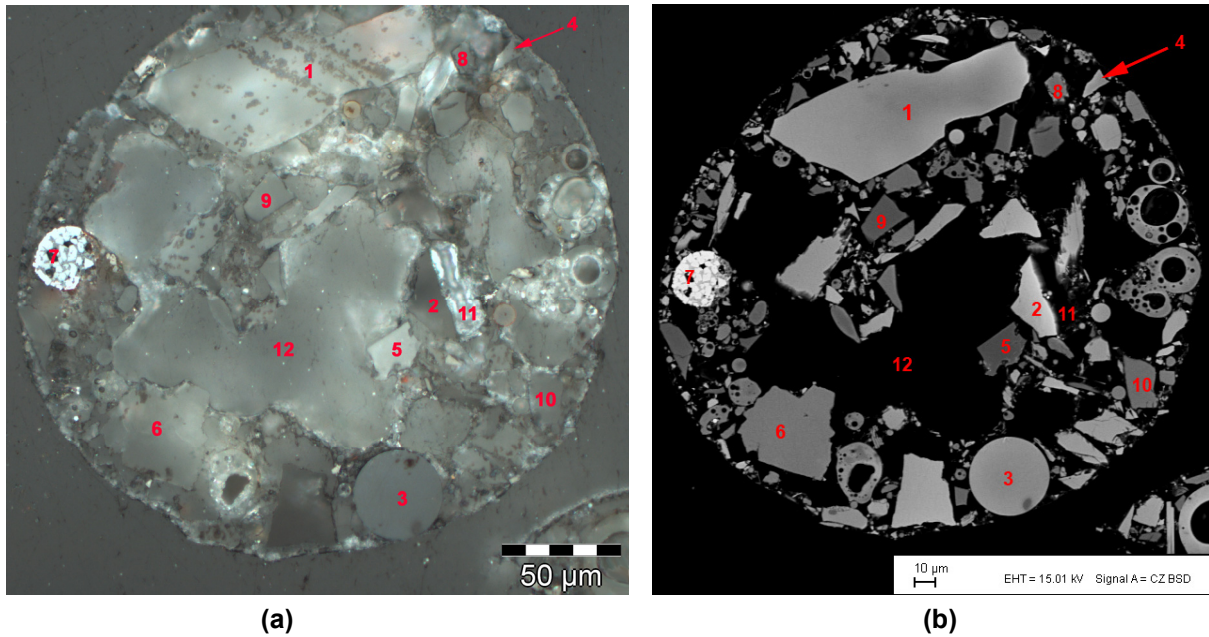
- | | | |
|---|------------------------------------|------------------------------|
| 1 Kohlenstoff (C) | 2 Wollastonit (CaSiO_3) | 3 Fluorit (CaF_2) |
| 4 Flugasche | 5 Periklas (MgO) | 6 Na-Ca Karbonat |
| 7 Hämatit (Fe_2O_3) | 8 Quarz (SiO_2) | 9 Glas I (009) |
| 10 Soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) | 11 Kalzit (CaCO_3) | 12 Kunstharz |

Abb. 28: Auflichtmikroskopische (a) und Rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gießpulvers E-2011-009 im Anlieferungszustand

Die Grauwertunterschiede einer REM Darstellung sind abhängig von der Ordnungszahl des analysierten Elements oder der Hauptkomponenten einer Phase. Aufgrund der geringen Ordnungszahl (Kernladungszahl) 6 des Kohlenstoffs (1) (Abb. 28) können nach Primärelektronenbestrahlung nur wenige vom Kohlenstoff ausgehende Sekundärelektronen detektiert werden, weshalb die Kohlenstoffphasen bzw. die Kunstharzmatrix (12) (Abb. 28 (b)) dunkel erscheinen. Kohlenstoff ist das leichteste, noch mittels Energie dispersiver Röntgenmikroanalyse, detektierbare Element mit einem Atomgewicht (12,011 g/mol). Unter dem Auflichtmikroskop erscheint Kohlenstoff hell (Abb. 28 (a)). Fluorit (3) hingegen ist transparent bis transluzent, erhält seine Farbe durch Verunreinigungen im Kristallgitter und wirkt deshalb unter dem Auflichtmikroskop dunkel glänzend. Soda (10) ist nur mittels REM, an der Granalienoberfläche in Blasenform, erkennbar.

Rohstoffzusammensetzung von E-2011-018 im Anlieferungszustand

In Abbildung 29 ist eine Granalie von E-2011-018, analog der mikroskopischen Analyse von E-2011-009 dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass die Granalie, bis auf das Fehlen der Sodablasen, optisch sehr der von E-2011-009 ähnelt. Silicaglas, mit höherem SiO_2 Gehalt, erscheint im REM Bild (Abb. 29: (b)) deutlich dunkler als Normalglas, wie man anhand der Phasen 9 und 10 gut erkennen kann.



- | | | |
|---|--------------------------------------|------------------------------|
| 1 Wollastonit II (CaSiO_3) | 2 Fluorit (CaF_2) | 3 Flugasche |
| 4 Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) | 5 Korund (Al_2O_3) | 6 Kalzit (CaCO_3) |
| 7 Fe_2O_3 in Flugasche | 8 Quarz (SiO_2) | 9 Silicaglas (018) |
| 10 Glas II (018) | 11 NS_2 Glasphase | 12 Kunstharz |

Abb. 29: Auflichtmikroskopische (a) und Rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gießpulvers E-2011-009 im Anlieferungszustand

E-2011-018 besitzt die Hauptphasen Wollastonit I und II (CS) (Abb. 30), Fluorit (F) und synthetische Gläser wie Flugaschen und Glasbruch, die in Tabelle 10 ersichtlich sind.

	F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Glas I (018)		9,81	2,23	1,64	79,58		0,52	6,07	0,04	0,11
Glas II (018)		5,17	0,82	2,82	88,29	0,25	0,77	1,87	0,02	
Silicaglas (018)		3,39	0,05	2,73	91,92	0,59	0,86	0,41		0,05
FA (018)	0,01	1,97	1,61	29,93	55,00	0,17	4,43	1,52	0,86	4,49
FA F (018)		0,68	1,55	21,90	46,05	0,19	2,73	1,89	0,82	24,20
FA S (018)		1,20	0,44	14,20	77,79		5,11			1,26

Tab. 10: Mittlere chemische Zusammensetzung der synthetischen Gläser des Gießpulvers E-2011-018 im Anlieferungszustand in Gew.%

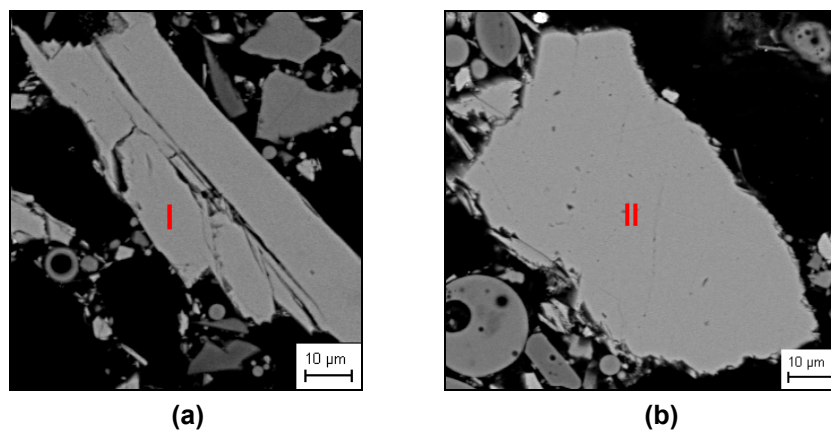


Abb. 30: Gegenüberstellung der REM Bilder von Wollastonit I (a) und II (b) in E-2011-018

Wollastonit I und II unterscheiden sich wie in Abbildung 30 dargestellt darin, dass Wollastonit I Lamellen und Bruchkanten innerhalb eines Kornes besitzt, während Wollastonit II nichts von beidem aufweist. Als Nebenphasen wurden in E-2011-018 Kohlenstoff, Quarz (S) und Kalzit (CaCO_3) bestimmt, sporadisch (<5 Gew.%) kamen Hämatit (F), Korund (A) der wahrscheinlich in Form von Tabulartonerde vorliegt, Diopsid (CMS_2) und Na-Ca-Fluorid vor. Soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) konnte nicht nachgewiesen werden, obwohl es sehr wahrscheinlich in der Rezeptur von E-2011-018 vorhanden ist. Soda reagiert bereits während der Granulation mit anderen Komponenten und bildet vereinzelte Schmelzphasen, die aber zu selten gemessen wurden, um aussagekräftige Mittelwerte zu erhalten. Die Spanne ihrer Gehalte reicht von 18,25 bis 60,47 Gew.% Na_2O , 0 bis 14,30 Gew.% Al_2O_3 und SiO_2 Gehalte von 28,9 bis 34,1 Gew.%. Außerdem konnten eine NS_2 Glasphase und Flugaschen mit erhöhten Al_2O_3 (FA A) und TiO_2 (FA T) Gehalten ermittelt werden. Die chemischen Zusammensetzungen der synthetischen Gläser von E-2011-009 und E-2011-018 ähneln einander teilweise sehr, allerdings ist der mittlere Na_2O Gehalt der Glasscherben von E-2011-009 höher, ansonsten gleicht die Zusammensetzung des Glasbruches Glas II (018) annähernd der der Glas III (009) Scherben und die chemische Zusammensetzung der Flugasche FA (018) entspricht der von FA I (009).

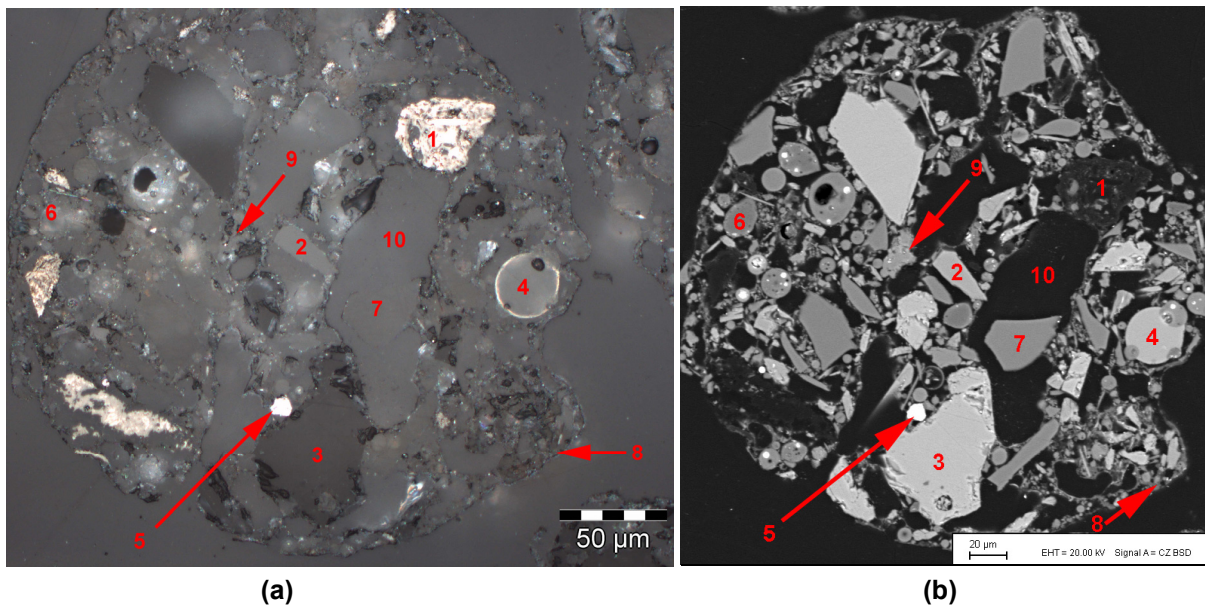
In Tabelle 11 sind die Phasen beider Gießpulver im Anlieferungszustand zusammengefasst und einander gegenübergestellt. Beide Gießpulver besitzen die gleichen Hauptphasen Wollastonit und Fluorit, sowie die Hauptkomponenten Flugaschen und Glasbruch, wobei E-2011-018 zwei unterschiedliche Wollastonitarten enthält. Ebenfalls in beiden Pulvern sind Kohlenstoff, Quarz und Kalzit als Nebenphasen sowie Diopsid und Hämatit nur sporadisch vorhanden. In E-2011-009 konnte außerdem vereinzelt Soda, Na-Ca Karbonat, Periklas und Rutil gefunden werden, E-2011-018 beinhaltet stattdessen Tabulartonerde und Na-Ca-Fluorid.

	E-2011-009	E-2011-018
Diopsid (CMS_2)	X	O
Flugaschen	X	O
Fluorit (CaF_2)	X	O
Gläser	X	O
Hämatit (F)	X	O
Kalzit (CaCO_3)	X	O
Kohlenstoff (C)	X	O
Na-Ca-Fluorid		O
Na-Ca Karbonat	X	
Periklas (M)	X	
Quarz (S)	X	O
Rutil (T)	X	
Soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	X	
Tabulartonerde (A)		O
Wollastonit I (CS)	X	O
Wollastonit II (CS)		O

Tab.11: Phasen der Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018 im Anlieferungszustand

Phasenzusammensetzung von E-2011-009 nach der Glühung bei 500°C

Nach der Glühung bei 500°C besitzen die Granalien im Gegensatz zu den nicht temperaturbehandelten keine Sodablasen am Rand der Granalien, die von einem Reaktionssaum eingefasst sind und den unbehandelten Granalien dennoch sehr ähneln, wie in Abbildung 31 nachvollzogen werden kann. Es können erste Veränderungen des Kalzits beobachtet werden, die aber in der gleichen Temperaturstufe bei E-2011-018 (Abb. 33) besser zu sehen sind.



- | | | |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------|
| 1 Kohlenstoff | 2 Wollastonit (CaSiO_3) | 3 Fluorit (CaF_2) |
| 4 Flugasche C | 5 Hämatit (Fe_2O_3) | 6 Quarz (SiO_2) |
| 7 Glas I (009) | 8 Glasphase V | 9 Kalzit (CaCO_3) |
| 10 Kunstharz | | |

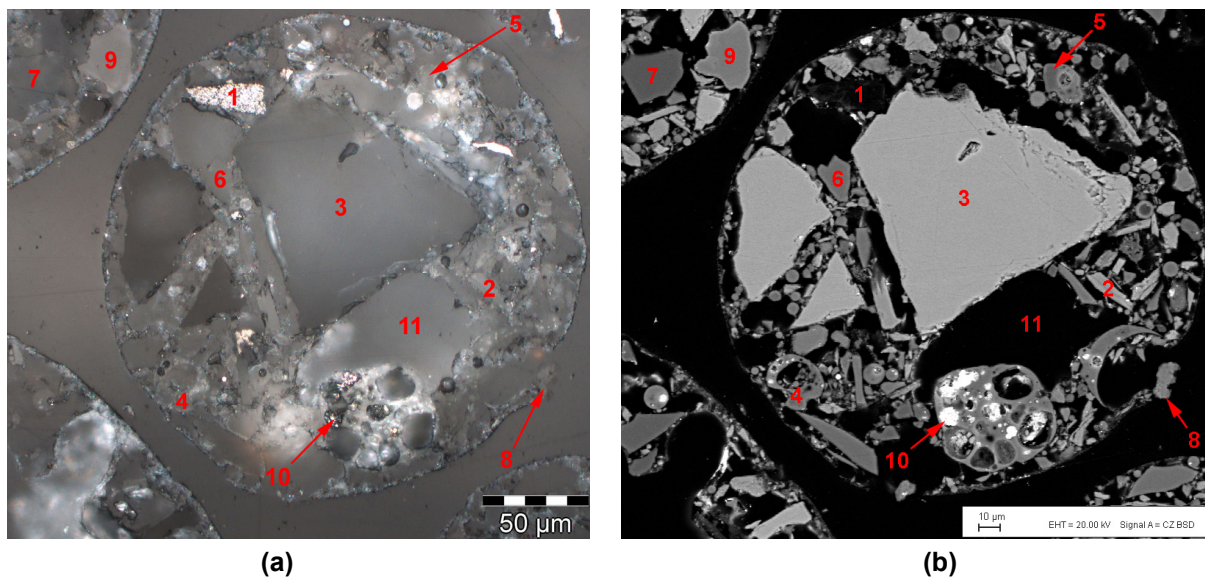
Abb. 31: Auflichtmikroskopische (a) und Rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gießpulvers E-2011-009 nach der Stufenglühung bei 500°C

Wollastonit, Fluorit, synthetische Gläser, Hämatit, Quarz und Kalzit liegen unverändert vor. Der Kohlenstoffgehalt nahm im Vergleich zur Originalprobe ab. In einer repräsentativen Stelle konnte Korund nachgewiesen werden, der wahrscheinlich zur Korrektur des Al_2O_3 Gehaltes dem Rezept zugesetzt wurde. Diopsid und Periklas wurden nicht mehr gefunden, dafür konnten eine Glasphase mit bis zu 75 Gew.% MgO und ein Silicaglas mit einem mittleren SiO_2 Gehalt von 91,74 Gew.% detektiert werden. Soda konnte weder mittels Röntgenmikroanalyse noch in REM Bildern (Abb.: 31, (b)) gefunden werden, da es sich aufgrund der Temperaturbehandlung bei 500°C vollkommen mit den Silikaten umgesetzt hat. Die zwei am häufigsten vorkommenden Reaktionsprodukte sind die siliziumreiche Glasphase IV (009) mit einem mittleren Gehalt von 62 Gew.% SiO_2 und die Glasphase V (009), die aus dem Soda hervorgeht und im Mittel 50,8 Gew.% Na_2O enthält. Als weitere seltene Phasen konnte noch eine NS-Glasphase, Glasbruch mit 11 Gew.% MgO sowie Flugaschen (FA T, F mit 18 Gew.% TiO_2 und FA C mit 42,97 %CaO) gefunden werden. Teilweise können ab dieser Temperaturstufe Polierrückstände aus Blei gefunden werden, die eine runde Form haben, unter dem REM weiß leuchten und vor allem auf Flugaschen vorzufinden sind. Die chemischen Zusammensetzungen der, in ausreichend großer Anzahl, gebildeten

Glasphasen aller Stufenglühungen sind im Anhang, für E-2011-009 in Tabelle A 2 und für E-2011-018 in Tabelle A 3, zusammengefasst.

Phasenzusammensetzung von E-2011-018 nach der Glühung bei 500°C

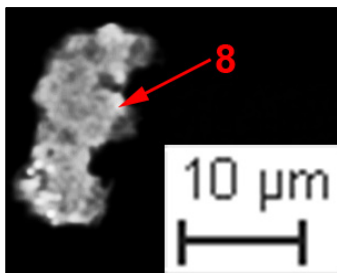
Das Gießpulver E-2011-018 zeigt nach der Glühung bei 500°C (Abb. 32) ähnliche Granalienformen wie das Originalpulver, die granalieneinfassende Glasphase gleicht optisch der von E-2011-009 nach derselben Temperaturbehandlung.



- | | | |
|---------------------------|------------------------------------|---|
| 1 Kohlenstoff | 2 Wollastonit (CaSiO_3) | 3 Fluorit (CaF_2) |
| 4 Flugasche | 5 Quarz in Flugasche | 6 Glas I 500 (018) |
| 7 Silicaglas 500 (018) | 8 Kalzit (CaCO_3) | 9 Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) |
| 10 Polierrückstand (Blei) | 11 Kunstharz | |

Abb. 32: Auflichtmikroskopische (a) und Rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gießpulvers E-2011-018 nach der Stufenglühung bei 500°C

E-2011-018 enthält weiterhin die Hauptphasen und Hauptkomponenten Wollastonit (I, II), Fluorit und synthetische Gläser sowie Kohlenstoff, Quarz und Kalzit als Nebenphasen.



