



Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Masterarbeit



Ein Studium über die Krustenbildung im
Meniskus in der Kokille beim
Stranggießen

Tong Li, BSc

März 2019

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 25.03.2019

Unterschrift Verfasser/in
Tong, Li
Matrikelnummer: 01035014

Kurzfassung

Für den Stranggießprozess spielt das Gießpulver eine wesentliche Rolle. Die daraus entstehende Schlacke hat die Aufgabe das Stahlbad vor Reaktion mit der Umgebungsluft zu schützen, den Wärmetransport aus der Kokille zu regulieren und als Schmiermittel im Gießspalt zu fungieren. Während des Gießprozesses erstarrt an der Kokillenwand ein Schlackenrand aus halbaufgeschmolzenem Pulver und Flüssigschlacke. Diese Kruste befindet sich im Bereich des Meniskus. Erreicht die Krustendicke jedoch einen kritischen Wert, so kann sie zur Störung der Infiltration und somit zu Oberflächenfehlern in der Bramme führen.

In dieser Arbeit wird das Wachstumsverhalten dieser Krusten diskutiert. Dafür wurde die Abhängigkeit der Schlackenrandgröße von ausgewählten Gießparametern untersucht. Des Weiteren war es von Bedeutung die chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen von Krustenproben unterschiedlicher Gießpulver zu bestimmen um die Krustenbildung besser verstehen zu können. Hierbei kamen Analysemethoden, wie zum Beispiel Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: energydispersive X-rayspectroscopy, EDS), Röntgendiffraktometrie (englisch: X-raydiffraction, XRD) und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), zum Einsatz. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse erfolgte die Erstellung von Übersichtsbildern die die Phasenverteilungen über die Querschnitte unterschiedlicher Krustenarten beschreiben. Zusätzlich wurden die Auswirkungen des Schlackenrandes auf die Schlackeninfiltration und in weiterer Folge auf die Brammenqualität abgehandelt.

Im Zuge der Untersuchungen wurde festgestellt, dass bei der Verwendung von Gießpulver "164" Krusten mit einer sehr ausgeprägten vertikalen Wachstumsrichtung entstehen. Dies resultiert aus dem Kontakt des Schlackenrandes mit der Stranghaut im Zuge der Kokillenoszillation. Durch diesen Effekt wird die Oberflächenqualität der gegossenen Brammen negativ beeinflusst.

Schlagwörter: Stranggießen, Gießpulver, Krustenbildung, Schlackeninfiltration, Brammenqualität

Abstract

The use of mould powder is essential for the continuous casting process. It forms liquid slag which prevents reactions between the steel melt and air oxygen, regulates the heat flux from the mould and acts as a lubricant between the mould and the solidifying steel shell. During the casting process a slag rim consisting of semi-molten powder and slag solidifies on the mould wall. This crust is located near the steel meniscus. If the slag rim reaches a critical thickness, it might influence the slag infiltration and causes surface defects in the slab.

This thesis describes the growth behavior of the slag rim. For this reason, the dependence of the crust size on several casting parameters was investigated. Furthermore, it was important to determine the chemical and mineralogical compositions of the slag rim samples for a better understanding of the crust formation. The used analysis methods were scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence analysis (RFA). On the basis of these measurement results the creation of overview pictures which describe the phase distribution over the cross sections of different crust types was possible. In addition to this, the effects of the slag rim on slag infiltration and subsequently on the slab quality were investigated.

The results of the investigations show that by the use of powder "164" a very pronounced vertical slag rim growth will be observed during the process. This results from the contact of the crust with the steel shell in the course of the mould oscillation. This affects the slab surface quality in a negative way.

Key words: continuous casting, mould powder, slag rim formation, slag infiltration, slab quality

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-------------|
| Kurzfassung | I |
| Abstract | II |
| Inhaltsverzeichnis | I |
| Allgemeine Formelzeichen | III |
| Akronyme | V |
| Abbildungsverzeichnis | VI |
| Tabellenverzeichnis | VIII |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen | 2 |
| 2.1 Stranggusstechnik | 4 |
| 2.1.1 Kokillenzillation | 5 |
| 2.2 Gießpulver | 6 |
| 2.2.1 Aufgaben des Gießpulvers | 7 |
| 2.2.2 Auswahlkriterien der Gießpulver | 7 |
| 2.2.3 Chemische Zusammensetzung der Gießpulver | 11 |
| 2.2.4 Mineralogische Zusammensetzung der Gießpulver | 12 |
| 2.2.5 Veränderungen des Gießpulvers während des Betriebs | 14 |
| 2.2.6 Gießpulververbrauch | 16 |
| 2.3 Schlackenkrusten | 18 |
| 2.3.1 Wachstumsverhalten | 19 |
| 2.3.2 Auswirkung auf die Schlackeninfiltration | 23 |
| 2.3.3 Auswirkung auf die Oberflächenqualität der Brammen | 24 |
| 2.4 Untersuchungsmethoden | 26 |
| 2.4.1 Chemische Analyse | 26 |
| 2.4.2 Röntgendiffraktometrie | 27 |
| 2.4.3 Rasterelektronenmikroskopie | 28 |
| 3 Probenahme | 29 |
| 3.1 Probenahmeverfahren | 31 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2 Vermessung der Krusten | 33 |
| 4 Betriebliche Beobachtung | 34 |
| 4.1 Einfluss von Gießparameter auf die Krustenbildung | 34 |
| 4.2 Auswirkungen der Krustenbildung auf den Gießprozess..... | 38 |
| 5 Ergebnisse der Krustenuntersuchung..... | 43 |
| 5.1 Ergebnisse der chemische Analyse | 43 |
| 5.2 Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie..... | 46 |
| 5.3 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie..... | 50 |
| 5.4 Phasenverteilung der Krusten..... | 52 |
| 6 Zusammenfassung der Ergebnisse | 60 |
| 7 Ausblick..... | 62 |
| 8 Literaturverzeichnis..... | 63 |
| A Anhang | i |
| A.1 Daten des Gießpulvers | i |
| A.2 Ergebnisse der chemischen Analyse | viii |
| A.3 Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie..... | xv |
| A.4 Ergebnisse der EDS-Untersuchung | xx |

Allgemeine Formelzeichen

| | |
|------------------|--|
| { } | Gasphase |
| [] | Schmelze |
| () | Schlackenphase |
| < > | Feuerfestmaterial, nichtmetallische Einschlüsse |
| A | Amplitude des Kokillenhubes |
| A_A | Vorexponentieller Faktor nach Arrhenius |
| A_W | Vorexponentieller Faktor nach Weymann-Frenkel |
| B_2 | Basizität |
| β | Kokillenkonzentration |
| δ | Peritektisches Gefüge |
| E_A | Aktivierungsenergie nach Arrhenius |
| η | Viskosität |
| E_W | Aktivierungsenergie nach Weymann-Frenkel |
| f | Oszillationsfrequenz |
| γ | Austenitisches Gefüge |
| h_{Hub} | Hubhöhe |
| K | Kelvin |
| Λ_{korr} | Korrekte optische Viskosität |
| Pa·s | Pascal Sekunde |
| p_{Fe} | ferrostatistischer Druck |
| p_N | Druck zwischen Stahlbadmeniskus und Kruste während t_N |
| q | Wärmestromdichte |
| Q | Gewichtsabnahme des Gießpulversilos |
| R | relative Gaskonstante |

| | |
|--------------------------|---------------------|
| ρ_{Schlacke} | Schlackendichte |
| T_g | Gießtemperatur |
| T_{Liquid} | Liquidustemperatur |
| t_N | Negative-Strip-Time |
| t_P | Positive-Strip-Time |
| T_{Solid} | Solidustemperatur |
| v_g | Gießgeschwindigkeit |
| Gew.-% | Gewichtsprozent |

Akronyme

| | |
|------------------|--|
| BB | Brammenbreite |
| BD | Brammendicke |
| BKV | Betriebliche Kleinversuche |
| BSA | Äußere Breitseite der Kokille |
| BSI | Innere Breitseite der Kokille |
| EDS | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| GP | Gießpulver |
| GPV | Gießpulververbrauch |
| ICDD | International Centre of Diffraction Data |
| ICP-OES | Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie |
| M _R | Aufschmelzrate (melting rate) |
| NMI | Nichtmetallische Einschlüsse (non-metallic inclusions) |
| OM | Oszillationsmarken |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RFA | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| SEN | Tauchrohr (submerged entry nozzle) |
| SSO | Schmalseite Ost der Kokille |
| SSW | Schmalseite West der Kokille |
| T _{Br.} | Break Temperature |
| TRIP | Transformation Induced Pasticity |
| ULC | Ultra Low Carbon |
| XRD | Röntgendiffraktometrie |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 2-1: Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, nach [2]. | 2 |
| Abbildung 2-2: Verfahrensweg vom Erz bis zum gegossenen Stahl [4]. | 4 |
| Abbildung 2-3: Aufbau einer Gießanlage, nach [8]. | 5 |
| Abbildung 2-4: Definition der "Positive-" und "Negative-Strip-Time" [7]. | 6 |
| Abbildung 2-5: Gießpulverzugabe. | 7 |
| Abbildung 2-6: Einfluss verschiedener Gießpulverkomponenten auf die Viskosität [33]. | 12 |
| Abbildung 2-7: Meniskusbereich des Stahlbades, nach [28,51,51,52]. | 18 |
| Abbildung 2-8: Temperaturverteilung im Meniskusbereich, nach [21]. | 19 |
| Abbildung 2-9: "Painting"-Mechanismus, nach [26]. | 20 |
| Abbildung 2-10: Vertikales Krustenwachstum und Meniskusabdruckbildung, nach [26]. | 20 |
| Abbildung 2-11: Meniskusabdrücke an einer entnommenen Krustenprobe. | 21 |
| Abbildung 2-12: Aufblähen der Kruste durch Kohlenstoffverbrennung, nach [53]. | 21 |
| Abbildung 2-13: Stark poröse Krustenprobe. | 22 |
| Abbildung 2-14: Unterschied in der Krustenbildung zwischen Breitseite und Schmalseite. | 23 |
| Abbildung 2-15: Störung der Schlackeninfiltration durch Kruste, nach [22,53]. | 24 |
| Abbildung 2-16: Einfluss der Kruste auf die Bildung von Oszillationsmarken, nach [14,54]. | 24 |
| Abbildung 2-17: Einfluss der Krusten auf die "Hook"-Bildung, nach [14,26]. | 25 |
| Abbildung 2-18: Entstehung von Oberflächenvertiefungen, nach [14]. | 26 |
| Abbildung 3-1: Vergleich der beiden Oszillationsprogramme. | 31 |
| Abbildung 3-2: Krustenentnahmewerkzeug. | 31 |
| Abbildung 3-3: Positionsbezeichnung der Kokille. | 32 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 3-4: Schema der Probenahme. | 32 |
| Abbildung 3-5: Krustenabmessungen. | 33 |
| Abbildung 4-1: Einfluss von Probenverweilzeit in der Kokille auf die Krustenhöhe. | 34 |
| Abbildung 4-2: Krustenproben der BKV 3; Non-Sinus-Muster (links) und Sinus-Muster (rechts). | 36 |
| Abbildung 4-3: Krustenproben der BKV 2; $v_g = 0,71$ m/min (links) und $v_g = 0,67$ m/min (rechts). | 36 |
| Abbildung 4-4: Einfluss von durchschn. T_g nach 100 h Gießzeit auf die Krustendicke. | 37 |
| Abbildung 4-5: Ausgewählte "164"-Probe für die Auswertung. | 38 |
| Abbildung 4-6: Verlauf des äquivalenten Reibungskoeffizienten. | 39 |
| Abbildung 4-7: Verlauf des Gießpulververbrauchs. | 40 |
| Abbildung 4-8: Verlauf der Wärmestromdichte. | 41 |
| Abbildung 4-9: Vergleich zwischen "164" und "174" hinsichtlich Einschlussfehler. | 42 |
| Abbildung 5-1: Eingebettete und geschliffene Krustenprobe ("127"). | 50 |
| Abbildung 5-2: Legende für die Übersichtsbilder der Krusten. | 52 |
| Abbildung 5-3: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "130". | 53 |
| Abbildung 5-4: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "132". | 54 |
| Abbildung 5-5: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "174". | 55 |
| Abbildung 5-6: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "164". | 56 |
| Abbildung 5-7: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "167". | 57 |
| Abbildung 5-8: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "127". | 58 |
| Abbildung 5-9: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "163". | 59 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|------|
| Tabelle 2-1: Mathematische Modelle zur Bestimmung von Schlackenviskosität [18–20]. ... | 9 |
| Tabelle 2-2: Bandbreite der chemischen Zusammensetzung von Gießpulvern [31]. | 11 |
| Tabelle 2-3: Rohstoffe für die Herstellung von handelsüblichen Gießpulvern [5,38–44]. ... | 14 |
| Tabelle 2-4: Berechnungsmethoden für den Gießpulververbrauch, nach [49]. | 17 |
| Tabelle 3-1: Gießpulverkurzzeichen. | 29 |
| Tabelle 3-2: Daten der Oszillationsprogramme. | 31 |
| Tabelle 3-3: Probenanzahl des jeweiligen Gießpulvers. | 33 |
| Tabelle 4-1: Auswahlkriterien der Schmelzchargen. | 42 |
| Tabelle A-1: Herstellerdatenblatt von “130” [69]. | i |
| Tabelle A-2: Herstellerdatenblatt von “132” [70]. | ii |
| Tabelle A-3: Herstellerdatenblatt von “174” [69]. | iii |
| Tabelle A-4: Herstellerdatenblatt von “164” [70]. | iv |
| Tabelle A-5: Herstellerdatenblatt von “167” [69]. | v |
| Tabelle A-6: Herstellerdatenblatt von “127” [70]. | vi |
| Tabelle A-7: Herstellerdatenblatt von “163” [69]. | vii |
| Tabelle A-8: Chemische Zusammensetzung der Kruste (“130”). | viii |
| Tabelle A-9: Chemische Zusammensetzung der Kruste (“132”). | ix |
| Tabelle A-10: Chemische Zusammensetzung der Kruste (“174”). | x |
| Tabelle A-11: Chemische Zusammensetzung der Kruste (“164”). | xi |
| Tabelle A-12: Chemische Zusammensetzung der Kruste (“167”). | xii |
| Tabelle A-13: Chemische Zusammensetzung der Kruste (“127”). | xiii |
| Tabelle A-14: Chemische Zusammensetzung der Kruste (“163”). | xiv |
| Tabelle A-15: Phasenzusammensetzung der Kruste (“130”). | xv |
| Tabelle A-16: Phasenzusammensetzung der Kruste (“132”). | xv |

Tabelle A-17: Phasenzusammensetzung der Kruste ("174")..... xvi

Tabelle A-18: Phasenzusammensetzung der Kruste ("164")..... xvii

Tabelle A-19: Phasenzusammensetzung der Kruste ("167")..... xvii

Tabelle A-20: Phasenzusammensetzung der Kruste ("127").....xviii

Tabelle A-21: Phasenzusammensetzung der Kruste ("163")..... xix

1 Einleitung

Eine kontrollierte Strangschalenbildung im Bereich des Stahlmeniskus während des Stranggießens garantiert eine hohe Oberflächenqualität der hergestellten Brammen. Um dies zu gewährleisten, ist die Verwendung von Gießpulver (GP) in der Stranggießkokille unerlässlich. Dieser Hilfsstoff wird während des Gießbetriebes kontinuierlich auf die Stahlschmelze aufgegeben, wo er durch die vorherrschenden hohen Temperaturen aufschmilzt. Die sich bildende Gießpulverschlacke hat mehrere Funktionen: Sie schützt das Stahlbad vor Reoxidation mit dem Luftsauerstoff, gewährleistet einen gleichmäßigen Wärmeübergang zwischen Strangschale und Kokille, nimmt Verunreinigungen auf und schmiert die Kokillenwand durch eine glasig-viskose Schicht.

Im Meniskusbereich bildet sich eine Schlackenkruste bestehend aus halb aufgeschmolzenem Gießpulver und wiedererstarrender Schlacke an der Kokillenwand. Die Anwesenheit dieser Verklumpungen kann die Infiltration der Schlacke in den Spalt zwischen Stranghaut und Kokillenwand wesentlich beeinflussen. In Extremfall kann diese Kruste die frisch gebildete Stranghaut im Zuge der Kokillenoszillation berühren und verformen. Dieser Vorgang führt zu Makroeinschlüssen, Poren sowie Rissen in oberflächennahen Bereichen der vergossenen Brammen.

In der vorliegenden Arbeit werden Krustenproben der voestalpine Stahl GmbH in Linz untersucht. Die im Betrieb verwendeten Gießpulver (GP) stammen von Lieferant A und Lieferant B. Das Ziel ist die Bestimmung der für die Krustenbildung verantwortlichen GP-Komponenten. Nach Rücksprache mit den Herstellern sollen die Zusammensetzungen der untersuchten Pulver hinsichtlich Krustenminimierung angepasst werden.

Ein weiterer wichtiger Teil der Arbeit ist die Ermittlung einer Korrelation zwischen der Krustengröße und den Gießparametern. Die Kenntnis über den Einfluss von Prozessbedingung auf die Schlackenrandbildung ist von großer Bedeutung. Die einzelnen Größen sollen in Zukunft so abgeändert werden, dass sich die Krustenproblematik unbemerkbar macht.

