



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens einer fluorfreien Gießschlacke für den Strangguss von Stahl

MASTERARBEIT AM LEHRSTUHL FÜR GESTEINSHÜTTENKUNDE

Armin Schützeneder

betreut von
Dr. Nathalie KÖLBL

23. Oktober 2017

Eidesstattliche Erklärung

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

Leoben, am 23. Oktober 2017

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
1 Problemstellung	1
2 Stand der Technik	2
2.1 Strangguss von Stahl	2
2.2 Gießpulver und Gießschlacken	3
2.2.1 Chemische Zusammensetzung	4
2.2.2 Eigenschaften von Gießpulvern und ihre Aufgaben	4
2.2.3 Erstarrungsverhalten von Gießschlacken	6
2.2.4 Fluorfreie Gießschlacken	7
2.3 Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens von Gießschlacken	9
2.4 Hot Thermocouple Technique	9
3 Untersuchungen und Ergebnisse	12
3.1 Single Hot Thermocouple Technique	12
3.1.1 Aufbau	12
3.1.2 Probenvorbereitung und Heizdrahtherstellung	14
3.1.3 Versuchsdurchführung	14
3.1.4 Auswertung und Ergebnisse	16
3.2 Double Hot Thermocouple Technique	22
3.2.1 Aufbau	22
3.2.2 Probenvorbereitung und Heizdrahtherstellung	23
3.2.3 Versuchsdurchführung	23
3.2.4 Auswertung und Ergebnisse	23
4 Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen	32
5 Ausblick	36

Kurzfassung

Beim Strangguss von Stahl werden in der Kokille Gießpulver eingesetzt, die eine Vielzahl an Aufgaben übernehmen. Gießpulver werden aus verschiedenen natürlichen und synthetischen Rohstoffen hergestellt und können sehr komplex zusammengesetzt sein. Nach aktuellem Stand der Technik enthalten Gießpulver neben sauren (z.B. SiO_2 , etc) und basischen (z.B. Alkalien, CaO , etc.) Bestandteilen einen wesentlichen Anteil an Fluor-trägern (z.B. CaF_2). Im Einsatz entsteht dabei in fast allen Fällen die Mineralphase Cuspidin. Aufgrund seiner toxischen Wirkung soll Fluor in Zukunft in Gießschlacken ersetzt werden. Daher wurde das Kristallisationsverhalten einer Fluor-freien Gießschlacke, mit der internen Bezeichnung E-2017-005, im Rahmen dieser Arbeit mit der Single Hot Thermocouple Technique (SHTT), der Double Hot Thermocouple Technique (DHTT) und dem Aufsicht- bzw. Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Das Ergebnis der SHTT- Versuche (900- 1200°C) ist ein Time-Temperature-Transformation-(TTT-) Diagramm, welches für die untersuchte Schlacke eine Kurve mit nur einer Nase bei ca. 970°C ergibt. Die Schlacke kristallisiert dabei für Temperaturen unter 1100°C innerhalb von maximal zehn Sekunden vollständig aus, was wesentlich schneller als bei üblich eingesetzten Gießschlacken ist. Als Hauptphase tritt im gesamten Bereich Na-Ca-Mg-Silikat auf, welches bei allen Temperaturen von Merwinit begleitet wird. Über 1070°C können die Nebenphasen Perovskit, Calcium-Titan-Doppelperovskit und Akermanit beobachtet werden. Die Kristallgröße nimmt dabei mit steigender Temperatur zu. Als Hauptphase der DHTT-Proben tritt ebenfalls Na-Ca-Mg-Silikat auf, welches bei allen untersuchten Temperaturgradienten mit den Nebenphasen Perovskit, Calcium-Titan-Doppelperovskit und Merwinit vorliegt. Bei beiden Untersuchungen (SHTT und DHTT) liegt das Na-Ca-Mg-Silikat sowohl flächig als auch dendritisch vor. Merwinit kommt überwiegend als nadeliger bis flächiger Kristall vor und Perovskit tritt fein verteilt in den Zwischenräumen auf. Der Calcium-Titan-Doppelperovskit hingegen bildet einen Saum um Merwinit bzw. Na-Ca-Mg-Silikat. Nach der Bildung von zuerst Na-Ca-Mg-Silikat und anschließend Merwinit aus der Schmelze steigt der TiO_2 -Gehalt in dieser an und ein Calcium-Titan-Doppelperovskit-Saum kann sich ausbilden. Perovskit bildet sich in jenen Bereichen, die an SiO_2 verarmt sind. Die 1350/800°C- Untersuchungen weisen im Vergleich zu den anderen DHTT-Versuchen eine Kristallwachstumsgeschwindigkeit, die tendenziell zwischen der von 1350/600°C und 1350/700°C liegt, und einen erhöhten kristallinen Anteil auf. Während die meisten Kristalle bei den anderen Untersuchungstemperaturen durch die Marangonikonvektion ans heiße Ende transportiert und dort aufgeschmolzen werden, lagern sie sich bei 1350/800°C im fortgeschrittenen Versuchsverlauf vermehrt an der von der kalten Seite ausgehenden Kristallisationsfront an. Dies kann auch bei 1350/700°C in abgeschwächter Form festgestellt werden. Der Großteil des Schlackenfilms weist bei diesen beiden Temperaturgradienten Bedingungen auf, die hinsichtlich Keimbildung und Kristallwachstum günstig sind. Weiters treten bei 1350/800°C die am größten ausgebildeten Kristalle bei den DHTT-Untersuchungen auf. Für den direkten Einsatz im Strangguss scheint die untersuchte Schlacke nur bedingt geeignet, weichen die Ergebnisse doch relativ stark von konventionell eingesetzten Schlacken ab. Durch eine Modifizierung des Alkalienanteils und des Titangehalts könnte unter Einhaltung der vorgegebenen Viskosität und Schmelztemperatur die Kristallisationsrate soweit gesenkt werden, dass diese im Bereich von F-haltigen Schlacken liegt. Die Ergebnisse und Erkenntnisse dieser Untersuchungen bilden eine gute Basis für die Weiterentwicklung von F-freien Gießschlacken und einen damit verbundenen emissionsärmeren Stranggussprozess.

1 Problemstellung

Industriell eingesetzte Gießpulver enthalten Fluorträger als Rohstoff, welche die Eigenschaften der Schlacke im Einsatz positiv beeinflussen. Dem steht jedoch der negative Einfluss von Fluor auf die Umwelt gegenüber. Neben der toxischen Wirkung auf den Menschen, kommt es während des Einsatzes zur Bildung von Fluorwasserstoffsäure, welche die Stranggießanlage korrodiert. Daher sollen fluorfreie Gießschlacken entwickelt werden, welche weitgehend die gleichen Eigenschaften wie fluorhaltige aufweisen sollen. Mit Hilfe von thermochemischer Berechnungen werden geeignete Schlackenzusammensetzungen ermittelt, die einen Schmelzpunkt unterhalb von 1250°C und eine Viskosität von maximal 3 dPas bei 1300°C aufweisen. Wenn die jeweiligen Zusammensetzungen beide Kriterien erfüllen, werden Versuchsmischungen hergestellt und die berechneten Ergebnisse mittels Simultan Thermoanalyse überprüft. Stimmen die Ergebnisse mit den berechneten überein, wird die Schlacke hinsichtlich ihres Kristallisationsverhaltens untersucht, da der Wärmeübergang zwischen Kokille und Stahl wesentlich durch den kristallinen Anteil und die Form der gebildeten Kristalle beeinflusst wird. Als Untersuchungsmethoden sollen Single Hot Thermocouple Technique (SHTT) und Double Hot Thermocouple Technique (DHTT) herangezogen werden. Mit der SHTT wird das Kristallisationsverhalten bei zuvor definierten Temperaturen im Temperaturbereich zwischen $600\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ untersucht. Die DHTT wird herangezogen, um das Kristallisationsverhalten der Schlacke bei verschiedenen Temperaturgradienten zu charakterisieren. Während die Heißeite bei allen Versuchen eine Temperatur von 1350°C aufweist, wird die der kalten Seite variiert. In dieser Arbeit sollen die Untersuchungen bei Temperaturen der Kaltseite von 600°C , 700°C , 800°C und 900°C erfolgen. Anschließend ist die Mineralzusammensetzung der jeweiligen Proben mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops inklusive energiedispersiver Röntgenanalytik zu ermitteln. Basierend auf diesen Ergebnissen soll die Eignung der untersuchten Schlacke für die Anwendung im Strangguss diskutiert werden.

2 Stand der Technik

Darstellung dieses Vorgangs kann aus Abbildung 2.2 entnommen werden.

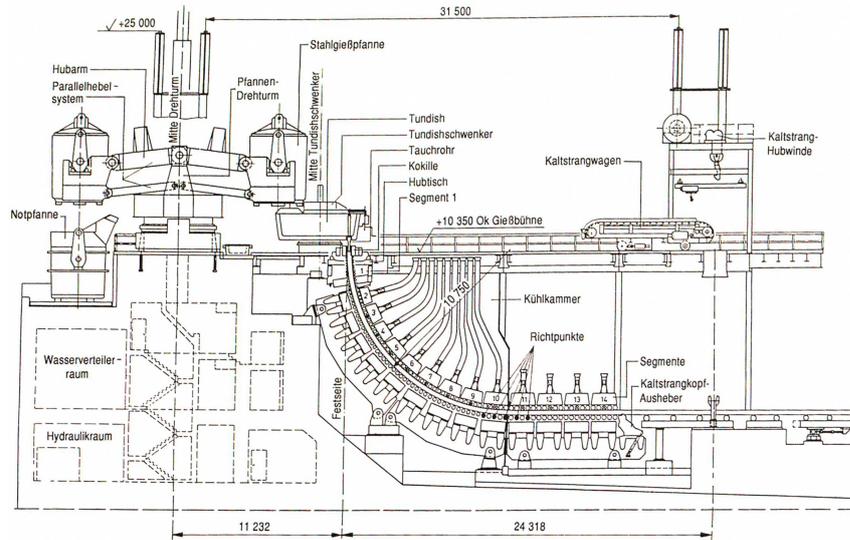


Abbildung 2.2: Darstellung einer Stranggussanlage [1]

2.2 Gießpulver und Gießschlacken

Beim Strangguss werden aus technologischen Gründen Gießpulver auf die Badoberfläche in der Kokille aufgegeben. Das Pulver schwimmt aufgrund der geringeren Dichte auf dem Stahlbad auf und wird dort zuerst gesintert (Zwischenschicht) und in weiterer Folge aufgeschmolzen. Diese Schlacke wird anschließend durch die Oszillation der Kokille (z.B.: sinusförmig) über den Meniskus des Stahlbades zwischen Kokille und Stahl eingezogen. Dort bildet sich ein Schlackenfilm der folgenden Aufbau zeigt: Im Kontakt zum Stahlstrang bleibt die Schlacke flüssig, kokillenseitig erstarrt die Schlacke glasig und dazwischen kommt es zur Ausbildung einer kristallinen Schicht (siehe Abbildung 2.3).

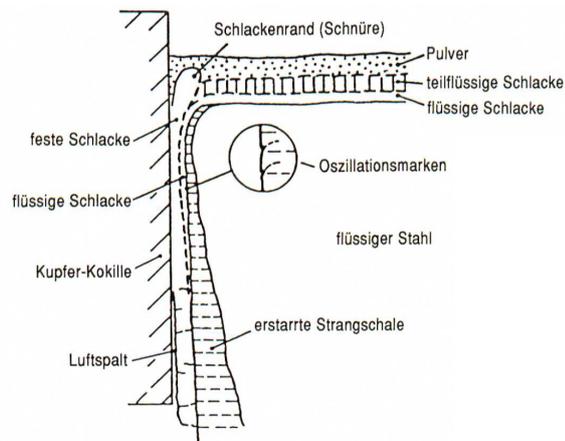


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung für die Ausbildung eines Schlackenfilms zwischen Kokille und Stahl [2]

2.2.1 Chemische Zusammensetzung

Gießpulver werden aus verschiedenen Rohstoffen (kristallinen und/oder amorphen) hergestellt und als Pulver oder Granulat dem Prozess zugeführt. Ihre chemische Zusammensetzung umfasst vor allem die Oxide SiO_2 und CaO , die gemeinsam ca. 60 bis 70% der Bruttozusammensetzung ausmachen, wobei das CaO/SiO_2 -Verhältnis (C/S-Verhältnis) zwischen 0,7 und 1,3 variieren kann. Weitere übliche Bestandteile sind Na_2O , CaF_2 , Al_2O_3 , Kohlenstoff (Koksgrus, Ruß und Grafit) und TiO_2 . Je nach Pulver und Anwendung können auch folgende Oxide enthalten sein: K_2O , FeO , MgO , MnO , BaO , Li_2O und B_2O_3 [1][3].

Übliche Rohstoffe für die Herstellung von Gießpulver sind: [1, 4]

- Natürliche und technische Silikate und Kieselsäuren (Quarz, Flugasche, (synth.) Wollastonit, etc.)
- Kalzit, Dolomit und Magnesit
- Soda(Natriumcarbonat), Pottasche(Kaliumcarbonat)
- Korund
- Flussspat, Kryolith
- Colemanit
- Graphit
- Feldspäte, Hochofenschlacke, Portlandzement

Die übliche Maximalkorngröße ist meist mit $60 \mu\text{m}$ begrenzt.

2.2.2 Eigenschaften von Gießpulvern und ihre Aufgaben

Die Hauptaufgaben von Gießpulvern und deren Schlacken sind nachstehend aufgelistet [5].

- Schutz des Metalls vor der Oxidation durch Luft
- Wärmeisolation zur Verhinderung einer Teilerstarrung an der Oberfläche
- Absorption, vorwiegend durch Diffusion [6], von an die Oberfläche aufsteigenden Einschlüssen
- Schmierung zwischen Metall und Kokille
- Unterstützung eines gleichmäßigen, an die Gießbedingungen angepassten Wärmeübergangs

Die Schmierung zwischen Kokille und Stahl wird vor allem durch die Viskosität der Schlacke im Gießspalt beeinflusst. Für die Reibung zwischen flüssiger Schlacke und Kupferkokille im oberen Bereich der Kokille gilt: Die Gießschlacke verhält sich wie ein newton'sches Fluid, die Reibungskraft F_l ist dabei proportional zu der dynamischen Viskosität η und zur Gießfläche A und umgekehrt proportional zur Filmdicke d_l . Im unteren Teil der Kokille, in welchem die Schlacke bereits eine feste Schicht ausgebildet hat, dominiert die Reibung zwischen zwei Festkörpern [7, 8]. Die Abschätzung der Schmierung erfolgt aus der Ableitung der verbrauchten Menge an Gießpulver Q_t , welche in kg pro Tonne Stahl angegeben wird. Weiters muss die Schmelzrate M_R des Pulvers den Bedarf an Schmiermittel decken. Der Bedarf an Schlacke hängt vor allem von der Menge an freiem Kohlenstoff und dessen Partikelgröße ab. Diese werden im Umfang von etwa 2-20% [3] zugesetzt und sorgen während des Sintervorgangs zudem für eine reduzierende $\text{CO}(\text{g})$

Atmosphäre in den oberen Regionen der Kokille, um das Metall vor einer möglichen Oxidation zu schützen. Die Kohlenstoffpartikel werden durch die erste Schmelzphase nicht benetzt und verhindern so die Ausbildung einer zusammenhängenden Schmelzphase. Dies ist erst möglich, wenn der Kohlenstoff vollständig oxidiert ist. Dieser Vorgang ermöglicht es, die Schmelzrate des Gießpulvers, durch Variation der Kohlenstoffmenge zu beeinflussen [3].

Die Viskosität der Gießschlacke hat einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtdicke im Spalt zwischen Stahl und Kokille und beeinflusst daher den Verbrauch an Schlacke, die Schmierung und die horizontale Wärmestromdichte q_{hor} , welche für die Erstarrung des Stahlstranges von Bedeutung ist. Die Schlackenschichtdicke hängt weiters von der Breaktemperatur T_{Br} ab. Die Breaktemperatur beschreibt jene Temperatur, bei der sich die Steigung des logarithmischen Viskositätsverlaufs mit fallender Temperatur schlagartig ändert, was durch die Erstarrung der Schlacke verursacht wird [3]. Üblicherweise wird die Viskosität einer Schlacke bei 1300°C angegeben. Sie hängt von der chemischen Zusammensetzung ab: Jene Oxide, die zu den Netzwerkwandlern zählen (z.B. Fluoride und basische Oxide) senken im Allgemeinen die Viskosität, während jene, die netzwerkbildend fungieren (z.B. SiO_2 und Al_2O_3) die Viskosität erhöhen. Boroxid zählt zu den Netzbildnern, wirkt jedoch durch das Herabsetzen der Schmelztemperatur viskositätsreduzierend [3, 9]. Kircher et al. [10] stellten in einer Versuchsreihe den Einfluss von Alumina, Zirkonia und Titaniumoxid auf die Viskosität von Gießschlacken fest. Al_2O_3 zeigte den größten Einfluss und führte zu einer enormen Erhöhung der Viskosität und zum Senken der Breaktemperatur. Die Zugabe von 10% Al_2O_3 zu einer handelsüblichen Gießschlacke führte zu einem Anstieg der Viskosität von 0,2 dPas auf 1,6 dPas. Für TiO_2 konnte ein ähnliches Verhalten wie bei Alumina beobachtet werden, allerdings war der Effekt nicht so stark. Im Gegensatz dazu schien ein Zusatz von Zirkonia bis 10% nur sehr geringe Auswirkung auf die Viskosität zu haben.