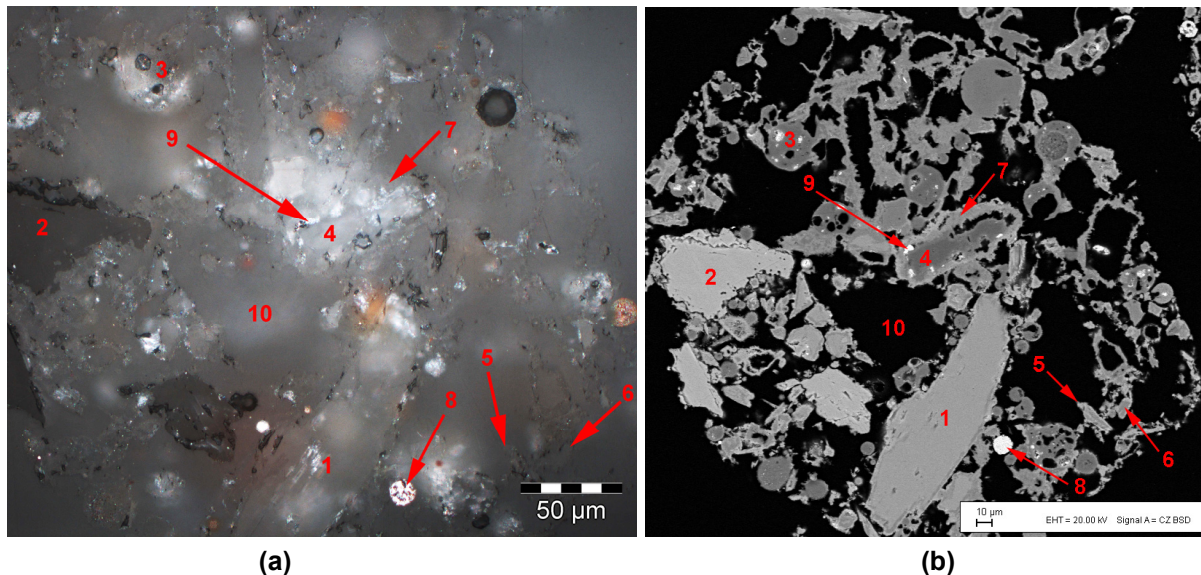
In Abbildung 33 ist ersichtlich, dass der Kalzit (8 aus Abb. 32) kein homogenes Erscheinungsbild mehr besitzt, was auf eine beginnende Dekarbonatisierung hinweist.

Abb. 33: REM Darstellung eines Kalzit nach Glühung bei 500°C

Korund, Diopsid und Hämatit kamen sporadisch vor. Es konnten Flugaschen mit erhöhten Alumina, Silica und Calcia Gehalten gefunden werden sowie die Glasphase I (018), die im Mittel 50,3 Gew.% Na_2O enthält und somit der Glasphase V (009) von E-2011-009 bei 500°C relativ genau entspricht. Vereinzelt wurden ebenso $\text{NC}_{1,5}\text{S}$ Glasphasen und Glasphasen mit bis zu 41,2 Gew.% SiO_2 , oder bis zu 5,7 Gew.% P_2O_5 sowie Glasphasen mit erhöhten Fluorgehalten von bis zu 5,4 Gew.% detektiert.

Phasenzusammensetzung von E-2011-009 nach der Glühung bei 750°C

Nach der Stufenglühung bei 750°C ist eine beginnende Sinterung der Granalien, wie in Abbildung 34 anschaulich dargestellt, feststellbar.



- | | | |
|------------------------------------|---|---------------------------------------|
| 1 Wollastonit (CaSiO_3) | 2 Fluorit (CaF_2) | 3 Flugasche |
| 4 Quarz (SiO_2) | 5 Cuspidin ($\text{C}_3\text{S}_2\text{F}$) | 6 Combeit (NC_2S_3) |
| 7 Glasphase VII (009) | 9 Polierückstand (Blei) | 10 Kunstharz |

Abb. 34: Auflichtmikroskopische (a) und Rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gießpulvers E-2011-009 nach der Stufenglühung bei 750°C

In Abbildung 35 ist die beginnende Umwandlung von Wollastonit (1), Flugasche (3) und Quarz (4) beziehungsweise die Auflösung des Fluorits (2) dokumentiert. An den Kontaktflächen der einzelnen Phasen kommt es zur Bildung gemeinsamer Schmelzphasen. Durch diesen Vorgang steigt folglich der Glasphasenanteil des Gießpulvers E-2011-009 nach dem Halten bei 750°C, gegenüber der Temperaturstufe 500°C, wobei sich Quarz oft in der Mitte von synthetischen Gläsern konzentriert. Aufgrund von Feststoffreaktionen, vor allem zwischen Wollastonit und Fluorit, entsteht erstes Cuspidin ($\text{C}_3\text{S}_2\text{F}$), das als heller Rand an den Phasengrenzen auftritt. Als weitere Zwischenphasen bilden sich Combeit (NC_2S_3) und Diopsid, welcher sowohl als ursprünglicher Rohstoff, als auch als neugebildete Zwischenphase vorliegen kann. Die Bildung von Cuspidin und Combeit wird anhand der REM Bilder des bei 750°C geglühten Gießpulvers E-2011-018 (Abb.: 37) weiter erläutert. Weiterhin konnten in E-2011-009 Hämatit sowie Calcia-, Silica- und Eisenreiche Flugaschen detektiert werden.

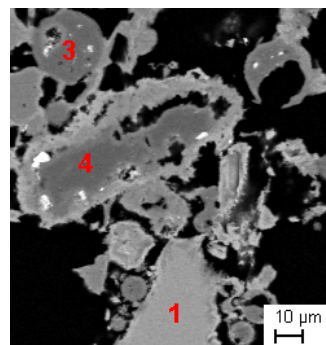
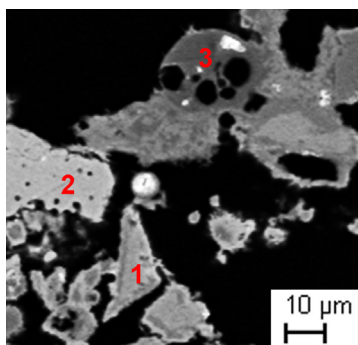
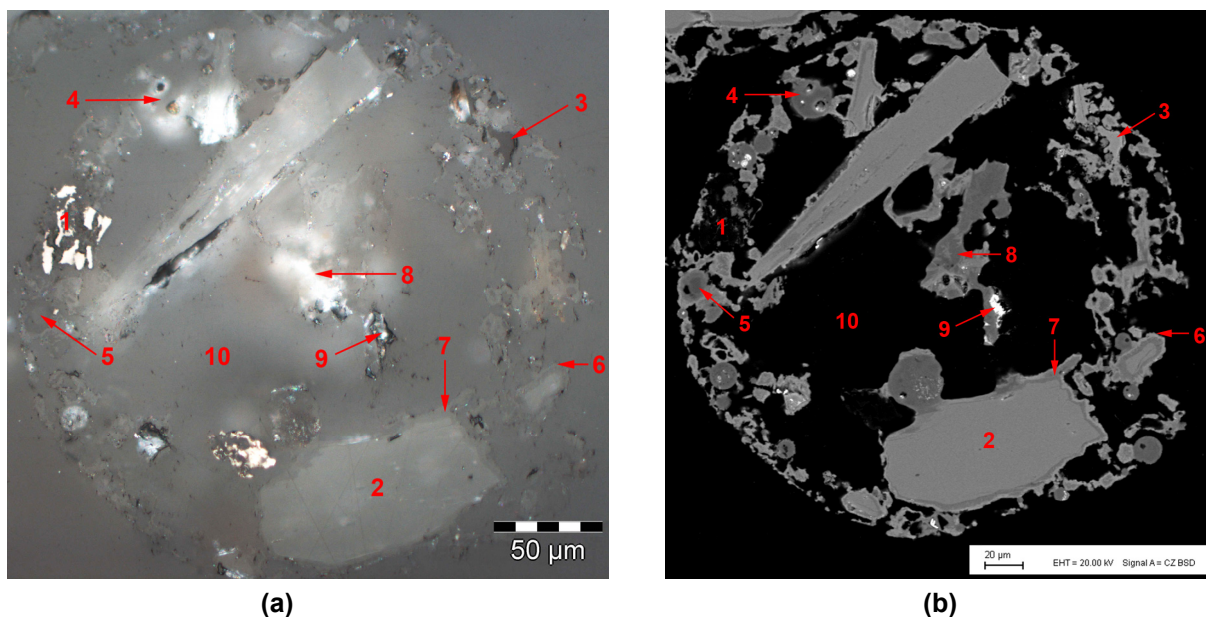


Abb. 35: REM Darstellung des Gießpulvers E-2011-009, Schmelzphasen von Wollastonit (1), Fluorit (2), Flugasche (3) und Quarz (4) bei 750°C

Im Gegensatz zu den Mineralphasen und Flugaschen änderte sich die chemische Zusammensetzung des Glasbruchs derart, dass er nicht mehr eindeutig detektiert werden konnte und wird nachfolgend zu den Glasphasen gezählt. Aufgrund ihrer C/S Verhältnisse von $< 0,5$ bis $> 0,75$ wurden die Glasphasen in Klassen eingeteilt (Glasphase VI bis VIII), des Weiteren wurde eine $\text{NC}_2\text{S}_3\text{F}_2$ Glasphase IX (009) sowie eine magnesiareiche Glasphase X (009) gemessen. Der Na_2O Gehalt der Flugaschen liegt nach der Glühung bei 500°C bei rund 3 Gew.%, nach Glühung bei 750°C steigt der Na_2O Gehalt auf rund 15 Gew.% Na_2O an. Kohlenstoff konnte nicht mehr gemessen werden.

Phasenzusammensetzung von E-2011-018 nach der Glühung bei 750°C

In dem Gießpulver E-2011-018 bildeten sich während der Temperaturbehandlung bei 750°C Schmelzphasen, die im Auflicht (Abb.: 36 (a)) nur bei genauerer Betrachtung zu erkennen sind. Feste Phasen sind häufig komplett von Schmelzphasen umhüllt und die Granalien brechen vermehrt auf.



- | | | |
|---------------------------------------|------------------------------------|---|
| 1 Kohlenstoff | 2 Wollastonit (CaSiO_3) | 3 Fluorit (CaF_2) |
| 4 Flugasche | 5 Quarz (SiO_2) | 6 Cuspidin ($\text{C}_3\text{S}_2\text{F}$) |
| 7 Combeit (NC_2S_3) | 8 Glasphase III (018) | 9 Polierückstand (Blei) |
| 10 Kunstharz | | |

Abb. 36: Auflichtmikroskopische (a) und Rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gießpulvers E-2011-018 nach der Stufenglühung bei 750°C

Die Hauptphasen bzw. Hauptkomponenten des Originalpulvers Wollastonit (I, II), Fluorit und Flugaschen konnten ebenso detektiert werden, wie Hämatit, Korund, Diopsid und Quarz, der sich analog zu E-2011-009 bei 750°C verhält und vornehmlich in der Mitte von synthetischen Gläsern konzentriert ist. Es konnten Flugaschen mit und ohne Fluor sowie mit erhöhtem CaO und Fe_2O_3 Gehalt ermittelt werden, letzterer tritt indes in keiner repräsentativen Anzahl auf. Der Na_2O Gehalt der Flugaschen erhöhte sich nach Glühung bei 750°C massiv. Betrag der Na_2O Gehalt der Flugasche FA I (018) bei 500°C noch 3,07 Gew.%, so enthielt die

Flugasche FA 750 (018) nach der Temperaturbehandlung bei 750°C bereits 16,76 Gew.% Na₂O. Im Vergleich zu E-2011-009 verfügt E-2011-018 noch vereinzelt über freien Kohlenstoff. Als Zwischenphasen lagen neben Glasphasen, Cuspidin und Combeit vor, neugebildeter Diopsid konnte nicht gefunden werden. Mit der Abbildung 37, die ein vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 36 (b) ist, kann die Umwandlung von Wollastonit zu Cuspidin beschrieben werden.

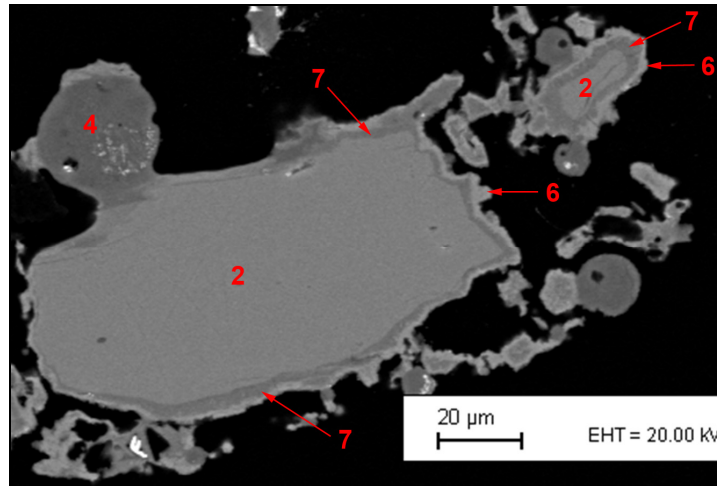
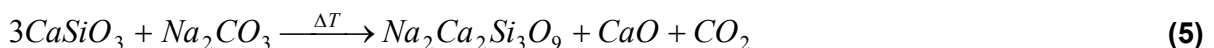


Abb. 37: REM Darstellung des Gießpulvers E-2011-018 nach Glühung bei 750°C, Bildung von Cuspidin (6) und Combeit (7) aus Wollastonit (2); Flugasche (4)

In einem ersten Reaktionsschritt reagiert Na₂CO₃ mit Wollastonit (CaSiO₃/CS) (2) zu Combeit (Na₂Ca₂Si₃O₉/NC₂S₃) (7) und CO₂ (Formel 5). In einem weiteren Reaktionsschritt bildet sich ein Reaktionssaum aus Cuspidin (C₃S₂F̃) (6) als Reaktionsprodukt von Combeit (7) und Fluorit (F̃) (Formel 5). Das durch die Reaktion wieder frei werdende Na₂O diffundiert in die Mitte und beginnt abermals den Wollastonit aufzulösen (Formel 5). Diese Reaktionen wiederholen sich, bis der Wollastonit schlussendlich vollkommen aufgelöst ist.



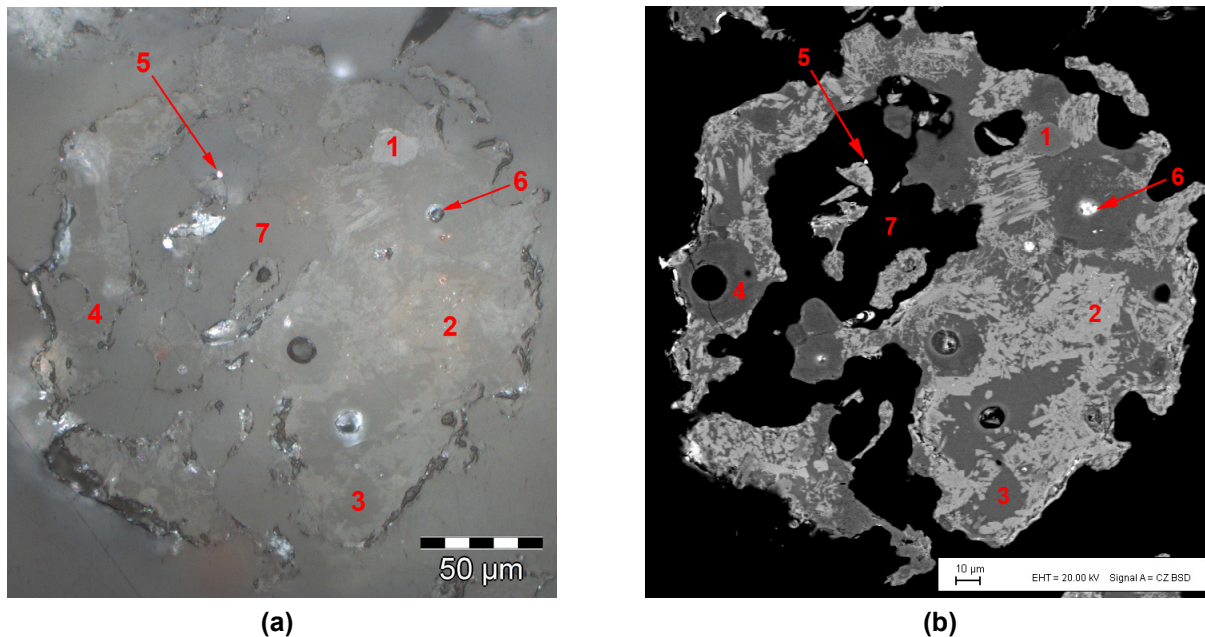
Na₂CO₃ beginnt bereits bei viel niedrigeren Temperaturen mit Silikaten zu reagieren, die Reaktionsphasen können aber erst ab Stufenglühung bei 750°C, wenn Na₂O dekarbonatisiert ist, in entsprechender Größe abgebildet werden.

Die Glasphasen III bis V (018) wurden nach ihrem C/S Verhältnis eingeteilt und es konnten außerdem die Glasphase II (018) mit hohem SiO₂ Gehalt von 66,73 Gew.%, eine NC₂S₃F₂ Glasphase VI (018), die dem sich bildenden Combeit entspricht und die Glasphase VII mit erhöhtem Magnesiumgehalt detektiert werden.

Phasenzusammensetzung von E-2011-009 nach der Glühung bei 900°C

Die Granalienstruktur von E-2011-009 ist nach der Glühung bei 900°C im Begriff sich aufzulösen, wie in Abbildung 38 dargestellt. Einzelne Phasen, vorwiegend Cuspidin, sind meist in einer zusammenhängenden Glasmatrix eingebettet, deren Zusammensetzung variiert, aber zumeist der Glasphase XII entspricht.

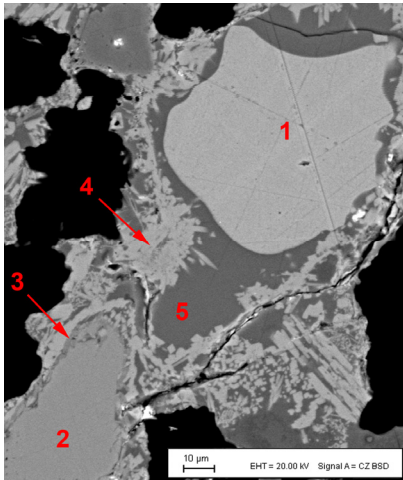
Außerdem konnten noch die Mineralphasen Wollastonit, Fluorit, Diopsid, Hämatit und Magnesiaferrit ($\text{MgFe}_2^{3+}\text{O}_4$) detektiert werden.



- | | | |
|---|---|--------------------------|
| 1 Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) | 2 Cuspidin ($\text{C}_3\text{S}_2\text{F}$) | 3 Glasphase XII |
| 4 Glasphase XI | 5 Hämatit (Fe_2O_3) | 6 Polierrückstand (Blei) |
| 7 Kunstharz | | |

Abb. 38: Auflichtmikroskopische (a) und Rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gießpulvers E-2011-009 nach der Stufenglühung bei 900°C

Die Glasphase XI (009) entsteht meistens aus schmelzenden Flugaschen mit höherem Eisengehalt durch Diffusion von vorwiegend Na_2O in das Korn. Es ist möglich, dass die Glasphase Fluor beinhaltet, dieses aber aufgrund des Eisengehaltes mittels Röntgenmikroanalyse nicht messbar ist. In nicht repräsentativen Mengen wurde sowohl eine Glasphase mit bis zu 22 Gew.% MgO als auch eine NAS_3 Phase detektiert. Im Vergleich zur Glühung mit 750°C ist der Na_2O Gehalt in den Glasphasen deutlich gestiegen, während der CaO Gehalt durch die Cuspidinbildung gesunken ist. Hatte die Glasphase mit dem höchsten Na_2O Gehalt nach Temperaturbehandlung bei 750°C noch durchschnittlich 15,64 Gew.% Na_2O (Glasphase VI (009)), so hat die Glasphase mit dem niedrigsten Na_2O Gehalt bei 900°C durchschnittlich 16,87 Gew.% Na_2O (Glasphase XII (009)). Dieser Anstieg ist damit zu begründen, dass bei 900°C der Combeit wieder geschmolzen ist und das Na_2O an die Glasphasen abgibt. Die Glasphase VI (009) besitzt den niedrigsten CaO Gehalt von 18,46 Gew.% CaO nach Temperaturbehandlung bei 750°C, nach Glühung bei 900°C sinkt der Gehalt auf bis zu 5,72 Gew.% CaO in der Glasphase XI (009).