2 Theoretische Grundlagen

Stahl ist der mit Abstand meist verwendete metallische Werkstoff. Laut Norm wird er als die Werkstoffgruppe definiert, deren Hauptbestandteil Eisen ist und einen Kohlenstoffgehalt von unter 2,06 % Massenanteil aufweist. Lediglich eine überschaubare Anzahl an Chromstählen kann mehr als 2,06 % C enthalten. Sonst sind Eisenbasislegierungen mit höheren Kohlenstoffgehalten unter dem Namen Gusseisen bekannt (siehe **Abbildung 2-1**). [1,2]

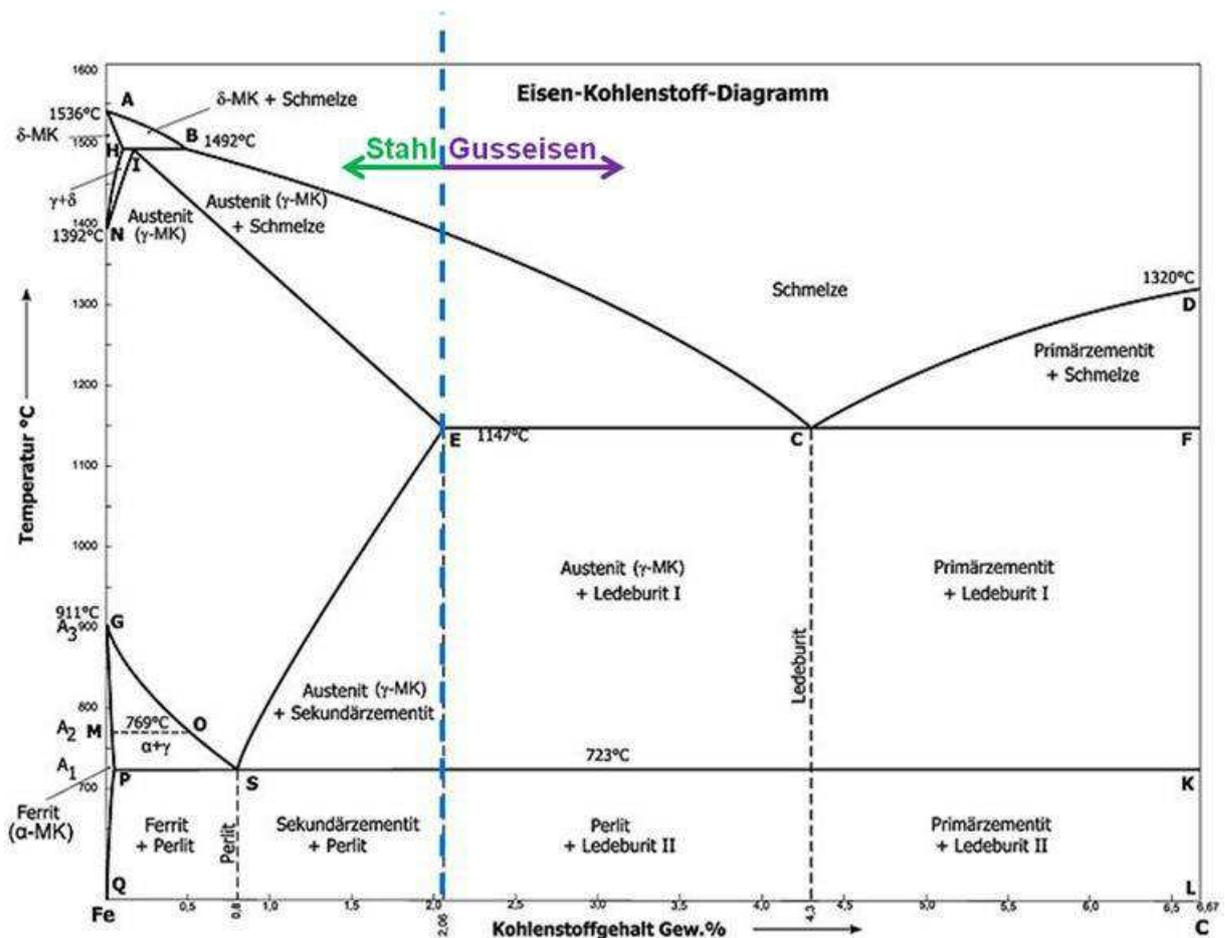


Abbildung 2-1: Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, nach [2].

Weltweit wird Stahl zum Großteil über die Hochofen-Strangguss-Route hergestellt (siehe **Abbildung 2-2**). Eisen kommt in der Natur nicht in elementarer Form vor, sondern in

chemischen Verbindungen wie Oxiden und Hydroxiden. Im Hochofen werden diese unter Einsatz von Koks aus der Kokerei reduziert. Dabei ist es wichtig, dass die gebildeten Reduktionsgase die Schüttgutsäule gut durchströmen können, um so eine gute Gasausnutzung zu erzielen. Feinkörnige Einsatzstoffe können die Durchgasbarkeit im Ofen enorm verschlechtern. Deshalb müssen sie vorher in der Sinteranlage zu grobkörnigen porösen Massen verarbeitet werden. Nach der Reduktion und Aufschmelzung der Erze verlässt das flüssige, mit Kohlenstoff gesättigte, Roheisen zusammen mit einer Schlacke das Aggregat über ein Abstichloch. Anschließend erfolgt eine Dichtentrennung der beiden Schmelzen. Für den Transport des flüssigen Roheisens in das Stahlwerk, werden Torpedopfannen eingesetzt um so die Wärmeverluste zu minimieren. Unter oxidierender Atmosphäre im Konverter ist die Entschwefelung nicht möglich, deshalb ist es notwendig den Schwefel vorher beispielsweise mittels Kalk abzubinden und zu entfernen. Nach der Entschlackung erfolgt das Chargieren der Schmelze in den Konverter. In diesem Aggregat wird das Roheisen zum Rohstahl verblasen. Dabei verbrennen der Kohlenstoff und zeitgleich auch andere Begleitelemente wie Silizium, Mangan und Phosphor. Am Ende dieses sogenannten Frischprozesses fließt die Schmelze in eine Gießpfanne. Direkt im Anschluss wird Aluminium zugesetzt um überschüssigen Sauerstoff aus dem Stahl zu entfernen. Dieser Vorgang wird Aluminiumdesoxidation genannt. Anschließend werden in der Sekundärmetallurgie verschiedene Legierungselemente hinzugegeben und damit die erwünschte Endzusammensetzung des Stahles eingestellt. Mit Hilfe einer Vakuumanlage ist es möglich die in der Schmelze gelösten Gase zu entfernen. Wasserstoff zum Beispiel kann den Stahlwerkstoff brüchig machen. Die Kräne transportieren die Gießpfannen nach den Behandlungen weiter zur Gießanlage. Früher wurde der Stahl zu Blöcken vergossen, doch moderne Hütten verwenden eine Stranggusstechnik, die viele Vorteile gegenüber dem Blockguss mit sich bringt. Die gegossenen Stranggussprodukte wie zum Beispiel Brammen und Knüppel werden noch im Walzwerk umgeformt und weiterverarbeitet. [3]

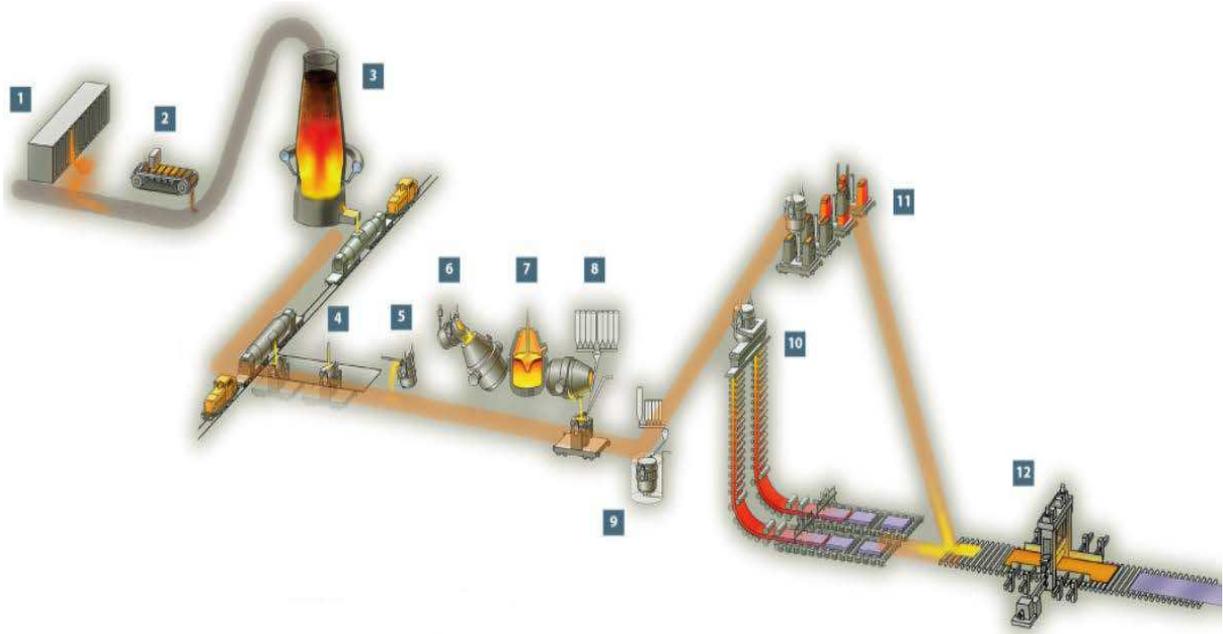


Abbildung 2-2: Verfahrensweg vom Erz bis zum gegossenen Stahl [4]

- 1) Kokerei, 2) Sinteranlage, 3) Hochofen, 4) Entschwefelung des Roheisens, 5) Abziehen der Schlacke, 6) Befüllen des Konverters, 7) Frischen des Roheisens, 8) Legieren des Stahles, 9) Vakuumanlage, 10) Stranggießanlage, 11) Blockguss und 12) Walzgerüst.

2.1 Strangusstechnik

Die Technik des Stranggießens wurde entwickelt um den Blockguss zu ersetzen. Das kontinuierliche Vergießen eines Stahlstranges bringt ein viel höheres Ausbringen im Vergleich zum diskontinuierlichen Blockgussverfahren. Letzteres produziert Blöcke mit unbrauchbaren Kopf- und Fußanschnitten, worin sich Seigerungs- sowie Lunkerfehler befinden, die im Zuge der Erstarrung entstehen. Diese Teile werden abgeschnitten und später als Schrott wieder eingeschmolzen. Der übrig gebliebene Blockabschnitt ist häufig nur mit mehreren Zwischenerwärmungen auf die geforderten Endabmessungen verformbar. Einer der großen Vorteile des Stranggusses liegt genau darin, dass hierbei Gießformate möglich sind, die näher an die Endabmessungen herankommen und so Verformungsschritte eingespart werden können. Gleichzeitig sind eine über die Stranglänge gleichmäßige Qualität, sowie eine deutliche Energieeinsparung erzielbar. Deshalb ist bei großen Produktionsmengen der Strangguss trotz der höheren Anlagenkosten, die wirtschaftlichere Variante. [5]

Um einen Strang zu gießen, werden im Allgemeinen mehrere Pfannen mit flüssigem Stahl benötigt. Die Gesamtheit dieser Pfannen und die damit verbundenen Gießvorgänge werden als eine Gießsequenz bezeichnet. Flüssiger Stahl wird zunächst aus der Stahlgießpfanne in einen Stranggussverteiler gegossen. Über ein Tauchrohr (SEN, submerged entry nozzle) fließt die Schmelze anschließend in die wassergekühlte Kupferkokille, wo eine Strangschale erstarrt. Die Ausflussgeschwindigkeit des flüssigen Stahles muss mit der Ausfördergeschwindigkeit des Stranges so abgestimmt sein, dass sich während der gesamten Gießsequenz ein annähernd gleichbleibender Stahllevel in der Kokille einstellt. Nachdem der Strang die Kokille verlassen hat, wird er von mehreren Stützrollen geführt. Zwischen den Rollen befinden sich Wasserdüsen, die den Stahl weiter abkühlen. Im Kern des Stranges befindet sich zu diesem Zeitpunkt immer noch ein beachtlicher Anteil an flüssiger Schmelze. Über diesen sogenannten Sumpf steigen während des gesamten Erstarrungsvorgangs nichtmetallische Einschlüsse und Gasbläschen an die Basisoberfläche auf. (siehe **Abbildung 2-3**) [6,7]

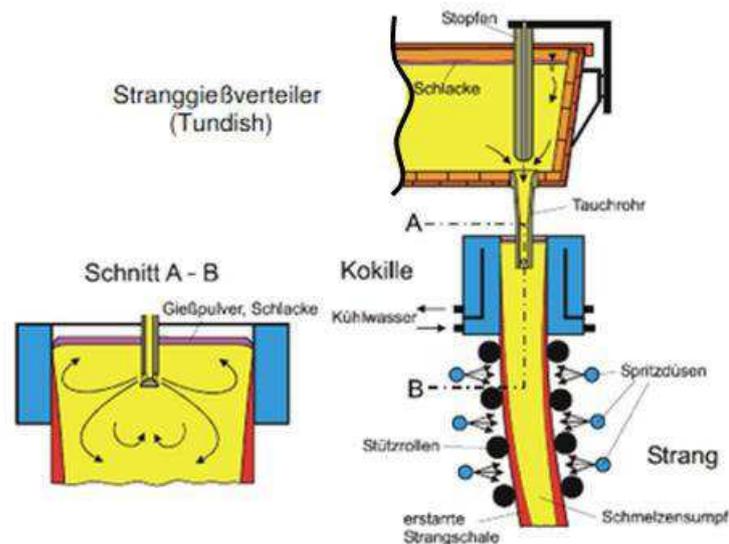


Abbildung 2-3: Aufbau einer Gießanlage, nach [8].

2.1.1 Kokillenoszillation

Während des Stranggießens bewegt sich die Kokille sinusförmig auf und ab. Durch diese Oszillation wird das Kleben der neu gebildeten Strangschale an der Kupferplatte verhindert. Ebenso wichtig ist diese Schwingungsbewegung für die Schlackeninfiltration. Überholt die Kokille bei der Abwärtsbewegung den ausfahrenden Strang, so entstehen Drücke im Bereich des Stahlmeniskus, die die Schlacke in den Gießspalt pressen. Die Zeit in der dieser Effekt einsetzt wird als „Negative-Strip-Time“ t_N bezeichnet. Wird von einem Bezugssystem

ausgegangen bei der die Gießrichtung negativ ist, so lässt sich die „Positive-Strip-Time“ t_p als die Zeit definieren, in der die Kokillengeschwindigkeit größer ist als die Gießgeschwindigkeit v_g (siehe **Abbildung 2-4**). Um hohe Oberflächengüten der Brammen und Betriebssicherheit zu erzielen, müssen die Parameter Oszillationsfrequenz f und Hubhöhe h_{Hub} auf die Gießgeschwindigkeit abgestimmt sein. [7]

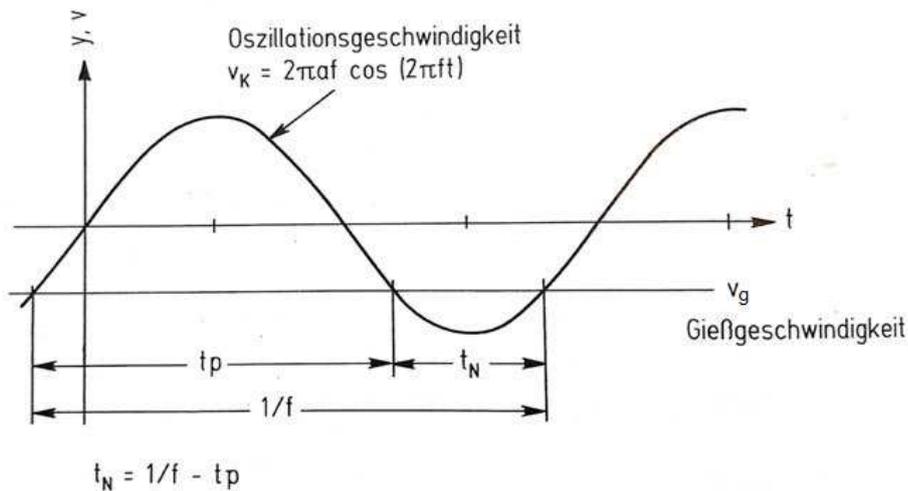


Abbildung 2-4: Definition der "Positive-" und "Negative-Strip-Time" [7].

2.2 Gießpulver

Im Stranggießprozess werden Schlackenbildner eingesetzt um eine hohe Brammenqualität und Betriebssicherheit zu erzielen. Diese sogenannten Gießpulver werden während des Gießens kontinuierlich und gleichmäßig auf das Stahlbad in der Kokille verteilt. Durch die enorme Hitze des Stahlbades wird das Material aufgeschmolzen. Eine Wärmebildkamera kontrolliert dieses Aufschmelzen, detektiert sie einen örtlichen Temperaturanstieg an der Oberfläche, so reagiert die Pulverzuführungsanlage mit einer Erhöhung der Zugabemenge an dieser Stelle (siehe **Abbildung 2-5**). [5,9–11]

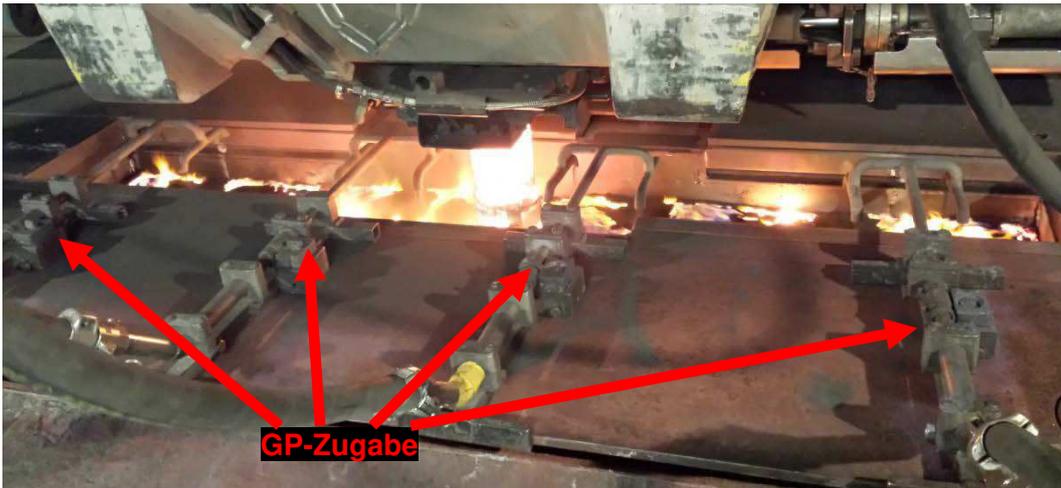


Abbildung 2-5: Gießpulverzugabe.