Der horizontale Wärmedurchgang zwischen Stahl und Kokille erfolgt hauptsächlich durch Wärmeleitung λ und Strahlung. Der Einfluss der Strahlung beträgt bei industriell eingesetzten Schlacken ca. 10-30% [11, 12] und sinkt sehr stark aufgrund der Streuung der Strahlung an den Kristalloberflächen der kristallinen Schicht und durch Absorption der Strahlung durch Metalloxide wie z.B. FeO . Der gesamte Widerstand gegen den Wärmetransport R_{total}^* zwischen Stahl und Kokille setzt sich aus der Summe der einzelnen Widerstände wie folgt zusammen [3]:

$$R_{total}^* = R_{Cu/sl}^* + \frac{d_l}{\lambda_l} + \frac{d_{gl}}{\lambda_{gl}} + \frac{d_{cry}}{\lambda_{cry}} \quad (2.1)$$

In Gleichung 2.1 handelt es sich bei $R_{Cu/sl}^*$ um den Wärmeübergangswiderstand zwischen Kupfer und Schlacke und bei den restlichen Summanden um die Wärmeleitwiderstände der einzelnen Schichten, wobei l für Schmelzphase, gl für Glas und cry für Kristall steht. Abbildung 2.4 zeigt den Einfluss von verschiedenen Glas- bzw. Kristallanteilen in der erstarrten Schlacke auf den Wärmedurchgang [3]. Es ist deutlich zu sehen, dass der Wärmeleitwiderstand mit dem kristallinen Anteil zunimmt. Der Wärmeübergangswiderstand $R_{Cu/sl}^*$ steigt mit der Länge der Kokille von oben nach unten, da aufgrund der Dichteänderung beim Kristallisieren aus der glasig erstarrten Schlacke die Schichtdicke der festen Schlacke abnimmt und ein Luftspalt zwischen Kokille und Schlacke entstehen kann (siehe auch Abbildung 2.3) [3]. Für den gesamten Wärmedurchgang vom Stahlbad bis zur wassergekühlten Kokille müssen zusätzlich auch die Wärmeübergangswiderstände zwischen Wasser und Kokille auf der einen Seite und jener zwischen festem und flüssigem Stahl auf der anderen Seite berücksichtigt werden. Beide Übergänge sind durch erzwungene

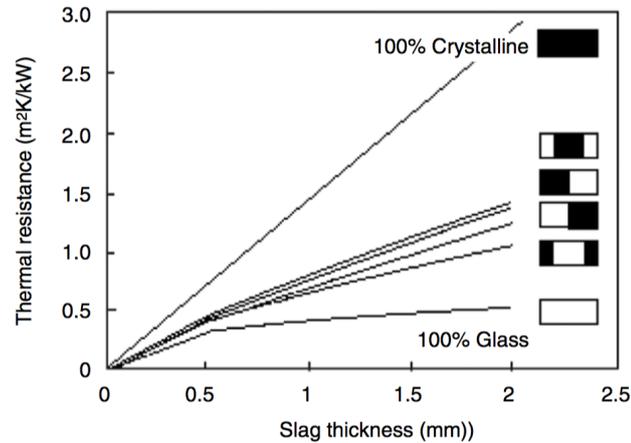


Abbildung 2.4: Einfluss des kristallinen Anteils auf den Wärmedurchgang [3]

Konvektion zwischen Fluid und Feststoff geprägt und bieten daher nur einen geringen Widerstand im Vergleich zur Schlackenzzone. Die Wärmeleitfähigkeit von Stahl liegt zwar nur bei etwa $50 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, ist aber um etwa einen Faktor 100 größer als jener der Schlacke [1].

Ein weiterer wichtiger Einflussparameter auf die Schlackenschichtdicke ist die Grenzflächenspannung γ_{ms} zwischen Metall und Schlacke. Eine hohe Grenzflächenspannung γ_{ms} setzt die Wahrscheinlichkeit von Schlackeneinschlüssen im Stahl herab und beeinflusst die Form des Meniskus und daher die Breite des Infiltrationskanals der Schlacke. Den größten Einfluss auf γ_{ms} hat der Schwefelanteil im Stahlbad. Die Grenzflächenspannung kann daher am besten durch diesen beeinflusst werden [3].

2.2.3 Erstarrungsverhalten von Gießschlacken

Die Kristallisationsneigung von Gießschlacken ist ein weiterer kritischer Parameter. Je dicker die kristalline Schicht ist, desto geringer ist die Wärmeleitfähigkeit der gesamten Schlackenschicht, was wiederum zu einer Verbesserung der Oberflächenqualität des Stahls führt. Besonders kritisch ist dies bei peritektischen Stählen mit mittleren Kohlenstoffgehalten. Bei diesen Stählen findet die Umwandlung von δ - zu γ -Fe statt, was mit einer Dichteänderung verbunden ist. Diese kann zu Oberflächenfehlern im Strang führen. Der Einsatz von Gießschlacken mit hohem kristallinem Anteil trägt einen wesentlichen Anteil zur Vermeidung derartiger Fehler bei [13].

Kokillenseitig erstarrt die Schlacke zunächst glasig [14], kristallisiert jedoch im weiteren Verlauf aus. Untersuchungen von O'Malley und Neal [15] haben ergeben, dass der Schlackenfilm auch sehr weit unten in der Kokille aufrechterhalten werden kann und die Kristallisation auch bei sehr niedrigen Temperaturen ($>600^\circ\text{C}$ [16]) stattfinden kann. Die erste kristalline Phase, die sich aus der Schmelze bildet ist vorwiegend Cuspidin ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$), da sie den höchsten Schmelzpunkt aufweist [17]. Die restlichen Phasen können, je nach chemischer Zusammensetzung und Gießbedingungen, stark variieren: Neben Cuspidin bilden sich z.B. Nephelin ($\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$) [18, 19, 20, 21], Wollastonit ($\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$) [22], Natrium-Silikat ($\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$) [19, 20, 21] oder Gehlenit ($2\text{CaO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$) [18] und Anorthit ($\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) [23] mit steigendem Aluminiumgehalt. Durch die oft sehr komplexe und vielfältige chemische Zusammensetzung der Schlacken können außerdem noch weitere Phasen, in geringen Mengen auftreten. Einige häufiger detektierte sind: Villiaumit (NaF) [24, 4], Melilit ($(\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O})\cdot (\text{Al}_2\text{O}_3,$

MgO)·(SiO₂, Al₂O₃) [24, 4], Fluorit (CaF₂) [25], Combeit (Na₂O·2CaO·SiO₂) [18], Xonotlit (6CaO₆· 6SiO₂· 2H₂O) [25] und Dicalciumsilikat (2CaO·SiO₂) [26].

Einen wesentlichen Einfluss auf die Kristallisationsneigung hat das C/S-Verhältnis der jeweiligen Schlacke. Dabei begünstigt ein hohes C/S-Verhältnis die Kristallisation, während ein eher niedriges C/S-Verhältnis diese eher hemmt. Li et al. [27] konnten zeigen, dass das Verhältnis NBO/T (Nicht brückenbildende Sauerstoffionen pro tetragonal gebundenem Atom) ein guter Indikator für die Kristallisationsneigung in der Schlacke ist. Die Si-Atome in der flüssigen Schlacke bilden bei ausreichender Konzentration komplexe Polymere der Form Si_xO_y²⁻ [28, 29]. Diese Polymere können durch Zugabe von basischen Oxiden zu weniger komplexeren Formen umgewandelt werden [29]. Dieser Vorgang wird als Depolymerisation bezeichnet und deren Grad wird durch den NBO/T-Parameter beschrieben. Dieser wird aus der chemischen Zusammensetzung errechnet [27]:

$$NBO/T = \frac{2x_{CaO} + 2x_{BaO} + 2x_{CaF_2} + 2x_{Na_2O} - 2x_{Al_2O_3} + 6x_{Fe_2O_3} + (2x_{MgO} + 2x_{MnO})}{x_{SiO_2} + 2x_{Al_2O_3} + x_{TiO_2} + 2x_{B_2O_3} + (x_{MgO} + x_{MnO})} \quad (2.2)$$

x stellt dabei den Molenbruch des jeweiligen Bestandteils in der Gießschlacke dar. Aus Gleichung 2.2 kann weiters abgeleitet werden, dass typischerweise Schlacken mit hohen NBO/T-Werten (basisch) stärker zur Kristallisation und jene mit geringen NBO/T-Werten (weniger basisch) eher zu Glasbildung neigen [23].

Die folgende Tabelle 2.1 soll abschließend noch einen Überblick über den Einfluss der Zusammensetzung auf die wichtigsten Eigenschaften geben [3]:

Eigenschaft	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O K ₂ O	FeO _x	CaF ₂	MnO	B ₂ O ₃	ZrO ₂
Viskosität	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↔
T _{br}	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑
T _{sol}	↑	↓	↓	↑	↓		↓	↓	↓	↑
γ _{ms}	↑	↓	↑			↓		↓		
Wärme-/Temp.- Leitfähigkeit	↓	↑	↑	↓						
Krist.- Neigung	↑	↓	↓	↓ ^a	↓ ^a		↑	↓	↓	↑

^aWenn Anteil >5%

Tabelle 2.1: Einfluss der wichtigsten Oxide bzw. Fluoride auf die Eigenschaften der Schlacke [3]

2.2.4 Fluorfreie Gießschlacken

Konventionell eingesetzte Gießpulver enthalten typischerweise 5-10% [30] Fluorträger (z.B. Flusspat) um die Wärmeübertragung durch die Cuspidin-Bildung zu steuern. Die Auswirkungen von Fluor auf die Umwelt und die Emissionen durch Gießpulver wurden bereits untersucht. Im Zuge dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass diese in vielerlei Hinsicht negative Auswirkungen auf die Umwelt ausüben können [31, 32]. Daher wurden bereits fluorfreie Gießpulver entwickelt, die einen wesentlichen Anteil zur Verringerung der Emissionen im Strangguss beitragen [33, 34]. Klug und Bezerra [33, 34] zeigten in Industrierversuchen, dass die Oberflächenqualität der vergossenen Knüppel keine signifikanten Abweichungen gegenüber mit fluorhaltigen Gießschlacken hergestellten Produkten aufwies. In allen Fällen konnte der Verschleiß am Tauchrohr erheblich ver-

bessert werden und somit deren Einsatzdauer erhöht werden.

Um das Fluor in den Gießschlacken zu ersetzen wurden vor allem Titanoxid, Bortrioxid, Natriumoxid, Lithiumoxid und ein erhöhtes C/S-Verhältnis vorgeschlagen und untersucht [13, 35]. Klug et. al. [35] konnten das System CaO-SiO₂-TiO₂-Na₂O als möglichen Ersatz für CaF₂ identifizieren. Diese Oxide führen in Gießschlacken zu den Verbindungen Ca₁₁Si₄B₂O₂₂, Ca₂Si₃Na₂O₉ und CaSiTiO₅ [36]. Qi et al. [37] untersuchten die Auswirkungen von TiO₂ in F-freien Gießschlacken und konnten für einen steigenden Anteil an TiO₂, eine steigende Kristallisationsrate und ab einem TiO₂ Anteil von 8% den Ausfall von Perovskit (CaO·TiO₂) anstelle von Akermanit nachweisen. Kircher et. al [10] beschäftigten sich ebenfalls mit dem Zusatz von TiO₂ zu F-freien Gießschlacken und weisen für steigende Anteile ebenfalls den Ausfall der Phase Perovskit sowie eine tiefere Kristallisationstemperatur der Schlacke nach. Weiters konnten Wen et al. [38] mit einem Industrierversuch nachweisen, dass die kristalline Phase Perovskit dazu geeignet ist, Cupidin als maßgebliche Phase zur Wärmeleitung in den Gießschlacken zu ersetzen, und dass die Oberflächenqualität der Knüppel nicht negativ beeinflusst werden. Der Einfluss von Na₂O im System CaO-SiO₂-Na₂O-B₂O₃-TiO₂-Al₂O₃-MgO-Li₂O wurde von Sasaki et al. [36] untersucht. Natrium (Na⁺), in der Verbindung Na₂O weist eine Dietzel'sche Feldstärke von 0,19 Å⁻² auf und zählt somit zu den Netzwerkwandlern, welche die Si-O-Ketten aufbrechen und einen Nicht-brückenbildenden-Sauerstoff (NBO) bilden. Durch diesen Vorgang sinkt die Viskosität der Schmelze und damit einhergehend steigt die Kristallisationsneigung der Schlacke wegen des leichteren Atomtransports in der weniger viskosen Schmelze [36]. Die Wärmeübertragung konnte dabei für einen Na₂O Anteil von 9% minimiert und somit den fluorhaltigen Gießpulvern angenähert werden [36]. Einen ähnlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Gießschlacken weist ein steigender Anteil von CaO und somit ein steigendes C/S-Verhältnis auf. Kalzium (Ca²⁺) fungiert mit einer Dietzel'schen Feldstärke von 0,33 Å⁻² ebenfalls als Netzwerkwandler, senkt die Viskosität und hebt die Kristallisationsneigung der Schmelze an [39, 30]. Die entstehenden Phasen sind vielseitig, komplex und sehr zahlreich und werden daher hier nicht näher erläutert [39]. Zhang Z., Wen G. und Zhang Y. [30] stellten weiters durch in-situ SHTT-Versuche am System CaO-SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-B₂O₃-ZrO₂ fest, dass das TTT-Diagramm für Gießschlacken mit einem C/S-Verhältnis <1 eine Doppelnasenkurve aufweist, wohingegen ein C/S-Verhältnis >1 nur eine Nase zeigt. Lithiumoxid weist im Vergleich zu Natrium etwa dieselben Eigenschaften auf und senkt die Liquidustemperatur am stärksten von allen hier behandelten Oxiden [38]. Bortrioxid (B₂O₃) agiert in Schmelzen ähnlich wie SiO₂ als Netzwerkbildner, allerdings koordiniert Bor hierbei nicht mit vier O²⁻ Ionen, sondern nur mit drei und bildet eine zweidimensionale Struktur aus. Der Einfluss auf die Viskosität ist daher nicht so einfach vorherzusagen wie bei den basischen Oxiden. Das Ti⁴⁺-Ion im TiO₂ besitzt eine Feldstärke von 1,25 Å⁻² und liegt somit klar unter jener von Si⁴⁺ (1,56 Å⁻²). Titan bildet selbst Netzwerke aus und wirkt laut Tabelle 2.2, je nach Konzentration, unterschiedlich auf die Viskosität der Schmelze. Die folgende Tabelle 2.2 soll einen Überblick über die Auswirkungen der einzelnen Oxide in fluorfreien Systemen [38, 40, 41] geben:

Eigenschaft	TiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	C/S	Li ₂ O
Viskosität	↓ <6%	↓ <10%			
	↑ >6%	↑ >10%	↓	↓	↓
Liquidustemperatur	↑	↓	↓	↑	↓
	↓ >6%	↓ >10%			
Kristallisationsneigung	↑ <6%	↑ <10%	↑	↑	↑
	↓ <6%				
Wärmetransport	↓ <6%		↑ >8%		
	↑ >6%	↑	↔ <8%	↓	↔

Tabelle 2.2: Auswirkung der Oxide auf die Eigenschaften der Schlacke [38, 40, 41]

2.3 Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens von Gießschlacken

Die Viskosität, als wichtige Eigenschaft der Schlacke, kann mittels eines Viskosimeters ermittelt werden. Hierbei wird meist ein Rotationsviskosimeter verwendet. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist eine Viskositätskurve, welche die dynamische Viskosität η [Pas] in Abhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}$ [s⁻¹] bzw. der Temperatur [°C] der untersuchten Schlacke zeigt. Es kann hierbei, je nach Verlauf der Viskositätskurve, zwischen idealviskosem, scherverdickendem und scherverdünnendem Verhalten unterschieden werden.

Thermische Effekte während des Aufheizens/Abkühlens einer Probe im Vergleich zu einer Referenzprobe können mittels einer Differentialthermoanalyse (DTA) detektiert werden. Die Probe wird dabei z.B. mit 5 Kmin⁻¹ in einem Platintiegel aufgeheizt. Die Temperaturdifferenz zwischen der phasenübergangslosen Referenzprobe und der zu untersuchenden Probe ergibt dabei eine charakteristische Messkurve. Mit dieser Methode können exotherme und endotherme Vorgänge über die Wärmetönung in Abhängigkeit der Temperatur zugeordnet werden.

Zur Ermittlung des Kristallisationsverhaltens von Gießschlacken ist die Beobachtung dieses Vorgangs unter einem Hochtemperaturmikroskop von wesentlicher Bedeutung. Hierzu können die Heitzschmikroskopie, die Hot Thermocouple Technique (HTT) oder das Konfokalmikroskop herangezogen werden. Für Gießschlacken eignet sich die HTT, um, unter anderem, den Temperaturgradienten in der Kokille zu simulieren. Die HTT wurde 1998 von Kashiwaya et. al. [42] erstmals zur Untersuchung von Gießschlacken herangezogen und hat sich seit diesem Zeitpunkt für die Charakterisierung des Kristallisationsverhalten der transparenten (Gieß-)Schlacken [42] weiterentwickelt [42, 43, 44]. Dies untermauerten Prapakorn et. al. [45] mit einem Vergleich zwischen verschiedenen Untersuchungsmethoden, wobei die HTT-Methode die größte Genauigkeit und eine bessere Detektion der Kristalle aufweisen konnte.

2.4 Hot Thermocouple Technique

Die Hot Thermocouple Technique ist eine Methode um das Kristallisationsverhalten von transparenten Schlacken zu untersuchen. Sie kann sowohl als Single Hot Thermocouple Technique (SHTT) als auch als Double Hot Thermocouple Technique (DHTT) angewendet werden, wobei die Apparatur ursprünglich für die SHTT-Methode entwickelt wurde [46, 47]. Das Konzept der HTT wurde bereits Ende des neunzehnten Jahrhunderts [42]

erwähnt, wobei die Methode selbst erst in den 1950er Jahren von Ordway [46] und Wech et. al. [47] verwendet wurde. Der Aufbau der HTT kann aus Abbildung 2.5 entnommen werden:

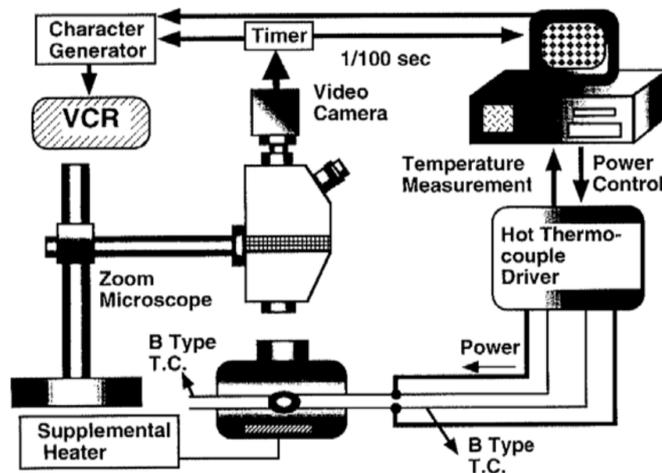


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau HTT [42]

Zur Untersuchung wird eine Probe auf einem (SHTT) oder zwei (DHTT) Thermoelement(en), die zugleich als Heizdrähte fungieren, aufgebracht. Diese werden in einem optional beheizbaren Ofen positioniert. Der Heizdraht und der Ofen werden dabei von einem Hot Thermocouple(HT)- Treiber (siehe [48]) angesteuert. Die Auswertung der Untersuchungen erfolgt über aufgezeichnetes Bildmaterial, welches von einer Kamera inklusive Objektiv oder Mikroskop aufgenommen wird. Die Treibersoftware der Kamera muss dabei mit dem HT-Treiber gekoppelt werden um die Messparameter (Temperatur, Zeit) mit den Aufnahmen zu verknüpfen.