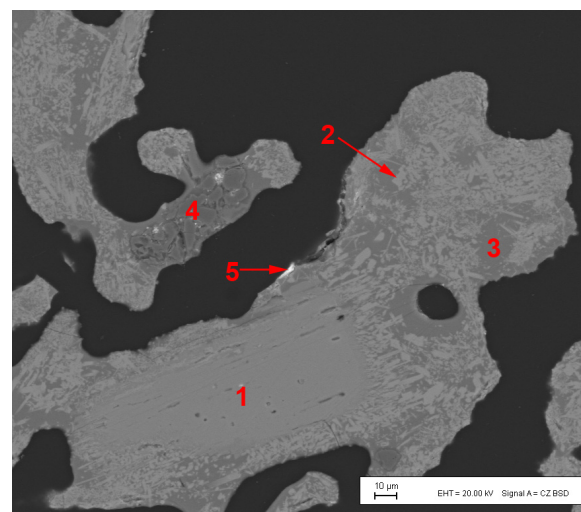
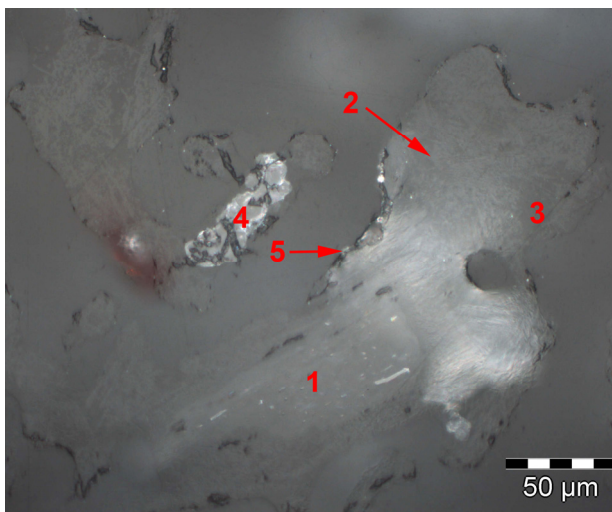


In Abbildung 39 ist das unterschiedliche Schmelzverhalten von Fluorit (1) und Wollastonit (2) gut zu erkennen. Während Wollastonit, wie beschrieben (Abb. 37), einen Reaktionssaum (3) aufweist, der dann in Cuspidin (4), beziehungsweise Glasphase (5) übergeht, besitzt Fluorit hingegen keinen Reaktionssaum und geht direkt in eine Glasphase über, die Fluorit von Cuspidin trennt.

Abb. 39: REM Darstellung des Gießpulvers E-2011-009 nach Glühung bei 900°C, Schmelzverhalten von Fluorit (5) und Wollastonit (6)

Phasenzusammensetzung von E-2011-018 nach der Glühung bei 900°C

Im Gegensatz zu E-2011-009 ist die Granalienstruktur von E-2011-018 nach der Stufenglühung bei 900°C nicht mehr erkennbar. Glasphasen und Cuspidin bilden über mehrere Granalien erstreckende, vernetzte Strukturen. Die Glasphase IX hat einen höheren Al_2O_3 Gehalt als die am häufigsten vorkommende Glasphase X, eine weitere Glasphase beinhaltet kein Fluor (Glasphase VIII).



(a)

(b)

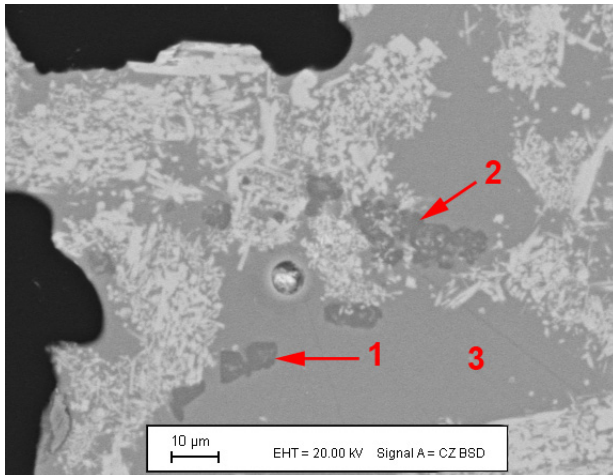
1 Wollastonit (CaSiO_3)
4 Korund (Al_2O_3)

2 Cuspidin ($\text{C}_3\text{S}_2\text{F}$)
5 Polierückstand (Blei)

3 Glasphase X (018)

Abb. 40: Auflichtmikroskopische (a) und Rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gießpulvers E-2011-018 nach der Stufenglühung bei 900°C

Wie in Abbildung 40 gezeigt, treten Wollastonit (1) und Tabulartonerde (4) sporadisch auf und sind somit die beiden letschmelzenden Rohstoffe. Bei E-2011-009 ist ersichtlich, dass Wollastonit einen schmalen Reaktionssaum besitzt, der hauptsächlich in Cuspidin, aber auch in Glasphase übergeht.



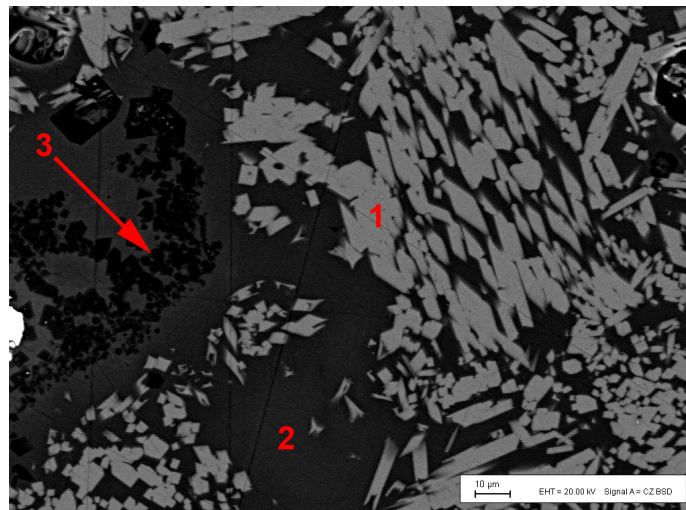
In Abbildung 41 ist zu sehen, dass sich NAS_3 (1) aus der Glasphase VIII (018) (2) ausscheidet. Die beiden Phasen werden in dieser Darstellung von der Glasphase X (018) umschlossen.

Abb. 41: REM Darstellung des Gießpulvers E-2011-018 nach Glühung bei 900°C, Bildung von NAS_3 (1)

Verglichen mit der Glühung bei 750°C, ist der Na_2O Gehalt in den Glasphasen gleichermaßen gestiegen wie bei E-2011-009. Die Glasphase mit dem höchsten Na_2O Gehalt (Glasphase III (018)) enthielt bei 750°C durchschnittlich 17,11 Gew.%, bei 900°C enthält die Glasphase VIII (018) schon 19,83 Gew.% Na_2O und nur mehr 3,87 Gew.% CaO .

Phasenzusammensetzung von E-2011-009 nach der Glühung bei 1000°C

Das Gießpulver E-2011-009 besteht nach der Glühung bei 1000°C aus einer porenhaltigen Glasmatrix, in der die restlichen Phasen eingebettet sind, wie in Abbildung 27 (i) zu sehen ist. Die Hauptphasen sind, idiomorpher Cuspidin und zwei Glasphasen, deren Zusammensetzung sich nur durch das Fehlen von Fluor in Glasphase XIV (009) unterscheidet. Wollastonit und die NAS_3 Phase, die in Abbildung 42 dargestellt ist sowie Hämatit, konnten nur sporadisch detektiert werden.



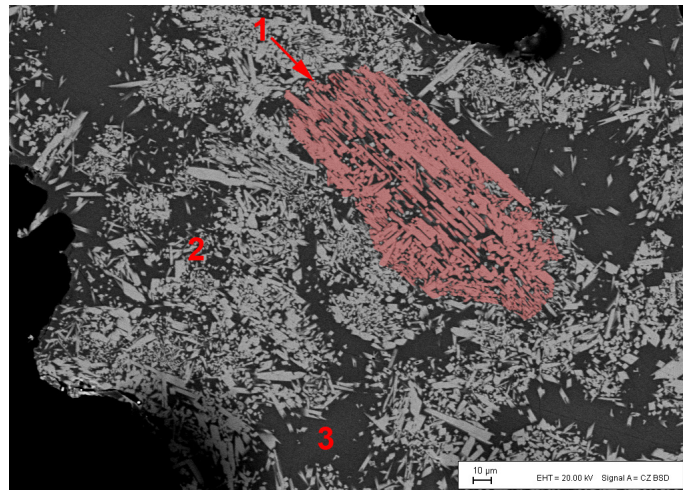
- | | | |
|---|------------------------|------------------------|
| 1 Cuspidin ($\text{C}_3\text{S}_2\text{F}$) | 2 Glasphase XIII (009) | 3 NAS_3 Phase |
|---|------------------------|------------------------|

Abb. 42: REM Darstellung des Gießpulvers E-2011-009 nach Glühung bei 1000°C

Der Na_2O Gehalt der Glasphasen ist nach der Glühung bei 1000°C um rund 1 Gew.%, auf maximal 16,04 Gew.% Na_2O , gesunken, das ist vermutlich auf die Homogenisierung der Schmelze und die Bildung von NAS_x Phasen zurückzuführen.

Phasenzusammensetzung von E-2011-018 nach der Glühung bei 1000°C

Das bei 1000°C temperaturbehandelte Gießpulver E-2011-018 setzt sich nur noch aus zwei Phasen, einer zusammenhängenden Glasphase und Cuspidin, zusammen. In Abbildung 43 sind die beiden Möglichkeiten der Bildung von Cuspidin ersichtlich. Wachsen die Cuspidinkristalle aus Wollastonit oder Fluorit, so bilden sich meist gerichtete, parallele Kristalle (1), die zur Veranschaulichung in Abbildung 43 transparent rot eingefärbt wurden und in Pfeilrichtung ausgerichtet sind. Zufällig wachsende, ungeordnete Kristalle (2) entstehen, wenn Cuspidin von einem Kristallisationskeim ausgehend, aus der Schmelze heraus kristallisiert.



- 1 gerichtetes Cuspidin ($C_3S_2\ddot{F}$) 2 Cuspidin ($C_3S_2\ddot{F}$) 3 Glasphase XI (018)

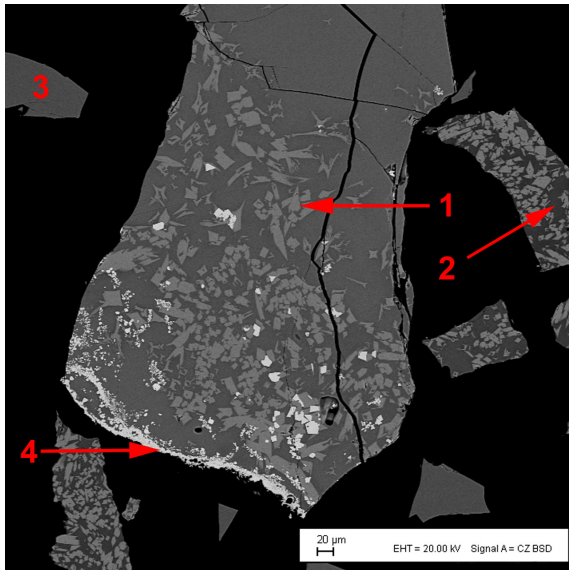
Abb. 43: REM Darstellung des Gießpulvers E-2011-018 nach Glühung bei 1000°C

Die einzige Glasphase von E-2011-018 nach Glühung bei 1000°C (Glasphase XI (018)) enthält 17,26 Gew.% Na_2O und ist somit gegenüber dem Mittelwert über alle mit 900°C geglühten Glasphasen (018) (18,43 Gew.% Na_2O) um cirka 1 Gew.% Na_2O gefallen.

Phasenzusammensetzung der Gießpulver nach der Glühung bei 1100°C

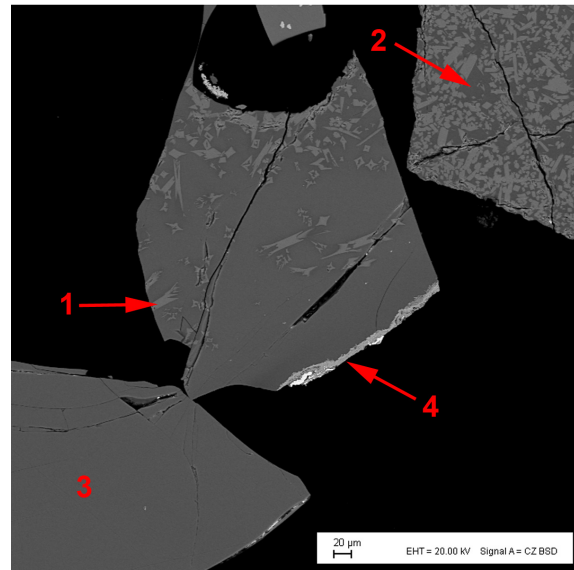
Nach der Stufenglühung bei 1100°C verhält sich das Gießpulver E-2011-018 dem Gießpulver E-2011-009 sehr ähnlich. Die Phasenzusammensetzung besteht hauptsächlich aus einer Glasmatrix, Cuspidin und neuen Magnesiachromitphasen bei E-2011-009 und Chromitphasen bei E-2011-018, die durch Reaktionen des Tiegelmaterials Stahl mit der flüssigen Schmelze bei hohen Temperaturen entstehen.

In den Abbildungen 44 und 45 sind die Gießpulver einander gegenübergestellt und es ist ersichtlich, dass die Chromit- bzw. Magnesiachromitphasen heller als Cuspidin erscheinen.



- 1 Cuspidin ($C_3S_2\ddot{F}$)
- 2 Glasphase XV (009)
- 3 Glasphase XVI (009)
- 4 Chromit-Magnesiachromit ($Fe^{2+}Cr_2O_4-MgCr_2O_4$)

Abb. 44: REM Darstellung von E-2011-009 nach Glühung bei 1100°C



- 1 Cuspidin ($C_3S_2\ddot{F}$)
- 2 Glasphase XII (018)
- 3 Glasphase XIII (018)
- 4 Chrom (III)-oxid (Cr_2O_3)

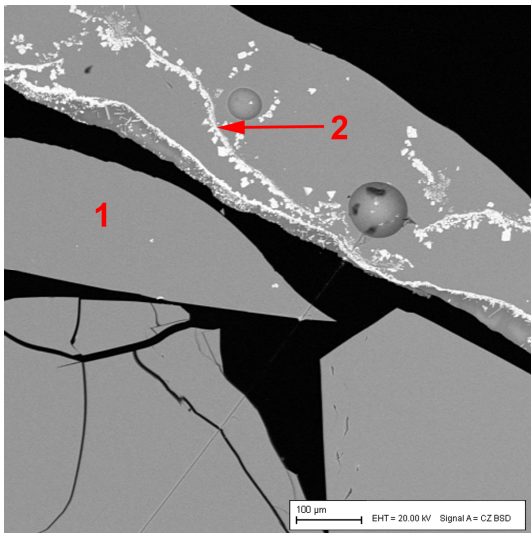
Abb. 45: REM Darstellung von E-2011-018 nach Glühung bei 1100°C

Bei E-2011-009 konnten 3 Glasphasen nachgewiesen werden, wobei die Glasphasen XV und XVI (009) Fluor enthalten und bei Glasphase XVII (009) kein Fluor gemessen werden konnte. Die Glasphase XVI (009) ist die häufigste Glasphase und kommt ausschließlich in Abwesenheit von Cuspidin vor, der bei 1100°C zu schmelzen beginnt. Durch die Auflösung von Cuspidin weist die Glasphase XVI (009) auch einen vergleichsweise höheren CaO- und niedrigeren SiO_2 -, Na_2O - sowie K_2O Gehalt auf. Insgesamt sinkt der gemittelte Na_2O Gehalt der Glasphasen bei 1100°C um weitere 4 Gew.% bezogen auf die Stufenglühung bei 1000°C, der mittlere K_2O Gehalt in den Glasphasen von 1,34 Gew.% auf 0,94 Gew.% K_2O nach der Temperaturbehandlung bei 1100°C. Weitere Alkaliverluste entstehen durch Abdampfen von Alkalien bei höheren Temperaturen, die oben angeführten Werte dürften aber hauptsächlich aufgrund der Anreicherung der Glasphase mit dem CaO des aufgelösten Cuspidin herrühren.

Im Gießpulver E-2011-018 sind die Hauptphasen Glasphasen und Cuspidin, Nebenphasen sind Chromitphasen, Magnesiachromitphasen wurden aufgrund des geringen MgO Gehalts des Originalpulvers keine gebildet. Abbildung 45 zeigt, dass E-2011-018, analog der Untersuchung von E-2011-009, zwei Glasphasen aufweist, Glasphase XII (018) und Glasphase XIII (018), wobei Glasphase XIII (018) nicht neben Cuspidin vorkommt. Die Glasphase XII (018) büßt im Vergleich mit der Glühung bei 1000°C rund 1,4 Gew.% Na_2O ein, bei Glasphase XIII (018) nimmt der Na_2O Gehalt, aufgrund des Schmelzens von Cuspidin, sogar um circa 6 Gew.% Na_2O ab. Der CaO Gehalt steigt hingegen rasant von 13,77 (Glasphase XI (018)) auf bis zu 26,8 Gew.% CaO (Glasphase XIII (018)) nach Stufenglühung bei 1100°C.

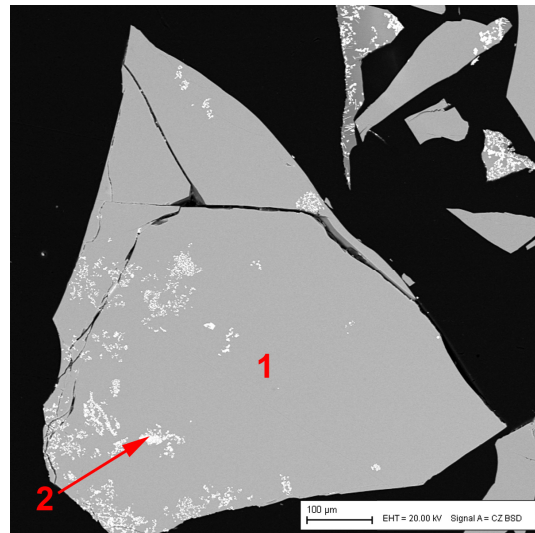
Phasenzusammensetzung der Gießpulver nach der Glühung bei 1200°C

Wie man in den Abbildungen 46 (E-2011-009) und 47 (E-2011-018) sehen kann, sind alle ursprünglichen Rohstoffe sowie Cuspidin geschmolzen und die Gießpulverschlacken bestehen nach der Stufenglühung bei 1200°C nur noch aus einer Glasmatrix und Verunreinigungen durch Chromit.



- 1 Glasphase XVIII (009)
- 2 Chromit-Magnesiachromit
($\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$)

Abb. 46: REM Darstellung von E-2011-009 nach Glühung bei 1200°C



- 1 Glasphase XV (018)
- 2 Chromit ($\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$)

Abb. 47: REM Darstellung von E-2011-018 nach Glühung bei 1200°C

Nach der Glühung bei 1200°C besitzt E-2011-009 nur noch eine einzige Glasphase, die Glasphase XVIII (009), deren Na_2O Gehalt um weitere 4 Gew.% auf 8,33 Gew.% Na_2O sinkt und deren CaO Gehalt schließlich auf 31,44 Gew.% steigt.

Bei E-2011-018 konnten die fluorhaltige Glasphase XIV (018) sowie die fluorfreie Glasphase XV (018) gemessen werden, wobei Glasphase XV (018) einen mittleren Fe_2O_3 Gehalt von 7,78 Gew.% aufweist und es dadurch wahrscheinlich ist, dass Fluor nicht mehr detektiert werden konnte. Die Reaktionen mit dem Tiegelmaterial führen auch hier zur Bildung eisenreichen Chromites (Abb. 47). Der mittlere Na_2O Gehalt der Glasphasen von E-2011-018 nach Glühung bei 1100°C sinkt analog der Messung E-2011-009 um rund 4 Gew.% bezogen auf die Stufenglühung bei 1100°C und beträgt schließlich circa 9,5 Gew.% Na_2O , der mittlere CaO Gehalt der Glasphasen steigt auf etwa 31,9 Gew.% CaO .

Zum Abschluss dieses Unterkapitels sind in Tabelle 12 alle vorkommenden Phasen exklusive Glasphasen und Flugaschen für beide Gießpulver dargestellt.