2.2.1 Aufgaben des Gießpulvers

Gießpulver haben mehrere Anforderungen zu erfüllen. Sie schützen den flüssigen Stahl vor der Atmosphäre, dabei werden die Reoxidation durch Luftsauerstoff und die Stickstoffaufnahme verhindert. Um die Wärmeverluste an der Badoberfläche zu minimieren, besitzt die Pulverschicht eine isolierende Wirkung. Somit können Teilerstarrungen auf dem Stahlspiegel vermieden werden. Die flüssige Schlacke hat die Aufgabe aufsteigende nichtmetallische Einschlüsse (NMI, non-metallic inclusions) aus der Stahlschmelze aufzunehmen. Sie fließt in den Spalt zwischen Kokille und Stahlschale. In diesem sogenannten Gießspalt reguliert der infiltrierte Schlackenfilm den Wärmetransport vom Strang zur Kupferplatte der Kokille. Durch den glasig-viskosen Film wird ebenso die gute Schmierung gewährleistet und der Strang kann aus der Kokille gleiten. [5,9–11]

2.2.2 Auswahlkriterien der Gießpulver

Gießpulver müssen stahlsortenspezifisch ausgewählt werden. Stähle mit Kohlenstoffgehalten (0,09-0,16 Gew.-% C) im Bereich der peritektischen Umwandlung ($\delta \rightarrow \gamma$) neigen, aufgrund der Volumenkontraktion, zur Rissbildung an der Oberfläche der Brammen. Deshalb soll in diesem Fall die Wärme langsam und gleichmäßig abgeführt werden. Beim Vergießen von hochkohligen Stählen treten sogenannte „Schalenhänger“ auf. Diese werden durch unzureichende Schmierung hervorgerufen. Aus diesen Gründen ist es von großer Wichtigkeit Gießpulver zu verwenden, die auf die jeweilige Stahlsorte abgestimmt sind. Die bedeutendsten Eigenschaften für die Bewertung bzw. Auswahl der Schlackenbildner sind Viskosität, Schmelzverhalten, Basizität und Krustenbildung. [12–14]

Viskosität:

Die Viskosität η beschreibt die Zähigkeit von Flüssigkeiten, sie ist der Widerstand eines Fluids gegen die Schubspannung und hat die Einheit Pascal Sekunde (Pa·s). Mit ihr können Fließeigenschaften von Gießpulverschlacken beschrieben werden. Eine niedrige Viskosität weist auf eine gute Fließbarkeit hin, welche die Infiltration der Schlacke in den Gießspalt fördert. Allerdings darf die Abfließgeschwindigkeit nicht so hoch sein, da sich auf dem Stahlspiegel keine abdeckende Schlackenschicht aufbauen kann. [15,16]

Die Temperatur des Stahlbades hat einen wesentlichen Einfluss auf die Viskosität. Je mehr Wärmeenergie zur Verfügung steht, desto dünnflüssiger ist die Schlacke. Wird beim Aufheizen ein bestimmter Punkt erreicht, nimmt der η -Wert drastisch zu. Die Temperatur bei der diesen Effekt zu beobachten ist, wird als „Break Temperature“ $T_{Br.}$ definiert. Dieser Kennwert spielt bei der Wahl des geeigneten Gießpulvers eine wichtige Rolle. Beim Vergießen von rissempfindlichen Stahlsorten, wie zum Beispiel ULC-Stählen (ultra low carbon), werden Gießpulver mit hoher $T_{Br.}$ eingesetzt. Für hochkohlige Stähle finden GP mit niedriger „Break Temperature“ Verwendung. [17]

Die Viskosität ist eine komplexe Funktion der einzelnen Schlackenkomponenten, der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks des Systems. Aufgrund der hohen Anzahl an Variablen ist die Messung der Viskosität ein kompliziertes Unterfangen. Der große Zeitaufwand und die hohen Kosten der experimentellen η -Bestimmung führen zur Entwicklung von mathematischen Modellen mit denen die Viskosität der Schlacken berechnet werden können. Diese basieren generell auf einer der folgenden Formeln [18–20]:

$$\eta = A_A \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Arrhenius} \quad (2-1)$$

$$\eta = A_W \cdot T \cdot e^{\frac{E_W}{RT}} \quad \text{Weymann-Frenkel} \quad (2-2)$$

Die Größe A ist ein Faktor, der von der chemischen Zusammensetzung der Schlacke abhängig ist. E ist die Aktivierungsenergie, die ebenfalls eine Funktion der einzelnen Komponenten ist. T gibt die Temperatur des Systems in Kelvin (K) an und R die relative Gaskonstante. In **Tabelle 2-1** sind die gängigsten Modelle für die Ermittlung von metallurgischen Schlacken aufgelistet.

Tabelle 2-1: Mathematische Modelle zur Bestimmung von Schlackenviskosität [18–20].

| Modell | Beschreibung | Anwendung |
|--------------------------|---|--|
| Riboud | A_W und E_W sind Funktionen von CaO, MgO, MnO, FeO, Al_2O_3 , CaF_2 , Na_2O , K_2O und Li_2O | Breit gefächertes Anwendungsgebiet (in erster Linie für Gießpulverschlacken) |
| Urbain | A_W und E_W sind Funktionen von (Ca, Mg, Mn)O, SiO_2 und Al_2O_3 | (M)O- SiO_2 - Al_2O_3 -Systeme |
| Koyama | A_A und E_A sind Funktionen von SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , Li_2O und CaF_2 | Gießpulverschlacken |
| Kim | A_A und E_A sind Funktionen von SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , Li_2O , B_2O_3 und CaF_2 | Gießpulverschlacken |
| Mills und Sridhar | A_A und E_A sind Funktionen von der korrekten optischen Viskosität Λ_{kor} , welche die Ladung von der amphoter wirkenden Komponente Al_2O_3 ausgleicht. | Breit gefächertes Anwendungsgebiet |
| Iida | Abgeänderte Form der Arrhenius-Gleichung: $\eta = A_A \cdot \eta_0 \cdot e^{\frac{E_A}{B_i}}$ η_0 ist die hypothetische Viskosität der einzelnen Komponente und B_i der Basizitätsindex | Gießpulverschlacke, Hochofenschlacke und andere C-gesättigte Schlacken |

Gießpulverlieferanten orientieren sich oft bei der Herstellung nach der Viskosität bei 1300 °C. Dieser Anhaltswert ist die geschätzte Mitteltemperatur, der in den Gießspalt einfließenden Kokillenschlacke. Diese Werte werden nach dem herkömmlichen Riboud-Modell ermittelt. [21]

Aufschmelzverhalten:

Eine der wichtigsten Forderungen an ein Gießpulver ist ein gleichmäßiges Aufschmelzverhalten. Der Übergang aus dem Pulverzustand in eine homogene flüssige Schlacke hängt vom Aufschmelzverhalten der Gießpulver ab. Da Gießpulver Gemische

verschiedenster Rohstoffe sind, besitzen sie keinen Schmelzpunkt sondern einen Schmelzintervall. Mit dem Erreichen der Solidustemperatur T_{Solid} beginnen die ersten Phasen zu schmelzen. Erst nachdem die Liquidustemperatur T_{Liquid} überschritten wird, endet der Schmelzvorgang. Diese Größe beeinflusst die Schmelzrate (M_R , melting rate), welche die vollständig verflüssigte Menge des GP pro Zeiteinheit beschreibt. Beim Aufschmelzen bilden sich drei Schichten über dem Badspiegel. Direkt in Kontakt mit der Stahlschmelze ist eine Schlackenschicht, bestehend aus vollständig verflüssigtem Pulver. Darüber befindet sich eine während des Gießbetriebes zähflüssige Schicht, die umso dicker ist, je breiter das Schmelzintervall ist. Ganz oben liegt eine Schicht aus frischem und nicht-reagiertem Pulver. Alle Zonen zusammen bilden den Schlackenpool. [22,23]

Basizität:

Der wichtigste chemische Kennwert für Gießpulver ist die Basizität B_2 . Sie wird wie folgt definiert [24]:

$$B_2 = \frac{\text{Gew. } -\% \text{ CaO}}{\text{Gew. } -\% \text{ SiO}_2} \quad (2-3)$$

Diese Größe bestimmt maßgeblich das Kristallisationsverhalten einer Schlacke und damit ihren Wärmedurchgang und ihre Schmierwirkung. Eine hohe Basizität des Gießpulvers bewirkt die Zunahme des kristallinen Anteils im Schlackenfilm, dieser vermindert die Wärmeleitung durch Porenbildung. Verglichen mit glasiger Schlacke, die vorwiegend bei niedriger Basizität auftritt, ist hierbei die Wärmestrahlung schwächer. Je schneller der Film kristallisiert desto schneller verliert er den Schmiereffekt. Das Fehlen der zähflüssigen Schmelze führt zu einer Erhöhung der „Schalenhänger“-Gefahr. Die Zunahme der Kristallisationsneigung fördert die Bildung von hochschmelzenden Kristallphasen, welche wiederum die Krustenbildung ermöglichen. [25]

Bei handelsüblichen Gießpulvern liegt B_2 zwischen 0,6 und 1,3. Ist die Basizität kleiner 1 so liegt eine „saure“ Schlacke vor, bei B_2 größer 1 wird die Schlacke als „basisch“ bezeichnet. [25]

Krustenbildung:

Während dem Gießprozess bildet sich an der Kokille eine Kruste, die aus halbaufgeschmolzenem GP und erstarrter Schlacke besteht. Dieser sogenannte Schlackenrand entsteht auf der Höhe des Stahlmenikus. Für die Schlackeninfiltration spielt

die Kruste eine wichtige Rolle. Im Zusammenspiel mit der Kokillenoszillation wird die flüssige Schlacke vom Schlackenrand in den Gießspalt gedrückt. Erreicht die Krustendicke jedoch einen kritischen Wert, so kann sie zur Störung der Infiltration und zu Oberflächenfehlern in der Bramme führen (siehe **Kapitel 2.3.2**). Deshalb ist die Krustenbildungsneigung eines GP von großer Bedeutung bei der Gießpulverauswahl. [26–30]

2.2.3 Chemische Zusammensetzung der Gießpulver

Die Eigenschaften des Gießpulvers werden durch die chemische und mineralogische Zusammensetzung eingestellt. Es existiert eine große Bandbreite von verschiedenen Gießpulvern (siehe **Tabelle 2-2**).

Tabelle 2-2: Bandbreite der chemischen Zusammensetzung von Gießpulvern [31].

| Gießpulverkomponente | Gehalt [%] |
|--------------------------------|------------|
| CaO | 25-45 |
| SiO ₂ | 20-50 |
| Al ₂ O ₃ | 0-10 |
| C | 1-25 |
| Na ₂ O | 1-20 |
| F | 4-10 |
| FeO | 0-6 |
| MgO | 0-10 |
| B ₂ O ₃ | 0-10 |
| BaO | 0-10 |
| LiO ₂ | 0-4 |
| K ₂ O | 1-5 |

Starken Einfluss auf die Viskosität der Schlacke bei konstanter Temperatur hat der SiO₂-Gehalt. Es bilden sich räumliche Netzwerke aus (SiO₄)⁴⁻-Tetraedern, die über die an den Ecken sitzenden Sauerstoffionen verknüpft sind. Nach der Netzwerktheorie können die Gießpulverkomponenten in folgende drei Funktionsgruppen eingeteilt werden [32]:

- **Netzwerkbildner:** Diese sind Oxide, die durch ihre hohe Bindungskräfte zueinander eine Polymerisation erreichen. Die wichtigsten Vertreter im Gießpulver sind SiO₂ und B₂O₃.

- **Netzwerkzähler:** Alkalien und Erdalkalien, die aufgrund ihrer kleinen Ionenradien die Netzwerke aufbrechen und so die Viskosität herabsetzen. Dazu zählen unter anderem CaO, Na₂O, K₂O, Li₂O, BaO und CaF.
- **Zwischenoxide:** Die Netzwerkbildung funktioniert nur in Anwesenheit von Netzwerkbildnern. Diese Komponenten können die Bindungen sowohl lockern als auch verfestigen. Beispiele dafür sind Al₂O₃, FeO und MgO.

Eine zusammenfassende Übersicht der Viskositätsabhängigkeit von Elementen ist in **Abbildung 2-6** gezeigt.

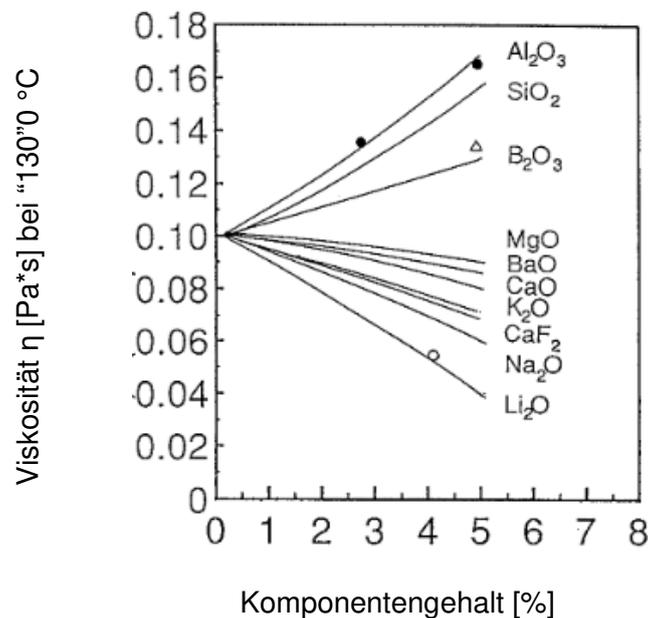


Abbildung 2-6: Einfluss verschiedener Gießpulverkomponenten auf die Viskosität [33].

Um ebenso die Schmelzrate im gewünschten Rahmen zu halten, wird freier Kohlenstoff C_{frei} beigemischt. Die bei der Verbrennung entstehenden CO-Gase verringern die Wärmeübertragung von der Sinterschicht auf die Pulverschicht. Zusätzlich verhindert das stark reduzierende Kohlenmonoxid die Reoxidation der Stahlschmelze. Der Ausnutzung dieser Effekte sind jedoch Grenzen gesetzt. Zu viel C_{frei} im Gießpulver hat eine Aufkohlung des Stahlbades zur Folge. [23,34,35]

2.2.4 Mineralogische Zusammensetzung der Gießpulver

Auch wenn zwei Gießpulver chemisch ident sind, können die Aufschmelzverhalten unterschiedlich sein. Grund dafür ist die unterschiedlich starke Bindung der Elemente in verschiedenen Mineralien. Je stabiler eine Verbindung ist, desto niedriger ist die

Schmelzrate. Bei der Auswahl von Einsatzstoffen für die GP-Herstellung spielen neben technischen Aspekten auch ökonomische und ökologische Kriterien eine große Rolle. Deshalb werden vorzugsweise Reststoffe wie Flugaschen und regionale natürliche Mineralien eingesetzt. Die Zusammensetzung dieser Rohstoffe schwankt jedoch stark. Um trotzdem die gewünschten Gießpulvereigenschaften einstellen zu können, müssen deshalb auch teure Konzentrate zugesetzt werden. Die typischen Rohstoffe für die Herstellung von Gießpulver sind in **Tabelle 2-3** aufgelistet [36,37].

Tabelle 2-3: Rohstoffe für die Herstellung von handelsüblichen Gießpulvern [5,38–44].