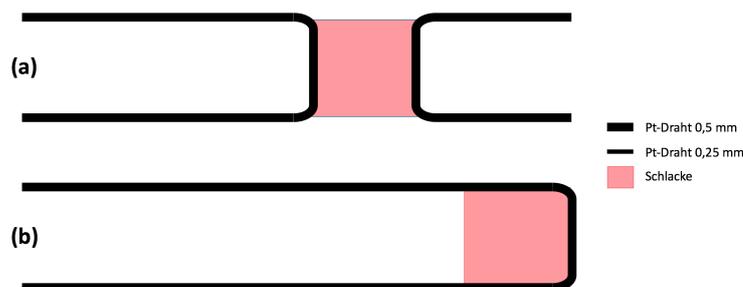


Abbildung 2.6: Versuchsaufbau für (a) DHTT- und (b) SHTT Messungen

Abbildung 2.6 zeigt das Prinzip der HTT. Das Gießpulver wird auf dem Heizdraht aufgebracht, aufgeschmolzen und mit einem Aufspanner (siehe [48]) aufgezogen. Die aufgespannte Schlacke wird mit der Kamera aufgenommen und der Heizdraht auf die vorgegebene Temperatur gebracht. Im Verlauf des Versuches kann also der Kristallisationsverlauf der Schlacke über die Kamera beobachtet und aufgezeichnet werden. Der Unterschied zwischen SHTT und DHTT liegt in der unterschiedlichen Temperaturbeanspruchung der Schlacke. Während bei der SHTT die gesamte Schlacke die gleiche Temperatur aufweist, wird bei der DHTT ein Temperaturgradient zwischen den beiden Heizdrähten angelegt. Der Temperaturgradient eignet sich besonders gut um die vorherrschenden Bedingungen

in der Kokille zu simulieren [42, 43].

Zur Beurteilung des Kristallisationsverhaltens wird im Anschluss an die Versuchsdurchführung ein Temperatur-Zeit-Diagramm erstellt. Zum Erstellen dieser Diagramme wird in beiden Fällen die Schlackenprobe bis oberhalb der Schmelztemperatur aufgeheizt und für fünf Minuten gehalten. Für den Erhalt von TTT-Diagrammen wird anschließend die Probe auf eine vorgegebene Versuchstemperatur abgeschreckt und der erstarrte Anteil in Abhängigkeit der Zeit ermittelt. Für CCT-Diagramme wird die Temperatur nicht sprunghaft sondern entsprechend zuvor definierten Temperaturgradienten gesenkt. Übliche Temperaturgradienten befinden sich zwischen 0,1 und 50°C/min. Im Diagramm werden für verschiedene Versuchstemperaturen jene Punkte miteinander verbunden, welche den gleichen Anteil an kristalliner Fläche aufweisen. Dies können TTT- (Time-Temperature-Transformation-) oder CCT- (Continuous-Cooling-Temperature-) Diagramme sein.

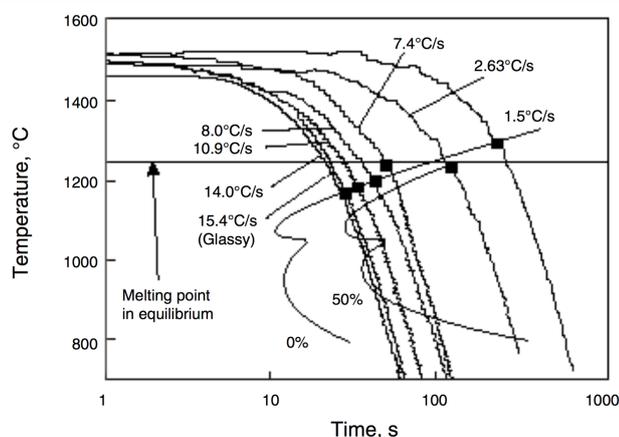


Abbildung 2.7: Darstellung der Ergebnisse aus TTT- und CCT- Untersuchungen für eine F-haltige Gießschlacke [43]

Orrling et. al. [43] stellten fest, dass sich vor allem nach bzw. während des Schmelzens der Probe Luftbläschen in der Schlacke bilden und diese einen wesentlichen Einfluss auf die Wärmeleitung haben. Grund für die Luftbläschen sind zumeist Einschlüsse von Feuchtigkeit in der aufgebrachten Probe. Eine Haltezeit von 4-5 min ist laut Kashiwaya [42] ausreichend, um diese Bläschen zu eliminieren.

Kashiwaya et. al. und Orrling et. al. [49, 14] konnten außerdem beobachten, dass bei ihren untersuchten Schlacken mehrere TTT-Diagramme zwei Nasen aufwiesen und brachten dies mit der Bildung unterschiedlicher, kristalliner Phasen, in Abhängigkeit der untersuchten Temperatur in Verbindung. Treten mehrere Nasen auf, ist dies mit einer Änderung im Phasenbestand der Schlacke in Zusammenhang zu bringen.

Lachmann und Scheller [50] fanden heraus, dass mit steigenden Kühlraten die Temperatur der ersten Kristallisation immer weiter abnimmt. Bei höheren Kühlraten bleibt weniger Zeit für die Diffusion, im Gegenzug steigt allerdings die Keimbildungszahl in der Schlacke. Bei sehr hohen Kühlraten von $>200 \text{ Kmin}^{-1}$ trat die Kristallisation entweder nur teilweise oder nicht ein und der überwiegende Teil der Schlacke erstarrt glasig. Für Schlacken mit hohem CaF_2 - Anteil konnte bei üblichen Temperaturgradienten aus der Praxis eine vollständige Kristallisation nachgewiesen werden. Schlacken mit erhöhtem Aluminaanteil hingegen wiesen keine so hohe Kristallisationsneigung auf, da ein Anstieg an Alumina stets mit einem Anstieg der Viskosität verbunden ist.

3 Untersuchungen und Ergebnisse

Im Zuge der gegenständlichen Arbeit wurde die Gießschlacke mit der internen Bezeichnung E-2017-005 ausgewählt. Die chemische Zusammensetzung ist aus Tabelle 3.1 zu entnehmen. Diese wurde im Zuge der Entwicklung F-freier Schlacken mit der Software FactSage berechnet. Zur Verifizierung der berechneten Schmelztemperatur und der Viskosität bei 1300°C wurde diese Zusammensetzung mittels einer Differentialthermoanalyse analysiert. Aufgrund der Verwendung reiner Oxide wurde eine homogene Schmelzphase erst bei ca. 1320°C erreicht, weshalb eine Temperatur beim Aufheizen von 1350°C gewählt wurde. Diese gewährleistet, dass eine homogene Probe vor Beginn der eigentlichen Versuchsdurchführung vorliegt.

Schlacke E-2017-005	
SiO ₂ & TiO ₂	41,3 %
Al ₂ O ₃	4,45 %
Erdalkalien	35,5 %
Alkalien	18,7 %

Tabelle 3.1: *chemische Zusammensetzung der Schlacke E-2017-005*

Für die Untersuchungen mittels SHTT und DHTT werden reine Rohstoffe entsprechend der chemischen Zusammensetzung der Schlacke abgewogen und in der Scheibenschwingmühle aufgemahlen und homogenisiert. Anschließend wird die Mischung bei 1350°C geschmolzen, auf Raumtemperatur abgeschreckt und abermals aufgemahlen. Daraufhin wird die Probe zu Tabletten verpresst. Für die Untersuchung werden daraus Stücke mit einer Kantenlänge von ca. 2-3 mm entnommen.

3.1 Single Hot Thermocouple Technique

3.1.1 Aufbau

Der ursprüngliche Versuchsaufbau der HTT von Kashiwaya [42] wurde teilweise modifiziert und weiterentwickelt wobei die Hauptkomponenten, wie Ofenraum, mit den dazugehörigen Heizelementen, Kamera inklusive Objektiv zur Bildaufzeichnung, Steuereinheit und Bildaufzeichnungseinheit weitgehend übernommen wurden. Eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten Änderungen ist in [48] zu finden. Die Apparatur ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

3 Untersuchungen und Ergebnisse



Abbildung 3.1: Aufbau der HTT: (1) Ofen mit Heizelementen, (2) Stativ inkl. Kamera und Objektiv, (3) Regelungssoftware, (4) Regeleinheit und (5) Bildaufzeichnungseinheit [48]

Zur Durchführung der SHTT-Versuche wird der Ofen(1) nicht separat beheizt. Durch eine zylindrische Öffnung an einer Seitenfläche des Ofens wird ein Heizdraht inklusive Thermoelement eingeführt und so fixiert, dass der Heizdraht möglichst zentral im Ofenraum positioniert werden kann. Der Heizdraht wird hierbei mittels Schraubklemmen am Heizelement, bestehend aus zwei Kupferstangen, die durch ein Pythagorasrohr geführt werden, befestigt und auf diese Weise an die Stromversorgung angeschlossen. Das Thermoelement, welches an der Schlaufe des Heizdrahtes angeschweißt ist, wird an der gegenüberliegenden Öffnung des Ofens, ebenfalls durch ein Pythagorasrohr, wieder ausgeführt und mittels Krokodilklemmen an die Steuereinheit gekoppelt um einen geschlossenen Regelkreis zu erhalten.

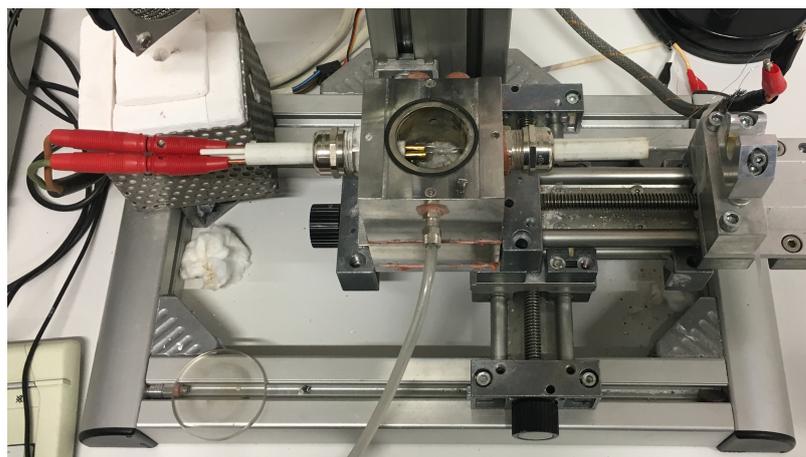


Abbildung 3.2: Anordnung des Heizdrahtes für SHTT- Versuche

Bei der Kamera(2) handelt es sich um eine Firewire Farbkamera (Guppy GF080C), die mit einem telezentrischen Objektiv (SILL TL60/0,7) und einer verstellbaren Blende ausgestattet ist. Objektiv und Kamera sind auf einem Stativ montiert und können mittels

Spindelantrieb in vertikaler Richtung bewegt werden. Die Blende kann manuell verstellt werden, um bei unterschiedlichen Strahlungsintensitäten des Heizdrahtes kontrastreiche Bilder zu erzeugen.

Die Regelungssoftware(3) wurde mittels LabView implementiert. Damit können Aufheiz- bzw. Kühlraten, die Solltemperatur, aber auch Regelparameter eingestellt werden. Außerdem wird der Temperaturverlauf des Thermoelements grafisch dargestellt.

Mit Hilfe der Bildaufzeichnungseinheit(5) kann die Intensität der Farben rot, grün und blau, die Helligkeit und die Verstärkung eingestellt werden. Diese Einstellungen werden je nach Messtemperatur so angepasst, dass eine bestmögliche Identifikation von Kristallen vorgenommen werden kann. Die Bildaufzeichnungseinheit ist über eine Netzwerkverbindung mit dem Regelungs-PC und dieser mit der Regeleinheit(4) verbunden, wodurch eine Zusammenführung des von der Kamera aufgenommenen Bildes mit den zugehörigen Temperatur- und Zeitdaten möglich ist.

3.1.2 Probenvorbereitung und Heizdrahterstellung

Das Gießpulver wird im Originalzustand mittels einer hydraulischen Presse zu Tabletten verarbeitet. Die Tablette soll eine ausreichende Festigkeit aufweisen, damit sie anschließend in Probemengen von ca. 12 mg geteilt werden kann. Zur Herstellung des Heizdrahtes wird zuerst ein 0,5 mm dicker Draht (10% Rhodium, 90% Platin) mit der Hilfe einer Pinzette zu einer Schlaufe geformt, welche einen Innendurchmesser von ca. 2 mm aufweisen soll. Am Scheitel des Heizdrahtes wird ein Thermoelement vom Typ S (Thermopaar aus Pt und Pt/Rh 90/10), mit einem Durchmesser von 0,25 mm angeschweißt. Der Schweißvorgang soll dabei so exakt wie möglich ausgeführt werden und die Bildung einer Schweißperle soll auf jeden Fall vermieden werden, um Fehler in der Temperaturmessung zu vermeiden. Weiters muss darauf geachtet werden, dass die beiden Thermoelementdrähte nur am Kontaktpunkt zum Heizdraht miteinander verschweißt werden.

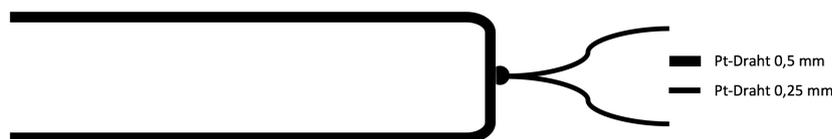


Abbildung 3.3: Skizze eines SHTT-Heizdrahtes mit Thermoelement

3.1.3 Versuchsdurchführung

Die gepresste Probe wird auf den auf 1350°C vorgeheizten Heizdraht aufgelegt, aufgeschmolzen und homogenisiert. Dabei wird die Haltezeit möglichst gering gehalten, um das Abdampfen flüchtiger Bestandteile zu verhindern. Danach wird die flüssige Schlacke mit Hilfe der Aufziehvorrichtung innerhalb des Heizdrahtes aufgespannt. Diese besteht aus einem Platin-Rhodium-Draht, der sich im Kontakt mit der Schmelze befindet, und einem Keramikröhrchen, welches zur galvanischen Trennung von Heizdraht und Aufzieher verwendet wird. Die auf 1350°C aufgeheizte Schlacke wird nun auf die gewünschte Temperatur abgeschreckt und auf dieser gehalten. Zum schnellen Erreichen der Zieltemperatur wird bei langsam auskristallisierenden Schlacken der Regelschieber der Software auf die Zielleistung gebracht und gleichzeitig mit einem Peleusball die Kühlung des Heizdrahtes manuell beschleunigt. Für die untersuchte Probe reichte die damit erzielbare Kühlrate

3 Untersuchungen und Ergebnisse

nicht aus, da beim Erreichen der Zieltemperatur bereits ein zu hoher Anteil auskristallisiert war. Daher wurde im Zuge dieser Arbeit die Vorgehensweise zur Untersuchung dieser Schlacken angepasst: Der steilste Temperaturgradient wird durch vollständiges Unterbrechen der Energieversorgung des Heizdrahtes und gleichzeitiges Einbringen von Luftstößen mit Hilfe des Peleusballes erreicht. Sobald die Zieltemperatur erreicht ist, wird die Energieversorgung wieder gewährleistet und die definierte Temperatur mit Hilfe der Regelsoftware gehalten. Der maximal erreichbare Temperaturgradient lag bei etwa -225°C pro Sekunde. Das Abschrecken von 1350°C auf 900°C nahm daher lediglich zwei Sekunden in Anspruch.

Zur ersten Einschätzung der benötigten Untersuchungstemperaturen wurden die Messungen bei 900°C , 1000°C , 1100°C und 1200°C durchgeführt. Aufgrund der resultierenden Ergebnisse aus diesen Versuchen wurde die weitere Vorgehensweise festgelegt. Es folgten weitere Untersuchungen bei 930°C , 950°C , 970°C , 1050°C , 1070°C und 1150°C , um den genauen Verlauf der Kurven in diesen Temperaturbereichen zu ermitteln. Aufgrund der Ergebnisse der Versuche bei 900°C , 1000°C , 1100°C und 1200°C konnten weitere Nasen nicht eindeutig ausgeschlossen werden. Die Untersuchungen bei den jeweiligen Temperaturen wurden so oft durchgeführt, bis mindestens drei auswertbare Versuche vorlagen. Dafür müssen einige Eigenschaften erfüllt werden: Das Aufziehen einer Probe muss auf Antrieb funktionieren. Reißt der Schlackenfilm ab, muss eine neue Probe aufgelegt werden. Am Aufzieher darf vor dem Abschrecken keine Keimbildung stattfinden und die Schlackentemperatur muss 1350°C betragen. Außerdem muss die Schlackenprobe vor dem Aufziehen homogenisiert vorliegen. Um eine möglichst gute Auswertung zu gewährleisten, müssen die entsprechenden Regler der Bildaufnahmesoftware so eingestellt werden, dass die Kristalle eindeutig von der flüssigen Phase unterschieden werden können. Weiters muss die Temperatur während der gesamten Versuchsdauer konstant auf der Untersuchungstemperatur gehalten werden.

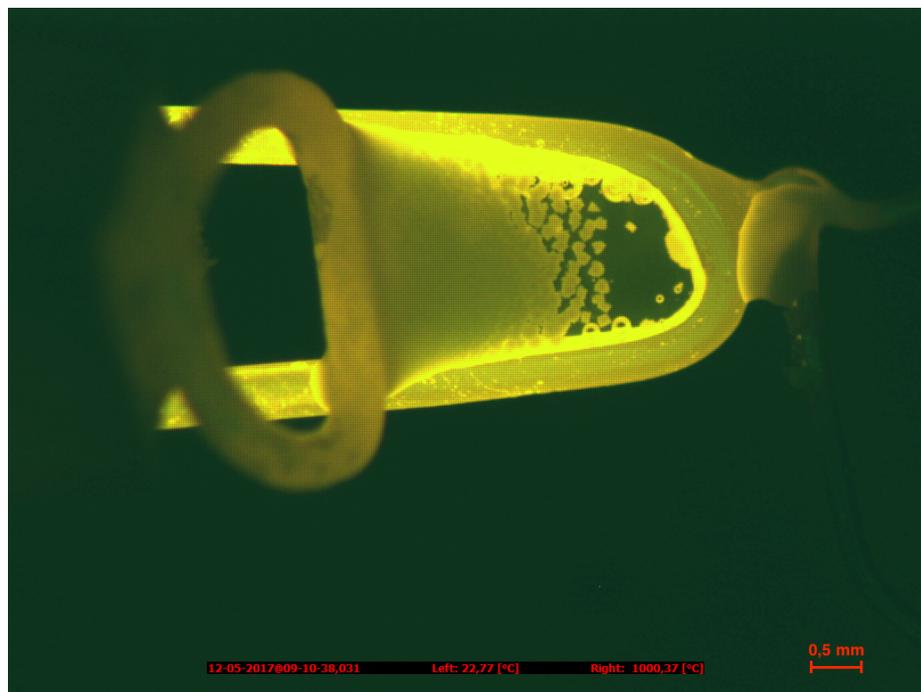


Abbildung 3.4: *Beispiel für ein aufgenommenes Bild während eines Versuches (1000°C)*

3.1.4 Auswertung und Ergebnisse

Ziel der Auswertung ist es, über die kristalline Fläche und die verstrichene Zeit der einzelnen Bilder für jede Versuchstemperatur einen Zeitpunkt zu ermitteln, bei der die kristalline Fläche 0,5%, 50% bzw. 80% der gesamten aufgespannten Fläche beträgt. Diese Punkte werden anschließend in einem TTT-Diagramm dargestellt.