Phase	Original		500		750		900		1000		1100		1200	
	09	18	09	18	09	18	09	18	09	18	09	18	09	18
Chrom(III)-oxid (Cr_2O_3)											X	O		O
Chromit ($\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$)												O	X	O
Chromit-Mg-Chromit ($\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$)											X		X	O
Combeit (NC_2S_3)					X	O								
Cuspidin ($\text{C}_3\text{S}_2\text{F}$)					X	O	X	O	X	O	X	O		
Diopsid (CMS_2)	X	O		O	X	O	X							
Flugasche	X	O	X	O	X	O	X							
Fluorit (CaF_2)	X	O	X	O	X	O	X							
Glas I (009)	X		X											
Glas II (009)	X													
Glas III (009)	X													
Silicaglas 500 (009)			X											
Glas M 500 (009)			X											
Glas I (018)		O												
Glas II (018)		O												
Silicaglas (018)		O	O											
Glas I 500 (018)			O											
Hämatit (F)	X	O	X	O	X	O	X		X					
Kalzit (CaCO_3)	X	O	X	O										
Kohlenstoff (C)	X	O	X	O	O									
Tabulartonerde (A)		O	X	O	O		O							
Merwinit (C_3MS_2)	X													
Na-Ca-Fluorid		O												
Na-Ca Karbonat	X													
NAS ₃							X	O	X					
Periklas (M)	X													
Quarz (S)	X	O	X	O	X	O								
Rutil (T)	X													
Soda (NaHCO_3)	X													
Wollastonit I (CS)	X	O	X	O	X	O	X	O	X					
Wollastonit II (CS)		O	O		O									

Tab. 12: Mineral- und Rohstoffphasen von E-2011-009 (09) und E-2011-018 (18) im Originalzustand und nach thermischer Behandlung bei Temperaturen (θ) von 500°C bis 1200°C

Eine Tabelle aller Phasen, für beide Gießpulver, inklusive Glasphasen und Flugaschen (Tab. A 1) sowie zwei Tabellen mit den mittleren chemischen Zusammensetzungen der gebildeten Glasphasen der Gießpulver E-2011-009 (Tab. A 2) und E-2011-018 (Tab. A 3), im Anlieferungszustand und nach Temperaturbehandlung, sind im Tabellenanhang dieser Arbeit ersichtlich.

4.5.2 Ergebnisse der mikroskopischen Analyse der Erstarrungsversuche

Die durch Erstarrung hergestellten Proben (Kap.3.3.2) der Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018 wurden, wie im Kapitel 3.4.2 beschrieben, analysiert. Grundsätzlich bestehen die Gießschlackenproben beider Gießpulver, unabhängig von der Erstarrungszeit, aus einer Glasmatrix, in die Cuspidinkristalle mit unterschiedlichem Habitus eingebettet sind. Der Eisengehalt der Glasmatrix steigt in Richtung des Probenbodens stark an, da die Schmelze während des Herstellungsprozesses auf einer Stahlplatte erstarrt und mit dem Eisen reagiert. Ursprünglich wiesen alle Gießschlackenproben auf dem Probenboden eine Zunderschicht auf. Die Kristallisation des Cuspidin ist nach 10 minütiger Glühung bei 900°C, sowohl bei E-2011-018 wie in Abbildung 48 ersichtlich als auch bei E-2011-009 bereits über den gesamten Probenquerschnitt fortgeschritten.

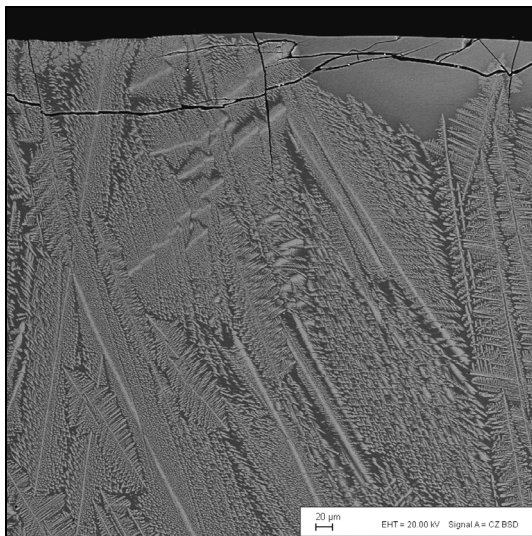


Abb. 48: Auflichtmikroskopische Darstellung der Gießschlacke E-2011-018 nach der Erstarrung für 10 Minuten bei 900°C

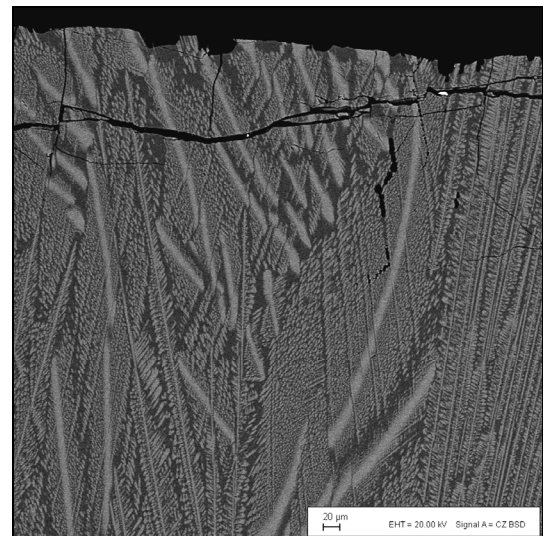
Um das Kristallisationsverhalten beider Gießpulverschlacken bei 900°C und unterschiedlichen Erstarrungszeiten zu dokumentieren, werden aufgrund der raschen Kristallisation beider Schlacken, zunächst die Fotos von verschiedenen Bereichen der für 10 Minuten erstarrten Proben in Abbildung 49 bis 51 verglichen und anschließend die Unterschiede der Gießschlacken sowie die Veränderung der Kristallisation mit längerer Erstarrungszeit von 30 und 60 Minuten separat behandelt.

In Abbildung 49 ist der Oberflächenbereich der für 10 Minuten erstarrten Gießpulverschlacken E-2011-009 (a) und E-2011-018 (b) dargestellt. Obwohl der Cuspidin in beiden Schlacken bis an die Oberfläche der Probe reicht, können noch Bereiche gefunden werden, die aufgrund der kurzen Erstarrungszeit Cuspidin frei sind. Ein großer oberflächennaher glasiger Bereich ist in Abbildung 49 (a), rechts oben, deutlich erkennbar. Cuspidin kommt in Form kleiner, feiner oder als längliche, dendritisch wachsende Kristalle vor. Neben den größten Cuspidinkristallen sind oft Glasphasenbereiche zu finden, wie in der Probenmitte von E-2011-018 (Abb. 50 (b)) zu sehen ist. Die Cuspidinbildung bedingt eine lokale Veränderung der Glaszusammensetzung, sodass auch bei längeren Erstarrungszeiten kein feiner Cuspidin mehr auskristallisieren kann. Im Bodenbereich der Gießschlacke E-2011-009, in Abbildung 51 (a), ist eine Zunderschicht zu sehen, die während der

Kristallisation als Keimbildner fungierte, da die dendritisch wachsenden Kristalle beider Gießpulverschlacken in dieser Region schon bei 10 minütiger Erstarrung gut ausgebildet sind. Sie kristallisieren meist in einem Winkel zwischen 30° und 150° zur horizontalen Bodenfläche von unten nach oben (Abb. 51 (a), (b)), dadurch kann auch das Vorkommen oberflächennaher Glasphasenbereiche (Abb. 49 (a)) bei kurzer Erstarrungszeit erklärt werden.

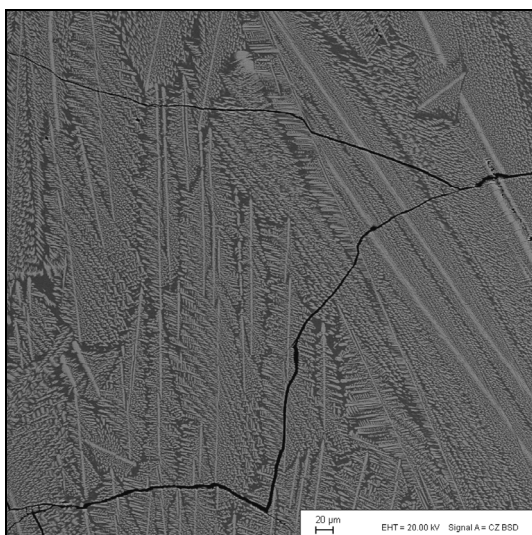


(a)

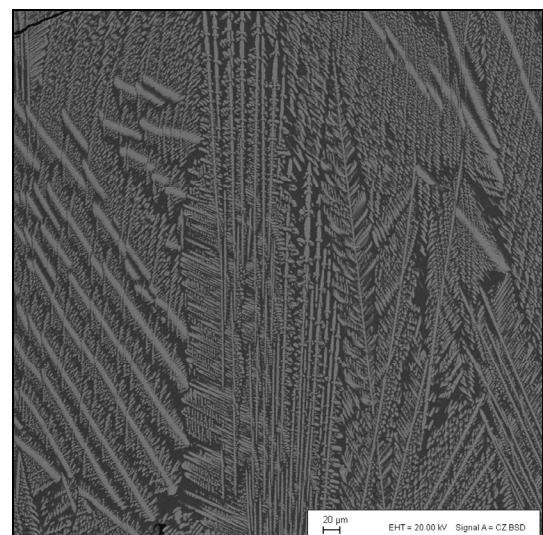


(b)

Abb. 49: REM Darstellung des Oberflächenbereiches, der für 10 Minuten bei 900°C erstarrten Gießpulverschlacken E-2011-009 (a) und E-2011-018 (b)

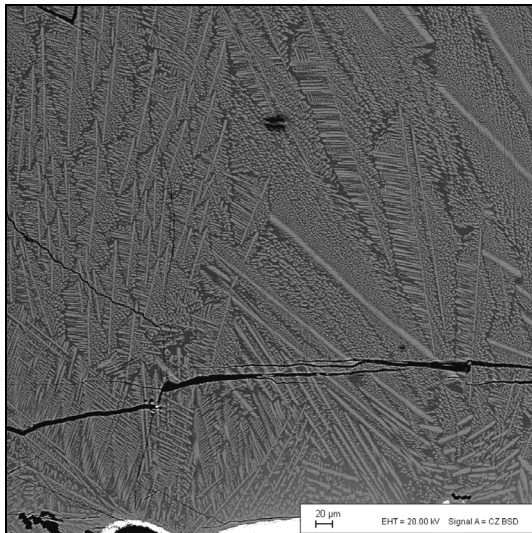


(a)

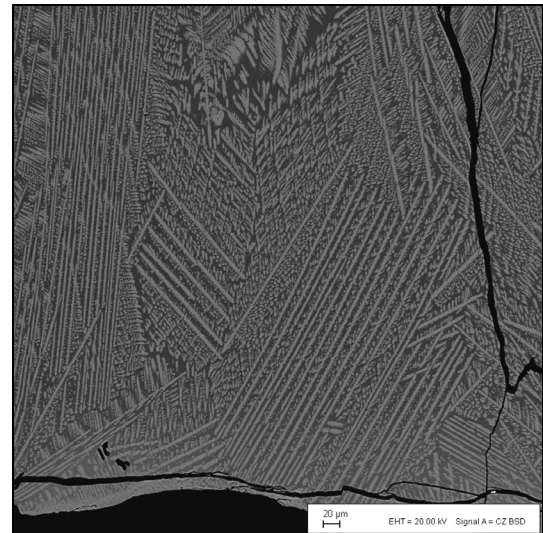


(b)

Abb. 50: REM Darstellung der Probenmitte, der für 10 Minuten bei 900°C erstarrten Gießpulverschlacken E-2011-009 (a) und E-2011-018 (b)



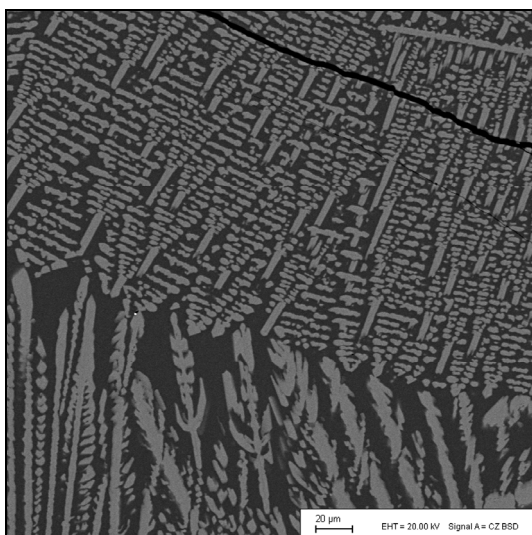
(a)



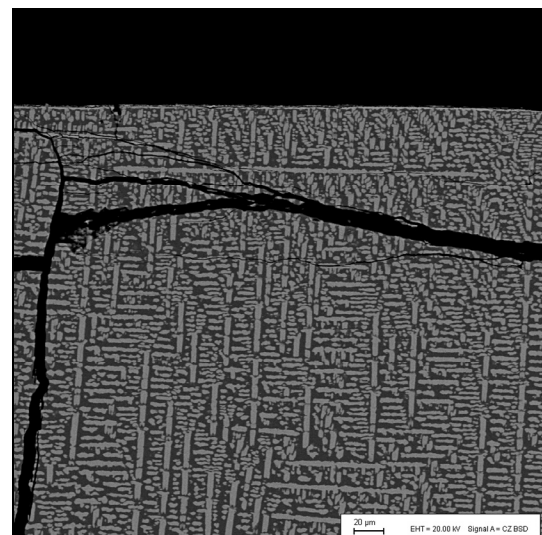
(b)

Abb. 51: REM Darstellung des Bodenbereiches, der für 10 Minuten bei 900°C erstarrten Gießpulverschlacken E-2011-009 (a) und E-2011-018 (b)

Nach 30 Minuten Erstarrung richtet sich, im Unterschied zur Erstarrung für 10 Minuten und zur Gießschlacke E-2011-009, der Cuspidin in E-2011-018 in manchen oberflächennahen Bereichen aus. Wie in Abbildung 52 zu sehen ist, kristallisieren die Cuspidinkristalle in einem Winkel von etwa 90° zueinander und besitzen nach 1 Stunde Erstarrung (b) eine fast perfekte Netzstruktur. Diese Kristallstruktur lässt darauf schließen, dass der Cuspidin in diesen Bereichen wahrscheinlich von oben nach unten kristallisiert hat.

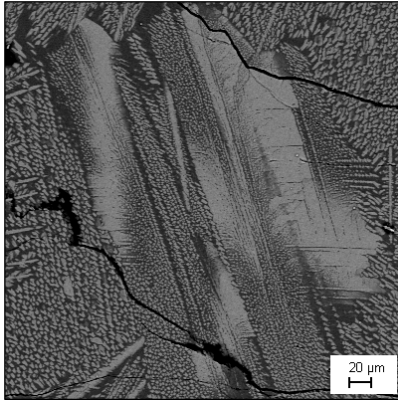


(a)



(b)

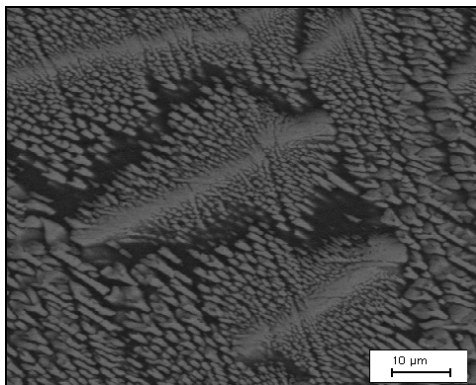
Abb. 52: REM Darstellung des Oberflächenbereiches von E-2011-018 nach 30 Minuten (a) und einer Stunde (b)



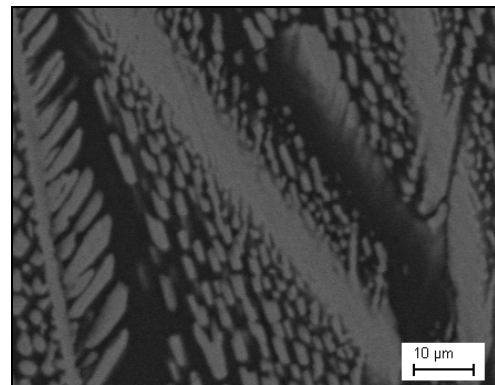
Neben dem gerichteten Cuspidin in E-2011-018, finden sich in beiden Gießpulverschlacken Bereiche verstärkter Kristallisation, in denen der Cuspidin großflächig auskristallisiert. In Abbildung 53 ist eine relativ große Cuspidinfläche aus E-2011-009 nach 30 Minuten Erstarrung dargestellt.

Abb. 53: REM Darstellung der großflächigen Kristallisation von Cuspidin in E-2011-009 nach 30 minütiger Erstarrung

Die Durchmesser der Kristalle wachsen bei E-2011-009 zwischen 10 und 30 minütiger Erstarrung geringfügig an, zwischen 30 Minuten und einer Stunde Haltezeit ist kaum eine Veränderung beobachtbar. Bei E-2011-018 ist über die Erstarrungszeit eine kontinuierliche Zunahme der Kristallgröße, bei gleichzeitiger Abnahme des Anteils kleiner Cuspidinkristalle, feststellbar. Anhand der Abbildungen 54 und 55 ist zu erkennen, dass die Cuspidinkristalle bei E-2011-009 (a) unabhängig von den Haltezeiten, zwischen 10 Minuten (Abb. 54) und einer Stunde (Abb. 55) im Gegensatz zu E-2011-018 (b) feiner verteilt und mit geringerer Kristallgröße vorliegen.

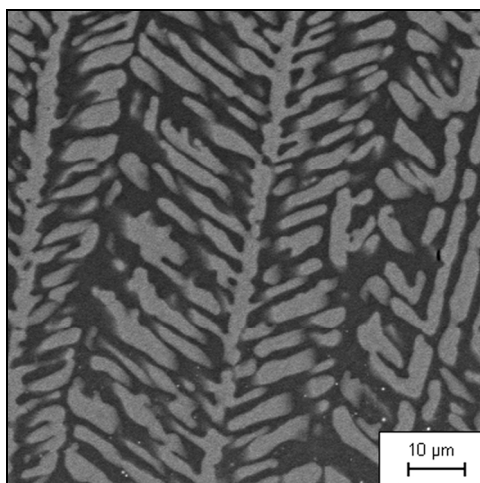


(a)

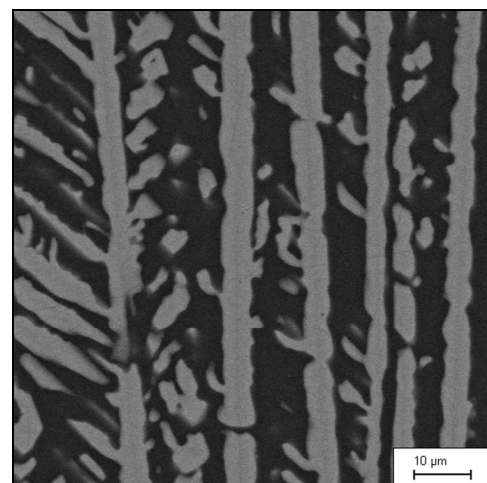


(b)

Abb. 54: REM Bilder der Cuspidinkristallisation im Oberflächenbereich, der für 10 Minuten bei 900°C erstarrten Gießpulverschlacken E-2011-009 (a) und E-2011-018 (b)



(a)



(b)

Abb. 55: REM Darstellung von dendritisch wachsenden Cuspidinkristallen, der Gießpulverschlacken E-2011-009 (a) und E-2011-018 (b) nach einstündiger Erstarrung

Mithilfe der Software Pixel Count V 1.0 konnte der Kristallphasenanteil der einzelnen Erstarrungsstufen ermittelt werden. REM Bilder wurden von dem Programm, wie in Abbildung 56 dargestellt eingefärbt und die Pixel der verschiedenen Phasen ausgezählt. Da die Analyse der Phasenmenge sehr messbereichsabhängig ist, sind die ermittelten Werte als Schätzwerte und nicht als Absolutwerte anzusehen. Pro Haltezeit und Gießpulver wurde von repräsentativen Bereichen je ein Bild des unteren, mittleren und oberen Probedrittels aufgenommen. Die Ergebnisse aller ermittelten Kristallphasenanteile sind in Tabelle 13 ersichtlich. Der Kristallphasenanteil lag nach der Erstarrung für 10 Minuten bei beiden Gießschlacken ungefähr bei 40 %. Nach 30 minütiger Erstarrung bei 900°C verhielten sich die Schlacken jedoch leicht unterschiedlich, denn bei E-2011-009 stieg der Kristallphasenanteil gleich von 40,0 % auf 46,3 % und anschließend nach einer Erstarrungszeit von einer Stunde nur noch minimal auf 46,9 %, bei E-2011-018 hingegen stieg der Kristallphasenanteil zuerst um rund 4 % von 40,2 % auf 44,4 % und darauffolgend um weitere 3 % auf 47,4 %. E-2011-009 scheint schneller auszukristallisieren, dennoch sind die Kristall- beziehungsweise Glasphasenanteile der Schlacken bei 10 und 60 Minuten beinahe ident.