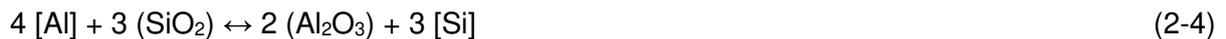
| | |
|---|---|
| Natürliche Silikate und Kiessäuren | Quarzsand, Quarzmehl (SiO_2) Wollastonit (CaSiO_3) Feldspäte z.B. Nephelin ($\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$) Petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) Kieselerde Tone Silicofluorid z.B. Malladrit (Na_2SiF_6) Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) Olivin ($(\text{Mg},\text{Mn},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$) Perlit Kalifeldspat (KAlSi_3O_8) |
| Synthetische Silikate | Flugasche synthetischer Wollastonit Portlandzement Glasbruch (Natriumsilikatglas) Hochofenschlacke Phosphorschlacke |
| Carbonate | Calciumcarbonat z.B. Kalksteinmehl (CaCO_3) Natriumcarbonate z.B. Soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) & Natrit (Na_2CO_3) Kaliumcarbonat (K_2CO_3) Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) Strontiumcarbonat (SrCO_3) |
| Flouride | Fluorit (CaF_2) Kryolith (Na_3AlF_6) Villiaumit (NaF) |
| Weitere Oxide | Colemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Tonerde (Al_2O_3) Periklas (MgO) Pyrolusit (MnO_2) Walzenzunder |
| Kohlenstoffträger | Graphit (C) Petrolkoks (C) Koksmehl (C) Industrieruß (C) Flugasche |
| Bindemittel | wasserlösliche Carbonate Saccharide z.B. Stärke Zement Organische Verbindungen z.B. Kunstharze & Klebearze Bindetone |

2.2.5 Veränderungen des Gießpulvers während des Betriebs

Die chemischen Zusammensetzungen der Gießpulver werden nach ihrem Aufschmelzen auf dem Badspiegel durch Verlust von Wasser, Zerlegung von Carbonaten, die Reaktion zwischen Stahlschmelze und Kokillenschlacke, sowie der Aufnahme von Einschlüssen aus der flüssigen Stahlschmelze verändert. Nach der Erstarrung der Schlacke liegt eine komplett andere Mineralvergesellschaftung vor als im ursprünglichen Pulver. [21,33,45]

Aluminiumaufnahme der Schlacke:

Stahl kann Aluminium als Desoxidationselement in Gehalten von 0,02 – 0,04 % enthalten, aber auch mit Aluminium legiert sein (zum Beispiel TRIP-Stähle mit bis zu 1,5 % [Al]). In der Kokille kommt es zu Redoxreaktionen an der Grenzfläche zwischen Stahlschmelze und Schlacke, bei denen Aluminium das Siliziumdioxid reduziert (siehe **Gleichung (2-4)**). [9,16,46]



Dies führt zu einer Erhöhung des Al_2O_3 -Gehaltes in der Schlacke. Im (SiO_4) -Netzwerk ersetzen Al^{3+} -Ionen die Si^{4+} -Ionen. Dadurch wird die Viskosität erhöht, welche die Schmierwirkung und die Schlackeninfiltration negativ beeinflusst. Ein weiterer Effekt der Aluminiumaufnahme ist der Anstieg der Kristallisationstemperatur und der damit verbundenen Verschlechterung des Wärmetransfers zwischen Strangschale und Kokille, sowie die Förderung der Krustenbildung (siehe **Kapitel 2.3.2**). [22,47]

Abhilfemaßnahme ist das Zusetzen von Na_2O und Li_2O in das Gießpulver. Die Bindungskräfte im (AlO_4) -Netzwerk können durch Kationen, mit geringem Ionenradius, aufgebrochen und die Viskosität wieder herabgesetzt werden. Die Unterdrückung der Kristallbildung im Schlackenfilm wird durch B_2O_3 erreicht. Dieses wird zwar ebenso wie SiO_2 von [Al] reduziert, aber in geringen Mengen (< 8 %) kann es sich positiv auf den Wärmestrom und die Krustenbildung auswirken. [47]

Die Al_2O_3 -Aufnahme begünstigt die Bildung von Nephelin-Kristallen ($\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$) aus der Schlacke. Diese Phase erhöht die Viskosität der Schlacke und führt im schlimmsten Fall zu einer Gießunterbrechung. [48]

Kristallisation von Gießschlacken:

Die ursprünglichen Mineralphasen des Pulvers zersetzen sich im Zuge des Schmelzvorgangs in ihre Einzelkomponenten. Während der Erstarrung an der Kokillenwand bilden sich neue Phasen aus der flüssigen Schlacke. Das Kristallisationsverhalten ist nicht nur von der Basizität abhängig, sondern wird auch durch die Anwesenheit von einigen Nebenkomponten bestimmt. TiO_2 und ZrO_2 , welche nur schlecht in der Gießschlacke löslich sind, wirken zum Beispiel als Keimbildner für Cuspidin-Kristalle ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$). Titanoxid bildet mit CaO ebenso hochschmelzenden Perovskit (CaTiO_3). Dieses Mineral ist die dominierende Phase in fast allen Schlackenkrusten. Auch Gasblasen und nichtmetallische Einschlüsse können als Keimbildner fungieren. Dadurch wird aber meist nicht die Primärausscheidung beschleunigt, sondern die Wachstumsrate. Die

Kristallisationstemperatur kommerziell eingesetzter Gießpulver variiert unter Betriebsbedingungen zwischen 900-1100°C. [21,45]

Neben Cuspidin und Nephelin bilden sich ebenso andere hochschmelzenden Phasen im Zuge der Schlackenerstarrung. Combeit ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$) beispielsweise entsteht bei niedrigen Al_2O_3 - und hohen Na_2O -Gehalten. Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$) hingegen kristallisiert nur bei einem hohen Anteil an Al_2O_3 mit gleichzeitig wenig Na_2O in der Schlacke. Wenn beide Komponenten in Überfluss vorhanden sind verlagert sich das Gleichgewicht zu Gunsten von Wollastonit (CaSiO_3). Die Beständigkeit von Nephelin besitzt keine starke Abhängigkeit von den beiden Oxidgehalten. [45]

2.2.6 Gießpulververbrauch

Der Gießpulververbrauch (GPV) wird als eine wichtige Kontrollgröße für die Stranggießbetriebssicherheit betrachtet. Der GPV kann unmittelbar während des Stranggießens bewertet werden und ist von mehreren Faktoren, wie Stahlgüte, Gießformat, Kokillenkonzität β , Gießgeschwindigkeit v_g , Kokillenoszillation (f , h_{Hub} und A = Amplitude des Kokillenhubes), Aufschmelzverhalten (T_{Solid} und T_{Liquid}) der Gießpulver, Viskosität η und Dichte ρ_{Schlacke} der Schlacke sowie der Schlackeninfiltration abhängig. Es existiert eine Reihe von Berechnungsmethoden für den Gießpulververbrauch, bei welchen diese Einflussgrößen jeweils eine unterschiedliche Bedeutung haben (siehe **Tabelle 2-4**).

Tabelle 2-4: Berechnungsmethoden für den Gießpulververbrauch, nach [49].

| Methode nach | Gleichung |
|--------------|--|
| Wolf (1987) | $GPV = \frac{0,7}{\sqrt{\eta}} \cdot v_g; GPV = \frac{0,55}{\sqrt{\eta}} \cdot v_g$ |
| Ogibayashi | $GPV = \frac{0,6}{\eta} \cdot v_g$ |
| Jenkins | $GPV = \frac{0,433}{\sqrt{v_g}} \cdot \left(1 + \frac{0,00283}{\eta \cdot v_g^2}\right); GPV = \frac{0,369}{\sqrt{v_g}} \cdot \left(1 + \frac{0,1564}{\eta \cdot v_g^2}\right) - 0,1234$ |
| Tsutsumi | $GPV = \frac{k \cdot \beta}{T_{Solid}^{1,6} \cdot \sqrt{\eta}} \cdot \frac{A^{0,4}}{v_g} \cdot \cos^{-1} \left(\frac{1000 \cdot v_g}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot A} \right)$ |
| Maeda | $GPV = 0,015 \cdot f \cdot t_p \cdot (\sqrt{\eta} \cdot v_g)^{-1}$ |
| Kwon | $GPV = 0,4 \cdot A^{-0,3} \cdot \frac{60}{f} \cdot (\eta \cdot v_g^2)^{-0,5} + 0,22$ |
| Sridhar | $GPV = 0,3 \cdot \eta^{-0,045} \cdot v_g^{-1}$ |
| Wolf (1993) | $GPV = 0,5 \cdot \left(\frac{\eta \cdot h_{Hub} \cdot f \cdot v_g}{1000} \right)^{-0,5}$ |
| Emi | $GPV = \frac{0,6}{\eta^{0,15}}$ |
| Nakato | $GPV = \rho_{Schlacke} \cdot \left(0,143 - 0,003 \cdot \eta \cdot \frac{f}{60} \right)$ |
| Kitawaga | $GPV = \frac{0,0085 \cdot t_p \cdot f}{v_g}$ |
| Noguchi | $GPV = 1,952 - 0,246 \cdot v_g - 0,044 \cdot \eta - 0,00107 \cdot T_{Liquid}$ |

Der für die vorliegende Arbeit berechnete GPV hat die Einheit Kilogramm pro Quadratmeter (kg/m^2) und wird mit folgender Formel berechnet [50]:

$$GPV = \frac{Q}{2 \cdot (BB + BD) \cdot v_g} \quad (2-5)$$

Diese Gleichung wird unternehmensintern üblicherweise zur Kontrolle des momentanen Verbrauchs verwendet. Sie ist unabhängig von jeglichen GP-spezifischen Variablen und deshalb verwendbar für alle im Betrieb gebräuchlichen Pulver. Die Größe Q ist die Gewichtsabnahme des Gießpulversilos pro Minute (kg/min). Mit Hilfe einer Waage wird der Füllstand dieses Zwischenspeichers überwacht. Die Gießdicke BD und die Gießbreite BB beschreiben die Geometrie der zum gegebenen Zeitpunkt gegossenen Bramme. Für die

Berechnung des GPV werden beide Abmessungen in Meter angegeben. Nach der Bildung einer festen Schale gleitet der Strang mit der Geschwindigkeit v_g (Gießgeschwindigkeit in m/min) aus der Kokille. Je schneller gegossen wird, desto dünner ist der Schlackenfilm im Gießspalt. Aus diesem Grund sinkt der Gießpulververbrauch mit fallender v_g [50].

Wird die Schlackeninfiltration behindert so sinkt der GPV. Bei abnehmendem Verbrauch schwinden die Schmierwirkung und die gleichmäßige Wärmeabführung (siehe **Kapitel 2.3.2**).

2.3 Schlackenkrusten

Wie bereits in **Kapitel 2.2.2** erwähnt, baut sich im Laufe des Gießbetriebes eine Kruste in der Kokille auf. Dieser unkontrollierbare Effekt erschwert die Einstellung der Gießparameter für eine gleichmäßige Erstarrung im Meniskusbereich. **Abbildung 2-7** zeigt die Position dieser Schlackenverklumpung. Sie besteht aus Materialien von allen drei Schichten des Schlackenpools. [28,51]

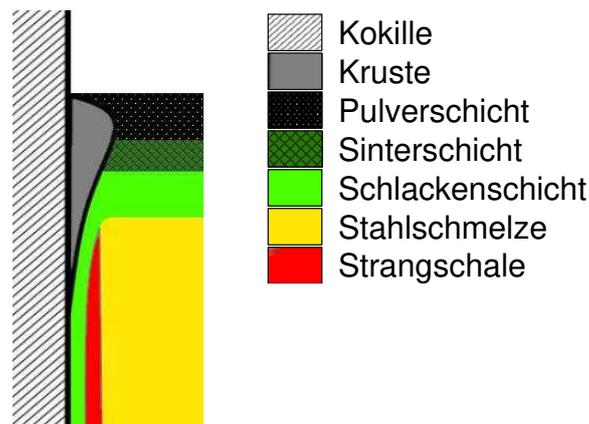


Abbildung 2-7: Meniskusbereich des Stahlbades, nach [28,51,51,52].

Die Wärme im Meniskusbereich reicht nicht aus um die gebildete Randkruste zu erschmelzen. In **Abbildung 2-8** ist zu sehen, dass die Temperatur an der Krustenfront für gewöhnlich 1080 °C beträgt und im Inneren des Schlackenrandes ist mit 800 °C zu rechnen.

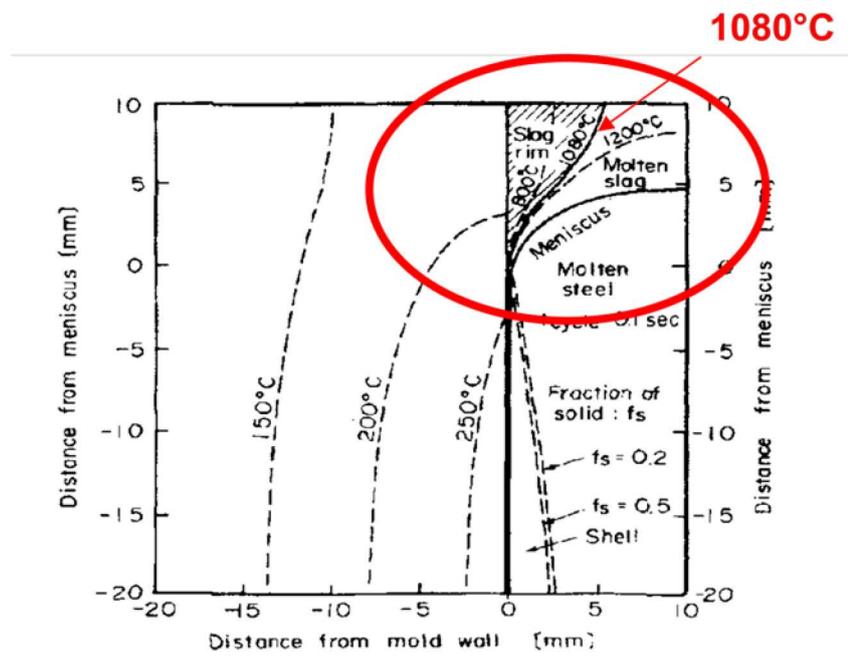


Abbildung 2-8: Temperaturverteilung im Meniskusbereich, nach [21].

2.3.1 Wachstumsverhalten

Aufgrund der relativ niedrigen Temperatur an der Kontaktfläche zwischen Schlackenpool und Kokille bildet sich die erste Kruste. Diese ist ein Konglomerat aus frischem und halbaufgeschmolzenem Gießpulver. Sie ist nach unten hin mit dem erstarrten Schlackenfilm verbunden.

Horizontales Wachstum der Kruste:

Das weitere Wachstum der Kruste unterliegt dem Anstrichmechanismus („Painting“-Mechanismus, siehe **Abbildung 2-9**). Dieser Effekt fördert das horizontale Wachstum des Schlackenrandes. Während der Aufwärtsbewegung der Kokillenoszillation bedeckt halbaufgeschmolzenes Gießpulver die Unterseite der Kruste. Bei der Abwärtsbewegung kommt diese Schicht in Kontakt mit dem Stahlmiskus. Dabei schmilzt das angehaftete Pulver auf. Ein Teil dieser Flüssigphase erstarrt an der Kruste, wenn die Kokille wieder die höchste Position erreicht hat. Dort nimmt die Kruste erneut Gießpulver auf und der Zyklus beginnt von vorne. [26]

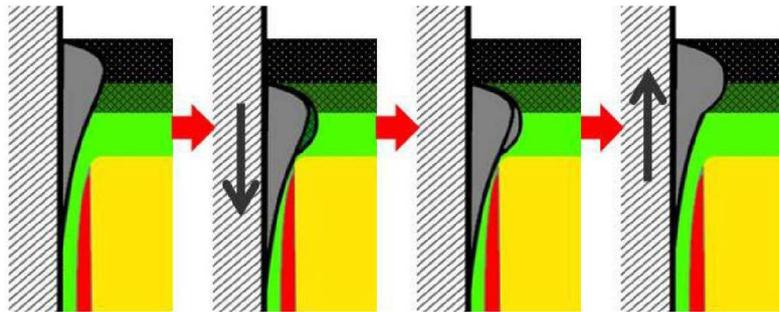


Abbildung 2-9: "Painting"-Mechanismus, nach [26].

Vertikales Wachstum der Kruste:

Erreicht die Krustendicke einen kritischen Wert, stößt sie bei der Abwärtsbewegung auf die frisch gebildete Stranghaut. Dabei reißt sich die Kruste vom erstarrten Schlackenfilm im Gießspalt los und wird ein Stück hinaufgeschoben (siehe **Abbildung 2-10**). Die dabei entstandene Lücke wird sofort von flüssiger Schlacke geflutet. Sobald diese Flüssigphase mit der Kokillenwand in Kontakt kommt, bildet sie einen neuen Glasfilm. Anschließend sammeln sich neue Materialien unterhalb der alten Kruste. Der „Painting“-Effekt setzt wieder ein bis die Kruste erneut die kritische Dicke erreicht hat. Zurück bleibt ein Meniskusabdruck an der Kruste. In **Abbildung 2-11** sind mehrere solcher Abdrücke am Beispiel einer entnommenen Krustenprobe dargestellt. [26]

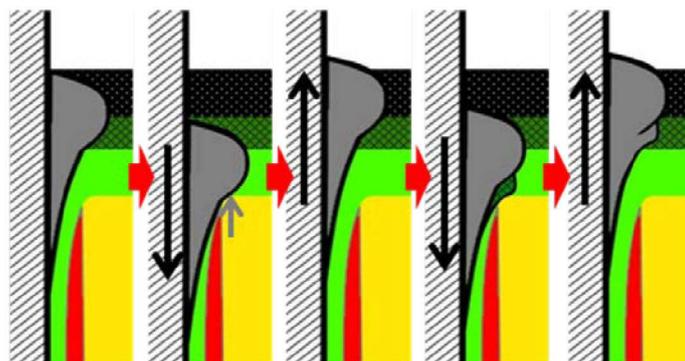


Abbildung 2-10: Vertikales Krustenwachstum und Meniskusabdrucksbildung, nach [26].

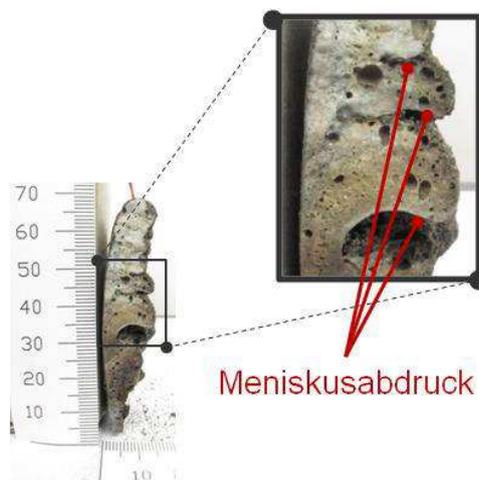


Abbildung 2-11: Meniskusabdrücke an einer entnommenen Krustenprobe.