Für die Bestimmung des kristallinen Anteils in Abhängigkeit der Zeit werden für jede untersuchte Temperatur drei auswertbare Versuche herangezogen. Die Bilderserien der ausgewählten Versuche werden dazu auf eine ausreichende Anzahl von Bildern reduziert und mittels Bildbearbeitungsprogramm eingefärbt. Kristalle erhalten dabei eine blaue Färbung, der Bereich, in dem keine Kristallisation stattfindet wird rot eingefärbt. Bereiche, welche die flüssige Schlacke repräsentieren, werden nicht bearbeitet und erscheinen weiß (siehe Abbildung 3.5).

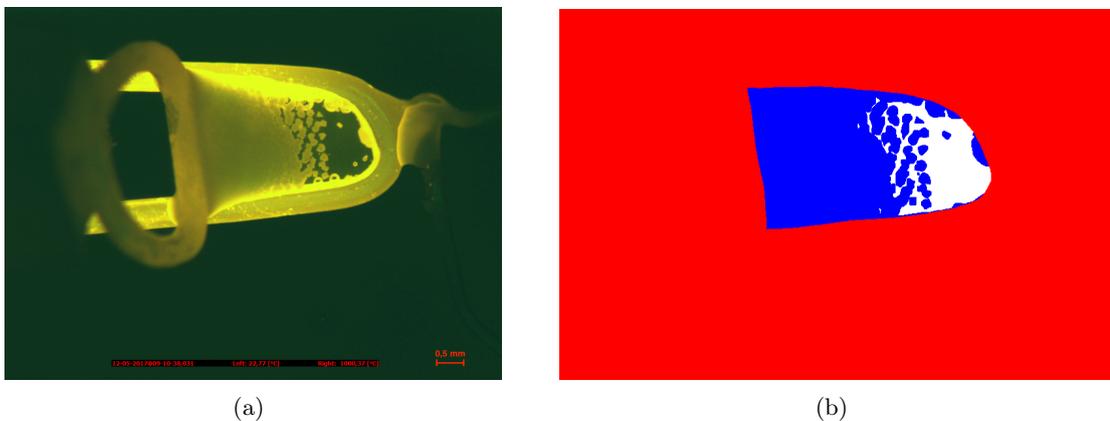


Abbildung 3.5: *Darstellung einer weitgehend kristallisierten Schlacke (a) vor und (b) nach der Einfärbung*

Die Ermittlung der kristallinen Fläche erfolgt mit einer selbst erstellten Software. Dafür werden die bearbeiteten Bilder in das Programm geladen, das die Anzahl der blauen und weißen Pixel im Bild ermittelt und damit den Anteil an kristalliner Fläche für jedes Bild berechnet. Als Ergebnis gibt das Programm eine Textdatei aus, in der die Dateinamen der Bilder inkl. Zeitstempel und der berechnete Anteil an kristalliner Fläche vermerkt sind.

Die erhaltenen Ergebnisse aus der grafischen Auswertung können nun mittels Tabellenkalkulation zusammengefasst und ausgewertet werden. Für jede Versuchstemperatur wurde mittels Interpolation ein Mittelwert für die Zeit bei 0,5%, 50% und 80% ermittelt und die Abweichung der drei Versuche als Standardabweichung berechnet. So erhält man für jede Temperatur drei Wertepaare, die in einem halb-logarithmischen Zeit-Temperatur Diagramm (TTT) eingetragen werden. Mittels Regressionsanalyse wurden anschließend drei Kurven für den jeweiligen kristallinen Anteil ermittelt und dargestellt. Die Nasenkurven wurden mit einer quadratischen Funktion angenähert und durch das Bestimmtheitsmaß auf ihre Genauigkeit analysiert. Die 50% und 80% Kurven zeigen ein Bestimmtheitsmaß von 0,99 bzw. 0,95. Für die 0,5% Kurve beträgt das Bestimmtheitsmaß 0,88. Der Kristallisationsbeginn (0,5%-Kurve) findet bei Temperaturen unter 1100°C sofort nach dem Abschrecken statt. Das auf diese Weise erhaltene Diagramm zeigt drei Nasenkurven, wobei in allen Fällen eine Nase auftritt.

3 Untersuchungen und Ergebnisse

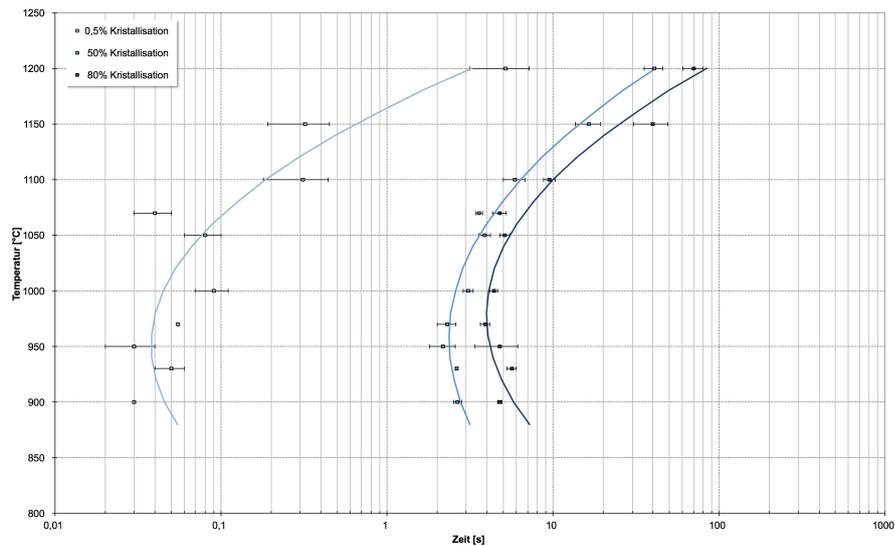


Abbildung 3.6: *TTT-Diagramm der untersuchten Schlacke*

Nach jedem Versuch wurde die auskristallisierte Schlacke vom Heizdraht abgelöst. Von einer, für die jeweilige Versuchstemperatur repräsentativen, Probe wurde ein Anschliff hergestellt um die mineralogische Zusammensetzung zu ermitteln. Dafür wurden die Proben zuerst mittels Auflicht und anschließend mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) inkl. energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) untersucht.

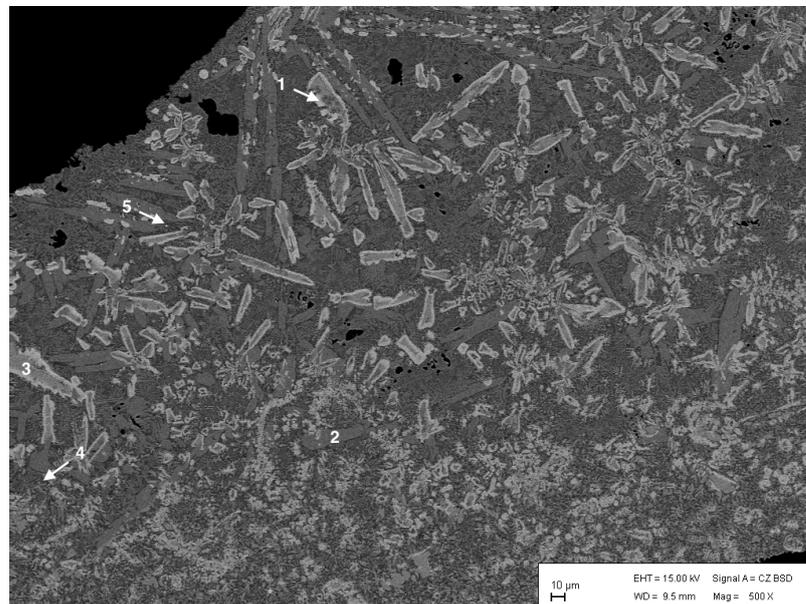


Abbildung 3.7: *Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der untersuchten Schlacke bei 1150°C. (1) Calcium-Titan-Doppelperowskit, (2) Na-Ca-Mg-Silikat, (3) Merwinit, (4) Akermanit, (5) Perowskit*

In Abbildung 3.7 ist die Ausbildung von großen Kristallen zu erkennen. Bei den großen, flächigen Kristallen handelt es sich um ein Na-Ca-Mg-Silikat (NCMS) ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$). Merwinit ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) tritt häufig mit einem Calcium-Titan-Doppelperowskit ($2\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) Saum auf. Akermanit ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) und Perowskit ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$) treten vereinzelt als Nebenphasen auf. Durch die sehr fei-

3 Untersuchungen und Ergebnisse

ne Verteilung der Kristalle (teilweise im unteren einstelligen μm -Bereich) können nicht alle Spektren eindeutig einer bestimmten Mineralphase zugeordnet werden, da es sich um Mischanalysen handelt. Dennoch konnten alle kristallinen Phasen einer Mineralphase zugeordnet werden. Tabelle 3.2 stellt einen Überblick der auftretenden Phasen bei den jeweiligen Temperaturen dar. Dabei wird zwischen Haupt- (++) und Nebenphasen (+) unterschieden. Im Temperaturbereich zwischen 900 und 1200°C konnten Merwinit, Akermanit, Perovskit, Calcium-Titan-Doppelperovskit und NCMS identifiziert werden. Die Phasen Perovskit und Calcium-Titan-Doppelperovskit sind nur bei hohen Tempe-

Phase/Temp.[°C]	900	930	950	970	1000	1050	1070	1100	1150	1200
Merwinit	++	++	+	+	+	+	+	+	++	++
NCMS	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Perovskit								+	+	+
Calcium-Titan-Doppelperovskit								+	+	+
Akermanit								+	+	+

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der auftretenden Phasen nach den SHTT-Untersuchungen (++ Hauptphase, + Nebenphase)

raturen zu finden, wohingegen Merwinit und NCMS bei allen Temperaturen auftreten. Calcium-Titan-Doppelperovskit tritt vor allem bei Temperaturen über 1070°C auf und dort bevorzugt als Saum um Merwinit- bzw. NCMS- Kristalle (siehe Abbildung 3.7). Wie aus Abbildung 3.6 erkennbar ist, steigt die Zeit, bis ein kristalliner Anteil von 50- bzw. 80% erreicht ist, ab 1100°C signifikant. Dieser Anstieg geht mit einem Anstieg des Anteils an Perovskit, Akermanit und Calcium-Titan-Doppelperovskit einher. Der Anteil der kristallinen Phasen ändert sich zwar in Abhängigkeit der Temperaturen, die auftretenden Mineralphasen bleiben aber weitgehend identisch. Nur die Phasen Perovskit, Akermanit und Calcium-Titan-Doppelperovskit treten erst oberhalb von 1100°C auf. Basierend auf der Bestimmung der Mineralphasen und ihrer Kristallform kann das TTT-Diagramm in drei Bereiche eingeteilt werden, in denen sich die unterschiedlich ausgebildeten Kristallformen der kristallinen Phasen unterscheiden. Der erste Bereich erstreckt sich von der unteren Untersuchungstemperatur (900°C) bis zur 950°C-Marke. Es dominiert hier ein großer, sehr feinkristalliner Bereich. Die Kristallisation kann in zwei Zonen eingeteilt werden:

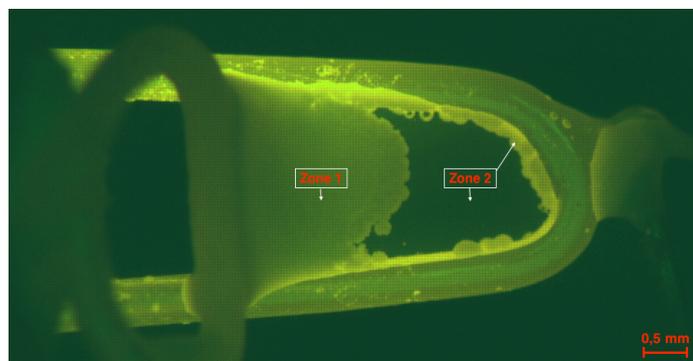


Abbildung 3.8: Momentaufnahme der Kristallisation der Zone Eins und erste Kristalle der Zone Zwei am Platindraht im untersten Temperaturbereich (900- 950°C)

3 Untersuchungen und Ergebnisse

Die erste Zone kristallisiert unmittelbar nach bzw. während des Abschreckens, ausgehend vom Aufzieher und nimmt innerhalb von wenigen Sekunden ca. 50- 75% der aufgespannten Schlackenfläche ein (siehe Abbildung 3.8). Aufgrund der so feinen, aber teilweise erkennbaren Kristalle können hier nur wenige reine Spektrenanalysen erstellt werden. Ein Vergleich der Grauwerte mit den anderen Proben, in Kombination der Analysen lässt auf Merwinit und NCMS schließen. Nach der Kristallisation der ersten Zone bildet sich eine zweite Zone aus, welche wesentlich langsamer kristallisiert. In der zweiten Zone wächst die noch offene Schlackenfläche, ausgehend vom Platindraht (siehe Abbildung 3.8), zur Mitte hin zu. Die Abgrenzung der beiden Zonen erfolgt stets durch dendritische NCMS Kristalle, welche zur Mitte hin in kleine, flächige und gedrungene Kristalle übergehen. Die sind deutlich größer als jene der Zone Eins (siehe Abbildung 3.9).

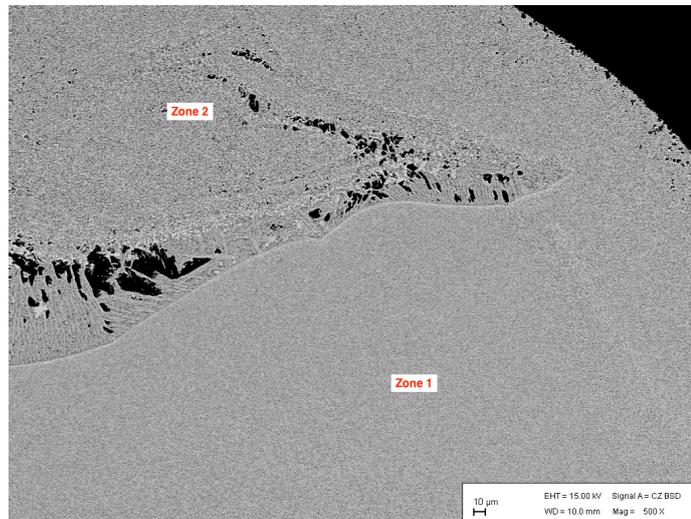


Abbildung 3.9: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der beiden Zonen nach Versuchsende bei 950°C

Die kristallinen Hauptphasen in dieser zweiten Zone sind Merwinit und NCMS. Teilweise kann im Zentrum dieser zweiten Zone erstarrte Restschmelze (Typ RS1) ausgemacht werden. Die chemische Zusammensetzung dieser Restschmelze entspricht im Mittel ungefähr folgender Zusammensetzung:

Zusammensetzung der Restschmelze RS1	
SiO ₂	34,5 m%
CaO	22,5 m%
MgO	10,5 m%
TiO ₂	9,0 m%
Na ₂ O	12,5 m%
K ₂ O	6,5 m%
Al ₂ O ₃	4,5 m%

Tabelle 3.3: Mittlere Zusammensetzung der Restschmelze RS1

3 Untersuchungen und Ergebnisse

Der zweite Bereich umfasst die Versuchstemperaturen von 970°C bis 1070°C . Die mittlere Erstarrungszeit für diesen Temperaturbereich weicht nur wenig vom ersten Bereich ab und zeigt ein ähnliches Kristallisationsverhalten. Genau wie für den ersten Bereich beginnt auch hier die Kristallisation bei der Aufziehvorrichtung und eine sehr feinkristalline Kristallisationsfront (Zone Eins) wächst in die Schlacke hinein. Je höher die Temperatur in diesem Bereich ist, desto schmaler wird diese erste Zone. Bei 970°C wächst die Zone noch über die gesamte Breite des Heizdrahtes bis über die Hälfte der aufgespannten Fläche hinaus. Bei 1070°C hingegen bleibt die Schlacke im Kontakt mit dem Heizdraht länger flüssig und es bildet sich eine immer schmaler werdende erste Zone aus.

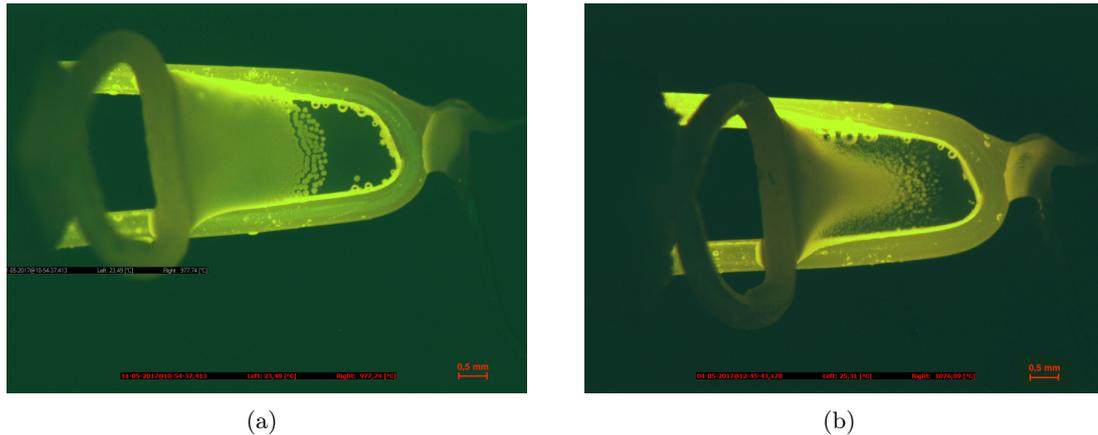


Abbildung 3.10: Gegenüberstellung der Kristallisation von Zone Eins für (a) 970°C und (b) 1070°C

Die zweite, feinkristalline Zone erstarrt wieder langsamer und in diesen Fällen nicht ausgehend vom Pt-Draht, sondern direkt aus der verbleibenden flüssigen Schlacke. Im Unterschied zum ersten Temperaturbereich treten an der Grenzfläche der beiden Zonen keine dendritischen NCMSs auf. Wie anhand der Abbildung 3.10 zu erkennen ist, nimmt der Anteil an Zone Zwei mit der Temperatur zu. Die Hauptphasen in beiden Zonen haben sich gegenüber dem ersten Temperaturbereich nicht verändert und entsprechen den Mineralphasen Merwinit und NCMS, deren Kristalle innerhalb dieser Gruppe mit ansteigender Temperatur ebenfalls geringfügig an Größe zunehmen.