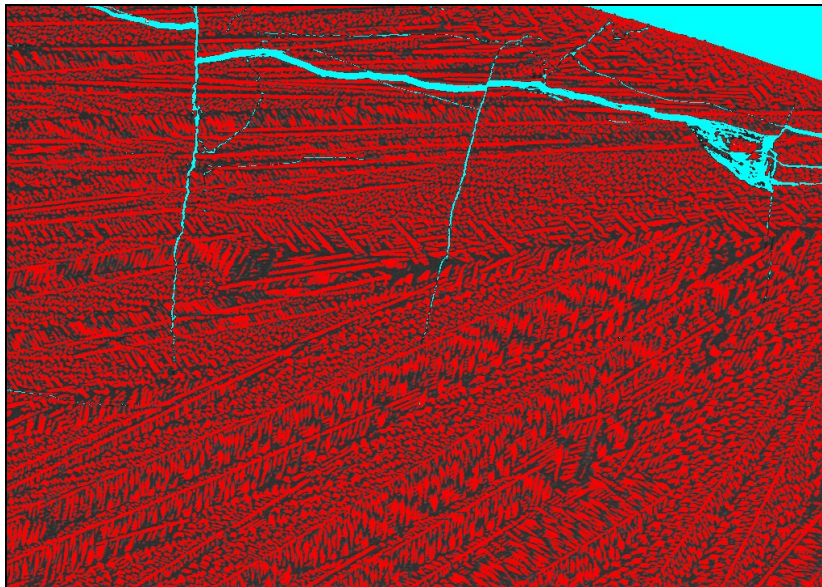


Abb. 56: Auswertung der Kristallphasenmenge einer Gießpulverschlacke mittels Software Pixel Count V 1.0; Cuspidin (rot), Kunstharz (hellblau) und Glasphase (schwarz)

Die chemische Zusammensetzung der Phasen wurde mittels Röntgenmikroanalyse bestimmt und ergab, dass die Chemie der Glasmatrix im oberen und im mittleren Probedrittels immer sehr ähnlich ist. Im unteren Drittel steigt der Fe_2O_3 Gehalt stark an, wodurch Fluor teilweise nicht mehr gemessen werden konnte und der reale Fluorgehalt aufgrund dessen über dem angegebenen Wert liegen muss. Ansonsten spiegelt die chemische Analyse der Glasphasen die chemische Zusammensetzung der Gießpulver (Kap. 4.1) wider. Die Glasphasen der Gießschlacke E-2011-018 beinhalten mehr Na_2O und Al_2O_3 , während die von E-2011-009 mehr MgO enthalten. Die Glasphasen von E-2011-009 verändern ihr mittleres C/S Verhältnis stark zwischen 10 und 30 minütigem Erstarren, von 0,28 auf 0,24 und anschließend nach

einer Haltezeit von einer Stunde geringfügig auf 0,22. Bei E-2011-018 wurde ebenfalls ein abnehmendes C/S Verhältnis festgestellt, welches zwischen 10 und 30 minütiger Erstarrung relativ konstant zwischen 0,25 und 0,26 liegt und nach einer Stunde Haltezeit auf 0,23 sinkt. Das C/S Verhältnis nimmt in den Glasphasen ab, da Cuspidin mehr CaO als SiO₂ für die Kristallisation benötigt. Bei beiden Gießschlacken ist das C/S Verhältnis nach 30 minütiger Erstarrung über den gesamten Probenquerschnitt am konstantesten.

In Tabelle 13 sind die chemischen Zusammensetzungen und der Kristallphasenanteil (KP), der durch Erstarrung gebildeten Phasen, der Gießpulverschlacken (GS) E-2011-009 (009) und E-2011-018 (018) zusammengefasst. Die Bezeichnungen des Glases (o), (m) und (u) stehen jeweils für die Abkürzung oberes, mittleres und unteres Probendrittel.

GS	Halten	Phase	C/S	KP	F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
009	10 min	Glas (o)	0,32	38,8	4,3	12,8	4,9	7,8	49,7	1,4	16,0		3,0
	10 min	Glas (m)	0,22	43,7	5,3	14,2	5,8	8,5	50,2	1,4	11,3		3,1
	10 min	Glas (u)	0,28	38,7	5,1	13,2	5,3	8,4	49,6	1,4	13,7		3,0
	10 min	Zunder					2,0		1,8		4,4		91,3
009	10 min	Mittelwert	0,28	40,0									
009	30 min	Glas (o)	0,24	46,7	3,2	15,5	5,9	8,4	50,4	1,3	12,3	0,2	2,8
	30 min	Glas (m)	0,24	47,5	5,5	14,4	5,5	8,5	49,9	1,4	11,8	0,1	2,9
	30 min	Glas (u)	0,24	44,6	2,8	13,5	4,9	8,5	49,8	1,4	11,8	0,1	7,4
	30 min	Zunder				0,4	1,5	0,9	2,8		2,8		91,1
009	30 min	Mittelwert	0,24	46,3									
009	1 h	Glas (o)	0,19	46,1	4,5	15,1	5,8	9,2	51,1	1,6	9,5		3,1
	1 h	Glas (m)	0,22	47,7	5,6	15,2	5,5	8,6	49,7	1,4	11,1		2,9
	1 h	Glas (u)	0,26	46,2		12,3	4,2	8,1	48,3	1,2	12,4		13,5
	1 h	Zunder					0,7	0,2			0,1		98,9
009	1 h	Mittelwert	0,22	46,9									
018	10 min	Glas (o)	0,28	38,8	5,0	17,6	2,2	9,4	47,6	1,1	13,5		3,0
	10 min	Glas (m)	0,29	42,6	6,0	16,7	2,1	9,3	47,8	1,2	13,7		2,9
	10 min	Glas (u)	0,18	39,3	0,8	10,9	1,6	9,7	58,4	0,7	10,3		6,4
018	10 min	Mittelwert	0,25	40,2									
018	30 min	Glas (o)	0,27	45,0	7,0	17,2	2,1	9,4	47,6	1,1	12,6		3,0
	30 min	Glas (m)	0,25	45,4	6,4	17,1	2,0	9,8	48,2	1,2	12,3		2,9
	30 min	Glas (u)	0,25	42,7	6,2	16,9	2,1	9,9	48,6	1,1	12,2	0,1	3,1
	30 min	Zunder					0,4	0,5					99,1
018	30 min	Mittelwert	0,26	44,4									
018	1 h	Glas (o)	0,25	48,7	4,2	15,0	1,8	10,1	50,9	1,3	12,8	0,1	3,4
	1 h	Glas (m)	0,23	45,8	5,7	16,8	2,3	9,7	49,5	1,1	11,5		3,0
	1 h	Glas (u)	0,22	47,6	1,5	16,1	1,9	9,7	50,4	1,2	11,1	0,1	7,7
018	1 h	Mittelwert	0,23	47,4									

KP...Kristallphasenanteil.

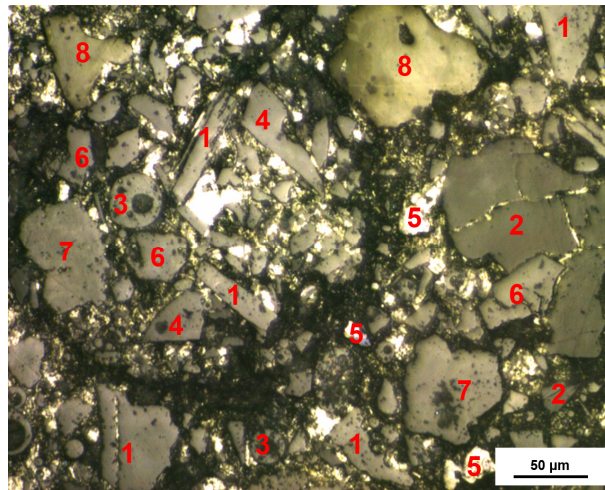
Tab. 13: chemische Zusammensetzung, der durch Erstarrung gebildeten Glasphasen, der Gießpulverschlacken E-2011-009 und E-2011-018

4.6 Ergebnisse Heitzschmikroskopie (HTM)

Phasenanalyse mittels HTM für das Gießpulver E-2011-009

In Abbildung 57 (a) bis (h) ist das Aufschmelz- und das Erstarrungsverhalten des Gießpulvers E-2011-009 mithilfe eines Heitzschmikroskops anhand eines ausgewählten Probenbereiches dargestellt. Die Proben wurden wie in Kapitel 3.4.2.3 beschrieben mittels HTM untersucht. Die Temperaturen sind als Mittelwerte mehrerer Gießpulverproben von E-2011-009 angegeben. Für das Aussuchen repräsentativer Stellen mittels REM wurden die Gießpulverproben mit Kohlenstoff bedampft. Da diese Kohlenstoffschicht nicht restlos entfernt werden konnte, sind bei **Raumtemperatur** (Abb. 57 (a)) noch weiß leuchtende Kohlenstoffflächen (nicht nummeriert) zu sehen, deren Abbrand während des Aufheizens des Gießpulvers als erste Reaktion festgestellt werden kann. Der Phasenbestand von E-2011-009 wurde in Kapitel 4.5.1 bestimmt und die Hauptphasen Wollastonit (1) und Fluorit (2), die Hauptkomponenten Flugaschen (3) und Glasscherben (4) sowie die Nebenphasen Kohlenstoff (5), Quarz (6), Kalzit (7) und die sporadisch vorkommenden Phasen Periklas (8) und Diopsid konnten, wie in Abbildung 57 (a) ersichtlich, mittels HTM observiert werden. Als erste Rohstoffphase beginnt der Kohlenstoff zu reagieren, der zwischen 500°C und 690°C abbrennt. In einem ähnlichen Temperaturbereich, von 500°C bis 620°C, bildet sich hell reflektierender Cuspidin (Reaktionen siehe Kap. 4.5.1) in Wollastonit, Fluorit und geringfügig in Kalzit. Wie in Abbildung 57 (b) bei **555°C** ersichtlich, ist die Cuspidinbildung schon weit fortgeschritten und der Kohlenstoff ist gerade beim Abbrennen, im rechten unteren Bildbereich ist er bereits aufgelöst. Erhitzt man das Gießpulver E-2011-009 weiter, so löst sich Kalzit von 670 bis 805°C auf. Ab circa 695°C beginnen sich Quarz, Glasscherben sowie Flugaschen unter der Bildung von Schmelzphasen, aufzulösen. Diese gleichzeitigen Phasenaufösungen, inklusive Reste des Kalzits, sind in Abbildung 57 (c) bei **800°C** dargestellt. Der Quarz löst sich am schnellsten auf und ist ab 905°C nicht mehr zu finden, der Glasbruch ab 920°C und die Flugaschen schmelzen zuletzt bei etwa 995°C ganz auf. Zwischen 900°C und 1005°C verschwindet Periklas zwischen 925°C und 1080°C Wollastonit und zwischen 935°C und 990°C löst sich Fluorit auf. In Abbildung 57 (d) bei **935°C** kann beobachtet werden, dass erste Cuspidinkristalle aus den Schmelzphasen kristallisieren und dass sich Fluorit in dieser Probe etwas früher auflöst, als es vom Mittelwert aller E-2011-009 Proben zu erwarten gewesen wäre. Außerdem ist nicht nur die Auflösung des Periklas, sondern auch die beginnende Auflösung des Wollastonit zu sehen. Die Cuspidinkristalle kristallisieren ab 925°C aus und schmelzen bei 1160°C wieder auf. Eine relativ gute Ausbildung des Cuspidins ist in Abbildung 57 (e) bei **1010°C** dargestellt. Diopsid konnte zwar in der Analyse dieser Stelle nicht detektiert werden, in anderen repräsentativen Stellen von E-2011-009 schmilzt er aber zwischen 995°C und 1105°C. Nachdem der Ofen des Heitzschs mit 10 K/min auf 1300°C erhitzt wurde und eine homogene Schmelze vorlag, wurde die Gießpulverschlacke, ebenfalls mit 10 K/min, wieder abgekühlt um das Kristallisationsverhalten zu dokumentieren. Die ersten Cuspidinkristalle bilden sich meist von der verdrillten Thermopaarschlaufe aus, auf der die Probe positioniert wurde. Bei der Gießschlacke E-2011-009 konnten erste Kristalle bei etwa 1155°C beobachtet werden. Die Kristallisation ist vornehmlich dendritischer Natur, wie in Abbildung 57 (f) bei **1135°C** gut zu erkennen ist. Diese Dendriten wachsen an und bilden nadelige Kristalle aus, wie in

Abbildung 57 (g) bei **1130°C** nachvollzogen werden kann. Eine Besonderheit der Erstarrung der Gießpulverschlacke E-2011-009 ist in Abbildung 57 (h) bei **1140°C** dargestellt. Im Gegensatz zur Erstarrung von E-2011-018 konnten auf der Oberfläche der Schmelze bei E-2011-009 teilweise schuppenartige Cuspidinkristalle nachgewiesen werden.

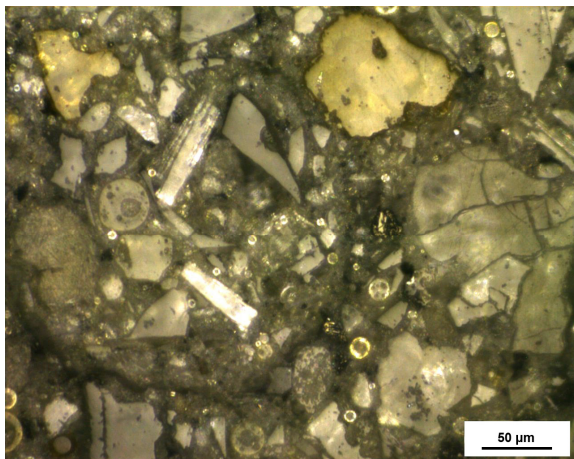


(a)

1 Wollastonit (CaSiO_3)
 4 Gläser (009)
 7 Kalzit (CaCO_3)

2 Fluorit (CaF_2)
 5 Kohlenstoff
 8 Periklas (MgO)

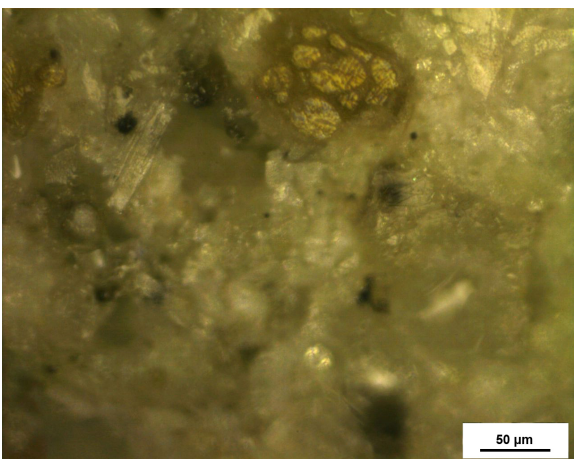
3 Flugasche
 6 Quarz (SiO_2)



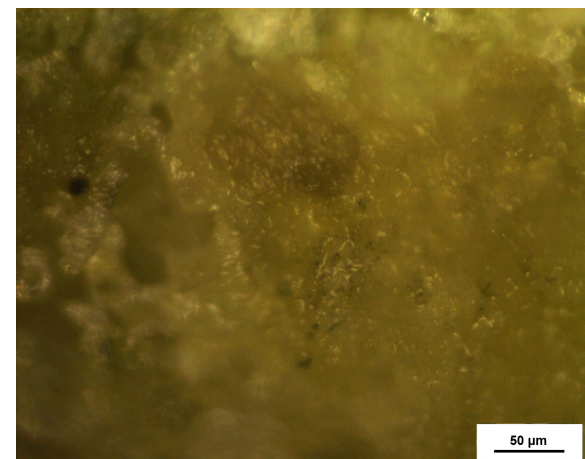
(b)



(c)



(d)



(e)

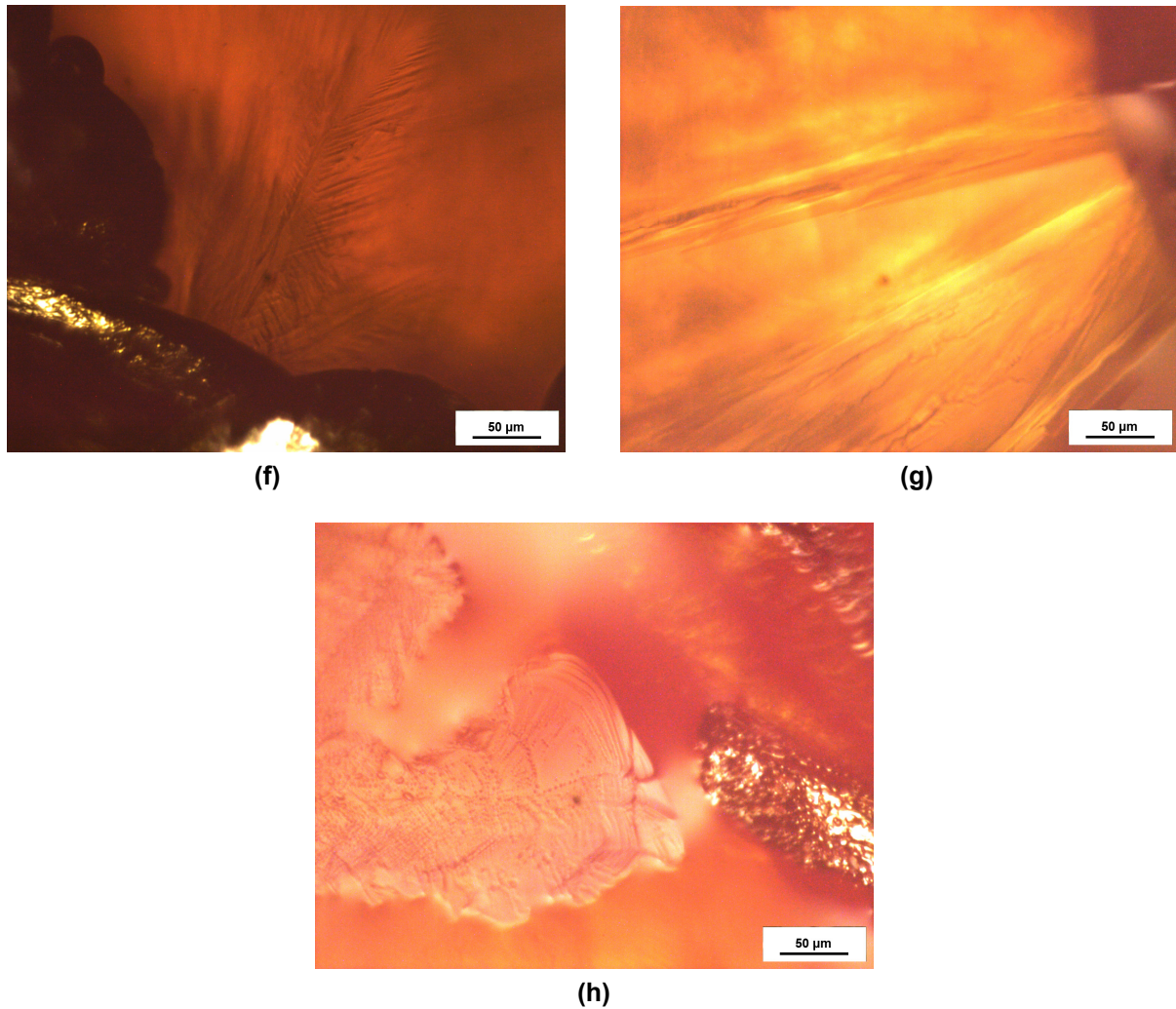


Abb. 57: Heitzschmikroskopische Darstellung des Gießpulvers E-2011-009, während der Temperaturbehandlung von Raumtemperatur (a), über das Aufschmelzen bis zu Erstarrung der Gießpulverschlacke; (a) RT, (b) 555°C, (c) 800°C, (d) 935°C, (e) 1010°C, (f) 1135°C, (g) 1130°C, (h) 1140°C

In Tabelle 14 sind die durch HTM, STA und Auflichtmikroskopie ermittelten Phasenänderungen des Gießpulvers E-2011-009, während des Aufschmelzens und Erstarrens, zusammengefasst. Die Ergebnisse der HTM sind Mittelwerte der kontinuierlichen thermischen Behandlung mehrerer Stellen, die Auflichtmikroskopie hingegen beruht auf stufengeglühten Gießpulverproben, wodurch die Ergebnisse nur innerhalb ausgedehnter Grenzen (Glühstufen) angegeben werden können. Sowohl beim Aufschmelzen als auch bei der Kristallisation des Cuspidin fällt auf, dass die Simultanthermoanalyse vor allem die stärksten Reaktionen detektiert und somit den letztschmelzenden und den erstkristallisierenden Cuspidinkristallen, niedere Temperaturen zuordnet. Ansonsten stimmen die Ergebnisse der einzelnen Analysemethoden gut überein.