Aufblähen von Krusten:

Beginnt das Schmelzintervall eines Gießpulvergemisches vor der Verbrennung des darin enthaltenen Kohlenstoffes, wird C_{frei} von der zähflüssigen Masse der Sinterschicht eingeschlossen. Im Zuge des Anstrichmechanismus baut sich dieses Material in die Kruste ein. Unter fortlaufender Erwärmung oxidiert Kohlenstoff nach **Gleichung (2-6)** schließlich zu Kohlenmonoxid. [53]



Die freigesetzten Gasbläschen blähen die Kruste auf bevor sie erstarrt (siehe **Abbildung 2-12**). Die dadurch entstandene stark poröse Kruste ist in **Abbildung 2-13** ersichtlich.

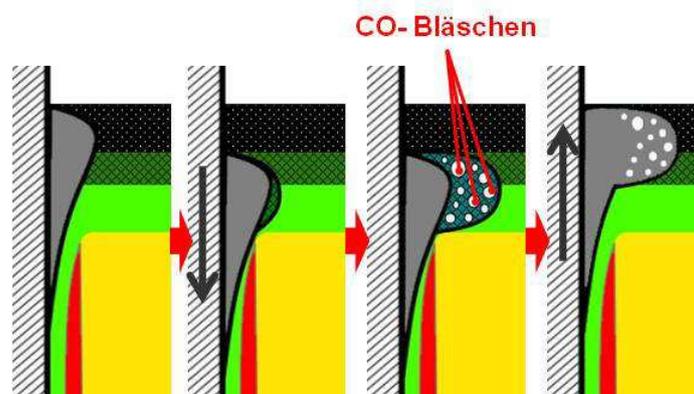


Abbildung 2-12: Aufblähen der Kruste durch Kohlenstoffverbrennung, nach [53].



Abbildung 2-13: Stark poröse Krustenprobe.

Vergleich zwischen Breitseite und Schmalseite:

Aufgrund der höheren Wärmeabfuhr und der niedrigeren Strömungsturbulenz der Schmelze an den Kokillenecken, beginnt die Krustenbildung vorzugsweise an diesen Stellen. Im Laufe des Gießprozesses wachsen die Krusten entlang der Kokillenwände zusammen. An den Schmalseiten kommt es zum rascheren Zusammentreffen der Schlackenränder, welche sich gegenseitig stützen. Diese Stützwirkung ist an den Breitseiten nicht gegeben, deshalb brechen diese während des Gießvorgangs leicht heraus und schmelzen wieder auf (siehe **Abbildung 2-14**).

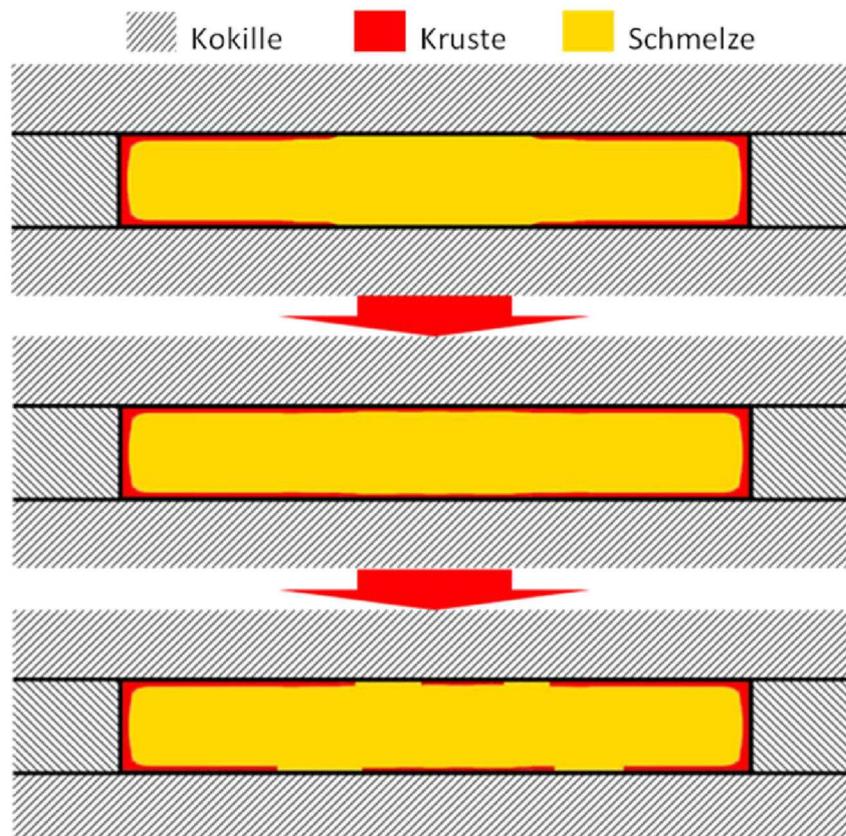


Abbildung 2-14: Unterschied in der Krustenbildung zwischen Breitseite und Schmalseite.

2.3.2 Auswirkung auf die Schlackeninfiltration

Bei stetig wachsender Kruste wird die Öffnung, durch welche die Schlacke in den Gießspalt fließen kann, immer enger. Aus diesem Grund verschlechtert sich die Schlackeninfiltration allmählich (siehe **Abbildung 2-15**). Infolgedessen nimmt der Gießpulververbrauch ab. Dies führt zu einem Anstieg der Reibungskräfte und sogar zu „Schalenhängern“. Eine weitere negative Auswirkung des unzureichenden Schlackenfilms ist die unkontrollierte Luftspaltbildung zwischen Strangschale und Kokillenwand im Zuge der Erstarrungsschrumpfung. Die Wärmeabfuhr nimmt in diesem Fall drastisch ab. Eine ungleichmäßige Schalenbildung, welche hohe Spannungen in der Stranghaut verursacht ist hierbei die Folge. Diese Wachstumsfehler bewirken Rissbildung in der fertigen Bramme. [10,13,22,53]

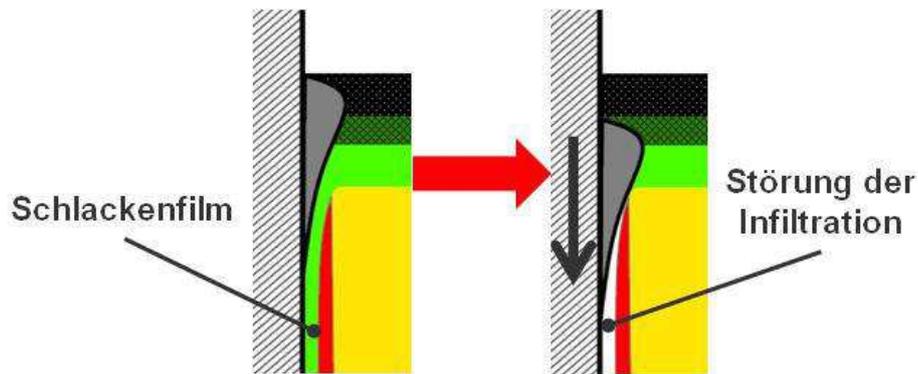


Abbildung 2-15: Störung der Schlackeninfiltration durch Kruste, nach [22,53].

2.3.3 Auswirkung auf die Oberflächenqualität der Brammen

Die Anwesenheit der Kruste beeinflusst maßgeblich die Oberflächenbeschaffenheit der gegossenen Brammen. Sie fördert die Bildung der Oszillationsmarken und die „Hook“-Bildung.

Oszillationsmarken:

Durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Schlackenrandes nimmt die Wärmestromdichte q im Meniskusbereich drastisch ab. Es bildet sich nur eine sehr dünne Schale. Während der „Negative-Strip-Time“ herrscht zwischen Kruste und Stranghaut der Druck p_n , welcher die neu gebildete Schale verformt. Beim Ausfahren des Stranges baut sich der ferrostatische Druck p_{Fe} immer weiter auf, bis er schließlich die Stranghaut wieder herausdrückt. Zurück bleibt eine sogenannte Oszillationsmarke (OM) an der Schale. Die reduzierte Wärmeabfuhr führt an dieser Stelle zu einer Kornvergrößerung im Stahl. Diese Unregelmäßigkeit im Gefüge verspannt den Werkstoff. Bei weiterer Verarbeitung der Bramme, führt diese innere Spannung zu Rissbildung. [7,10,13,14,54,55]

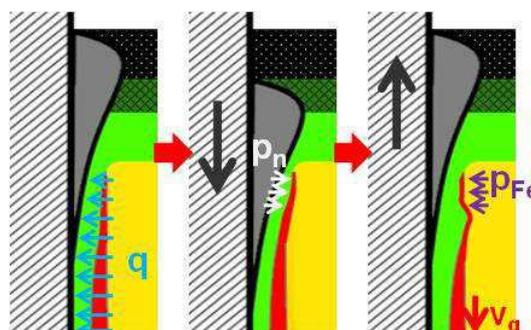


Abbildung 2-16: Einfluss der Kruste auf die Bildung von Oszillationsmarken, nach[14,54].

„Hook“-Bildung:

Bei direktem Kontakt der Kruste mit dem Stahlmiskus wird die frisch gebildete Stahlhautspitze in die Schmelze hinein gedrückt. Anschließend fließt der flüssige Stahl über und erstarrt. Die hackenförmige Spitze verweilt unterhalb der Strangoberfläche. An diesem sogenannten „Hook“ können sich die im Schmelzensumpf aufsteigenden nichtmetallischen Partikel und Gasbläschen verfangen. Nach dem Erstarren der Stahlmatrix sind an dieser Stelle NMI und Poren zu finden, welche die chemischen und mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs negativ beeinflussen.[14,26,56,57]

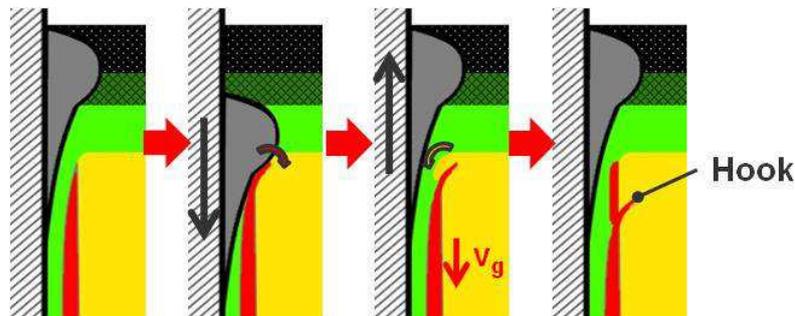


Abbildung 2-17: Einfluss der Krusten auf die "Hook"-Bildung, nach[14,26].

Entstehung von Oberflächenvertiefungen:

Eine Möglichkeit der Krustenbildung entgegenzuwirken ist das Erhöhen des Badspiegels in der Kokille. Durch die hohe Temperatur der Stahlschmelze kann der Schlackenrand wieder erschmolzen werden. Ist die Kruste jedoch zu dick oder beinhaltet zu viele hochschmelzende Phasen, wird sie von der erstarrenden Stahlschale umschlossen. Dadurch entsteht eine Vertiefung im Strang. Beim Senken des Kokillenfüllstandes verweilt der Schlackenrand in diese Einkerbung und bewegt sich mit der Gießgeschwindigkeit v_g aus der Kokille (siehe **Abbildung 2-18**). Wie bei einer Oszillationsmarke entstehen auch hier Unregelmäßigkeiten in der Gefügetextur, welche zu Verspannungen und infolgedessen zu Rissen an der Brammenoberfläche führen.[14]

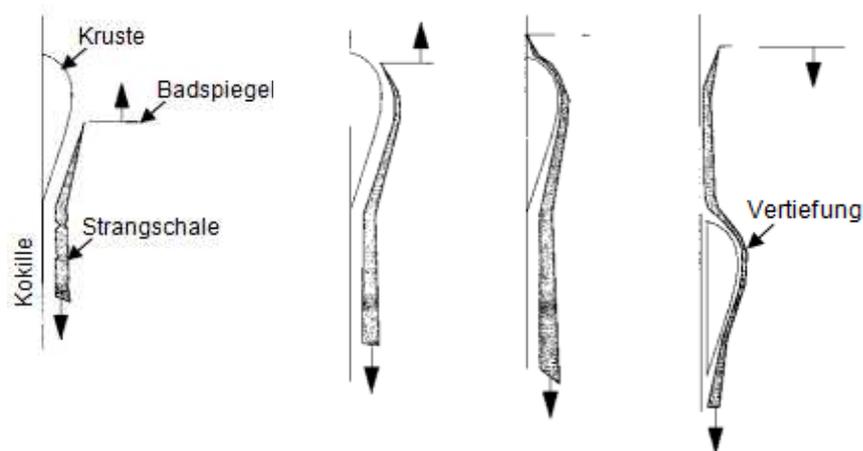


Abbildung 2-18: Entstehung von Oberflächenvertiefungen, nach [14].

2.4 Untersuchungsmethoden

Für ein besseres Verständnis des Einflusses der Krusten auf den Gießprozess und die Brammenqualität ist die Kenntnis über die chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen der Schlackenränder von großer Bedeutung. Für die vorliegende Arbeit werden die Proben einer chemischen und einer mineralogischen Analyse unterzogen. Mithilfe von Gießpulverdaten der Hersteller lassen sich anschließend feststellen, welche Komponenten an der Krustenbildung beteiligt sind. Eine zusätzliche EDS-Untersuchung ermöglicht die Bestimmung der Phasenverteilung über den Krustenquerschnitt.

2.4.1 Chemische Analyse

Die Ausgewählten Proben werden einer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) nach DIN EN ISO 12677 unterzogen [58]. Diese Messmethode gibt Kenntnis über die chemische Zusammensetzung der Krusten. Dafür ist es notwendig die Schlackenränder bis in den μm -Bereich zu mahlen. Das feine Pulver jeder einzelnen Probe wird in einem vorgegebenen Verhältnis mit feinkörnigem Flussmittel, bestehend aus Lithium-Bor-Verbindungen, vermischt. Die Mischung wird dann in einem Tiegel bei Temperaturen von über $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeschmolzen. Danach erfolgt das Abgießen in einen Platintiegel. Aus dem abgekühlten Schmelzgefäß kann danach eine dünne Tablette mit rissfreier Oberfläche entnommen werden.

Eine hochenergetische Strahlung wird in einer Röntgenröhre erzeugt. In der Schmelztablette werden damit die einzelnen Atome ionisiert, die anschließend

charakteristische Strahlungen emittieren. Diese Strahlungen werden detektiert und qualitativ ausgewertet. Der Elementgehalt kann halbquantitativ über die Intensität der Strahlungsenergien gemessen werden. Die Krusten werden auf Eisen, Silizium, Magnesium, Aluminium, Kalzium, Kalium, Titan, Phosphor und Mangan analysiert. [58]

Für die Analyse des Natriumgehalts kann die induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektroskopie (ICP-OES) nach DIN EN ISO 11885 angewendet werden [59]. Dabei wird die Probe zunächst in Lösung gebracht und anschließend zerstäubt. Ein Hochfrequenzplasma atomisiert und ionisiert das Aerosol teilweise. Dies führt zu einer Emission von charakteristischen Strahlen der einzelnen Lösungsbestandteile. Danach werden die Emissionslinien erfasst und für die qualitative Analyse von Natrium ausgewertet. Da ein linearer Zusammenhang zwischen der Strahlungsintensität und den Konzentrationen eines Elements besteht, erfolgt die quantitative Bestimmung über eine Kalibration mit geeigneten Standardlösungen. [58]

Hinsichtlich der Schwefelgehalt werden die Krusten mittels Infrarotabsorptionsverfahren nach DIN ISO EN 15350 untersucht [60]. Durchgeführt wird diese Analyse in der Messanlage TruSpec Micro Elementaranalysator der Firma LECO Instrumente GmbH. Die zu messende Proben sind dafür in feinkörniger Form zu bringen. In einem Schmelztiegel wird das Granulat anschließend eingeschmolzen. Der Schwefel oxidiert dabei zu gasförmiges Schwefeldioxid. Die Verbrennungsgase gelangen in eine Messkammer und werden mittels Infrarotstrahlung bestrahlt. Jedes Gas absorbiert beim Durchgang einen bestimmten Teil der Strahlung. Zur selben Zeit durchdringt ein zweiter Strahl eine Vergleichskammer. Ein geeigneter Infrarotdetektor wertet die Intensitätsunterschiede aus. Die Ergebnisse sind charakteristisch für jedes Gas, somit ist eine selektive Messung des SO₂-Gases möglich. [60]

Die Massenänderung beim Glühen wird ebenso im Zuge der chemischen Analyse bestimmt. Nach der Trocknung bei 105 °C werden die Proben abgewogen und anschließend weiter auf 1050 °C erhitzt. Diese Temperatur ist bis zur Massenkonstanz zu halten. Der Glühverlust wird als Verhältnis zwischen dem Massenverlust beim Glühen und der Trockenmasse definiert. Ist dieser Wert positiv so wird er wiederum als Glühgewinn bezeichnet. Durch die Oxidation einiger Komponente kann das Gewicht der Einwaage zunehmen. [60]

2.4.2 Röntgendiffraktometrie

Die Krusten müssen für diese Untersuchung ebenfalls gemahlen werden. Das Feinpulver wird danach mit feinkörnigem Wachsuzusatz vermischt und anschließend zu Tabletten

gepresst. Durch die Kalibration der Messgeräte ist das Massenverhältnis der beiden Materialien festgelegt. Dabei ist die Entstehung einer rissfreien Probenoberfläche sehr wichtig.