Die Versuche bei Temperaturen über 1070°C (ab 1100°C) können zu einem dritten Bereich zusammengefasst werden. Die kristalline Fläche wächst in diesem Bereich langsamer als in den beiden ersten Temperaturbereichen. Liegt die Zeit, bei der 80% der Schlacke kristallisiert sind, für 1100°C noch bei ca. zehn Sekunden, benötigt dieser Vorgang bei 1200°C bereits rund 80 Sekunden. Für die ersten beiden Bereiche beträgt diese Zeit weniger als fünf Sekunden. Zone Eins nimmt in diesem Bereich weiter stark an Größe ab. Bei 1200°C ist Zone Eins bereits vollständig verschwunden und es geht keine Kristallisation mehr von der Aufziehvorrichtung aus (siehe Abbildung 3.11). In diesem Fall erfolgt die Kristallisation, durch homogene Keimbildung, nur aus der flüssigen Schlacke heraus. Auch bei den anderen Temperaturen im Bereich Drei kristallisiert der größte Anteil durch homogene Keimbildung in der Schlacke. Aufgrund der Kristallbewegung innerhalb der flüssigen Schlacke lagern sich die Kristalle nach und nach aneinander zur Zone Zwei ab. Bei diesen Temperaturen kristallisieren große, flächige bis nadelige Merwinit- und NCMS Kristalle. Zusätzlich erscheinen weitere Mineralphasen: Perovskit, Calcium-Titan-Doppelperovskit und Akermanit. Akermanit bildet einige wenige mittelgroße, flächige Kristalle aus. Calcium-Titan-Doppelperovskit hingegen nimmt einen wesentlichen Anteil der Pha-

3 Untersuchungen und Ergebnisse

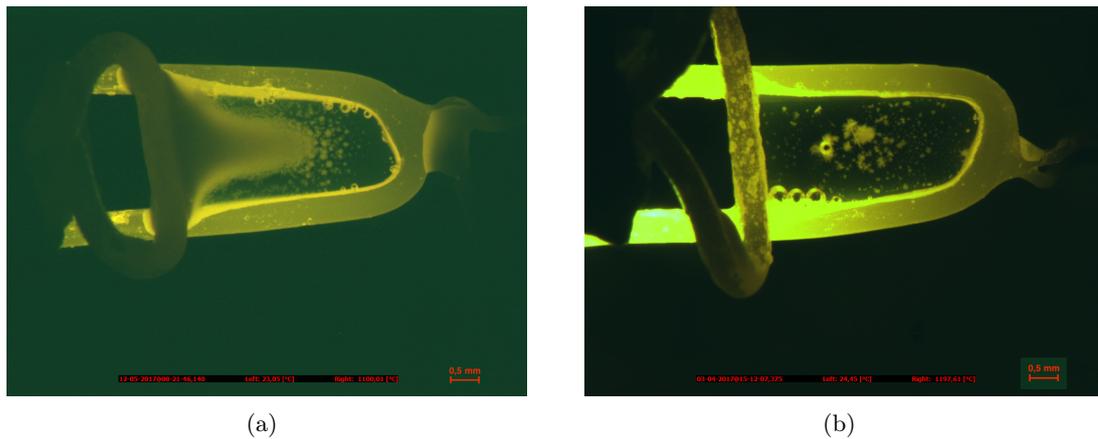


Abbildung 3.11: Zone Eins im Bereich 1100- 1200° C bei 1100° C (a) und das Fehlen dieser bei 1200° C (b)

sen ein und vergesellschaftet sich häufig mit Merwinit- bzw. NCMS- Kristallen, indem er einen, teils breiten, Saum um diese bildet. Perovskit tritt, wie Akermanit, als Nebenphase, fein verteilt im gesamten kristallinen Bereich auf. Bei 1200°C kann die Schlacke nicht mehr vollständig erstarren. Diese flüssige Restschmelze erstarrt am Ende des Versuches, nachdem die Energieversorgung abgestellt wurde, glasig. Bei allen anderen Versuchstemperaturen konnte die Schlacke, während des Versuches, vollständig kristallisieren.

Eine Zusammenfassung der kinetischen und mineralogischen Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens der Schlacke ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

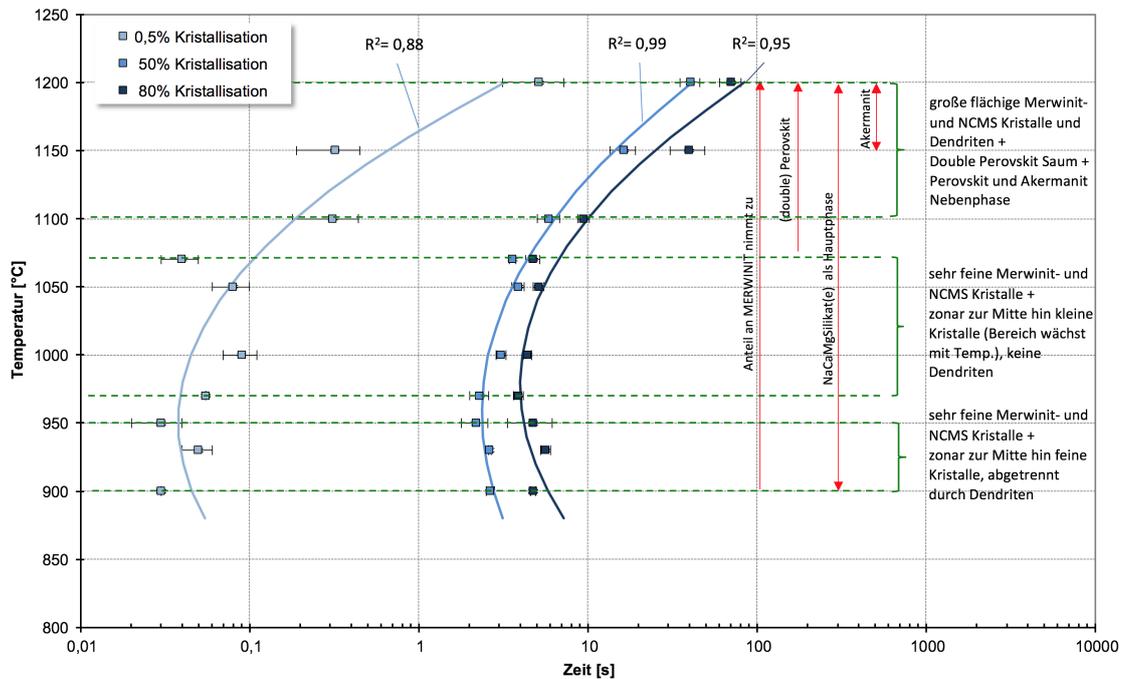


Abbildung 3.12: Zusammengeführtes Ergebnisdiagramm der SHTT-Untersuchungen

3.2 Double Hot Thermocouple Technique

Wie unter Abschnitt 2.4 beschrieben, handelt es sich bei der DHTT um eine Variante der HTT. Mit Hilfe dieser Methode kann ein definierter Temperaturgradient zwischen Kokille und Strang simuliert werden, um das Kristallisationsverhalten von Gießschlacken unter betriebsnahen Bedingungen zu untersuchen.

3.2.1 Aufbau

Für die DHTT Untersuchungen werden dieselben Komponenten wie bei der SHTT (siehe Aufbau HTT 3.1.1) verwendet. Zusätzlich wird allerdings ein beheizbarer Ofen unter der Kamera angebracht. Dieser Ofen wird zum Aufheizen der Kaltseite verwendet. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass kein Temperaturminimum in der Schlackenmitte entsteht. Im Gegensatz zur SHTT wird eine andere Aufziehvorrichtung (2) verwendet, welche an einer Halterung fixiert wird und mittels Spindeltrieb bewegt werden kann. Der angepasste Versuchsaufbau ist aus Abbildung 3.13 zu entnehmen.

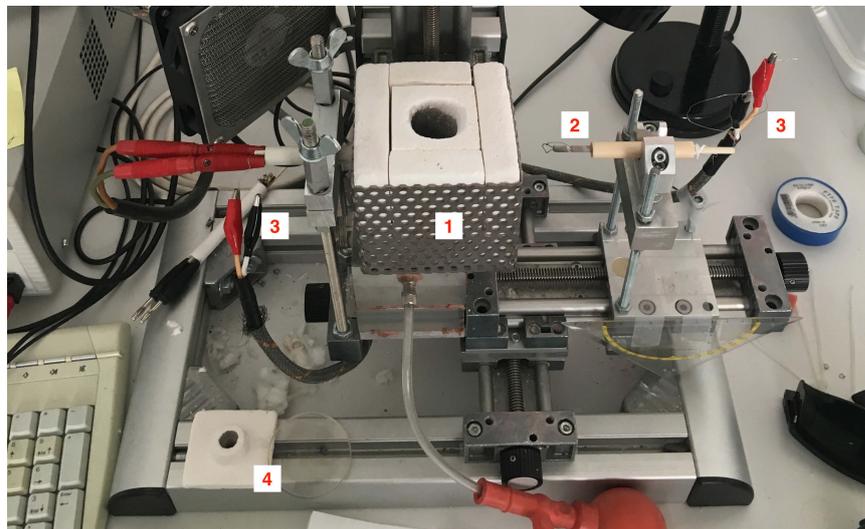


Abbildung 3.13: Aufbau der DHTT mit 1) Ofen, 2) Aufzieheinheit, 3) Anschluss der Thermoelemente und 4) Deckel und Glasscheibe

Der Ofen (1) besteht aus einem Stahlblechrahmen und einer Feuerfestauskleidung aus Feuerleichtsteinen. Diese sollen erstens den Stahlrahmen schützen und zweitens eine möglichst gute Isolierung des Ofenraumes gewährleisten um die notwendigen Temperaturen erreichen zu können. Die Widerstandsheizung des Ofens wird durch ein eigenes Netzteil betrieben.

Die Aufzieheinheit besteht aus einem schlaufenförmigen Platindraht, mit 0,5 mm Durchmesser, auf den ein Thermoelement vom Typ S angeschweißt wurde. Der Draht ist in einem Korundröhrchen befestigt, welches mittels einer Schraube an der Halterung fixiert wird. Mit einem Spindeltrieb kann die Aufzieheinheit in den Ofenraum eingefahren werden und in weiterer Folge die Schlacke definiert (z.B. 3 mm) aufgezogen werden. Zu diesem Zweck ist am Gestell ein Geodreieck angebracht auf welchem der Abstand vom Heizdraht gemessen werden kann.

Die Temperatur im Ofen kann nur dann erreicht werden, wenn der Deckel und die Glasscheibe (4) die obere Öffnung verschließt. Der Deckel weist mittig eine zylindrische Aus-

nehmung auf, durch welche die Schlacke mit Hilfe der Kamera inkl. Blenden und Objektiv beobachtet werden kann.

3.2.2 Probenvorbereitung und Heizdrahterstellung

Die Probenvorbereitung für die DHTT Untersuchungen entspricht jenen der SHTT-Versuche (siehe 3.1.2). Im Gegensatz dazu unterscheidet sich die Form des Heizdrahtes deutlich von jener des SHTTs. Der Heizdraht besteht aus einem H-förmigen Platindraht(+10% Rhodium). Das Thermoelement ist am Steg des Heizdrahtes angebracht.

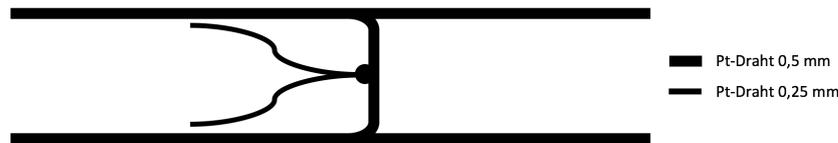


Abbildung 3.14: Skizze eines DHTT-Heizdrahtes mit Thermoelement

3.2.3 Versuchsdurchführung

Der Ofen wird für den Versuch auf die jeweilige Kaltseitentemperatur (Aufzieheinheit) vorgeheizt. Anschließend kann die Probe auf den auf 1350°C vorgeheizten, H-förmigen Heizdraht aufgelegt, geschmolzen und so weit aufgezogen werden, dass ein Abstand von 3 mm zwischen Heiß- und Kaltseite erreicht ist. Die beiden Temperaturen werden so lange gehalten, bis kein Kristallisationsfortschritt mehr beobachtet werden kann. Die Haltezeit beträgt bei den meisten Versuchen ca. 10 bis 15 Minuten. Für die DHTT-Untersuchungen werden vier Versuchstemperaturen an der Kaltseite gewählt: 600°C, 700°C, 800°C und 900°C. Zu jeder Versuchstemperatur werden mindestens drei auswertbare Versuche durchgeführt. Dabei ist darauf zu achten, dass das Aufziehen einer Probe auf Antrieb funktioniert und der Anstand der Drähte 3 mm beträgt. Reißt der Schlackenfilm ab, ist eine neue Probe aufzulegen. Der Heizdraht darf sich während der gesamten Versuchsdauer unter dem Gewicht des Aufziehdrahtes nicht nach unten biegen. Weiters müssen die Heiß- und Kaltseitentemperatur über die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten werden. Abschließend werden die aufgenommenen Bilder auf ausreichenden Kontrast zwischen Kristallen und flüssiger Phase geprüft.

Von jedem Versuch ist im Anschluss an diesen die erstarrte Schlacke mit dem Aufzieher von dem Heizdraht zu heben und in weiterer Folge ein Anschliff für mineralogische Untersuchungen zu erstellen.

3.2.4 Auswertung und Ergebnisse

Die Aufnahmen für jede Versuchstemperatur werden so ausgewählt, dass jede signifikante Änderung der Kristallisation dokumentiert und nachvollzogen werden kann (ca. 15 Bilder pro Versuch). Dies erfordert vor allem am Anfang des Versuches kleinere Zeitintervalle zwischen den Bildern, da die Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu Versuchsbeginn sehr hoch ist, aber mit fortschreitender Kristallisation abnimmt. Die kristalline Fläche kann wiederum mittels Bildbearbeitungssoftware ermittelt werden. Genau wie unter Punkt 3.1.4 beschrieben, werden für ausgewählte Aufnahmen von den einzelnen Versuchen rot, blau und weiß eingefärbte Bitmaps erstellt. Zusätzlich wird für die DHTT-Auswertung

3 Untersuchungen und Ergebnisse

eine Längenreferenz im Bild angegeben, um die Pixel in metrische Maße umrechnen zu können. Hierzu wird der Durchmesser des Platindrahtes (0,5 mm) mit einem gelben Strich gekennzeichnet. In Abbildung 3.15 ist ein Beispiel für ein Original-Bild und das zugehörige eingefärbte dargestellt.

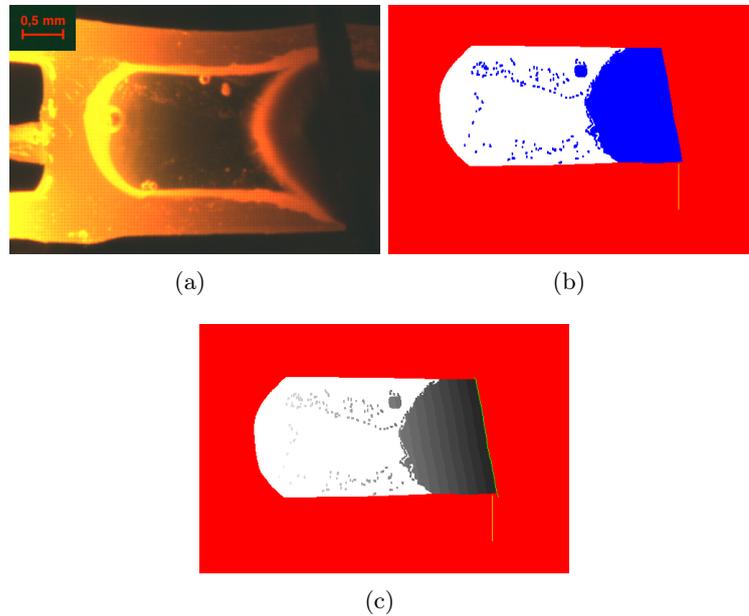


Abbildung 3.15: Darstellung des (a) Originalbildes der Schlacke bei 1350°C/600°C, des (b) eingefärbten Bildes und des (c) in 0,1 mm breite Abschnitte eingeteilten Schlacke-films

Für die softwareunterstützte Auswertung der entsprechend eingefärbten Aufnahmen werden zwei Programme genutzt. Mit dem einen, das auch zur Auswertung der SHTT-Versuche eingesetzt wird, wird die kristalline Fläche, und die Kristallisationsgeschwindigkeit [mm/s] v_{krist} in Abhängigkeit der Versuchsdauer ermittelt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird mit folgender Formel berechnet [51]:

$$v_{krist} = \frac{1}{U} * \frac{\partial A}{\partial t} \quad (3.1)$$

U entspricht dabei dem wachstumsfähigen Umfang des aktuellen Kristallisationsschrittes und der Flächengradient $\partial A/\partial t$ der Änderung der kristallinen Fläche. Eine weitere, speziell für die Auswertung der DHTT-Versuche entwickelte Software verwendet die eingefärbten Bitmaps um den Schlacke-film in 0,1 mm breite Kristallisationsabschnitte einzuteilen (siehe Abbildung 3.15c). Anschließend wird, ähnlich wie beim SHTT-Programm, der kristalline Flächenanteil pro Abschnitt berechnet. In der Ergebnisdatei kann daher für jedes Bild eines Versuchs eine Tabelle mit dem kristallinen Anteil und dem dazugehörigen Abschnitt abgespeichert werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wird für jeden Abschnitt eines Versuches jener Zeitpunkt berechnet, an dem in den einzelnen Abschnitten ein kristalliner Anteil von 0,5%, 5%, 50% bzw. 95% erreicht wird.

3 Untersuchungen und Ergebnisse

In Abbildung 3.16 ist die Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Versuchsdauer dargestellt. Die Kurven stellen die durch Regression aus den Einzelwerten berechneten, mittleren Verläufe für die einzelnen Temperaturgradienten dar.