E-2011-009	HTM [°C]	STA [°C]	Auflichtmikroskopie [°C]
Kunsthharzabbrand	n.d.	195 - 330	<500
Kohlenstoff 1 Abbrand	n.d.	425 - 470	n.d.
Kohlenstoff 2,3 Abbrand	496 - 689	510 - 690	<750
Karbonatzersetzung	n.d.	>450	>450 - <750
Cuspidinbildung	500 - 618	n.d.	>500 - <900
Auflösung des Kalzits	670 - 805	n.d.	>450 - <750
Auflösung des Quarz	695 - 903	n.d.	>500 - <900
Schmelzphasenbildung	696 - 1243	<1160	>500 - <1200
Auflösung der Gläser	698 - 918	n.d.	>500 - <750
Auflösung der Flugaschen	699 - 995	n.d.	>500 - <1000
Auflösung des Periklas	900 - 1005	n.d.	n.d.
Auflösung des Fluorits	938 - 986	n.d.	>750 - <1000
Kristallisation von Cuspidin	925	n.d.	~900
Cuspidin gut ausgebildet	1071	n.d.	1000
Schmelzen von Cuspidin	1160	1070	<1100
Auflösen von Wollastonit	925 - 1078	n.d.	>500 - <1100
Auflösung des Diopsid	995 - 1105	n.d.	>900 - <1000
Kristallisation (abkühlen)	<1153	1095 - 1055	n.d.
Morphologie der Cuspidinkristalle	nadelige Kristalle, dendritisches Wachstum		

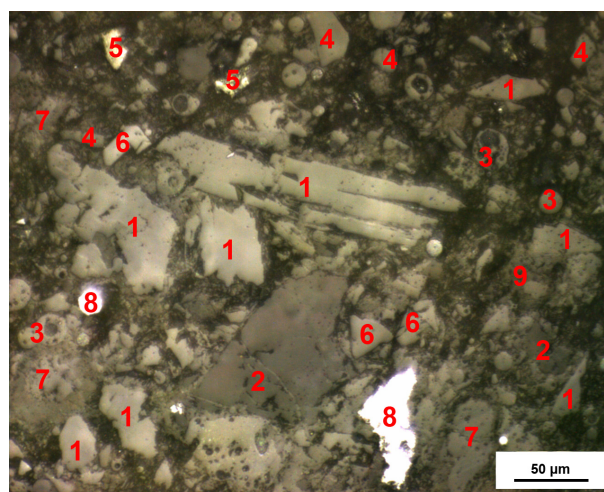
n.d. ... nicht detektiert

Tab. 14: Gegenüberstellung der thermischen Phasenanalysen von E-2011-009 mittels Heitzschmikroskopie, Simultanthermoanalyse und Auflichtmikroskopie

Phasenanalyse mittels HTM für das Gießpulver E-2011-018

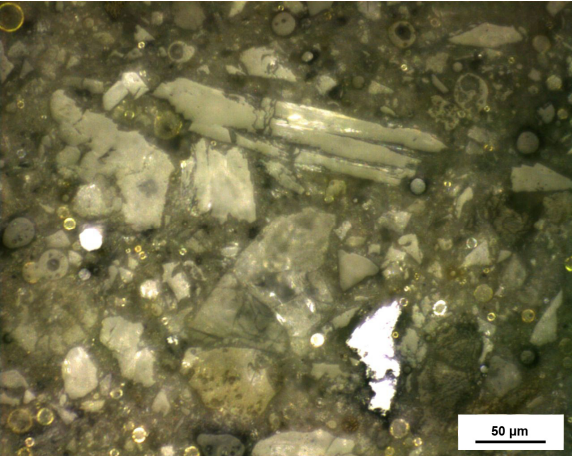
Die Hauptphasen des Gießpulvers E-2011-018 Wollastonit (1), Fluorit (2) bzw. die Hauptkomponenten Flugaschen (3) und Gläser (4) wurden in Kapitel 4.5.1 ebenso analysiert, wie die Nebenphasen Kohlenstoff (5), Quarz (6), Kalzit (7) und die sporadisch vorkommenden Phasen Hämatit (8), Korund, Diopsid und Na-Ca-Fluorid (9). Der Großteil dieser Phasen ist in Abbildung 58 (a), im **Anlieferungszustand** abgebildet. Analog der Phasenanalyse des Gießpulvers E-2011-009 sind in Abbildung 58 (a) bis (i) die Phasenumwandlungen beim Aufschmelzen des Gießpulvers und bei der Erstarrung der Gießschlacke dargestellt. Na-Ca-Fluorid ist die Rohstoffkomponente die sich bei den niedrigsten Temperaturen, zwischen 270°C und 505°C, auflöst. Kohlenstoff beginnt bei etwas höheren Temperaturen von 375°C bis 510°C abzubrennen, jedoch konnte der Kohlenstoffabbrand durch das kurzfristige Verrutschen der Probe an dieser Stelle nicht dokumentiert werden. In Abbildung 58 (b) bei **545°C** ist zu beobachten, dass sowohl das Na-Ca-Fluorid als auch der Kohlenstoff aufgelöst sind und dass sich der Kalzit, der zwischen 505°C und 565°C dissoziiert, gerade auflöst. Zusätzlich ist die Bildung von Cuspidin zu sehen, die zwischen 505 °C und 550°C in Wollastonit und Fluorit abläuft und leuchtende Bereiche in den beiden Mineralen hervorruft. Die Auflösung von Quarz, zwischen 590°C und 700°C sowie der vorher genannten Phasen führt zur Bildung erster Schmelzphasen. In Abbildung 58 (c) sind bei **605°C** die ersten Schmelzphasen und die beginnende Auflösung des Quarzes dargestellt. Außerdem kann eine farbliche Veränderung des in Flugasche konzentrierten, runden Hämatits festgestellt werden. Hämatit löst sich zwischen 605°C und 950°C auf, wobei der Flugaschen-Hämatit früher reagiert und dabei seine Farbe von weiß

(Abb. 58 (a)) über braun (Abb. 58 (c)) bis zu blau (Abb. 58 (d)), kurz bevor er ganz aufgelöst ist, wechselt. Um 600°C beginnen viele Phasen Schmelzphasen zu bilden, so schmelzen die Flugaschen zwischen 600°C und 840°C, Wollastonit in einem ähnlichen Temperaturbereich, von 600°C bis 860°C, der Glasbruch von 620°C bis 690°C und der Diopsid löst sich zwischen 615°C und 797°C auf. Die Abbildung 58 (d) zeigt bei **650°C** das Auflösen der Flugaschen, des Glasbruches, des Wollastonits und des Flugaschen-Hämatits. Das Zersetzen des frei vorliegenden, größeren Hämatits kann zusammen mit dem Schmelzen des Fluorits, zwischen 735°C und 935°C und der beginnenden Kristallisation des Cuspidin in Abbildung 58 (e) bei **905°C** beobachtet werden. Cuspidin kristallisiert ab 890°C aus, ist bei ca. 1005°C gut ausgebildet und beginnt, wie in Abbildung 58 (f) dargestellt bei etwa **1055°C** zu schmelzen. Die Gießschlacke von E-2011-018 wurde anschließend weiter erhitzt bis eine homogene Schmelze vorlag und anschließend kontrolliert abgekühlt um die Erstkristallisation zu ermitteln. Die ersten Cuspidinkristalle kristallisieren ab 1130°C, wie bei E-2011-009 von der Thermopaarschleife ausgehend aus. Wie in Abbildung 58 (g) bei **1110°C** zu sehen ist, zeigt auch E-2011-018 dendritisches Wachstum mit nadeligen Kristallen. Die Kristalle sind allerdings massiver ausgebildet als bei E-2011-009. In Abbildung 58 (h) bei **1125°C** ist gut zu erkennen, dass mehrere Dendriten zu dicken Nadeln zusammenwachsen. Ebenfalls bei **1125°C** traten an der Oberfläche der Gießschlacke freischwimmende nadelige Kristalle auf, die in Abbildung 58 (i) zu sehen sind.

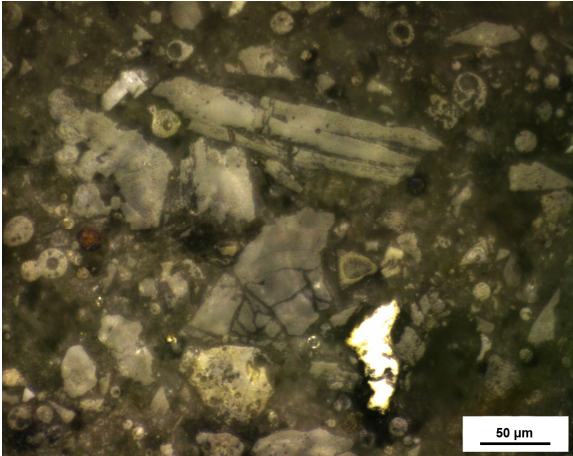


(a)

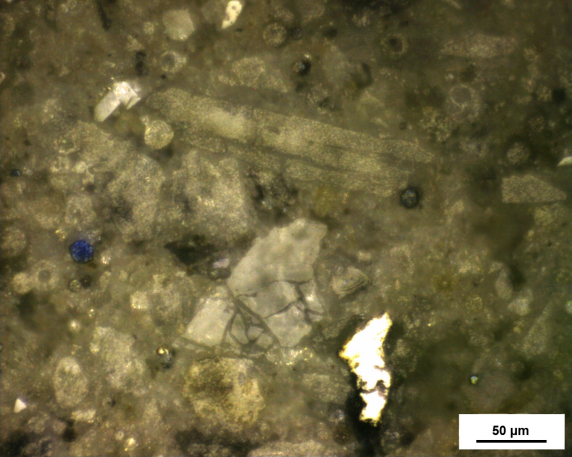
- | | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| 1 Wollastonit (CaSiO_3) | 2 Fluorit (CaF_2) | 3 Flugasche |
| 4 Gläser (O18) | 5 Kohlenstoff | 6 Quarz (SiO_2) |
| 7 Kalzit (CaCO_3) | 8 Hämatit (Fe_2O_3) | 9 Na-Ca Fluorid |



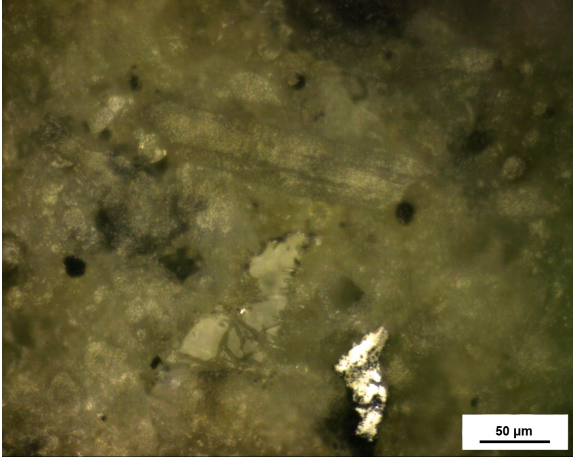
(b)



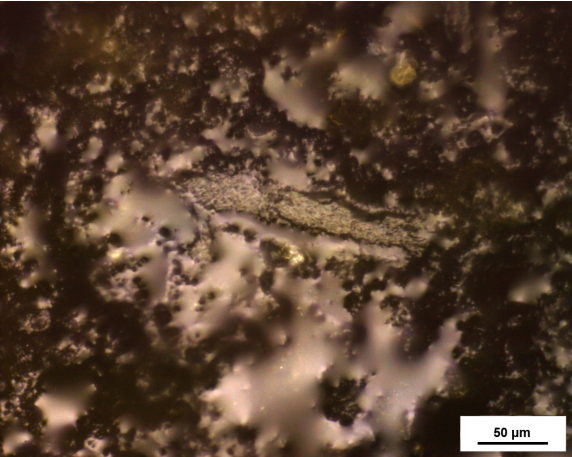
(c)



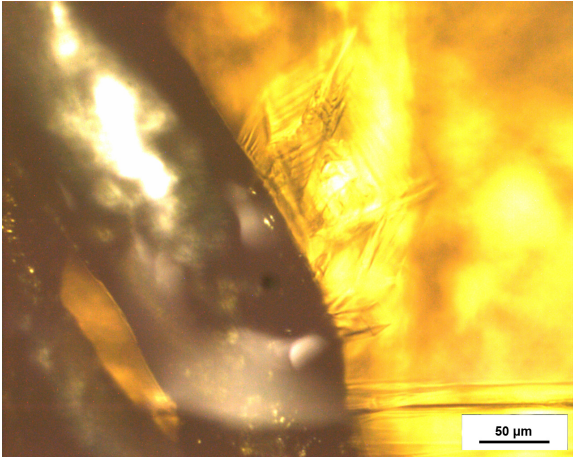
(d)



(e)



(f)



(g)

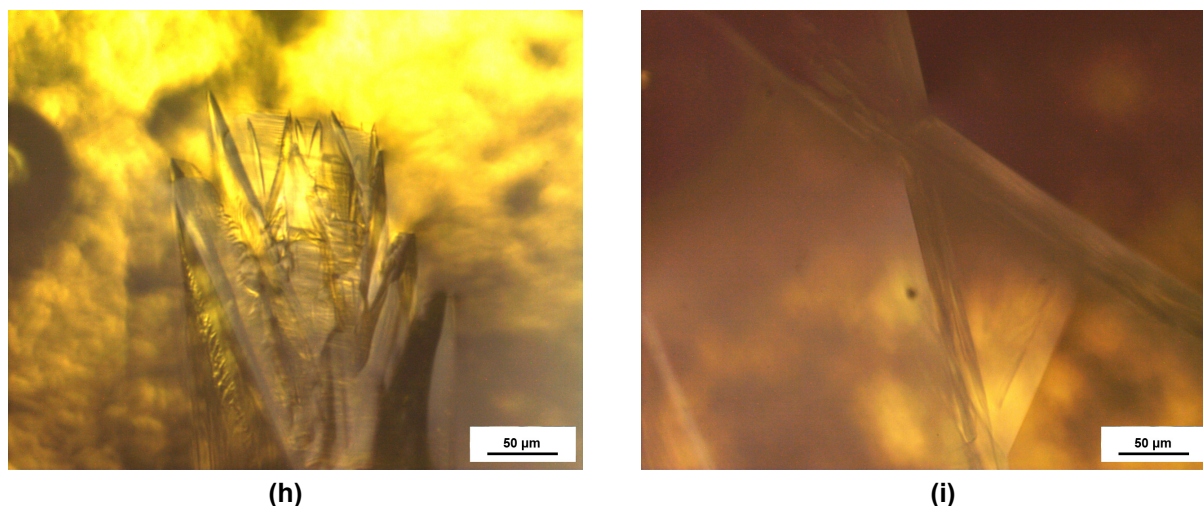


Abb. 58: Heiztischmikroskopische Darstellung des Gießpulvers E-2011-018, während der Temperaturbehandlung von Raumtemperatur (a), über das Aufschmelzen bis zu Erstarrung der Gießpulverschlacke; (a) RT, (b) 545°C, (c) 605°C, (d) 650°C, (e) 905°C, (f) 1055°C, (g) 1110°C, (h) 1125°C, (i) 1125°C

In Tabelle 15 sind, wie schon bei E-2011-009, die durch HTM, STA und Auflichtmikroskopie ermittelten Phasenveränderungen des Gießpulvers E-2011-018, während des Aufschmelzens und Erstarrens, zusammengefasst.

E-2011-018	HTM	STA	Auflichtmikroskopie [°C]
Kunsthharzabbrand	n.d.	195 - 395	<500
Auflösen Na-Ca-Fluorid	270 - 505	n.d.	<500
Kohlenstoff 1, 2 Abbrand	373 - 510	415 - 560	n.d.
Auflösen des Kalzits	505 - 565	n.d.	>450 - <750
Cuspidinbildung	503 - 550	n.d.	>500 - <900
Kohlenstoff 3 Abbrand	n.d.	590 - 630	<900
Auflösung des Quarz	592 - 697	n.d.	>500 - <900
Schmelzphasenbildung	598 - 1193	<1170	>500 - <1200
Auflösen von Wollastonit	600 - 860	n.d.	>500 - <1000
Karbonatersetzung	n.d.	655-730	>450 - <750
Auflösung der Flugaschen	601 - 838	n.d.	>500 - <900
Auflösen der Hämatits	607 - 950	n.d.	>750 - <900
Auflösung des Diopsid	615 - 797	n.d.	>500 - <900
Auflösung der Gläser	620 - 690	n.d.	>500 - <750
Auflösung des Fluorits	735 - 935	n.d.	~750 - <900
Auflösung des Korunds	850 - 940	n.d.	>750 - <1000
Kristallisation von Cuspidin	888	n.d.	~900
Cuspidin gut ausgebildet	1008	n.d.	1000
Schmelzen von Cuspidin	1055	1055	< 1100
Kristallisation (abkühlen)	<1130	1100 - 1070	n.d.
Morphologie der Cuspidinkristalle	nadelige Kristalle, dendritisches Wachstum		

n.d. ... nicht detektiert

Tab. 15: Gegenüberstellung der thermischen Phasenanalysen von E-2011-018 mittels Heiztischmikroskopie, Simultanthermoanalyse und Auflichtmikroskopie

Vergleich der Phasenanalysen mittels HTM, von E-2011-009 und E-2011-018

Bei der heiztischmikroskopischen Analyse der Gießpulver konnte aufgrund von Inhomogenitäten in den Gießpulverproben kein Graphit bei E-2011-018 analysiert werden. Deshalb brennt Kohlenstoff bei E-2011-018 schon zwischen 375°C und 510°C ab, während er in E-2011-009 erst zwischen 500°C und 690°C abbrennt. Obwohl die Cuspidinbildung bei beiden Gießpulvern cirka bei 500 °C beginnt, ist sie bei E-2011- 018 schon bei 550°C abgeschlossen, während sie bei E-2011-009 bis 620°C anhält. Die Auflösung des Quarz, der Flugaschen und des Glasbruches geschieht in demselben Temperaturbereich und geht mit der Bildung von Schmelzphasen einher. Diese Phasenauflösungen beginnen bei E-2011-018 bei rund 600°C und bei E-2011-009 bei etwa 700°C, also 100°C später. Auch Kalzit, Diopsid Fluorit und Wollastonit schmelzen bei E-2011-018 schon bei niedrigeren Temperaturen. So gesehen schmelzen die einzelnen Phasen von E-2011-018 insgesamt früher und schneller, verglichen mit E-2011-009. Als Phasen die nur in einem Gießpulver vorkommen, lösen sich Periklas in E-2011-009 zwischen 900°C und 1005°C und Korund in E-2011-018 zwischen 850°C und 940°C auf. Das Gießpulver E-2011-018 schmilzt schließlich bei 1195°C und E-2011-009 um 50°C später, bei 1245°C komplett auf. Die Erstkristallisation während des Abkühlvorganges beginnt bei E-2011-009 bei 1153°C, die von E-2011-018 bei 1130°C. Das Erstarrungsverhalten ist in beiden Gießpulverschlacken ähnlich, da die Cuspidinkristalle jeweils dendritisches Wachstum mit nadeligen Kristallen zeigen. Es konnten jedoch Unterschiede festgestellt werden, so bilden sich auf der Oberfläche der Gießschlacke von E-2011-009 schwimmende schuppenartige Kristalle (Abb. 57 (h)) aus, die in E-2011-018 nicht gefunden werden konnten. In E-2011-018 hingegen wachsen kleine Cuspidinkristalle zu deutlich massiveren nadelähnlichen Kristallen zusammen (Abb. 58 (h)), als bei E-2011-009.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Gießpulver, mit der internen Bezeichnung E-2011-009 und E-2011-018 zeigen unterschiedliches Betriebsverhalten. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit das Aufschmelz- und Kristallisationsverhalten der Pulver unter Laborbedingungen analysiert und einander gegenübergestellt. Die Charakterisierung der granulierten Pulver erfolgte mittels chemischer Analyse, Siebanalyse, Schüttdichte nach Böhme, Simultanthermoanalyse (STA) und Heitzschmikroskopie (HTM) sowie mineralogischen Untersuchungen von Stufenglühungen / Erstarren mittels Röntgendiffraktometeranalyse (RDA), mikroskopischer Analyse durch Auflichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse. Für das Aufschmelzverhalten wurden Proben durch Stufenglühungen zwischen 500°C und 1200°C hergestellt, das Erstarrungsverhalten wurde durch, bei 900°C zwischen 10 und 60 Minuten erstarrte Proben untersucht.