Die Presslinge werden in einem Pulverdiffraktometer mit einem Röntgenstrahl beschossen. In der Probe wird der Strahl an den Kristallgittern der einzelnen Phasen gebeugt. Damit eine möglichst große Fläche vom Röntgenstrahl erfasst wird, muss gleichzeitig die Probe unter Rotation versetzt werden. Von einem Detektor wird die reflektierte Strahlung aufgenommen und ausgewertet. Jede mineralische Phase besitzt eine spezielle Reflexionscharakteristik. Die gemessene Intensität wird in Häufigkeit (Counts) gegen den Reflexionswinkel aufgetragen. So entsteht ein Röntgenspektrum. Sogenannte Referenzkarten aus ICDD-Datenbank (International Centre of Diffraction Data) werden zur Identifizierung der einzelnen Phasen verwendet. Damit kann jedoch nur Phasen mit einem Anteil > 1 % erfasst werden. [61]

2.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Anschliffe der Krusten werden vor der Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie hergestellt. Die Probe ist erst nach einigen aufwendigen Schleif- und Polierarbeiten für die REM-Untersuchung bereit.

Mit dem Rasterelektronenmikroskop „Supra 35“ der Firma „Zeiss“ ist es möglich eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) durchzuführen. Um Aufladungseffekte vermeiden zu können, soll für diese Untersuchungsmethode die Oberfläche des Anschliffes elektrisch leitend sein. Aus diesem Grund werden die Proben vorher in einem evakuierten Behälter mit Gold besputtert werden.

Eine Kathode emittiert während der Untersuchung einen feinen Elektronenstrahl. Mit einer Anode werden diese Elektronen beschleunigt und mittels Elektronenlinsen auf die gewählte Stelle fokussiert. Ein Elektron aus der inneren Schale eines Atoms wird bei der Kollision zwischen einem Strahlenelektron und einem Schalenelektron herausgeschlagen. Sofort wird die entstandene Lücke durch ein energiereicheres Elektron aus einem äußeren Atomorbital ersetzt. Die dabei freigesetzte Röntgenstrahlung ist charakteristisch für das Element. Mittels EDS-Detektor werden diese Strahlen erfasst, in Spannungsimpulse umgewandelt und schließlich in Form eines Spektrums dargestellt. Zeitgleich rechnet die Anlage die Informationen in Massenprozent um.

3 Probenahme

Innerhalb eines Zeitraums von drei Wochen wurden während der Stahlproduktion Krustenproben aus den Kokillen der Stranggießanlagen CC5, CC6 und CC7 der voestalpine Stahl GmbH entnommen. Vorzugsweise wurden die Krusten am Ende einer Gießsequenz gefischt, da es durch die Probenahme zu Verwirbelungen der Schmelze kommt und eine Deformation der Strangschale im Meniskusbereich möglich ist. In Folge dessen besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit durch die Probenahme eine Ausschussbramme zu produzieren.

Insgesamt wurden Krusten von 7 verschiedenen Gießpulversorten genommen (siehe **Tabelle 3-1**). Zur Vereinfachung werden diese Hilfsstoffe in der vorliegenden Arbeit mit CAQC-Nummern versehen. Diese Benennung wird auch in der „voestalpine“ intern genutzt. „130“ und „132“ sind typische Pulver für das Vergießen von ULC-Stahlsorten während „174“ und „164“ bei der Baustahlproduktion Verwendung finden. Bei den Pulvern für Weichstähle werden zwischen „167“ und „127“ unterschieden. Des Weiteren bezeichnet „163“ ein Gießpulver für TRIP-Stähle.

Tabelle 3-1: Gießpulverkurzzeichen.

| Stahlsorte | Hersteller | CAQC-Nr. |
|-------------|-------------|----------|
| ULC-Stähle | Lieferant A | „130“ |
| | Lieferant B | „132“ |
| Baustähle | Lieferant A | „174“ |
| | Lieferant B | „164“ |
| Weichstähle | Lieferant A | „167“ |
| | Lieferant B | „127“ |
| TRIP-Stähle | Lieferant A | „163“ |

Während des 3-wöchigen Probennahmezeitraumes wurden während des Normalbetriebes betriebliche Kleinversuche (BKV) durchgeführt. Das Ziel dieser war die maximale

Vergleichbarkeit der Krusten zu erzielen. Dafür entnahmen Mitarbeiter der Anlage CC7 mehrere Krustenproben in einer Gießsequenz. Jeder BKV untersuchte den Einfluss von einem Gießparameter. Diese ausgewählte Größe musste zwischen den Probenahmen geändert werden, sodass die entstandenen Krusten gut vergleichbar waren. Für die Kleinversuche fanden ausschließlich Baustahlschmelzen Anwendung. Dies war durch die im Vergleich zu anderen Stahlsorten relativ niedrigeren Qualitätsansprüche begründet. Bei Baustählen ist eine mögliche Beeinflussung der Stahlbramme durch den Krustenfischvorgang am ehesten tolerierbar. Das verwendete Gießpulver war stets "174" und die Gießdicke 355 mm. Die dabei variierten Parameter waren die Gießgeschwindigkeit und das Oszillationsprogramm.

BKV1:

Beim ersten Versuch wurde nach jeder vergossenen Charge eine Probe gezogen. Dies diente lediglich zur Kontrolle ob die Krustenbildungsneigung während des Gießbetriebes stark variiert und ob das regelmäßige Entfernen von Schlackenrändern die Brammenqualität verbessert.

BKV2:

Dieser Kleinversuch zielte auf den Einfluss der Gießgeschwindigkeit auf die Krustengröße ab. Die ersten zwei Chargen wurden mit einer v_g von 0,71 m/min vergossen. Dies ist die übliche Gießgeschwindigkeit für Baustähle mit einer Gießdicke von 355 mm. Für die übrigen Schmelzen dieser Sequenz wird die Gießgeschwindigkeit auf 0,67 m/min gesenkt. Nach der letzten Bramme von jeder Charge wurde eine Krustenprobe genommen.

BKV3:

Der dritte betriebliche Kleinversuch beschäftigte sich mit der Wirkung der Kokillenoszillation auf das Krustenwachstum. Hierfür wurden die ersten beiden Schmelzen mit dem im Normalbetrieb vorgeschriebenen Oszillationsprogramm Non-Sinus vergossen. Aufgrund der kürzeren t_N ist bei dieser Oszillationsform die Gefahr der OM-Entstehung geringer (siehe **Tabelle 3-2**). Ab der dritten Charge sollte auf das Sinus-Programm umgeschaltet werden (siehe **Abbildung 3-1**). Die Probenahme erfolgte hierbei nachdem die letzte Bramme der zweiten und vierten Schmelze die Kokille verlassen hat.

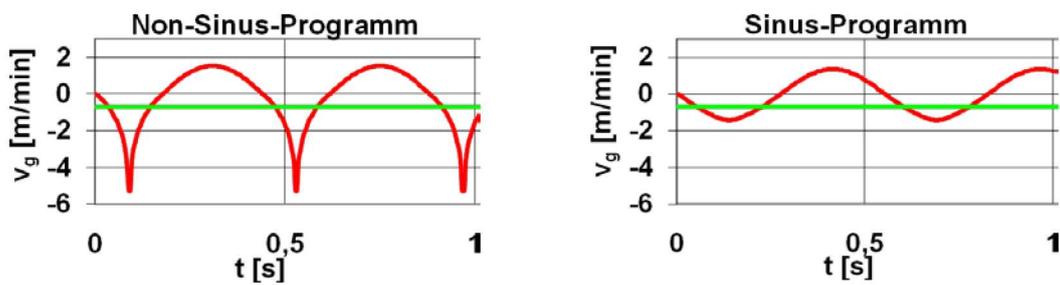


Abbildung 3-1: Vergleich der beiden Oszillationsprogramme.

Tabelle 3-2: Daten der Oszillationsprogramme.

| $v_g = 0,714 \text{ m/min}$ | Sinus-Programm | Non-Sinus-Programm |
|----------------------------------|----------------|--------------------|
| „Negative-Strip-Time“ t_N [s] | 0,176 | 0,114 |
| Oszillationsfrequenz f [1/min] | 109,063 | 136,635 |
| Oszillationshub h_{Hub} [mm] | 3,928 | 4,285 |

3.1 Probenahmevergang

Die Probenahme der Krusten aus der Kokille erfolgte mit Hilfe eines Spezialwerkzeuges, welche in **Abbildung 3-2** dargestellt ist.



Abbildung 3-2: Krustenentnahmewerkzeug.

Damit eine bessere Vergleichbarkeit gegeben ist, stammen alle Proben von der ostseitigen Kupferplatte (siehe **Abbildung 3-3**). Verglichen mit den Krusten der Breitseiten sind diese meistens deutlich dicker, da die Krusten auf den Breitseiten durch die fehlende Stützwirkung leichter herausbrechen (siehe **Kapitel 2.3.1**).

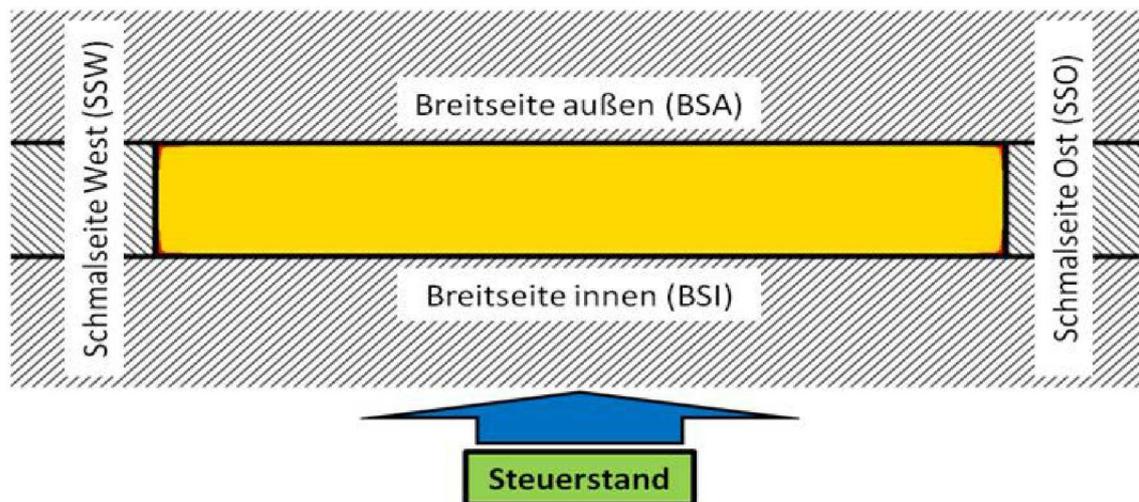


Abbildung 3-3: Positionsbezeichnung der Kokille.

Die Probenahmen erfolgten kurz vor dem Absenken des Gießspiegels auf Grund der schwachen Haftung der Schlackenränder an den Kupferplatten. Ohne den statischen Druck der Schmelze würden die Krusten schnell abfallen. In **Abbildung 3-4** ist das Krustenfischen schematisch dargestellt. Dabei taucht das Werkzeug in die flüssige Schlacke und hebt die Kruste von unten heraus.

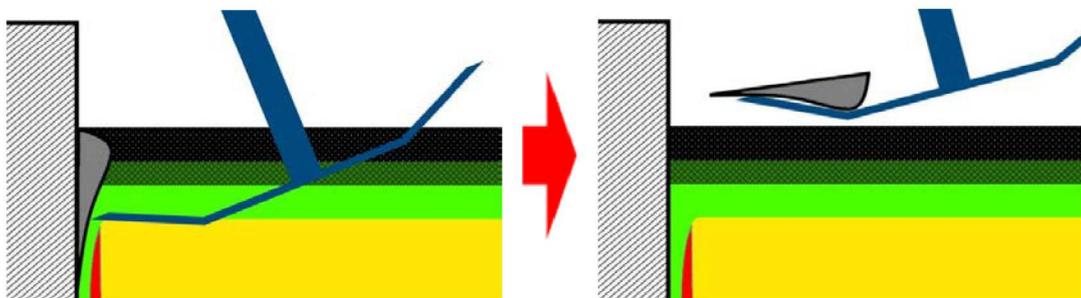


Abbildung 3-4: Schema der Probenahme.

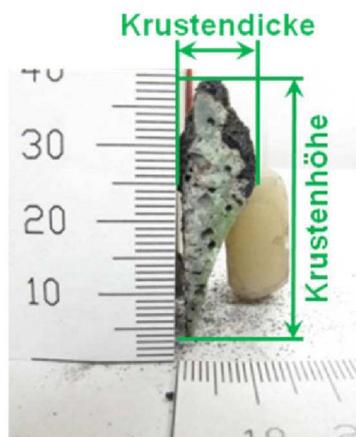
Im Laufe der drei Wochen konnten insgesamt 121 Krusten aus den Kokillen entnommen werden. **Tabelle 3-3** zeigt die Probenanzahl von allen relevanten Gießpulversorten.

Tabelle 3-3: Probenanzahl des jeweiligen Gießpulvers.

| Stahlsorte | Kurzzeichen | Probenanzahl |
|-------------|-------------|--------------|
| ULC-Stähle | “130” | 5 |
| | “132” | 31 |
| Baustähle | “174” | 40 |
| | “164” | 32 |
| Weichstähle | “167” | 8 |
| | “127” | 1 |
| TRIP-Stähle | “163” | 4 |
| Summe: | | 121 |

3.2 Vermessung der Krusten

Die Proben wurden in der Mitte aufgebrochen und fotografiert. Mittels Messschieber konnte die Größe der Schlackenränder bestimmt werden. Relevant für die Auswertung waren die Abmessungen Krustenhöhe und Krustendicke (siehe **Abbildung 3-5**). Diese spiegeln das horizontale und das vertikale Wachstum wieder. Aufgrund der Ungleichmäßigkeit der Krusten über die Kokillenwandlänge wurden von allen Proben die Maximalwerte für die Auswertung herangezogen.

**Abbildung 3-5:** Krustenabmessungen.

4 Betriebliche Beobachtung

Für die Auswertung der Betriebsdaten werden Krusten des Gießpulvers "164" herangezogen. Diese Schlackenränder haben die größten Abmessungen. Durch ihre Neigung zu vertikalem Krustenwachstum, bleiben sie am längsten in der Kokille und können nur schwer durch die Hitze der Stahlschmelze wieder aufgeschmolzen werden. Verglichen damit haben die Proben der übrigen Pulversorten eine kürzere Verweilzeit im Gießprozess.

4.1 Einfluss von Gießparameter auf die Krustenbildung

Als Erstes wurde die Abhängigkeit der Krustengröße von der Gießdauer bis zu Probenahme untersucht. In **Abbildung 4-1** ist zu sehen, dass die Höhe der Kruste, abgesehen von angewandten Oszillationsprogramm und Gießgeschwindigkeit, mit längerer Gießdauer zunimmt.

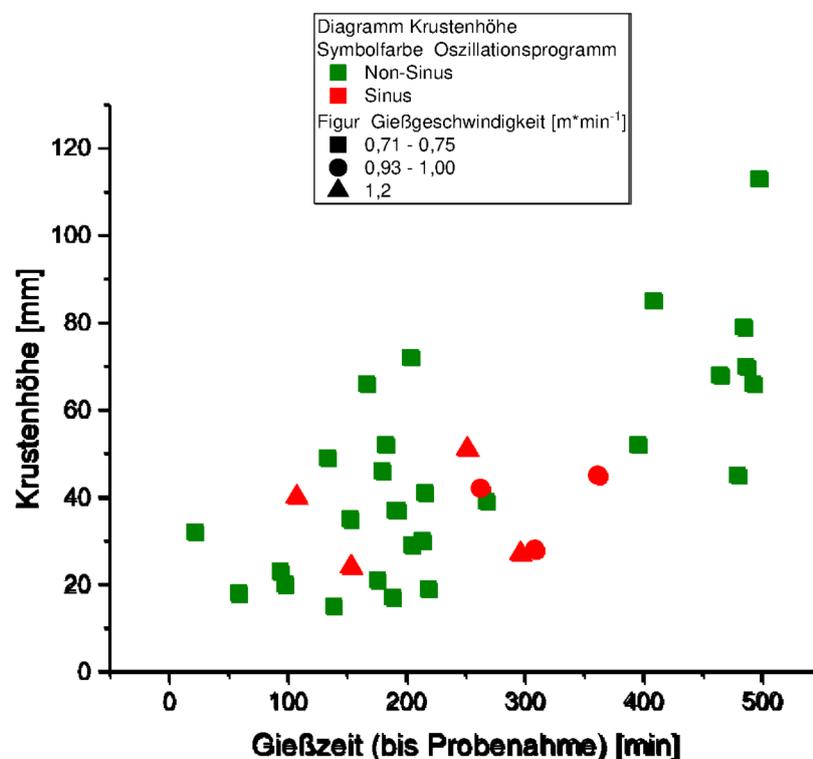


Abbildung 4-1: Einfluss der Gießdauer auf die Krustenhöhe.

Auffällig ist jedoch, dass die Krustendicke trotz gleicher Gießpulversorte und gleicher Chargenanzahl, Anlage sowie Gießdicke stark variiert. Deshalb ist anzunehmen, dass zusätzlich noch weitere Gießparameter das horizontale Krustenwachstum während des Gießvorgangs beeinflussen.