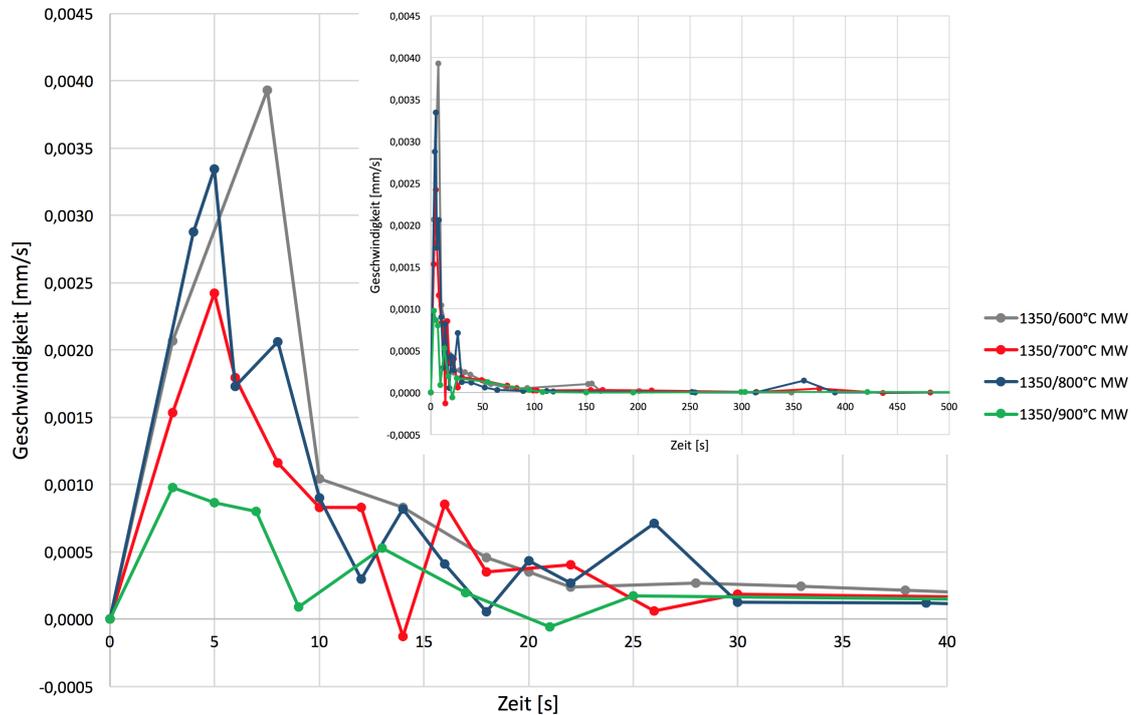


Abbildung 3.16: *Kristallwachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Versuchszeit für die Temperaturgradienten 1350° C- 900/800/700/600° C*

Alle Kurven steigen zu Versuchsbeginn steil an und erreichen wenige Sekunden nach dem Abschrecken die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeiten. Das Maximum verschiebt sich dabei mit steigender Temperatur zu kürzeren Zeiten. Einen Ausreißer stellt Kurve 1350/800°C dar. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit übersteigt hier im Anfangsbereich sogar alle anderen Kurven und fällt nach dem Erreichen des Maximums zwischen der 1350/600°C- und 1350/700°C-Kurve ab. Das rasche Abnehmen aller Kurven weist darauf hin, dass der Großteil der Kristallisation in den ersten zehn Sekunden stattfindet. Nach 20 Sekunden liegen die Werte für alle Temperaturgradienten unter 0,0005 mm/s.

3 Untersuchungen und Ergebnisse

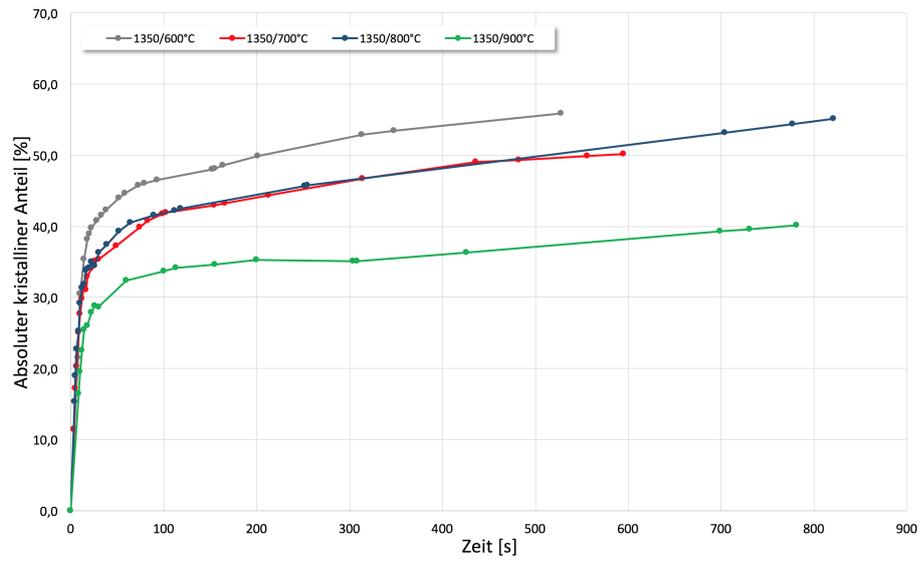


Abbildung 3.17: Mittlerer absoluter kristalliner Anteil in Abhängigkeit der Versuchsdauer für die untersuchten Temperaturgradienten

Abbildung 3.17 zeigt den absoluten kristallinen Anteil in Abhängigkeit der Versuchszeit. Bei den Versuchen mit der niedrigsten Temperatur der Kaltseite (600°C) werden die höchsten absoluten kristallinen Anteile erreicht. Bereits nach 200 Sekunden ist die Schlacke zur Hälfte kristallisiert. Mit steigender Temperatur der Kaltseite sinkt der maximal erreichbare kristalline Anteil. Bei den Versuchen mit einem Temperaturgradienten von 1350/900°C kristallisiert die Schlacke nur mehr zu ca. 40% aus. Auffallend ist der nahezu idente Kurvenverlauf für die Kaltseitentemperaturen von 700°C und 800°C.

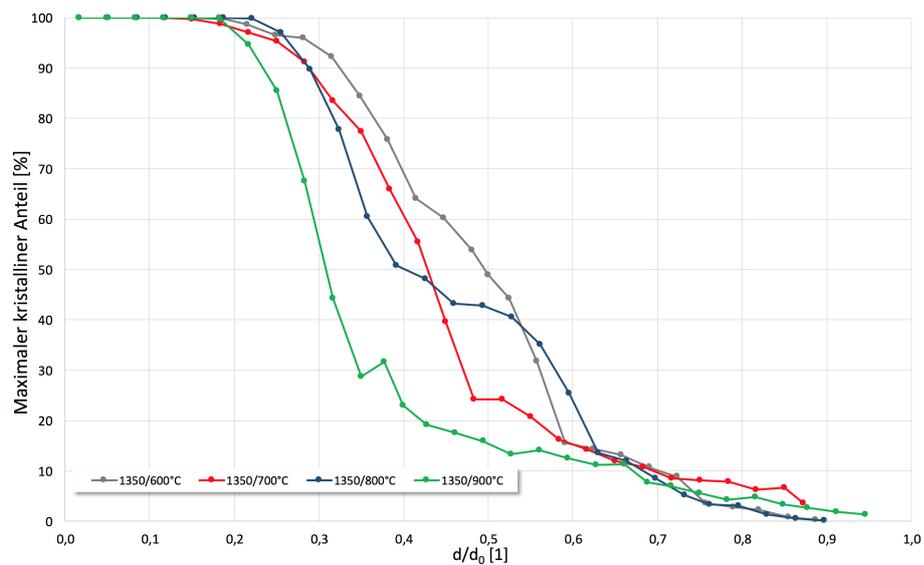


Abbildung 3.18: Mittlerer, maximaler kristalliner Anteil in Abhängigkeit des Abstandes vom kalten Ende d/d_0

Auf der Abszisse in Abbildung 3.18 ist die dimensionslose Länge d/d_0 aufgetragen. Der Wert Null entspricht dem kalten Ende der aufgespannten Schlacke. Die Kurven im Dia-

3 Untersuchungen und Ergebnisse

gramm weisen dabei einen, für diese Schlacke, charakteristischen Verlauf aus, welcher in drei Bereiche eingeteilt werden kann. Im ersten (I.) Bereich verläuft die Kurve horizontal. Dieser Verlauf reicht bis ca. 0,2 (20%) der Distanz. Im zweiten (II.) Bereich fällt der Kurvenverlauf stark ab und im dritten (III.) Bereich flacht das Gefälle in Richtung 0%, des kristallinen Anteils, zum heißen Ende ab. Wie zu erwarten war, fällt dabei die 1350/900°C- Kurve am steilsten ab und die 1350/600°C- Kurve weist den flachsten Verlauf auf. Unerwartet hingegen verhält sich der dritte Bereich der 1350/900°C- Kurve. Während alle anderen Kurven ab ca. 0,9 keine Kristallisation mehr signalisieren, reicht der Verlauf der 1350/900°C- Kurve am weitesten (ca. 0,95) zum heißen Ende hin. In Bereich II fällt vor allem Kurve 1350/800°C auf. Während der Abfall der Kurven am Anfang von Bereich II mit steigender Temperatur zunimmt, zeigt die 1350/800°C- Kurve eine Abflachung des Gefälles in der Mitte von Bereich II. Diese Abflachung zeigt einen erhöhten kristallinen Anteil in diesem Bereich bei 1350/800°C im Vergleich zu den anderen Versuchstemperaturen.

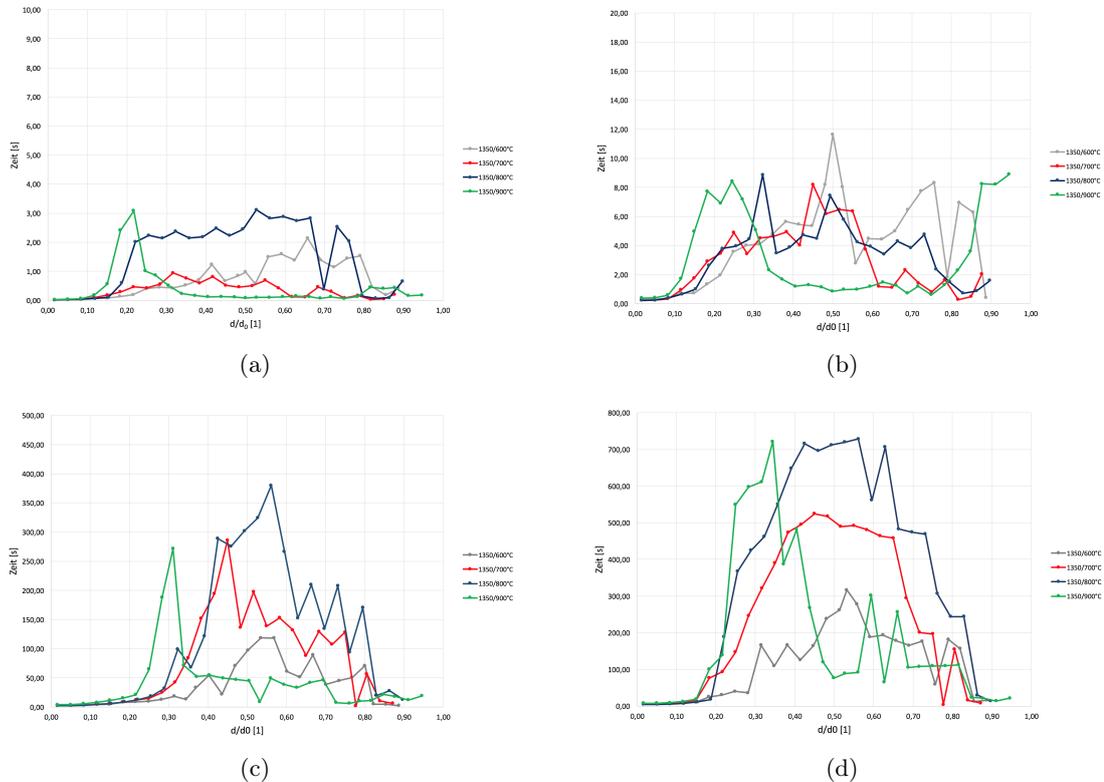


Abbildung 3.19: *Mittlere Kristallisationsdauer in Abhängigkeit der Position vom kalten Ende bis zum Erreichen eines kristallinen Anteils von (a) 0,5%, (b) 5%, (c) 50% und (d) 95%*

Abbildung 3.19a stellt mit einem kristallinen Anteil von 0,5% den Kristallisationsbeginn der untersuchten Schlacke über die gesamte aufgespannte Länge dar. Die Zeit bis zum Erreichen dieses Anteils ist über die gesamte Länge in allen Fällen sehr kurz und weist auf einen sofortigen Kristallisationsbeginn bei allen Versuchstemperaturen hin. Im Gegensatz zu Abbildung 3.19a ist in Abbildung 3.19d das Kristallisationsende (95% der Kristallisation abgeschlossen) dargestellt. Wie zu erwarten war, fällt die Steigung der Kurven mit steigender Temperatur immer steiler aus und die Kristallisation nimmt immer mehr Zeit in Anspruch. Das zeitliche Ende der Kristallisation nimmt von 1350/600°C bis 1350/800°C um ca. 200s/100°C zu. Die 1350/900°C- Kurve zeigt keinen weiteren An-

3 Untersuchungen und Ergebnisse

stieg im Vergleich zur 1350/800°C-Kurve mehr. Alle Kurven im Diagramm 3.19d zeigen ein Zeitmaximum zwischen heißer und kalter Seite, wobei das Maximum mit fallender Temperatur der kalten Seite immer weiter in Richtung des heißen Endes geschoben wird und geringere Zeitwerte annimmt. Dieser Verlauf zeigt, dass mit abnehmender Temperatur der Kaltseite die Kristallisation in einem geringeren Zeitintervall abgeschlossen werden kann, wobei der Bereich in der Mitte in allen Fällen am längsten braucht.

Um die Phasenparagenese der DHTT-Proben in Abhängigkeit des Temperaturgradienten zu bestimmen, wurden sie mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops, inkl. EDS untersucht. Für jede Untersuchungstemperatur wurde eine repräsentative Probe ausgewählt und daraus ein Anschliff hergestellt. In Abbildung 3.20 ist beispielhaft das Rasterelektronenmikroskopische Bild der Probe 1350/800°C dargestellt.

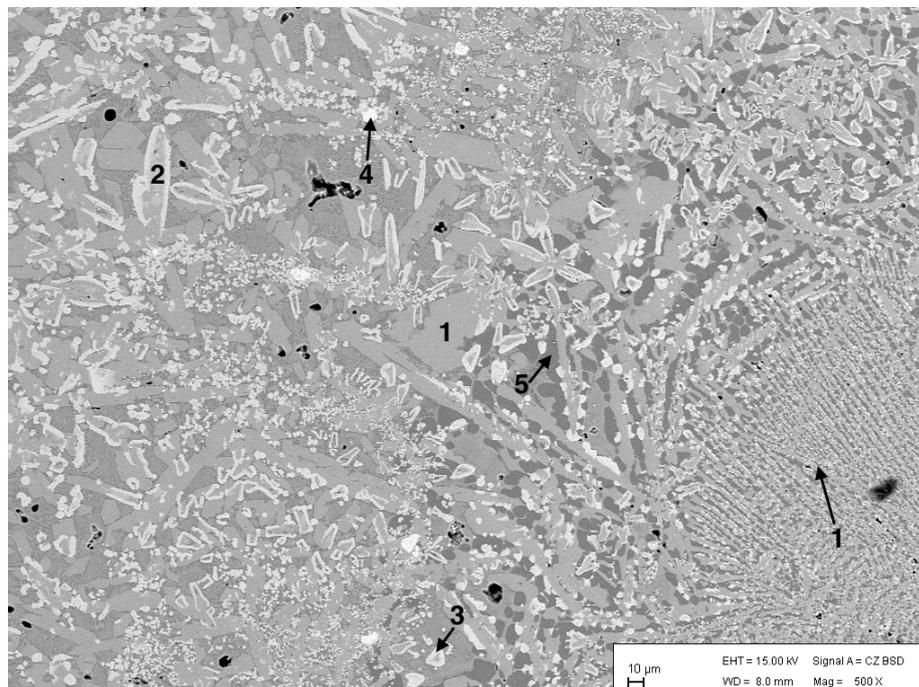


Abbildung 3.20: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der 1350/800°C Probe - (1) NCMS, (2) Merwinit, (3) Calcium-Titan-Doppelperovskit, (4) Perovskit, (5) Restschmelze (Typ NMS_2)

In allen Proben konnten Merwinit, Perovskit, Calcium-Titan-Doppelperovskit, NCMS und glasig erstarrte Restschmelzen, unterschiedlicher Zusammensetzung, identifiziert werden. Im Unterschied zu den SHTT-Untersuchungen wurde kein Akermanit detektiert. Das am häufigsten vorkommende Mineral ist ein Na-Ca-Mg-Silika. Die Rasterelektronenmikroskopischen Bilder der Probe des Temperaturgradienten 1350/600°C zeigen zwei unterschiedliche Zonen (siehe Abbildung 3.20). Diese beiden Zonen können wie folgt eingeteilt werden: Zone Eins erstarrt beim Aufziehen und kristallisiert zu Dendriten aus. Zone Zwei kristallisiert aus der Schmelze aus und beinhaltet keine Dendriten. Zone Zwei ist dabei um ein vielfaches größer als Zone Eins. In Abbildung 3.21 sind sowohl der Übergang zwischen den beiden Zonen, als auch die größeren Kristalle in Zone Zwei, nahe des heißen Endes dargestellt. Zone Eins erstarrt von der Aufziehvorrichtung am kalten Ende aus. Bei der Kaltseitentemperatur von 600°C sind die Dendriten nur schwach ausgebildet und es liegt ein gewisser Anteil an glasiger Restschmelze (Typ NMS_2 , siehe Tabelle 3.4) in dieser Zone vor. Heißeitig fand eine vollständig kristalline Erstarrung statt, wo-

3 Untersuchungen und Ergebnisse

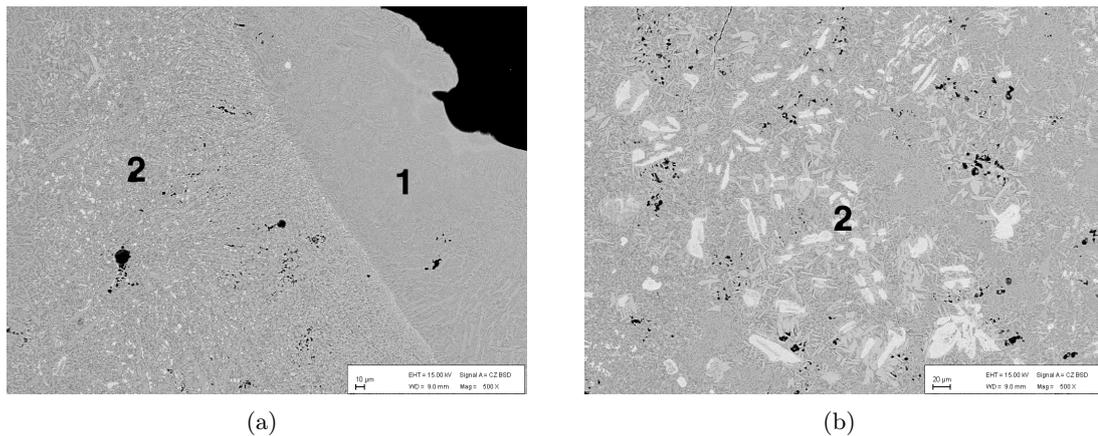


Abbildung 3.21: Die Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der 1350/600° C-Probe zeigen (a) die Abtrennung von (1) Zone Eins und (2) Zone Zwei und (b) die Detailaufnahme der kristallinen Phase in der nicht dendritischen (2) Zone

bei die Kristallgröße in Richtung der Heißeite zunimmt. Die Dendriten in Zone Eins bestehen aus NCMS. In Richtung steigender Temperatur kann im Bereich der ersten Zone ein Anstieg der Kristallgröße festgestellt werden. Die Zusammensetzung der glasigen Restschmelze im Bereich der Kaltseite entspricht dem Typ RS1 (Zusammensetzung siehe Tabelle 3.3), wohingegen die Analysen der Restschmelze zwischen den Phasen an der Heißeite ungefähr einer Phasenzusammensetzung der Form NMS_2 entsprechen.