Die chemische Analyse (Kap. 4.1) der Gießpulver ergab, dass E-2011-009 einen höheren Fluor- und MgO Gehalt aufweist, während E-2011-018 höhere Na₂O, Al₂O₃ und Kohlenstoff Gehalte besitzt. Aufgrund des höheren Kohlenstoff Gehaltes von E-2011-018 ist dessen Glühverlust von 16,6 Gew.% um über 3 Gew.% höher als jener von E-2011-009, wie durch chemische Analyse und STA ermittelt wurde. Die C/S Verhältnisse der Gießpulver liegen mit 0,84 für E-2011-009 und 0,88 für E-2011-018 relativ nah beieinander. Durch eine Siebanalyse (Kap. 4.4.1) wurde ermittelt, dass die Gießpulver eine sehr ähnliche Korngrößenverteilung besitzen, obwohl die mittlere Schüttdichte von E-2011-018 nur 88,3 % der Schüttdichte von E-2011-009 beträgt.

Mittels REM und RDA wurde ermittelt, dass beide Gießpulver die gleichen Hauptphasen Wollastonit, Fluorit und die selben Hauptkomponenten Flugaschen und Glasbruch enthalten, wobei E-2011-018 zwei unterschiedliche Wollastonitarten (Kap. 4.5.1, Abb. 30) beinhaltet. Ebenfalls in beiden Pulvern sind Kohlenstoff, Quarz und Kalzit als Nebenphasen sowie Diopsid und Hämatit nur sporadisch vorhanden. In E-2011-009 konnte außerdem vereinzelt Soda, Na-Ca Karbonat (N/C~1), Periklas und Rutil gefunden werden. E-2011-018 beinhaltet stattdessen Tabulartonerde und Na-Ca-Fluorid. Die chemischen Zusammensetzungen der synthetischen Gläser von E-2011-009 und E-2011-018 sind, bis auf den höheren Na₂O Gehalt der Glasscherben von E-2011-009, sehr ähnlich.

Zusammenfassung des Aufschmelzverhaltens von E-2011-009 und E-2011-018

Die STA (Kap. 4.2) hat gezeigt, dass die Gießpulver bei Temperaturen unter 200°C Masse in Form von Feuchtigkeit und Zersetzung der Soda verlieren. Aufgrund ähnlicher Flammpunkte und Masseverluste zwischen 175°C und 395°C kann darauf geschlossen werden, dass für die Granulation beider Gießpulver das gleiche organische Bindemittel (Kohlenstoffträger 1), wahrscheinlich Kunstharz, benutzt wurde. Auch die Kohlenstoffträger 2 (Ruß) und 3 (Koks) sind in beiden Pulvern enthalten, Graphit dürfte der Kohlenstoffträger 4 von E-2011-009 sein und der Kohlenstoffträger 4 von E-2011-018 könnte eventuell Flugaschenkohlenstoff sein, da er bereits früher, ab 570°C exotherm reagiert. Die endotherme Karbonatzersetzung kann oberhalb von 450°C bis ca. 730°C erwartet werden. Die Dekarbonatisierung (Entsäuerung) des Kalzit konnte bei 500°C in beiden Gießpulvern nachgewiesen werden (Kap. 4.5.1, Abb.

33). Nach der Stufenglühung mit 500°C nimmt der Kohlenstoffgehalt im Vergleich zur Originalprobe in beiden Pulvern ab. Es bilden sich neue Glasphasen, in E-2011-018 hat sich Na-Ca-Fluorid aufgelöst und in Gießpulver E-2011-009 ist kein Soda mehr vorhanden, stattdessen konnte mittels RDA erster Cuspidin detektiert werden. Mithilfe der HTM konnte herausgefunden werden, dass die Auflösung des Quarzes, der Flugaschen und des Glasbruches bei E-2011-018 bei rund 600°C und bei E-2011-009 100°C später, bei etwa 700°C beginnt. E-2011-018 schmilzt insgesamt früher und schneller, da auch Kalzit, Diopsid, Fluorit und Wollastonit in E-2011-018 bei niedrigeren Temperaturen schmelzen. Diese Feststellung konnte mittels makroskopischer Betrachtung der Stufenglühungen (Kap. 4.3.2) nachvollzogen werden, da E-2011-018 schneller und stärker sintert als E-2011-009 und die Gießpulver somit unterschiedliches Sinterverhalten zeigen. Es ist anzunehmen, dass die geringere Schüttdichte von E-2011-018, bei ähnlicher Korngrößenverteilung, aufgrund eines höheren Luftvolumens ebenfalls einen Einfluss auf das Sinterverhalten hat. Das Volumen des Sinterkörpers von E-2011-018 besitzt sowohl nach Temperaturbehandlung bei 900°C als auch bei 1000°C nur ungefähr 70 Vol.% des Sinterkörpers von E-2011-009 bei gleicher thermischer Behandlung. Der Phasenbestand der Gießpulver nach der Stufenglühung bei 750°C ist zusammengesetzt aus Wollastonit, Fluorit und Flugaschen sowie Hämatit, Diopsid und Quarz, der bei 750°C vornehmlich in der Mitte von synthetischen Gläsern konzentriert ist. Der Na₂O Gehalt der Flugaschen steigt nach der Glühung bei 750°C erheblich an. Nur E-2011-018 verfügt noch vereinzelt über freien Kohlenstoff, Korund konnte darin ebenfalls nachgewiesen werden. Zwischen 500°C und 750°C entstehen erste Zwischenphasen, unter anderem wurde die Umwandlung von Wollastonit zu Cuspidin unter der Bildung von Combeit (Kap. 4.5.1, Abb.: 37, Formel 5 und 6) und die Neubildung von Nephelin in beiden Pulvern festgestellt. Außerdem bildeten sich zusätzlich Natrium-Calcium-Silikat und Natrium-Aluminium-Silikat-Sulfid in E-2011-009 und Lazurit in E-2011-018. Während in den Granalien von E-2011-009 neben Cuspidin noch die Mineralphasen Wollastonit, Fluorit, Diopsid, Hämatit, Magnesiaferrit und Nephelin nach der Stufenglühung bei 900°C zu finden sind, ist die Granalienstruktur von E-2011-018 nicht mehr erkennbar und die Glasphasen bilden vernetzte Strukturen, in denen Cuspidin und die beiden letztschmelzenden Rohstoffe Wollastonit und Tabulartonerde eingebettet sind. Zusätzlich bildet sich in beiden Gießpulvern eine NAS₃ Phase aus. In beiden Gießpulvern steigt der Na₂O Gehalt an, da der Combeit bei 900°C wieder geschmolzen ist und das Na₂O an die Glasphasen abgibt. Periklas konnte mittels REM und RDA nur in der Originalzusammensetzung von E-2011-009 gefunden werden, er löst sich aber unter dem Heitzschmikroskop zwischen 900°C und 1000°C auf. Der Kristallphasenanteil des Cuspidin steigt nach der Temperaturbehandlung bei 1000°C sowohl bei E-2011-009 als auch bei E-2011-018 stark an. Die Gießpulver bestehen nach der Glühung bei 1000°C aus einer porenhaltigen Glasmatrix, in der die restlichen Phasen eingebettet sind. Die Hauptphasen von E-2011-009 sind idiomorpher Cuspidin und zwei Glasphasen, Wollastonit, die NAS₃ Phase sowie Hämatit, konnten nur sporadisch detektiert werden. E-2011-018 setzt sich nur noch aus einer zusammenhängenden Glasphase (XI (018)) und Cuspidin zusammen. Der Na₂O Gehalt der Glasphasen sinkt durch Homogenisierung der Schmelze und Bildung von NAS_x Phasen im Vergleich zur Glühung bei 900°C leicht ab. Cuspidin beginnt bei 1100°C zu schmelzen und reichert die Glasphasen mit CaO an, was wiederum ein Sinken des SiO₂-, Na₂O- sowie K₂O Gehaltes zur Folge hat.

Nach Stufenglühung bei 1100°C sind die Hauptphasen der Gießpulver Glasphasen und Cuspidin, Nebenphasen sind Chromitphasen (Chromit-Spinell) bzw. Magnesiachromitphasen bei E-2011-009, die bei hohen Temperaturen durch Reaktionen des Tiegelmaterials Stahl mit der flüssigen Schmelze entstehen. Sowohl in E-2011-009 als auch in E-2011-018 konnte je eine Glasphase detektiert werden, die ausschließlich in Abwesenheit von Cuspidin vorkommt. Mittels STA konnte detektiert werden, dass das Schmelzen beider Gießpulverproben bei ca. 1115°C ein Peakmaximum hervorruft und dass die Proben ab 1170°C überwiegend flüssig sind. Nach der Stufenglühung bei 1200°C bestehen beide Gießpulver nur noch aus einer Glasphase und Verunreinigungen durch Chromit. Mittels HTM konnte das Schmelzen der letzten Cuspidinkristalle in E-2011-018 bei 1195°C und in E-2011-009 50°C später bei 1245°C ermittelt werden.

Im Verlauf der Stufenglühungen konnte herausgefunden werden, dass die Cuspidinkristalle, die aus Wollastonit oder Fluorit wachsen, meist gerichtete, parallele Kristalle (Kap. 4.5.1, Abb. 43) ausbilden und zufällig wachsende, ungeordnete Kristalle entstehen, wenn Cuspidin von einem Kristallisationskeim ausgehend, aus der Schmelze heraus kristallisiert.

Zusammenfassung des Erstarrungsverhaltens von E-2011-009 und E-2011-018

Die STA ergab, dass die Gießpulverschlacken während des Abkühlvorganges in ähnlichen Temperaturbereichen erstarren. Der Bereich stärkerer Kristallisation liegt bei E-2011-009 zwischen 1095°C und 1055°C und bei E-2011-018 zwischen 1100°C und 1070°C mit einem Peakmaximum beider Gießschlacken bei 1083°C. Die Erstkristallisation konnte mit dem Heitzschmikroskop beobachtet werden und beginnt in E-2011-009 bei 1153°C, die von E-2011-018 bei 1130°C.

Das Erstarrungsverhalten ist in beiden Gießpulverschlacken ähnlich, da die Cuspidinkristalle jeweils dendritisches Wachstum mit nadeligen Kristallen zeigen. Es konnten jedoch Unterschiede festgestellt werden, so bilden sich auf der Gießschlackenoberfläche von E-2011-009 schwimmende schuppenartige Kristalle aus, die in E-2011-018 nicht gefunden werden konnten. In E-2011-018 hingegen wachsen kleine Cuspidinkristalle zu deutlich massiveren nadelähnlichen Kristallen zusammen als bei E-2011-009. Diese Morphologie konnte auch bei den durch Erstarrung bei 900°C hergestellten Gießschlackenproben, die nur Cuspidin und Glasphase aufweisen, analysiert werden. Die Cuspidinkristalle der Gießschlacke E-2011-018 sind, unabhängig von den Haltezeiten, im Gegensatz zu E-2011-009 viel massiger ausgebildet. E-2011-009 liegt feiner verteilt und mit geringerer Kristallgröße vor. Die Kristallisation des Cuspidin ist bereits nach 10 minütiger Glühung in beiden Proben über den gesamten Probenquerschnitt fortgeschritten. Cuspidin kommt in Form kleiner, feiner oder als längliche, Kristalle mit dendritischem Wachstum vor, die mit längerer Haltezeit an Umfang zunehmen während der Anteil kleiner Cuspidinkristalle abnimmt. Da die Kristalle meist in einem Winkel zwischen 30° und 150° zur horizontalen Bodenfläche von unten nach oben wachsen, können nach 10 minütigem Erstarren noch Cuspidin freie Oberflächenbereiche gefunden werden. Der Kristallphasenanteil beider Gießpulverschlacken liegt nach einer Haltezeit von 10 Minuten bei ungefähr 40 %. Nach 30 minütiger Erstarrung bei 900°C verhalten sich die Schlacken jedoch leicht unterschiedlich. Der Kristallphasenanteil in E-2011-009 steigt etwas schneller an, was sich auch im

Anwachsen der Kristalldurchmesser und einem stärkeren Absinken des mittleren C/S Verhältnisses der Glasphasen widerspiegelt. E-2011-009 scheint schneller auszukristallisieren, dennoch sind die Kristallphasenanteile der Gießpulverschlacken nach einstündiger Erstarrung mit rund 47 % beinahe ident. Mittels Röntgendiffraktogrammen konnte verifiziert werden, dass sich die Kristallgröße und die Kristallphasenmenge über die Zeit nur wenig verändern.

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Glasmatrix beider Gießschlacken ergab, dass der Fe_2O_3 Gehalt in Richtung Probenboden aufgrund der Probenherstellung stark ansteigt. Analog der chemischen Originalzusammensetzung beinhalten die Glasphasen der Gießschlacke E-2011-018 mehr Na_2O und Al_2O_3 , während die von E-2011-009 mehr MgO enthalten.

Mögliche Gründe für ein unterschiedliches Betriebsverhalten der Gießpulver

Das unterschiedliche Betriebsverhalten der Gießpulver zeigt sich darin, dass in der Kokille das Verhältnis von Schlackenschichtdicke zu Gießpulverschichtdicke bei gleichbleibender Zugabe von Gießpulver bei E-2011-018 ein höheres ist als bei E-2011-009. Um die thermische Isolierung des Meniskus zu gewährleisten wird die gewünschte Gießpulverschichtdicke eingestellt, während die Schlackenschichtdicke durch regelmäßiges Abschlacken kontrolliert werden muss.

Das höhere Schlacke- zu Gießpulverschichtverhältnis deutet darauf hin, dass E-2011-018 schnelleres Aufschmelzverhalten zeigt. Diese Annahme wird durch die Heitzschmikroskopie unterstützt, die ergab, dass sowohl die Hauptphasen als auch die Hauptkomponenten in E-2011-018 im Vergleich zu E-2011-009 bei bis zu 100°C niedrigeren Temperaturen schmelzen. Ein weiteres Indiz für das schnellere Schmelzen von E-2011-018 ist dessen Sinterschwindung, die bei konstanter Temperatur (900°C , 1000°C) deutlich stärker ausfällt als jene von E-2011-009.

Da die chemische Zusammensetzung der Gießpulver sehr ähnlich ist, beeinflusst sie das Aufschmelzverhalten der Gießpulver kaum. Naheliegender wäre hingegen, dass der Ruß in E-2011-009 das Aufschmelzen verzögert. Obwohl E-2011-018 einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweist, enthält E-2011-009 vermutlich mehr Ruß. Der Peak des ersten Kohlenstoffabbrandes nach dem Bindemittel, voraussichtlich Ruß, ist bei der STA von E-2011-009 deutlich stärker ausgeprägt. Ruß umhüllt die Rohstoffe besser, es gibt weniger direkten Kontakt zwischen verschiedenen Phasen, Schmelzphasen entstehen später und dies erklärt somit, warum das Gießpulver E-2011-009 später aufschmilzt als E-2011-018.

Mittels Viskositätsformel nach Riboud [50] wurde festgestellt, dass infolge der ähnlichen chemischen Zusammensetzung, Viskositäten resultieren, die mit 0,36 Pas von E-2011-009 und 0,41 Pas von E-2011-018 relativ eng beisammen liegen. Die Viskositäten lassen darauf schließen, dass die in den Gießspalt zwischen Kokille und Stahlstrang eingezogene Schlackenmenge beider Gießpulver annähernd gleich sein muss. Aufgrund dessen und des schnelleren Aufschmelzens von E-2011-018 kann angenommen werden, dass wie eingangs erwähnt, das Verhältnis Schlackenschicht zu Gießpulverschicht bei E-2011-018 höher ist.

In Tabelle 16 sind die, mittels RDA und REM detektierten Rohstoffe, neu gebildeten Mineralphasen sowie die Glasphasen der Glasmatrix (1100°C, 1200°C), der Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018 inklusive der jeweiligen Temperaturstufen zusammengefasst.

Phase	θ [°C]		Original		500		750		900		1000		1100		1200	
	09	18	09	18	09	18	09	18	09	18	09	18	09	18	09	18
Chrom(III)-oxid (Cr ₂ O ₃)													X	O		O
Chromit (Fe ²⁺ Cr ₂ O ₄)														O	X	O
Chromit-Mg-Chromit (Fe ²⁺ Cr ₂ O ₄ -MgCr ₂ O ₄)													X		X	O
Combeit (NC ₂ S ₃)							X	O								
Cuspidin (C ₃ S ₂ F̄)							X	O	X	O	X	O	X	O		
Diopsid (CMS ₂)	X	O	X	O	X	O	X	O	X							
Flugaschen	X	O	X	O	X	O	X	O	X							
Fluorit (CaF ₂)	X	O	X	O	X	O	X	O	X							
Gläser	X	O	X	O	X	O	X	O								
Glasphase XV (009)													X			
Glasphase XVI (009)												X				
Glasphase XVII (009)												X				
Glasphase XVIII (009)															X	
Glasphase XII (018)													O			
Glasphase XIII (018)													O			
Glasphase XIV (018)																O
Glasphase XV (018)																O
Graphit	X	O	X	O												
Hämatit (F)	X	O	X	O	X	O	X	O	X		X					
Kalzit (CaCO ₃)	X	O	X	O												
Kohlenstoff (C)	X	O	X	O			O									
Tabulartonerde (A)		O	X	O			O		O							
Lazurit - Na _{8,16} (Al ₆ Si ₆ O ₂₄) (SO ₄) _{1,14} S _{0,86}							O									
Merwinit (C ₃ MS ₂)	X															
NAS ₃									X	O	X					
Na-Al Silikat Sulfid - Na ₇ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₃							X									
Na-Ca-Fluorid		O														
Na-Ca Karbonat	X															
Na-Ca Silikat (NCS)							X									
Nephelin, syn. (NAS ₂)									X							
Nephelin, Si, syn. - K _{0,24} Na _{6,00} Al _{6,24} Si _{9,76} O ₃₂							X									
Nephelin, syn. - K _{0,12} Na ₃ Al _{3,12} Si _{4,88} O ₁₆								O								
Periklas (M)	X															
Quarz (S)	X	O	X	O	X	O	X	O	X	O	X	O	X	O	X	O
Rutil (T)	X															
Soda (NaHCO ₃)	X															
Wollastonit I (CS)	X	O	X	O	X	O	X	O	X	O	X					
Wollastonit II (CS)		O		O		O		O								

θ ... Temperatur, X (09) ... E-2011-009; O (18) ... E-2011-018

Tab. 16: Rohstoffe, neu gebildete Mineralphasen, sowie Glasmatrix der Gießpulver E-2011-009 und E-2011-018; Zusammenfassung der REM und RDA Ergebnisse

6. Anhang

A Mineralphasenverzeichnis

Phasenname	chemische Formel	Kurzschreibweise
Akermanit	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	C_2MS_2
Carnegieit	NaAlSiO_4	NAS_2
Chromit	$\text{Fe}^{+2}\text{Cr}_2\text{O}_4(\text{Fe, Mg, Mn, Al, Cr, Ni})$	
Colemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Combeit	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$	NC_2S_3
Cuspidin	$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F, OH})_2$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{F}$
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	CMS_2
Feldspat	$(\text{Ba, Ca, Na, K, NH}_4)(\text{Al, B, Si})_4\text{O}_8$	
Flussspat/Fluorit	CaF_2	F
Gehlenit	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al, Si})\text{O}_7$	C_2AS
Hämatit	Fe_2O_3	F
Kalzit	CaCO_3	
Kieselfluornatrium	$\text{Na}_2(\text{SiF}_6)$	
Korund/Tabulartonerde	Al_2O_3	A
Kryolith	$\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$	
Lazurit	$\text{Na}_{8,16}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1,14}\text{S}_{0,86}$	
Magnesit	MgCO_3	
Melilit	$(\text{Ca, Na})_2(\text{Al, Mg})(\text{Si, Al})_2\text{O}_7$	
Na-Al Silikat Sulfid	$\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$	
Na-Ca Silikat	$\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$	NCS
NC_3S_2	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$	
Nephelin	$(\text{Na, K})\text{AlSiO}_4$	NAS_2
Pectolit	$\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$	$\text{NC}_4\text{S}_6\text{H}$
Periklas	MgO	M
Pseudowollastonit	CaSiO_3	CS
Quarz	SiO_2	S
Rankinit	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	C_3S_2
Soda	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
Villiaumit	NaF	
Wollastonit	CaSiO_3	CS

B Literaturverzeichnis

- [1] Schwerdtfeger, Klaus: Metallurgie des Stranggießens (Gießen und Erstarren von Stahl). Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf 1992.
- [2] Henan Hean Heavy machinery: Continuous casting engineering process flow diagram [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.hajq.net/product/80.html>.
- [3] Knauf Interfer Gruppe: stahllexikon [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.knauf-interfer.de/deutsch/service/stahllexikon/s/stranggiessen.html>.
- [4] Cláudio Antônio Goulart Valadares et al.: Impact of Fluorine Free Mould Flux use on Continuous Casting Process. In: Contribution to XXXVII Steelmaking Seminar – International, May 21 to 24 2006, Porto Alegre-RS-Brazil [online]. Erhältlich im Internet unter: http://www.carbox.com.br/pdf/fluxante_2007.pdf.
- [5] Sardemann J.; Schrewe H.: Einfluss des Gießpulvers auf die Rissbildung beim Stranggießen von Brammen. Stahl und Eisen, Vol.111 (11), 39-46 (1991).
- [6] Riboud P.V.; Larrecq M.: Lubrication and Heat Transfer in a Continuous Casting Mold. In: TMS / AIME Steelmaking Proceedings Vol.62 1979, Detroit, 78-92 (1979).
- [7] ALSICAL Hüttenwerkstechnik GmbH, D-02694 Großdubrau: Produktpotfolio [online]. Erhältlich im Internet: <http://www.alsical.de>.
- [8] Seshadri V.; Schwerdtfeger K.: Ironmaking and Steelmaking, Vol. 1 1975, 56-60 (1975).
- [9] Gaye H.; Riboud P.V.: C.R. Acad. Sc. Paris, C, Vol. 280 1975, 1165-1167 (1975).
- [10] Mills K. C.: The performance of casting powders, Steel Technol. Int. 1994, 161-162, 164-166 (1994).
- [11] Meng Y.; Thomas B. G.: Simulation of Microstructure and Behavior of Interfacial Mold Slag Layers in Continuous Casting of Steel. ISIJ Intern., 2006, Vol. 46, no. 5, 660–669 (2006).
- [12] Kölbl N.: Untersuchung des Aufschmelzverhaltens eines Gießpulvers für den Strangguss von Stahl, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben 2005.
- [13] World Steel Association: Stranggießsimulation, Benutzerhandbuch Version 1.60, 2007, Copyright © 2002-2011 [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.steeluniversity.org>.
- [14] Lohoff M.: Beitrag zur Entwicklung einer oxidationsarmen Gießschlacke für Stahl im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-SrO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 5 (Grund- und Werkstoffe/Kunststoffe) Nr. 606 VDI-Verlag, Düsseldorf 2000.