Kokillenoszillation:

Die Auf- und Abwärtsbewegung der Stranggießkokille ist einer der Haupttriebkräfte des Krustenwachstums. Der Anstrichmechanismus wird dadurch wesentlich beeinflusst. Es existieren einige vorprogrammierte Oszillationsmuster, bei denen die Frequenz und Hubhöhe als Funktion von v_g vorgegeben sind. Deshalb werden die Programme „Sinus“ und „Non-Sinus“ hinsichtlich Krustenbildung miteinander verglichen (siehe **Abbildung 3-1**).

Wie in Kapitel 3 (BKV3) bereits beschrieben, wurde ein Versuch während des laufenden Gießbetriebs durchgeführt um diese Oszillationsmustern hinsichtlich Krustenbildung miteinander zu vergleichen. Wegen der höheren Frequenz und der höheren Hubhöhe des Non-Sinus-Programms (siehe **Tabelle 3-2**) kommt es zu einer Begünstigung des Anstrichmechanismus (siehe **Kapitel 2.3**). Aus diesem Grund bildet sich hier eine Schlackenkruste die fast ausschließlich aus dichten Bereichen aus erstarrter vormals flüssiger Schlacke besteht. Der Schlackenrand ist ca. 7 mm dick und 40 mm hoch. Die Anwendung des Sinus-Programms wiederum führt zur Erhöhung der porösen Anteile in der Kruste. Aufgrund der höheren Negative-Strip-Time verbraucht dieses Oszillationsmuster mehr Flüssigschlacke. Dies führt zu einer Abnahme der Schlackenschicht und gleichzeitig steigt die Dicke der Sinterschicht. Infolge dessen führt das Sinus-Programm zu einem dünnere kristallisierten Bereich sowie zu einer beachtliche Menge an Anbackungen von halbaufgeschmolzenen Pulver am Schlackenrand. In **Abbildung 4-2** ist zu sehen, dass der dichte Anteil dieser Kruste mit einer Dicken von 3 mm deutlich geringer ist, als im Vergleich zur Probe des Non-Sinus-Musters.



Abbildung 4-2: Krustenproben der BKV 3; Non-Sinus-Muster (links) und Sinus-Muster (rechts).

Gießgeschwindigkeit:

Mit steigender v_g nimmt zwar der Verbrauch der flüssigen Schlacke pro Mantelfläche der gegossenen Bramme laut **Gleichung (2-5)** ab. Gleichzeitig erhöht sich jedoch die verbrauchte Schlackenmenge pro Zeiteinheit. Dadurch sinkt die Dicke der schmierenden Schicht.

Der Einfluss der Gießgeschwindigkeit auf das Krustenwachstum wurde im Zuge der BKV2 untersucht (siehe **Kapitel 3**). Die in der ersten Versuchsphase ($v_g = 0,71$ m/min) entnommene Probe ist lediglich 7 mm dick und 16 mm hoch. Nach der Reduzierung der Gießgeschwindigkeit ($v_g = 0,67$ m/min), in der zweiten Hälfte des BKVs, konnte eine wesentlich größere Probe ($h = 30$ mm, $d = 8$ mm) gezogen werden (siehe **Abbildung 4-3**). Diese Ergebnisse deuten ebenfalls darauf, dass eine, durch höhere v_g hervorgerufene, dünnere Schlackenschicht die Krustenbildung abschwächt.

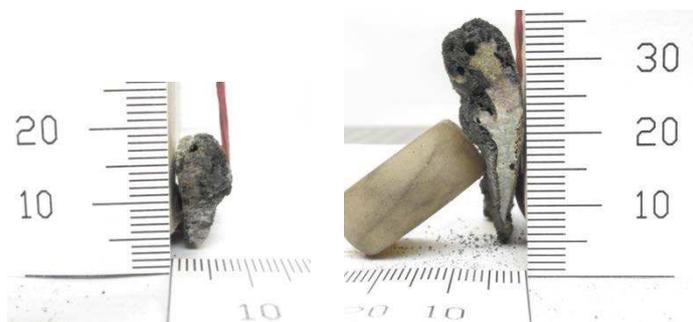


Abbildung 4-3: Krustenproben der BKV 2; $v_g = 0,71$ m/min (links) und $v_g = 0,67$ m/min (rechts).

Gießtemperatur:

Die Gießtemperatur T_g steht in direktem Zusammenhang mit dem C-Gehalt der jeweiligen Stahlsorte. Üblicherweise werden die Schmelzen mit einer Überhitzung von 50 °C über der Liquidustemperatur des Stahles gegossen. Aus diesem Grund ist T_g umso höher je höher der Kohlenstoffgehalt ist (siehe **Abbildung 2-1**). Der Grundgedanke für diese Untersuchung ist, dass mit steigender T_g die Viskosität der Schlacke sinkt und somit das Auftragen neuer Krustenschichten im Zuge des Anstrichmechanismus erschwert wird.

Um die Korrelation zwischen Gießtemperatur und Krustendicke besser zu darzustellen, wurden alle "164"-Proben aus verschiedenen Gießsequenzen für die Auswertung herangezogen. Anfangs wurde die durchschnittliche Gießtemperatur bis zur Probenahme für die graphische Korrelationsdarstellung eingesetzt. Dabei war jedoch kein eindeutiger Einfluss auf die Krustendicke erkennbar. Es ist anzunehmen, dass sich die maximale Krustendicke nach etwa zwei Schmelzchargen (ca. 1,5 h) einstellt. Aus diesem Grund wurde der Wert auf die durchschnittliche T_g nach einer Gießdauer von 100 min korrigiert. Das daraus resultierende Punktediagramm zeigt eine leichte Tendenz zur Verminderung der Krustenbildung mit steigender Gießtemperatur (siehe **Abbildung 4-4**). Doch aufgrund von einigen abweichenden Proben, ist dieses Ergebnis nicht eindeutig.

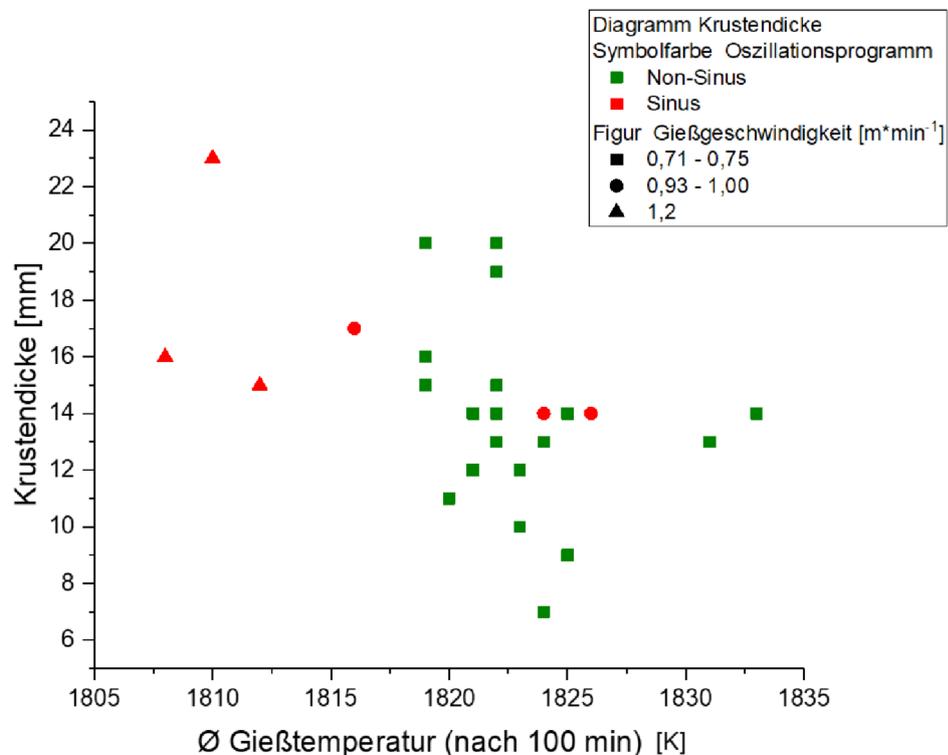


Abbildung 4-4: Einfluss von durchschn. T_g nach 100 h Gießzeit auf die Krustendicke.

4.2 Auswirkungen der Krustenbildung auf den Gießprozess

In diesem Teil der Arbeit wird der Einfluss des Reibungskoeffizienten, des Gießpulververbrauchs und der Wärmestromdichte über den gesamten Gießvorgang auf das Krustenwachstum (siehe **Kapitel 2.3.2**) untersucht. Es gibt jedoch einige Situationen während des Gießens die zu Verfälschung der Ergebnisse führen können. Dazu gehören die Umstellung auf eine andere Gießbreite, die Nachfüllung des Gießpulversilos und die Verstellung der Gießgeschwindigkeit. Diese Daten müssen vor der Auswertung eliminiert werden. Für die folgende Diskussion wurde eine Gießsequenz ausgewählt bei der keine dieser Störungen vorgekommen ist. Zusätzlich sollte die entstandene Kruste möglichst groß sein, um die Auswirkungen besser analysieren zu können (siehe **Abbildung 4-5**).

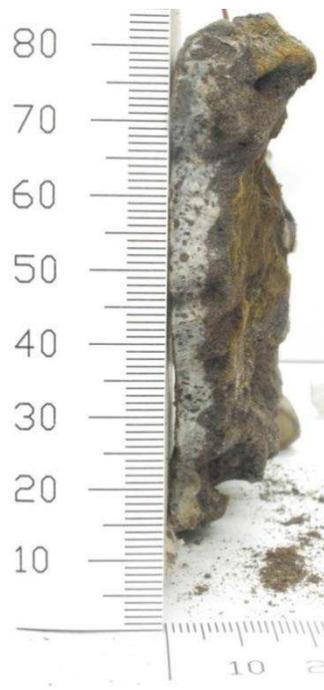


Abbildung 4-5: Ausgewählte "164"-Probe für die Auswertung.

Schmierwirkung:

Aus **Kapitel 2.3.2** ist bekannt, dass die Schlackeninfiltration durch die Krustenbildung negativ beeinflusst werden kann. Je höher eine entnommene Kruste ist, desto öfter ist es während des Gießens mit der Stranghaut in Berührung gekommen (siehe **Kapitel 2.3.1**). In **Abbildung 4-6** ist zu erkennen, dass der Wert für den äquivalenten Reibungskoeffizienten ständig ansteigt und wieder abfällt. Diese Größe leitet sich von der Widerstandskraft gegen die Ziehkraft, mit der der Strang aus der Kokille gezogen wird, ab. Bei zunehmender

Krustendicke nimmt die Schlackeninfiltration ab. Dadurch erhöht sich die Reibung zwischen Stranghaut und Kokillenwand. Nachdem eine bestimmte Krustendicke erreicht ist, wird sie nach oben geschoben. Somit ist der Weg in den Gießspalt für die Schlacke wieder freigelegt und die Schmierwirkung setzt wieder ein.

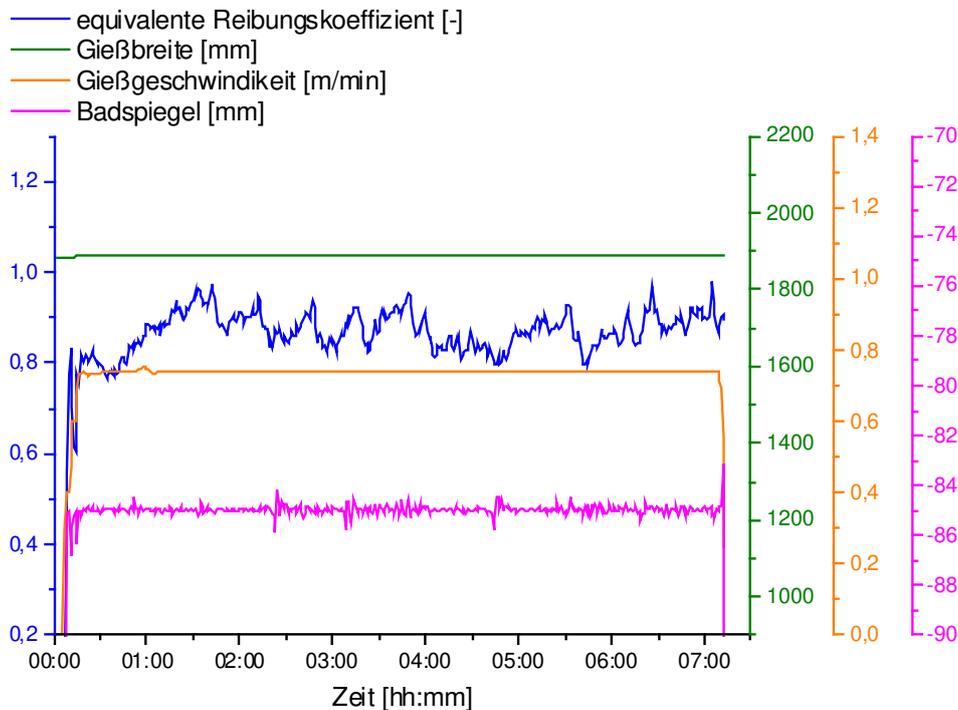


Abbildung 4-6: Verlauf des äquivalenten Reibungskoeffizienten.

Gießpulververbrauch:

Der Verbrauch des Gießpulvers nach **Gleichung (2-5)** schwankt sehr stark über die gesamte Gießzeit. Um dieses Ergebnis besser interpretieren zu können, war es von Vorteil die Werte von jeweils einer Stunde zu einem Mittelwert zusammen zu fassen. Diese sind als Querbalken in **Abbildung 4-7** dargestellt. Dadurch lässt sich viel leichter eine tendenzielle Veränderung von GPV erkennen. Es ist ersichtlich, dass der Mittelwert von einer Stunde auf die nächste ansteigt und später wieder abnimmt. Diese Beobachtung deutet ebenfalls auf den Effekt des vertikalen Krustenwachstums hin (siehe **Kapitel 2.3.1**).

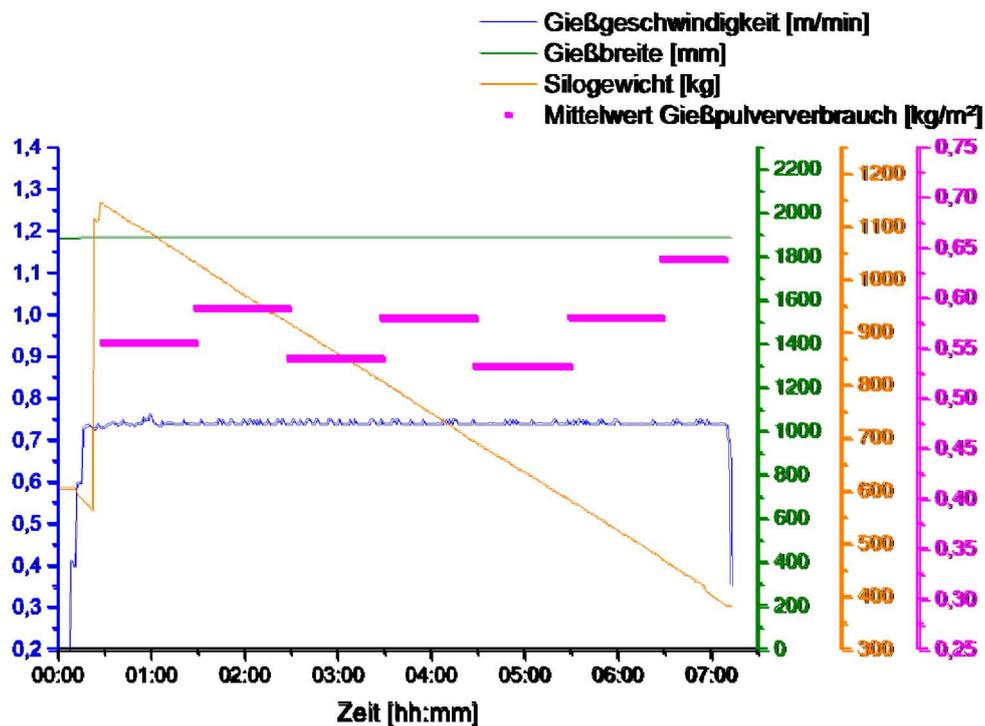


Abbildung 4-7: Verlauf des Gießpulververbrauchs

Wärmestromdichte:

Diese Größe errechnet sich aus der Temperaturdifferenz von Kühlwasserzulauf und -ablauf und der Kokillenfläche. Für diese Auswertung werden die Daten von der westlichen Schmalseite (siehe **Abbildung 3-3**) herangezogen. Es ist die Stelle an der die Krustenprobe entnommen wurde. Nach der Theorie (siehe **Kapitel 2.3.1**) sollte die Wärmestromdichte einen ähnlichen Verlauf haben wie der äquivalente Reibungskoeffizient (siehe **Abbildung 4-6**). Doch in **Abbildung 4-8** ist dieser Zusammenhang nicht erkennbar. Die Wärmestromdichte war auf dieser Seite der Kokille relativ konstant. Das war ebenfalls bei vielen anderen Gießsequenzen, die untersucht wurden, der Fall. Daraus lässt sich schließen, dass die Krustenbildung bezüglich Wärmestrom nur eine untergeordnete Rolle spielt.