Zusammensetzung der Restschmelze NMS_2	
SiO ₂	40,0 m%
CaO	3,5 m%
MgO	13,0 m%
TiO ₂	2,0 m%
Na ₂ O	20,0 m%
K ₂ O	7,5 m%
Al ₂ O ₃	14,0 m%

Tabelle 3.4: Mittlere Zusammensetzung der Restschmelze NMS_2

Die Hauptphase an der Kaltseite ist NCMS. In Richtung Heißeite nimmt der Anteil dieser Phase und ihre Kristallgröße ab. Im Gegensatz dazu treten nahe an der Kaltseite nadelig und flächig ausgebildete Merwinit-Kristalle in geringerer Menge auf. Ihr Anteil und ihre Größe steigen zur Heißeite hin an. Mit der Größe der Merwinit- und NCMS-Kristalle steigt auch der Anteil an Calcium-Titan-Doppelperovskit signifikant an. Dieser tritt vorwiegend an den Phasengrenzen zu diesen größeren Kristallen, in Form teils breiter Säume auf und ist durch seine helle Erscheinung deutlich von den anderen Phasen zu unterscheiden. Zwischen diesen Kristallen ist fein verteilter Perovskit und glasig erstarrte Restschmelze (TYP RS1) zu finden.

Auch die Schlackenprobe des Temperaturgradienten 1350/700°C weist eine klare Grenze zwischen den beiden Zone auf. Die Dendriten bestehen aus NCMS und befinden sich

3 Untersuchungen und Ergebnisse

ebenfalls an der Kaltseite der Probe. Die Dendriten sind hier, im Gegensatz zu der 1350/600°C- Probe, größer ausgebildet. Nur in den kleinen Zwischenräumen sind fein verteilter Perovskit und Restschmelze (TYP NMS₂) zu finden. Der kristalline Anteil Zone Zwei umfasst hauptsächlich kleine, nadelige und flächige Merwinit und NCMS Kristalle. Dazwischen befinden sich etwas größere, gedrungene Perovskit und Calcium-Titan-Doppelperovskit- Kristalle, wobei letztere auch an vereinzelt vorkommenden, größeren NCMS Nadeln (Dendriten-Ausläufer aus Zone Eins) kristallisiert sind. In Zone Eins treten sie allerdings nicht auf. In der Mitte von Zone Zwei befindet sich ein Bereich an glasig erstarrter Restschmelze (siehe Abbildung 3.22) vom Typ RS1.

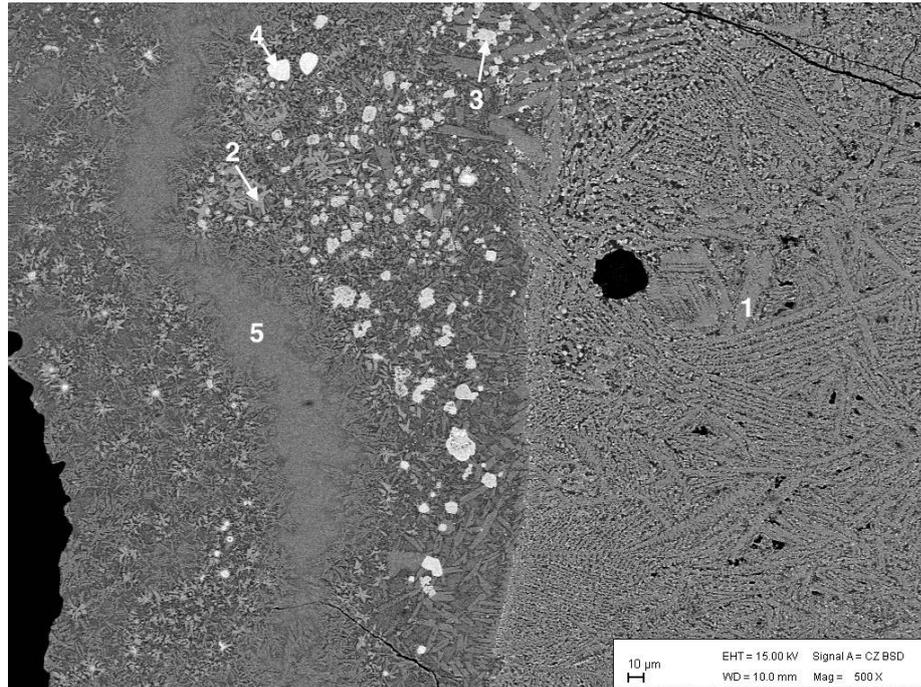


Abbildung 3.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der unterschiedlichen Bereiche der 1350/700°C Probe: (1) NCMS, (2) Merwinit, (3) Calcium-Titan-Doppelperovskit, (4) Perovskit und (5) glasig erstarrte Restschmelze (RS1)

Ähnlich der 1350/600°C und 1350/700°C-Analysen treten bei der 1350/800°C- Probe (siehe Abbildung 3.20) ebenfalls zwei Zonen auf. Die Dendriten in Zone Eins bestehen wiederum aus NCMS. In den Zwischenräume der Dendriten werden fein verteilter Perovskit und NMS₂-Restschmelze detektiert. In der nicht dendritischen Zone der Probe liegen hauptsächlich kleine bis große, flächige NCMS Kristalle neben ebenso kleinen und größeren Merwinit Kristallen vor. Calcium-Titan-Doppelperovskit bildet einen Saum um Merwinit- bzw. NCMS- Kristalle. Perovskit tritt als fein verteilte Nebenphase auf. In Zone Eins und deren Ausläufern entspricht die Zusammensetzung der Restschmelze sehr konstant NMS₂, wohingegen die Restschmelze in Zone Zwei vom Typ RS1 ist. Zone Zwei ist bei 1350/800°C am stärksten, hinsichtlich Kristallgröße und absoluter Fläche, ausgebildet

Während in den bereits beschriebenen Proben stets größere einzelne Kristalle in der zweiten Zone zur Heißeite hin auftreten, treten bei 1350/900°C (siehe Abbildung 3.23) nur einige wenige Kristalle in diesem Bereich auf. Die dendritische Zone Eins hingegen ist wiederum an der Kaltseite zu finden und enthält abermals fein verteilten Perovskit und glasig erstarrte Restschmelze, vom Typ NMS₂, in den Zwischenräumen. Die Mineralphasen in Zone Zwei umfassen NCMS, Merwinit und Calcium-Titan-Doppelperovskit und

3 Untersuchungen und Ergebnisse

sind im Vergleich zu den 1350/800°C- Kristallen kleiner und schwächer ausgebildet. Den Hauptanteil der Phasen bildet eine glasig erstarrte Restschmelze, welche der Zusammensetzung RS1 entspricht.

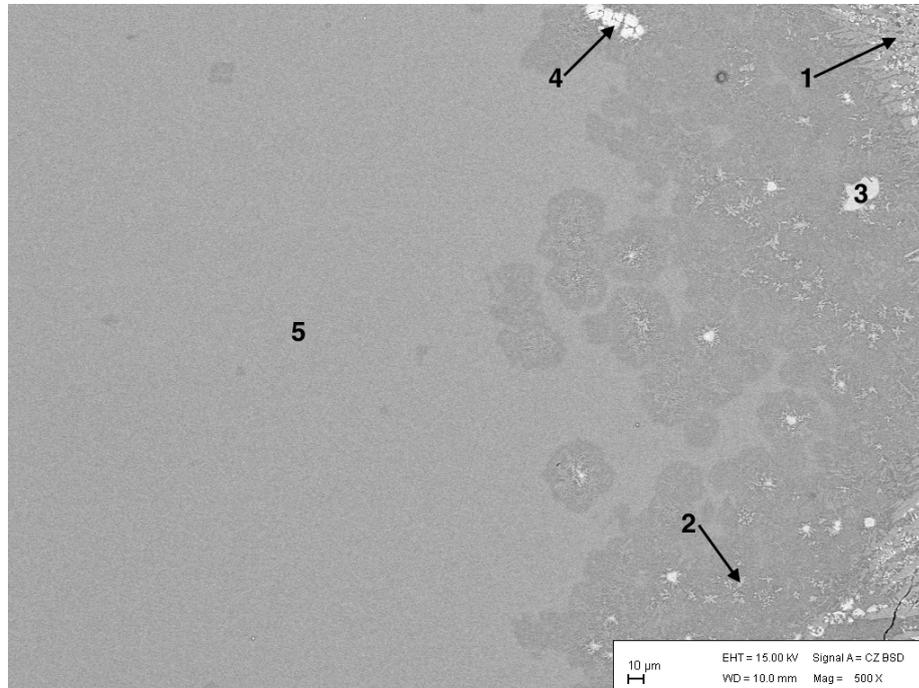


Abbildung 3.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der 1350/900°C Probe: (1) NCMS, (2) Merwinit, (3) Calcium-Titan-Doppelperovskit, (4) Perovskit und (5) glasig erstarrte Restschmelze (RS1)

Eine Zusammenfassung der auftretenden Phasen kann aus Tabelle 3.5 entnommen werden:

Phase	1350/600°C	1350/700°C	1350/800°C	1350/900°C
Merwinit	+	+	+	+
NCMS	++	++	++	++
Perovskit	+	+	+	+
Calcium-Titan-Doppelperovskit	+	+	+	+

Tabelle 3.5: Auftretende Phasen der Schlackenproben nach den DHTT-Untersuchungen (++ Hauptphase, + Nebenphase)

4 Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Aus den SHTT-Versuchen geht hervor, dass die untersuchte Schlacke sowohl eine hohe Kristallisationsneigung als auch eine hohe Kristallwachstumsgeschwindigkeit aufweist. Die untersuchte Schlacke besitzt im TTT-Diagramm nur eine Nase, welche ihr zeitliches Minimum bei 970°C hat und somit gut mit den Ergebnissen von Rocabois et. al zusammenpassen, welche die Nasenposition bei ca. 0,77 der Schmelztemperatur vermuten [16]. Die Zeit, bis ein kristalliner Anteil von 50% bzw. 80% der aufgespannten Schlacke erreicht sind, liegt für Versuchstemperaturen bis 1100°C unter 10 Sekunden und damit weit unterhalb der von kommerziell eingesetzten F-haltigen Schlacken. Diese beginnen erst nach ca. 10 Sekunden zu kristallisieren (Vergleich siehe Abbildung 4.1a). Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens an $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ (C-S-T-N-A) Schlacken zeigten, dass die Inkubationszeit der Kristalle mit steigendem Na_2O -Gehalt gesenkt werden kann (siehe Abbildung 4.1b) [41].

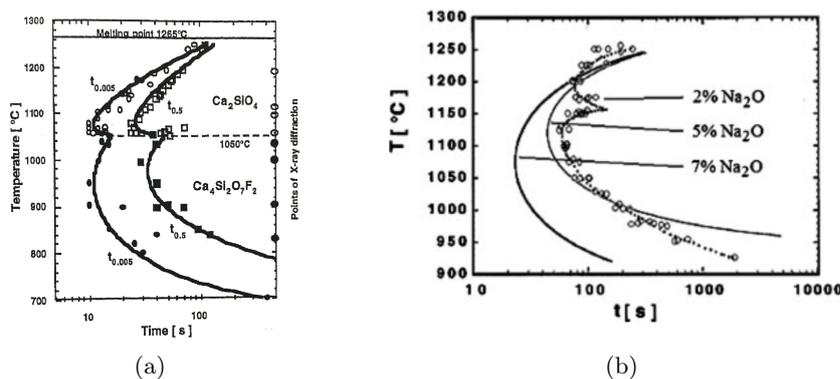


Abbildung 4.1: (a) Beispiel für ein TTT-Diagramm für eine kommerziell eingesetzte Gießschlacke ($t_{0,005}$ entspricht einem kristallinen Anteil von 0,5%, $t_{0,5}$ von 50%) [52] und (b) der Einfluss von Na_2O auf das Kristallisationsverhalten einer C-S-T-N-A-Schlacke [41]

Die vorliegende Schlacke weist einen sehr hohen Anteil von 18,7% Alkalien auf, welcher relativ hoch ist und die Diffusion positiv beeinflusst. Vorliegender Literatur ([41, 53, 39]) zufolge ist, je nach C/S-Verhältnis, ein Alkalienanteil von maximal 8% für Gießschlacken geeignet. Die Basizität der Schlacke beeinflusst ebenfalls die Kristallisationsneigung und die Inkubationszeit. Die untersuchte Schlacke weist eine gängige ([39, 41]) Basizität von 0,77 auf. Wenn die Bildung von Perovskit erwünscht ist, ist eine Basizität < 1 nicht optimal [39]. Das Ti^{4+} -Ion besitzt eine geringere Dietzel'sche Feldstärke als SiO_2 und basische Oxide bilden daher bevorzugt silikatische Verbindungen aus. Perovskit und Calcium-Titan-Doppelperovskit treten in dieser Probe nur bei hohen ($>1070^\circ\text{C}$) Versuchstemperaturen, nachdem NCMS und Merwinit bereits kristallisiert sind, auf. NCMS bildet die Hauptphase im gesamten Temperaturbereich. Während in den unteren Temperaturbereichen ($<1070^\circ\text{C}$) NCMS ausschließlich mit Merwinit vergesellschaftet ist, tritt über 1070°C neben Perovskit und Calcium-Titan-Doppelperovskit noch Akermanit auf. Qi et. al [37] und Klug et. al [41] konnten die Eignung von Perovskit als Ersatz für Cupridin bestätigen. Die Auswirkungen von NCMS auf den Stranggussprozess sind bisher

4 Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

allerdings nicht untersucht worden. Es ist jedoch anzunehmen, dass nicht die Mineralphase selbst, sondern viel mehr die Ausbildung und der Anteil der Mineralphase den Wärmeübergang beeinflussen.

Die Proben nach den SHTT-Versuchen zeigen, dass die Kristallgröße stark von der Temperatur abhängt und mit steigender Temperatur zunimmt. In Abbildung 4.2 ist dieses Verhalten dargestellt:

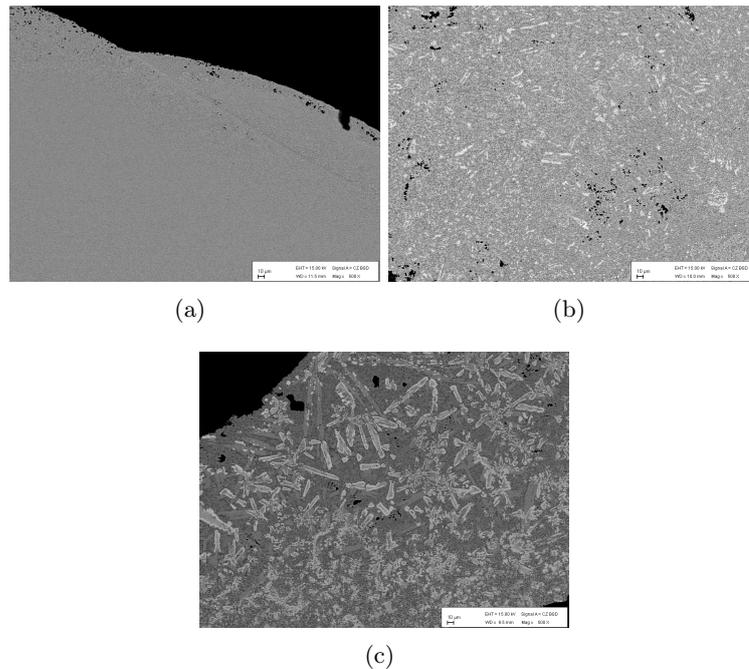


Abbildung 4.2: Gegenüberstellung der Kristallgrößen nach den SHTT-Versuchen bei (a) 1050°C , (b) 1100°C und (c) 1150°C .

Bei tiefen Temperaturen ist in der abgeschreckten Schlacke eine hohe Keimbildungsgeschwindigkeit zu beobachten, die Kristallisationsgeschwindigkeit ist jedoch relativ niedrig, da sie mit sinkender Temperatur aufgrund der steigenden Viskosität der Schlacke und der sinkenden Diffusion abnimmt. Dies führt zur Bildung kleiner, oft fein verteilter, langsam wachsender Kristalle. Mit steigender Temperatur verbessern sich die Diffusionsbedingungen durch das Absinken der Viskosität. Gleichzeitig werden bei höheren Temperaturen weniger Keime ausgebildet, was zur Ausbildung größerer Kristalle führt. Die absolut größten Kristalle der gesamten Untersuchungen treten bei den SHTT-Versuchen bei 1200°C auf.

Bei den DHTT-Versuchen kann durch die in-situ Beobachtungen bei allen untersuchten Temperaturgradienten das gleiche Erstarrungsverhalten festgestellt werden: In den ersten Sekunden des Versuches erstarrt vom kalten Ende weg eine kristalline Front, welche in Richtung des heißen Endes wächst. Nach dem raschen Kristallisieren dieser Fläche (max. ca. 45% bei $1350/600^{\circ}\text{C}$ und min. ca. 33% bei $1350/900^{\circ}\text{C}$), welche den Großteil der gesamten Kristallisation ausmacht, dominiert die Kristallisation aus der flüssigen Schlacke das Erstarrungsverhalten. Dabei bilden sich in der Nähe der bereits erstarrten Zone Kristalle aus. Diese werden mithilfe der Marangonikonvektion in der Schlacke transportiert. Dadurch kommt es bei den Diagrammen aus Abbildung 3.19 zu Schwankungen der Kurvenverläufe. Vor allem bei den Darstellungen der kristallinen Anteile von 5% bzw.