- [15] McCauley W. L.; Apelian D.: Continuous casting mold fluxes. Part I, Iron and Steelmaker 10, No. 8 (1983).
- [16] B. A. Sandurkov, Untersuchungen zur Viskosität und Ersterstarrung von Hilfsmitteln für den Strangguss von Stahl, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben 2005.
- [17] Pinheiro, C.A., Samarasekera, I.V., Brimacombe, J.K., Mold Flux for Continuous Casting of Steel. Iron and Steelmaker, Vol. 21 (10-12) (1994).
- [18] Zhang Z.T.; Wen G.H.; Liao J.L.; Sridhar S.: Observations of Crystallization in Mold Slags with Varying Al_2O_3/SiO_2 Ratio. steel research international, Vol. 81, No.7, 516-528 (2010).
- [19] Schwerdtfeger K.; Sardemann J.; Grethe H.-J.: Oxidation von Kohlenstoff und Zersetzung von Karbonat beim Erhitzen von Gießpulver. Stahl und Eisen, Vol. 114 (2), 57-64 (1994).
- [20] Emi T. et al: Influence of physical and chemical properties of mold powders on the solidification and occurrence of surface defects of strand cast slabs, In: Continuous Casting Vol.1, ISS-AIME, 135 (1983).
- [21] Branion R.V.: Mold fluxes for continuous casting. Iron & Steelmaker, Vol.13, No.9, 41-50 (1986).
- [22] Kim J.W.; Kim S.K.; Lee Y.D.: Effects of Carbon Particle size and content on the Melting rate of Mould Powders. In: 4th European Continuous Casting Conference, October 2002, Birmingham, UK, Vol. 1, 371-377 (2002).
- [23] Bommaraju R.: Optimum Selection and Application of Mould Fluxes for Carbon Steels, In: Steelmaking Conference Proceedings, Iron and Steel Society of AIME, Warrendale, PA, 1991, Vol. 74, 131-146 (1991).
- [24] Metallurgica Gesellschaft für Hüttenwerkstechnik mbH & Co. KG: Produktinformationen [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.metallurgica.de/IntWeb/html/de/pages/2items/frprod.htm>.
- [25] Taylor R.; Mills K.C.: Physical Properties of Casting Powders III, Thermal Conductivities of Casting Powders. Ironmaking and Steelmaking Vol. 15 (4), 187-194 (1988).
- [26] Spitzer K.H.; Holzhauser J.F.; Brückner F.U.; Siera B.; Grethe H.J.; Schwerdtfeger K.: Stahl und Eisen 108 [9], 441-450 (1988).
- [27] Yamauchi A.; Sorimachi K.; Sakuraya T.; Fuji T.: Heat transfer between mold and strand through mold flux film in continuous casting of steel. ISIJ International 33 (1) 140-147 (1993).
- [28] Kawamoto M.; Nakajima K.; Kanazawa T.; Nakai K.: The melting rate of the mold powder for continuous casting. Continuous casting Vol. 9, 245-250, (1997).

- [29] Mills K.C.: ECSC final report no 7210 CA 131/311/810 1983, Ironmaking and Steelmaking Vol. 15, 175-180 (1988).
- [30] Grieveson P.; Bagha S.; Machingawuta N.; Liddell K.; Mills K. C.: Physical properties of casting powders Part 2, Mineralogical constitution of slags formed by powders. Ironmaking and Steelmaking Vol. 15 (4), 181-186 (1988).
- [31] Mills K. C.: Mould powders for continuous casting, Vorlesungsunterlagen, Department of Materials, Imperial College, London 2003.
- [32] Nagata K.; Fukuyama H.: Physicochemical properties of CaO-SiO₂-CaF₂-NaF slag system as a mold flux of continuous casting. Steel Research Vol. 74 (1), 31-35 (2003).
- [33] Eitel J.; Mossdorf V.; Lerch K.; Kleiber F.R.; Sowa C.: Kritische Betrachtung der Basizität und Viskosität als Bewertungsmerkmale für Stranggießpulver, Fa. Metallurgica Gesellschaft f. Hüttenwerkstechnik mbH & Co. KG, Vortragsunterlagen.
- [34] Kromhout J. A.; Liebske C.; Melzer S.; Kamperman A. A.; Boom R.: Mould powder investigations for high-speed casting. In: Proceedings of the 6th European Conference on Continuous Casting (2008), Riccione, Italy, 4.-6. Juni 2008.
- [35] Hering L.; Heller H. P.; Frenzke H. W.: Untersuchungen zur Gießpulverauswahl beim Brammenstranggießen. Stahl und Eisen Vol. 112, 61-65 (1992).
- [36] Kashiwaya 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 (4), 348-356 (1998).
- [37] Watanabe T.; Fukuyama H.; Nagata K.: Stability of Cuspidin (3CaO·2SiO₂·CaF₂) and phase relations in the CaO-SiO₂-CaF₂ system, ISIJ International Vol. 42 (5), 489-497 (2002).
- [38] Watanabe T.; Fukuyama H.; Susa M.; Nagata K.: Phase diagram cuspidine (3 CaO 2SiO₂ CaF₂)-CaF₂. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 31 No. 6, 1273-1281 (2000).
- [39] Fukuyama H.: Thermodynamics of Mold Powder around Cuspidine. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, Vol. 28 (1), 33-38 (2008).
- [40] Prapakorn K.; Seetharaman S.; Cramb A.W.: A comparison of different techniques for determining the crystallization temperature of slags. In: Steelmaking Conference Proceedings 2001, 357-368 (2001).
- [41] DIFFRAC^{plus} Measurement Center 2010, inclusive DIFFRAC^{plus} XRD Commander und DIFFRAC^{plus} EVA, Version15, Copyright © (1996-2009), Bruker analytical x-ray Systems.

- [42] AnalySIS Image Processing 5.0, Copyright © (1986-2005), Soft Imaging System GmbH.
- [43] SmartSEM, SEM control Graphical User Interface V05.03.04, Copyright © 1997-2001, Carl Zeiss Limited.
- [44] INCA Programmpaket-Version 4.15, Copyright © 1998-2009, Oxford Instruments Analytical Limited.
- [45] Microsoft Excel 2010 © (2010), Office Professional Plus 2010, Microsoft Corporation.
- [46] Rösler H. J.; Lange H.: Geochemische Tabellen, Enke Verlag Stuttgart, 1976.
- [47] Schorn Stefan et al: Mineralienatlas [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.mineralienatlas.de>.
- [48] Barthelmy David: Mineralogy Database [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://webmineral.com>.
- [49] Kölbl N.: Direkte Untersuchung des Aufschmelz- und Erstarrungsverhaltens von Gießpulvern und Gießschlacken unter Anwendung von Hochtemperaturverfahren. Dissertation am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde der Montanuniversität Leoben, Leoben Mai 2010.
- [50] Riboud P.; Roux Y.; Luca L.; Gaye H.: Improvement of Continuous Casting Powders. Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung Vol. 19 (10), 859-869 (1981).

C Tabellenanhang

Tab. A 1 : Mineral- und Glasphasen von E-2011-009 und E-2011-018 im Anlieferungszustand und nach thermischer Behandlung bei Temperaturen von 500°C bis 1200°C

	Original		500		750		900		1000		1100		1200		
	009	018	009	018	009	018	009	018	009	018	009	018	009	018	
Chrom(III)-oxid (Cr ₂ O ₃)											X	O		O	
Chromit (Fe ²⁺ Cr ₂ O ₄)												O		X	O
Chromit-Magnesiachromit- (Fe ²⁺ Cr ₂ O ₄ -MgCr ₂ O ₄)											X			X	O
Combeit (NC ₂ S ₃)						X	O								
Cuspidin (C ₃ S ₂ F̄)						X	O	X	O	X	O	X	O		
Diopsid (CMS ₂)	X	O		O	X	O	X								
Fluorit (CaF ₂)	X	O	X	O	X	O	X								
FA I (009)	X		X												
FA II (009)	X														
FA F (009)	X														
FA S (009)	X														
FA C (009)	X														
FA T (009)	X														
FA C,P (009)	X														
FA (S,T) (009)	X														
FA S 500 (009)			X												
FA C, M 500 (009)			X												
FA T,F 500 (009)			X												
FA C 500 (009)			X												
FA 750 (009)						X									
FA 750 F̄ (009)						X									
FA F 750 (009)						X									
FA C 750 (009)						X									
FA S 750 (009)						X									
FA (018)		O		O											
FA F (018)		O													
FA S (018)		O													
FA A (018)		O													
FA T (018)		O													
FA A 500 (018)							O								
FA S 500 (018)							O								
FA C 500 (018)							O								
FA T 500 (018)							O								
FA 750 (018)										O					
FA 750 F̄ (018)										O					
FA C 750 (018)										O					
FA F 750 (009)										O					
Glas I (009)	X		X												
Glas II (009)	X														
Glas III (009)	X														
Silicaglas 500 (009)			X												
Glas M 500 (009)			X												
Glas I (018)		O													
Glas II (018)		O													

Tab. A 1 (Fortsetzung) : Mineral- und Glasphasen von E-2011-009 und E-2011-018 im Anlieferungszustand und nach thermischer Behandlung bei Temperaturen von 500°C bis 1200°C

	Original		500		750		900		1000		1100		1200	
	009	018	009	018	009	018	009	018	009	018	009	018	009	018
Silicaglas (018)		o		o										
Glas I 500 (018)				o										
Glasphase I (009)	x													
Glasphase II (009)	x													
Glasphase III (009)	x													
Glasphase IV (009)			x											
Glasphase V (009)			x											
Glasphase VI (009)					x									
Glasphase VII (009)					x									
Glasphase VIII (009)					x									
Glasphase IX (009)					x									
Glasphase X (009)					x									
Glasphase XI (009)							x							
Glasphase XII (009)							x							
Glasphase XIII (009)									x					
Glasphase XIV (009)									x					
Glasphase XV (009)											x			
Glasphase XVI (009)											x			
Glasphase XVII (009)											x			
Glasphase XVIII (009)													x	
Glasphase C,T (009)	x													
Glasphase M,F (009)	x													
Glasphase NAS ₂ (009)	x													
Glasphase NS ₃ (009)	x													
Glasphase NMS (009)	x													
Glasphase NCS (009)	x													
Glasphase N ₂ CS (009)	x													
Glasphase M 500 (009)			x											
Glasphase NS 500 (009)			x											
Glasphase NC ₂ S ₃ F ₁ (009)					x									
Glasphase M 900 (009)							x							
Glasphase I (018)				o										
Glasphase II (018)						o								
Glasphase III (018)						o								
Glasphase IV (018)						o								
Glasphase V (018)						o								
Glasphase VI (018)						o								
Glasphase VII (018)						o								
Glasphase VIII (018)								o						
Glasphase IX (018)								o						
Glasphase X (018)								o						
Glasphase XI (018)									o					
Glasphase XII (018)										o				
Glasphase XIII (018)											o			
Glasphase XIV (018)												o		
Glasphase XV (018)													o	
Glasphase NS ₂ (018)		o												
Glasphase S 500 (018)				o										

Tab. A 1 (Fortsetzung) : Mineral- und Glasphasen von E-2011-009 und E-2011-018 im Anlieferungszustand und nach thermischer Behandlung bei Temperaturen von 500°C bis 1200°C

	Original		500		750		900		1000		1100		1200	
	009	018	009	018	009	018	009	018	009	018	009	018	009	018
Glasphase F 500 (018)				O										
Glasphase N,P 500 (018)				O										
Glasphase NC _{1,5} S (018)				O										
Graphit	X	O	X	O										
Hämatit (F)	X	O	X	O	X	O	X			X				
Kalzit (CaCO ₃)	X	O	X	O										
Kohlenstoff (C)	X	O	X	O		O								
Korund/Tabulartonerde (A)		O	X	O		O		O						
Merwinit (C ₃ MS ₂)	X													
NAS ₃								X	O		X			
NAS-Sulfid Na ₇ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₃					X									
Na-Ca-Fluorid		O												
Na-Ca Karbonat	X													
Na-Ca Silikat (NCS)					X									
Nephelin, syn. (NAS ₂)								X						
Nephelin, Si, syn. -					X									
Nephelin, syn. -						O								
Periklas (M)	X													
Quarz (S)	X	O	X	O	X	O								
Rutil (T)	X													
Soda (NaHCO ₃)	X													
Wollastonit I (CS)	X	O	X	O	X	O	X	O	X	O	X			
Wollastonit II (CS)		O												
Soda (NaHCO ₃)	X													

	θ [°C]	F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
FA I (009)	original		2,21	1,85	30,23	54,52		4,63	1,44	0,61			4,51
FA II (009)	original		1,51	1,19	18,82	67,86		5,28	1,69	0,17			3,48
FA F (009)	original		1,13	1,94	23,46	52,45		3,49	3,48	0,39			13,77
FA S (009)	original		0,81	0,39	9,86	85,12		3,47	0,34				
FA C (009)	original		0,49	2,37	24,14	49,49		0,77	17,66				5,07
Glas I (009)	original		11,75	2,35	1,74	73,77		0,65	9,73				
Glas II (009)	original		17,88	2,58	2,84	66,80		1,10	8,81				
Glas III (009)	original		6,43		5,67	86,31		1,59					
Glasphase I (009)	original		69,82	0,76	3,13	15,24	2,84		7,73	0,47			1,95
Glasphase II (009)	original		31,74	1,53	8,57	42,54	1,31	1,61	10,74				4,22
Glasphase III (009)	original		10,42	1,38	23,92	49,83		4,37	3,57	6,85			0,98
Glasphase IV (009)	500	0,62	14,56	1,15	12,96	62,04		1,65	6,05				
Glasphase V (009)	500		50,80	1,98	1,98	19,63	2,65	0,24	22,73				
Glasphase VI (009)	750	4,03	15,64	2,26	1,93	56,09		1,17	18,46				0,31
Glasphase VII (009)	750	7,10	12,43	1,29	1,22	47,18	0,04	0,83	29,67	0,04			0,20
Glasphase VIII (009)	750	8,03	9,55	1,35	1,31	40,82		0,42	38,65				0,25
Glasphase IX (009)	750	10,50	17,64	1,09	0,82	42,91			27,04				
Glasphase X (009)	750	5,96	11,48	9,01	1,47	50,99		1,11	19,59				0,41
Glasphase XI (009)	900		17,22	2,16	20,43	47,22	1,62	1,91	5,72	0,61	0,09		3,03
Glasphase XII (009)	900	5,61	16,87	4,56	10,86	48,51	0,21	1,54	9,55	0,22			2,08
Glasphase XIII (009)	1000	4,49	15,70	5,75	8,56	49,57	0,09	1,32	11,72	0,19			2,60
Glasphase XIV (009)	1000		16,04	6,00	8,51	52,34	0,46	1,47	12,42	0,10			2,66
Glasphase XV (009)	1100	6,32	13,75	5,37	6,57	45,65	0,17	1,00	18,94	0,02			2,21
Glasphase XVI (009)	1100	6,99	10,67	3,86	6,01	42,33		0,89	24,73		0,04	0,05	4,43
Glasphase XVII (009)	1100		12,70	4,19	6,91	43,45		0,87	22,42		0,10	0,11	9,26
Glasphase XVIII (009)	1200	6,90	8,33	3,06	4,74	41,24		0,74	31,44	0,01	0,05		3,49

θ... Temperatur

Tab. A 2 : Mittelwerte der chemischen Zusammensetzung der synthetischen Gläser (009) bei Raumtemperatur und der Glasphasen I bis XVIII des Gießpulvers E-2011-009 im Anlieferungszustand und nach Temperaturbehandlung in Gew. %

	θ [°C]	F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
Glas I (018)	original		9,81	2,23	1,64	79,58		0,52	6,07	0,04			0,11
Glas II (018)	original		5,17	0,82	2,82	88,29	0,25	0,77	1,87	0,02			0,05
Silicaglas (018)	original		3,39	0,05	2,73	91,92	0,59	0,86	0,41				4,49
FA (018)	original	0,01	1,97	1,61	29,93	55,00	0,17	4,43	1,52	0,86			24,20
FA F (018)	original		0,68	1,55	21,90	46,05	0,19	2,73	1,89	0,82			1,26
FA S (018)	original		1,20	0,44	14,20	77,79		5,11					
Glasphase I (018)	500		50,03		1,72	25,30	3,49		19,46				
Glasphase II (018)	750	2,22	13,72	2,25	1,11	66,73		1,87	11,95				0,16
Glasphase III (018)	750	4,67	17,11	2,00	3,66	51,47		1,14	18,47	0,09			1,37
Glasphase IV (018)	750	7,67	15,93	1,45	1,66	43,09		0,44	27,99	1,86			0,17
Glasphase V (018)	750	7,26	10,36	0,84	1,60	41,05	0,09	0,26	37,64	0,04			0,85
Glasphase VI (018)	750	8,74	16,51	1,37	1,44	42,32		0,39	27,91				1,33
Glasphase VII (018)	750	4,42	6,39	13,64	4,76	46,01		2,43	19,47	0,21			2,67
Glasphase VIII (018)	900		19,83		24,23	43,00	6,22	0,85	3,87				1,97
Glasphase IX (018)	900	3,86	16,84	0,42	16,51	42,37	4,14	0,49	13,43				1,95
Glasphase X (018)	900	5,67	18,07	2,09	9,06	49,01	0,43	1,17	11,67	0,05			2,80
Glasphase XI (018)	1000	5,78	17,26	2,18	8,25	48,03	0,67	1,06	13,77	0,09			2,91
Glasphase XII (018)	1100	5,99	15,87	1,93	7,87	46,18	0,54	1,02	17,19	0,15			3,26
Glasphase XIII (018)	1100	6,78	11,22	1,27	6,34	44,05	0,07	0,77	26,80		0,03	0,03	2,64
Glasphase XIV (018)	1200	6,69	9,57	1,09	5,20	40,45		0,59	31,87	0,03	0,36	0,02	4,02
Glasphase XV (018)	1200		9,75	0,94	5,74	42,16		0,63	32,54		0,28	0,17	7,78

θ... Temperatur

Tab. A 3 : Mittelwerte der chemischen Zusammensetzung der synthetischen Gläser (018) bei Raumtemperatur und der Glasphasen I bis XVIII des Gießpulvers E-2011-018 im Anlieferungszustand und nach Temperaturbehandlung in Gew. %