4 Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

50% sind diese klar zu erkennen. Bei Beginn und Ende der Kristallisation findet (noch) kein Kristalltransport statt, weshalb die Kurven gleichmäßiger verlaufen. Üblicherweise erfolgt der Transport in Richtung des heißen Endes. Dies führt beim Überschreiten der Schmelztemperatur zu einem Auflösen der Kristalle, bevor sich diese an die bestehende Kristallisationsfront, nahe dem kalten Ende, anlagern können. Dies ist der Fall für die 1350/600- und 1350/900°C-Versuche. Vor allem bei 1350/800°C und leicht abgeschwächt bei 1350/700°C kann beobachtet werden, dass sich die Strömung in der Schlacke nach ca. sechs Minuten Versuchsdauer ändert und die Kristalle nicht mehr nahe genug ans heiße Ende transportiert werden, um ihren Schmelzpunkt zu erreichen und zum kalten Ende zurück befördert werden, wo sie sich an der Kristallisationsfront anlagern (siehe Peak nach ca. 360 Sekunden im Diagramm 3.16). Dies wirkt sich in einem erhöhten absoluten kristallinen Anteil bei den 1350/800°C-Untersuchungen aus, welcher auch aus dem Diagramm 3.17 klar zu erkennen ist. Während der kristalline Anteil, wie zu erwarten war, tendenziell mit steigender Temperatur der kalten Seite abnimmt, liegt dieser für die 1350/800°C-Versuche auf einem Niveau mit den 1350/700°C-Versuchen. Der ähnliche Verlauf dieser beiden untersuchten Temperaturgradienten setzt sich auch bei der Kristallisationsdauer (Diagramme aus Abbildung 3.19) fort. Bei 800°C an der kalten Seite benötigt die Kristallisation, bis 50% bzw. 95% abgeschlossen sind, zwar etwas länger als bei 700°C, dennoch zeigen beide Kurven einen ähnlichen Verlauf und decken sich auch beim Kristallisationsbeginn (0,5%) und nach 5% abgeschlossener Kristallisation weitgehend ab. Die vermehrte Anlagerung der Kristalle an die kristalline Front bei 1350/800°C wird auch aus Abbildung 3.18 ersichtlich.

Wie zu erwarten nimmt der maximal erreichte, kristalline Anteil mit sinkender Temperatur der kalten Seite und mit zunehmendem Abstand vom kalten Ende ab. Außerdem fallen die Kurven aus Abbildung 3.18 mit steigender Temperatur immer steiler ab. Dies gilt jedoch nur bis zu einem Abstand von ca. $0,4 d/d_0$. Die 1350/800°C-Kurve flacht danach bis ca. $0,6 d/d_0$ stark ab, bevor sie dann wieder abfällt. Der erhöhte maximale kristalline Anteil in diesem Bereich ist ein weiteres Indiz für die Anlagerung der durch homogene Kristallisation entstandenen Kristalle an die, vom Pt-Draht ausgehende Kristallfront, im späteren Verlauf des Versuches. Weiters treten bei 1350/800°C, entgegen den Erwartungen, die größten Kristalle der gesamten DHTT-Untersuchungen auf. Dies ist auf eine hohe Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei diesem Temperaturgradienten zurückzuführen (siehe Abbildung 3.16). Der Verlauf der 1350/800°C-Kurve steigt dabei zum Beginn am steilsten von allen Kurvenverläufen an und liegt danach zwischen den 1350/600°C- und 1350/700°C-Kurven. Nach 26 Sekunden (1350/800°C) und ca. 360 Sekunden (1350/700- und 1350/800°C) zeigen die Verläufe weitere kurzfristige Anstiege und überschreiten erneut alle anderen Kurvenverläufe. Der Großteil des Schlackenfilms weist bei diesen beiden Temperaturgradienten (700°C bzw. 800°C an der kalten Seite) Bedingungen auf, die hinsichtlich Keimbildung und Kristallwachstum günstig sind. Es wird auch vermutet, dass sich die Diffusionsbedingungen durch die Zirkulation in der flüssigen Schlacke verbessern. Darüber hinaus hat auch die Viskosität einen Einfluss auf den Diffusionsstrom. Diese ist bei 1350/800°C geringer als bei den niedrigeren Temperaturen der Kaltseite und daher ist die Ausbildung großer Kristalle möglich.

Die Dendriten in Zone Eins sind nur bei 1350/600°C sehr klein, während bei allen anderen Versuchen diese groß und gut ausgebildet sind. Dies liegt an der verhältnismäßig tiefen Temperatur von 600°C an der kalten Seite, welche in diesem Bereich nur eine eingeschränkte Rekristallisation aus der Glasphase zulässt. 700- und 800°C am kalten Ende führen dagegen zu gut ausgebildeten Dendriten in Zone Eins und größeren, nadeligen bis flächigen Kristallen in Zone Zwei. Auch hier tritt Calcium-Titan-Doppelperovskit wieder

4 Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

als Saum um Merwinit- bzw. NCMS-Kristalle in Zone Zwei auf. Die mineralogischen Untersuchungen zeigen deutlich, dass aufgrund des geringen C/S-Verhältnisses NCMS und nicht Merwinit als erstes aus der Schmelze kristallisiert. Dadurch verarmt die Schmelze an Na_2O und Merwinit bildet sich. Dabei steigt der Anteil von TiO_2 in der Restschmelze und Calcium-Titan-Doppelperovskit kristallisiert als Saum um NCMS bzw. Merwinit aus. Perovskit bildet sich in jenen Bereichen, die an SiO_2 verarmt sind. K_2O wird in nahezu allen Phasen eingebaut bzw. bleibt in der Restschmelze zurück.

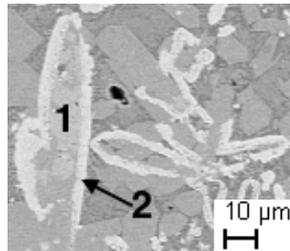


Abbildung 4.3: *Beispiel für einen NCMS/Merwinit- Kristall mit Calcium-Titan-Doppelperovskit Saum: (1) Merwinit/NCMS, (2) Calcium-Titan-Doppelperovskit*

Während für die Versuche bei $1350/800^\circ\text{C}$ die Bedingungen für Kristallwachstum am besten sind, zeigen die Versuche bei $1350/900^\circ\text{C}$ aufgrund der geringen treibenden Kraft die geringste Kristallwachstumsgeschwindigkeit und wegen des geringen Abstandes von der kalten Seite zum Schmelzpunkt den geringsten kristallinen Anteil.

5 Ausblick

Die untersuchte Schlacke eignet sich nur bedingt für den Einsatz im industriellen Stranggussprozess, kann allerdings als Ausgangspunkt für eine Anpassung der chemischen Zusammensetzung dienen. Für weiterführende Entwicklungen von geeigneten F-freien Gießschlacken könnte der Alkaliengehalt, unter der Einhaltung der Anforderungen an die Viskosität bei 1300°C und der Temperatur der homogenen Schmelze, modifiziert werden. Weiters muss die genaue Rolle der NCMS- und Merwinit Phase im Zusammenhang mit der Wärmeleitung in der Kokille geklärt werden. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes und das Auftreten von NCMS als Hauptphase bei allen Versuchen ist zu erwarten, dass sich die vorliegende Phasen-Paragenese nicht negativ auf die Wärmeübertragung auswirkt, da vor allem die Anzahl, Größe und Kristallform eine Rolle spielt. Die schnelle Kristallisation könnte sich im Hinblick auf den Einsatz sogar als positive Eigenschaft im Zusammenhang mit einem raschen Aufbau einer kristallinen Schlackenzone zwischen Kokille und Strang herausstellen, jedoch könnte sie in Bezug auf die Schlackenkranzbildung negativ sein.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Schwerdtfeger. *Metallurgie des Stranggießens: Gießen und Erstarren von Stahl*. Verl. Stahleisen, 1992.
- [2] W. Korte R. Scheel. *Stahl und Eisen 107*, 1987.
- [3] Z. Li R. P. Thackray K. C. Mills, A. B. Fox. Performance and properties of mould fluxes. *Ironmaking and Steelmaking, Vol. 32 (1), 26-34*, 2005.
- [4] S. Melzer A.A. Kampermann R. Boom J.A. Kromhout, C. Liebske. Proc. In *7th Intl. Conf. on Molten Slags, Fluxes, and Salts*, Riccione, Italien, 2008.
- [5] M. Larrecq P.V. Riboud. Proc. In *NOH-BOS Conf*, volume 62, pages 78–92, AIME Detroit, March 1979.
- [6] Y. Iida K. Emoto R. Tachibana T. Imai H. Bada T. Emi, H. Nakato. Influence of physical and chemical properties of mold powders on the solidification and occurrence of surface defects of strand cast slabs. In *Steelmaking conference proceedings 61*, pages 350–361, 1979.
- [7] Kwon O. et al. Optimization of mould oscillation pattern for the improvement of surface quality and lubrication in slab continuous casting. In *Proc. of the Steelmaking Conf.*, volume 74, pages 561–568, Washington, USA, 1991.
- [8] Suzuki M. et al. Development of a new mould oscillation mode for high-speed continuous casting of steel slabs. *ISIJ Int.*, 31:254–261, 1991.
- [9] W. Korte R. Scheel. Effect of different flux powder composition on continuous casting slags and casting practice. *MPT*, 6:22–33, 1987.
- [10] N. Kölbl H. Harmuth V. Kircher, I. Marschall. Impact of an increase of Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ on mold slag properties. In , 2014.
- [11] Taylor R. Mills K.C. . *Ironmaking and Steelmaking*, 15:187, 1988.
- [12] Yamauchi A. *Heat transfer phenomena and mould flux lubrication in continuous casting of steel*. PhD thesis, KTH, Stockholm, 2001.
- [13] Lever D. Bezerra C. Valadares C. Unamuno I. Larraudogoita J.J. Gisby J. Fox A.B., Mills K.C. Development of Fluoride-Free Fluxes for Billet Casting. *ISIJ International*, 45(7):1051–1058, 2005.
- [14] Kashiwaya Y. Cramb A. Orrling C., Tilliander A. Melting and solidification of mold slags. *Steelmaking conference proceedings*, 82:417–425, 1999.
- [15] J. Neal R.J. O’Malley. Proc. In *Intl. Conf. New Developments in Metall. Proc. Technol.*, page 73, Düsseldorf: METEC Congress, 1999.
- [16] P. Rocabois et al. In *6th Intl. Conf. Metall. Slags and Fluxes*, Stockholm, 2000.
- [17] M. Hanao. Mould fluxes for continuous casting. *Tetsu-tu-Hagané*, pages 23–28, 2002.

- [18] N. Machingawuta K. Lidell K.C. Mills P. Grieveson, S. Bagha. Physical properties of casting powders: Part 2 Mineralogical constitution of slags formed by powders. *Ironmaking and Steelmaking*, 15(4):181–186, 1988.
- [19] C. Righi R. Carli. Melting process of mold fluxes: in situ investigation. In *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2009*, pages 1121–1128, Santiago, Chile, 2009.
- [20] S.P. Andersson A. Salwen C. Eggertson C.A. Däcker, M. Glaes. Influence of slag rim formation on initial solidification of stainless steel. In *Proceedings of the 6th European Conference on Continouius Casting 2008*, Riccione, Italien, 2008.
- [21] P. Hooli. Layers in the Slag Film between Steel Shell and Mould in Continuous Casting of Stainless Steel. In *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2009*, pages 1029–1038, Santiago, Chile, 2009.
- [22] S. Wong D. Sawyers-Villers A.W. Cramb M.S. Bhamra, M.G. Charlesworth. Crystallization of fluxes under varying cooling rates. In *54th Electric Furnace Conference 1996*, pages 551–564, Dallas, Texas, 1996.
- [23] Toptygin A.M. Gusev M.P.-Zarubin S.V. Anisimov K.N., Longinov A.M. Investigation of the Mold Powder Film Structure and Its Influence on the Developed Surface in Continuous Casting. *Steel in Translation*, 46(7):489–495, 2016.
- [24] M. Kawamoto M. Hanao J. Kromhout, R. Boom. Development of mould flux for high speed thin slab casting. In *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2009*, pages 1041–1052, Santiago, Chile, 2009.
- [25] C.J. Rosa M.D. Lanyi. Viscosity of casting fluxes used during continuous casting of steel. *Metallurgical Transactions B*, 12 B(2):287–298, 1981.
- [26] A.W. Cramb Y. Kashiwaya, C.E. Cicutti. Crystallisation of mold slags. In *81th Steelmaking Conference Proceedings 1998*, pages 185–191, Toronto, Kanada, 1998.
- [27] K.C. Mills Z. Li, R.P. Thackray. Mould powder investigations for high-speed casting. In *Proceedings of the 6th European Conference on Continouius Casting 2008*, Kapstadt, Südafrika, 2004.
- [28] Leites A.V. Protection of Steel during Continuous Casting. In *Metallurgiya*, Moskau, Russland, 1984.
- [29] Boronenkov V.N. Popel S.I., Sotnikov A.I. Theory of Metallurgical Processes: Manual for Higher Education Institutions. In *Metallurgiya*, Moskau, Russland, 1986.
- [30] Zhang Y. Zhang Z., Wen G. Crystallization behavior of F-free mold fluxes. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 18(2):150, 2011.
- [31] Litvina A.D. Mogutnov B.M. Zaitsev A.I., Leites A.V. Investigation of the mould powder volatiles during continuous casting. *Steel Res.*, 65(9):368, 1994.
- [32] Seetharaman S. Persson M., Sridhar S. Kinetic studies of fluoride evaporation from slags. *ISIJ International*, 37(12):1711, 2007.
- [33] Freitas S.L. Pereira M.M.S.M.-Heck N.C. Vilela A.C.F. Jung D. Klug J.L., Silva D.R. Fluorine-Free Mould Powders for Billet Casting – Technological Parameters and Industrial Tests. *Steel research Int.*, 83(8):791–799, 2012.

- [34] Rocha I.P. Bolota J.R.-Carboni M.C. Scripnic I.L. Santos C.R. Mills K.C. Lever D. Bezerra M.C.C., Valadares C.A.G. Impact of Fluorine Free Mould Flux use on Continuous Casting Process. In *Contribution to XXXVII Steelmaking Seminar – International*, Porto Alegre, Brasilien, 2006.
- [35] Heck N.C. Vilela A.C.F.-Scheller P.R. Klug J.L., Hagemann R. Fluorine free mould slags for slab casting: Utilisation of the hot thermocouple technique to build TTT diagrams. In *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, Sao Paulo, Brasilien, 2012.
- [36] Sasaki Y. Ostrovski O.-Zhang C. Cai D. Kashiwaya Y. Yang J., Zhang J. Crystallization Behavior and Heat Transfer of Fluorine-Free Mold Fluxes with Different Na₂O Concentration. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 47(4):2447–2458, 2016.
- [37] Tang P. Qi X., Wen G. Investigation on heat transfer performance of fluoride-free and titanium-bearing mold fluxes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354:5444–5452, 2008.
- [38] Tang P. Liu Y. Wen G., Sridhar S. Development of Fluoride-Free Mold Powders for Peritectic Steel Slab Casting. *ISIJ International*, 47(8):1117–1125, 2007.
- [39] Sasaki Y. Ostrovski O.-Zhang C. Cai D. Kashiwaya Y. Yang J., Zhang J. In-situ Study of Crystallisation Behaviour of CaO–SiO₂–Na₂O–B₂O₃–TiO₂–Al₂O₃–MgO–Li₂O Fluorine-free Mould Fluxes with Different CaO/SiO₂ Ratios. *ISIJ International*, 56(4):574–583, 2016.
- [40] Klug J.L. Chou K.-Scheller P.R. Shu Q., Wang Z. Effects of B₂O₃ and TiO₂ on Crystallization Behavior of Slags in Al₂O₃–CaO–MgO–Na₂O–SiO₂ System. *Steel research Int.*, 84(11):1138–1145, 2013.
- [41] Heck N.C. Vilela A.C.F.-Heller H.P. Scheller P.R. Klug J.L., Hagemann R. Fluorine-Free Mould Powders for Slab Casting: Crystallization Control in the CaO–SiO₂–TiO₂–Na₂O–Al₂O₃ System. *Steel research Int.*, 83(12):1186–1193, 2012.
- [42] Cramb A.W. Ishii I. Kashiwaya Y., Cicutti C.E. Development of double and single hot thermocouple technique for in situ observation and measurement of mold slag crystallization. *ISIJ International*, 38(4):348–356, 1998.
- [43] Tilliander A. Kashiwaya Y. Orrling C., Cramb A.W. Observation of the melting and solidification behavior of mold slags. *Iron and Steelmaker*, 27(1):53–63, 2000.
- [44] Pham K.S. Akiyama S.-Ishii K. Kashiwaya Y., Nakauchi T. Crystallization behaviors concerned with TTT and CCT diagrams of blast furnace slag using hot thermocouple technique. *ISIJ International*, 47(1):44–52, 2007.
- [45] Cramb W. Prapakorn K., Seetharaman S. A Comparison of different techniques for determining the crystallisation temperature of slags. *Steelmaking conference proceedings*, pages 357–368, 2001.
- [46] Ordway F. . *Res. Natl. Bur. Stand*, 48:512, 1952.
- [47] Welch J.H. . *Sci. Instrm.*, 31:458, 1954.
- [48] Koelbl N. *Direkte Untersuchung des Aufschmelz- und Erstarrungsverhaltens von Gießpulvern und Gießschlacken unter Anwendung von Hochtemperaturverfahren*. PhD thesis, Montanuniversität, Leoben, 2010.

Literaturverzeichnis

- [49] Cramb A.W. Ishii I. Kashiwaya Y., Cicutti C.E. Crystallisation behavior of mold slags. *Steelmaking conference proceedings*, pages 185–191, 1998.
- [50] Scheller P. Lachmann S. Crystallization behaviour of synthetic mould slags. In *Proceedings of the 6th European Conference on Continuous Casting*, Riccione, Italien, 2008.
- [51] Marschall I. Harmuth H., Kölbl N. Investigation of mold powder crystallization - evaluation and interpretation of measurements from laboratory and production. 2011.
- [52] Cramb A.W. Kashiwaya Y., Cicutti C.E. An investigation of the crystallization of a continuous casting mold slag using the SHTT. *ISIJ International*, 38(4):357–365, 1998.
- [53] Nagata K. Nakada H. Crystallization of CaO–SiO₂–TiO₂ Slag as a Candidate for Fluorine Free Mold Flux. *ISIJ International*, 46(3):441–449, 2006.