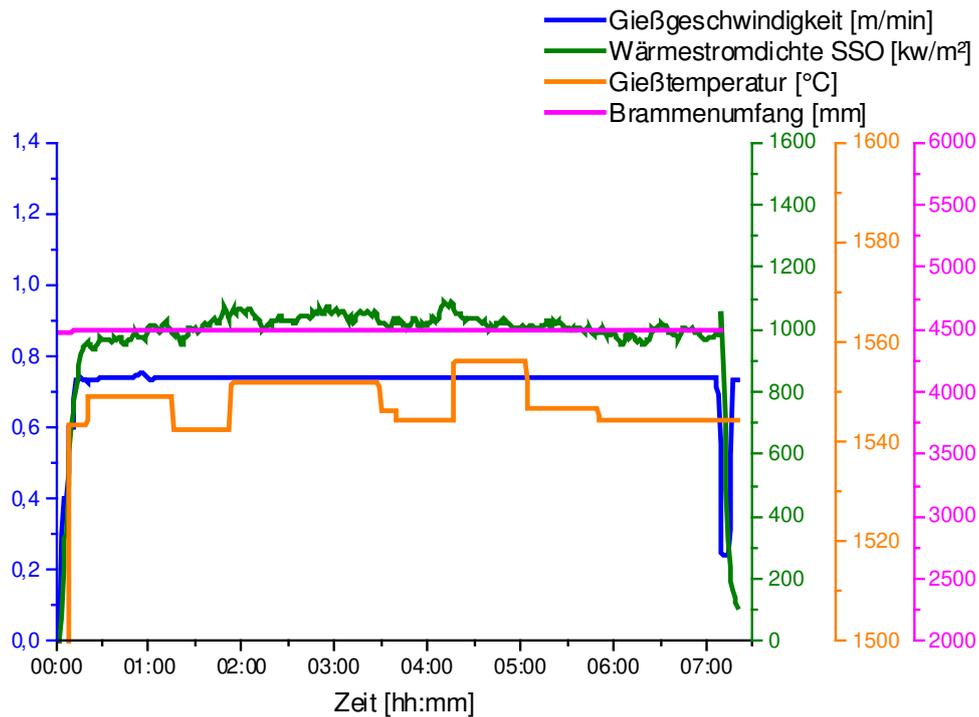


Abbildung 4-8: Verlauf der Wärmestromdichte.

Brammenqualität:

Um die Auswirkung der Krustenbildung auf die Oberflächenqualität der Brammen zu untersuchen, wurden die Proben des "164"-Pulvers und des "174"-Pulvers miteinander verglichen. Beide Hilfsstoffe sind für das Vergießen von Baustählen im Einsatz. Der Unterschied hinsichtlich Schlackenrandbildung liegt darin, dass die Krusten aus "164"-GP eine deutlich stärkere Neigung zum vertikalen Wachstum aufweisen (siehe **Kapitel 2.3.1**). Dies deutet auf vermehrten Kontakt der Kruste mit der Stranghaut hin, welche die „Hook“-Bildungsgefahr erhöht (siehe **Kapitel 2.3.3**). Aus diesem Grund müssen in Brammen, die mit "164"-Pulver vergossenen wurden, mehr oberflächennahe Einschlüsse detektierbar sein. Für die Auswertung wurden nur Stahlschmelzen mit einer bestimmten chemischen Zusammensetzung, Gießgeschwindigkeit und Oszillationsprogramm ausgewählt. Die Analysengrenzen der ausgewählten Stähle können der **Tabelle 4-1** entnommen werden. Der Grund für diese Datenfilterung ist, dass eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Chargen erzielt wird und dennoch genügend Schmelzen für eine aussagekräftige Untersuchung verbleiben.

5 Ergebnisse der Krustenuntersuchung

Um ein möglichst unverfälschtes Ergebnis zu erzielen, wurden Krusten ausgewählt welche bei konstanten Gießbedingungen entstanden waren. Vorgänge wie Gießpulverwechsel, Gießunterbrechung und Formatumstellung könnten zu einem anormalen Krustenwachstum führen oder gar einen Krustenverlust hervorrufen. Ein weiteres Auswahlkriterium war die Dauer der Gießsequenzen. Je länger gegossen wurde, desto eindeutiger sind die Ergebnisse hinsichtlich der Redoxreaktionen zwischen Schlacke und Stahlschmelze bzw. Feuerfestmaterialien.

Sowohl bei der Probe der Gießpulver "174" als auch "163" gab es jeweils einen dichten und einen porösen Teil der Kruste. Diese wurden voneinander getrennt der chemischen und einer mineralogischen Untersuchung zugeführt.

5.1 Ergebnisse der chemische Analyse

Im **Anhang A.2** sind zusammengefasst die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen mittels RFA zu finden. Diese Werte werden mit den Daten der Gießpulverlieferanten (siehe **Anhang A.1**) verglichen. Die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung geben Auskunft über den Stoffaustausch zwischen Schlacke, Feuerfestmaterialien und Stahlschmelze.

Proben von ULC-Stahl-GP:

Die Ergebnisse (siehe **Tabelle A-8** und **Tabelle A-9**) zeigen, dass die Basizität beider Gießpulver für ULC-Stahlsorten während der Krustenbildung nur leicht ansteigen. Verglichen mit den Herstellerangaben (siehe **Tabelle A-1** und **Tabelle A-2**) weisen sowohl die Probe von "130" als auch die von "132" einen B_2 auf, der dem Maximalwert des jeweiligen Pulvers entspricht. Beim Aufschmelzen dieser Hilfsstoffe verbrennt der Großteil des freien Kohlenstoffs (siehe **Kapitel 2.2.3**), weshalb die Werte in den Schlackenrändern viel geringer sind als in den Originalpulvern. Auffällig ist der Al_2O_3 -Anstieg in beiden Fällen. Die Aufnahme des Aluminiums erfolgt aus der Stahlschmelze nach der **Gleichung (2-4)**. Ebenso kommt es

zu einer Zunahme des FeO-Gehaltes in den Krusten, welche auf reoxidiertes Eisen im Meniskusbereich zurückzuführen ist. Diese werden auch von der Schlacke aufgenommen und erstarren schließlich an der Kruste. Eine weitere Gemeinsamkeit der Proben sind die Spurenelemente die im Gießbetrieb aufgenommen wurden. Dazu gehören Phosphor, Schwefel, Zirkon, Bor, Lithium und Chrom.

Einige Unterschiede hinsichtlich Stoffaufnahme zwischen den beiden Gießpulvern können den Untersuchungsergebnissen entnommen werden. Zum Beispiel nimmt "130" Mangan im Gießprozess auf. Im Lieferzustand ist in diesem GP so gut wie kein MnO enthalten, doch hier kann ein deutlicher Zuwachs in der Schlacke während der Gießsequenz festgestellt werden. Diese gelangen über die Schlacke in die Krusten in den Schlackenrand. Deshalb ist ein höherer MnO-Gehalt ein guter Indikator dafür, dass Flüssigphasen bei der Krustenbildung involviert waren.

In "132" sind verringerte von Na_2O und K_2O festzustellen. Diese Alkalien verflüchtigen bei den Temperaturen die im Meniskus des Giespiegels herrschen. Neben 2-wertiges Eisen ist hier auch ein erhöhter Anteil an 3-wertigem Fe zu beobachten.

Proben von Baustahl-GP:

Hier werden die Lieferantendaten aus **Tabelle A-3** und **Tabelle A-4** entnommen. Die chemischen Zusammensetzungen der Proben sind in **Tabelle A-10** und **Tabelle A-11** aufgelistet. Die Kruste der "174" setzt sich aus einem dichten und einem ausgeprägten porösen Teil zusammen. Im Gegensatz dazu weist der Schlackenrand aus "164" nur Ersteres auf. Die kristallinen Bereiche der beiden Untersuchungsobjekte zeichnen sich durch eine deutlich erhöhte Basizität im Vergleich zum ursprünglichen Pulver aus (siehe **Kapitel 2.2.5**: Kristallisation von Gießschlacken). Der Kohlenstoff verbrennt unter den Temperaturen die in der Nähe des Meniskusbereichs herrschen. Die Baustahl-Gießpulver nehmen Mangan und Titan während des Gießens auf. Wie bei "132" sind Verflüchtigungen der Alkalien in beiden Baustahl-GP nachweisbar. Bei der Verwendung von diesen Hilfsstoffen ist die Eisenaufnahme der Kruste viel stärker ausgeprägt als in den Gießpulvern für ULC-Stahlsorten. Diese werden in Form von zweiwertigen und dreiwertigen Fe in die Krusten eingegliedert. Elemente wie Phosphor, Schwefel, Bor, Zirkon und Chrom liegen in den Proben in vernachlässigbaren Mengen vor.

Die einzige Abweichung zwischen den Baustahl-Gießpulvern ist die Aluminium-Aufnahme. Die Probe von "164" weist nur einen vernachlässigbar geringen Al_2O_3 -Zuwachs auf. Im Vergleich dazu ist die Aluminium-Gehalt-Erhöhung in der "174"-Probe deutlich erkennbar.

Die Zusammensetzung des porösen und des dichten Teiles der "174"-Probe unterscheiden sich voneinander. Im Zweiteren reichert sich das Kalzium im Zuge der Erstarrung an, sodass der Basizität im porösen Teil sinkt. Die Metalle Titan und Mangan wanderten während des Gießens in den dichten Teil der Kruste.

Proben von Weichstahl-GP:

Anders als die Gießpulver die für das Vergießen von Baustählen verwendet werden, ist bei "167" und "127" (siehe **Tabelle A-5**, **Tabelle A-6**, **Tabelle A-12** und **Tabelle A-13**) lediglich ein leichter Anstieg der Basizität bemerkbar. Wie die oben genannten Gießpulver verbrennt auch bei den Weichstahl-Gießpulvern der freie Kohlenstoff im Zuge der Erhitzung. Ebenso sind die analysierten Spurenelemente in den Proben die gleichen wie bei GP-U und GP-B.

In beiden Weichstahl-GP-Proben ist die Aluminium-Aufnahme nicht stark ausgeprägt. Eine weitere Gemeinsamkeit der beiden Gießpulver ist der enorme Eisen-Zuwachs während der Schlackenrandbildung.

Diese Gießpulver verlieren beim Aufschmelzen keine Alkalien. Lediglich die Ergebnisse von "127" zeigen eine verschwindend geringe Abnahme von Natrium. "127"-Kruste weist sogar einen Kalium-Anstieg auf. Der Vergleich mit den Herstellerangaben deutet bei "127" auf eine Erhöhung der Metalle Titan und Mangan hin. Dagegen bleiben diese Werte beim Gießpulver von Lieferant A annähernd konstant.

Probe von TRIP-GP:

Die Daten für den Vergleich zwischen den chemischen Zusammensetzungen der Gießpulver und der Kruste werden aus **Tabelle A-7** und **Tabelle A-14** entnommen. Auch hier ist der Kohlenstoff zum Großteil verbrannt. Die Elemente Phosphor, Schwefel, Bor, Zirkon und Lithium sind ebenso in dieser Probe zu finden. Der Schlackenrand des untersuchten Gießpulvers für TRIP-Stähle ist zweiteilig. Es existiert sowohl ein klar getrennter dichter als auch ein poröser Bereich. Auffällig ist, dass sich Zweiteres kaum vom Originalpulver unterscheidet. Nur eine leichte Senkung des Mangan-Gehaltes und die Eisen-Aufnahme dieser Kruste sind zu verzeichnen.

Der dichte Teil der "163"-Probe weist ebenfalls keine Änderung bezüglich Basizität auf. Dafür ist ein enormer Al_2O_3 -Zuwachs in den Ergebnissen zu beobachten. Anders als der poröse Krustenbereich erfolgte hierbei die Eisenaufnahme nicht in Form von FeO sondern über dreiwertiges Eisen. Die Ergebnisse der chemischen Analyse zeigen keine Abweichungen des Na_2O - und des K_2O -Gehaltes vom Ausgangsstoff.

5.2 Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie

Für die quantitative Phasenbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) werden dieselben Krusten verwendet wie für die RFA. Die Ergebnisse (siehe **Anhang A.3**) werden mit der Mineralzusammensetzung der Gießpulver verglichen, welche aus den vorangegangenen Untersuchungsberichten von Dr. Irmtraud Marschall et al. entnommen werden. [21,28,51–53,62–68]

Krusten aus ULC-Stahl-GP:

Aus **Tabelle A-15** und **Tabelle A-16** sind die Diffraktometrie-Ergebnisse der beiden GP-U-Krusten zu entnehmen. Die dominante Phase in der "130"-Kruste ist Enstatit ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) mit 32 %, welche in der Probe von "132" überhaupt nicht vertreten ist. Werden die Phasenzusammensetzung der Gießpulver für den Vergleich herangezogen, so ist der Grund für diesen Unterschied deutlich. Im Produkt von Lieferant A sind die Mineralien Periklas (MgO) und Forsterit (Mg_2SiO_4) zu finden. Diese verbinden sich mit Quarz (SiO_2) während des Gießprozesses zu Enstatit. Beim Pulver von Lieferant B dagegen ist Magnesium ausschließlich an das Mineral Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) gebunden. [64,66]

Die Gehalte an Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$) und Kalzit (CaCO_3) sind bei beiden Pulvern fast gleich hoch. Ersteres ist die wichtigste Phase in allem F-hältigen Gießpulver auf Siliziumbasis. Zum einen macht sie oberhalb von 900 °C den größten festen Phasenanteil aus, zum anderen stellt sie die letztschmelzende Phase dar. Cuspidin-Bildung erfolgt bei Temperaturen um 600 °C durch Feststoffdiffusion von F-Ionen. Über 690 °C bildet sie aber durch Kristallisation aus der Flüssigphase. Kalzit hingegen ist im Rohstoff Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) enthalten. Die "130"-Kruste weist 27 % Cuspidin und 23 % Kalzit auf. Im Vergleich dazu enthält die Kruste aus "132" 28 % Kalzit und 25 % Cuspidin. [21,64,66]

Beim Pulver von Lieferant A bleibt ein Teil von Wollastonit unverändert. Es sind 3 % davon in der Kruste festzustellen. Hier liegt dieses Mineral als natürlicher Zusatzkomponente vor, deshalb konnte die Phase Cobeit ($\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$) ohne Weiteres durch Feststoffdiffusion gebildet werden. [21,64,66]

Deutlichen Unterschied zeigen die Schlackenränder hinsichtlich Nephelin-Gehalte ($\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$). Bei der "132"-Kruste ist diese Phase mit 25 % einer der Hauptphasen in der Kruste. Die "130"-Probe weist lediglich 11 % Nephelin auf. Der Hilfsstoff von Lieferant B enthält im Lieferzustand Korund (Al_2O_3), welche die Bildung von Nephelin begünstigt (siehe **Kapitel 2.2.5**). Dieses Produkt wird für die Herstellung von "130" nicht eingesetzt. Hier

bezieht die Schlacke das Aluminium von Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Diese Phase reagiert erst unter Beteiligung der Flüssigschlacke. Aufgrund von Diffusionsvorgängen verarmt sie an SiO_2 . Das Endprodukt dieser Vorgang ist die Entstehung von Nephelin. **Tabelle A-1** und **Tabelle A-2** zeigen, dass das Gesamt- Al_2O_3 -Gehalt in "132" höher ist als in "130". [21,64,66]

Während des Gießvorgangs nimmt die Schlacke Zirkon und Titan auf, welche vom Stranggießverteiler oder vom Tauchrohr stammen. Beide Gießpulver enthalten im Lieferzustand keine dieser Elemente. Nach dem Gießen weist die Kruste von "130" 4 % Rutil (TiO_2) und 1 % Zirkon(I)-Oxid (Zr_2O) und die von "132" 2 % Zirkonia (ZrO_2) auf. [64,66]

"132"-Kruste beinhaltet zusätzlich noch ein paar Nebenphasen, die in der "130"-Probe nicht vertreten sind. Wie zum Beispiel 8 % Magnesit (MgCO_3), 7 % Combeit-hoch, 4 % Hercynit ($\text{Fe(II)Al}_2\text{O}_4$) und 2 % Quarz.

Krusten aus Baustahl-GP:

Die Untersuchungsergebnisse der Proben sind aus **Tabelle A-17** und **Tabelle A-18** zu entnehmen. Wie in **Kapitel 5.1** bereits erwähnt besitzt die Probe des "174" einen dichten und einen porösen Teil. Aus mineralogischer Hinsicht sind diese Bereiche fast ident. Es liegen sowohl gleiche Haupt- als auch Nebenphasen vor.

Die häufigste Verbindung in beiden Untersuchungsobjekten ist Kilchoanit ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$). Bei der "174" ist 25 % und bei der "164" ist 28 % der Kruste aus diesem Mineral. Dieses ist das Produkt aus der Synthesereaktion zwischen Wollastonit und Kalzit. [21,63–65,68]

Als zweithäufigste Phase in der "174"-Probe ist Enstatit mit 20 %. Im Schlackenrand der "164" wurden lediglich 14 % bei der XRD detektiert. Der Grund dafür ist, dass im Pulver von Lieferant A im Vergleich zu Produkt von Lieferant B mehr als das doppelte von Periklas enthalten ist. Dieses Mineral wird wegen seiner Basizität schnell von der silikatischen Schlacke aufgelöst und liefert die nötigen MgO für die Enstatit-Bildung. [21,63–65,68]

Mit 19 % ist Kalzit in der Kruste des "164" die zweithäufigste Phase. Der Wert von der "174"-Probe beträgt nur 12 %. Dieses Mineral war bereits im Rohmaterial vorhanden und ist ein Zeichen dafür, dass in gewissen Bereichen des Schlackenrandes die Temperatur zu niedrig war um CaCO_3 zu kalzinieren. Das wiederum zeugt von der wärmeisolierenden Wirkung der Krusten. [21,63–65,68]

Cuspidin ist in beiden Proben einer der Hauptphasen. Bei der "174"-Probe ist diese Phase mit 17 % die Dritthäufigste. In der "164"-Kruste waren jedoch nur 13 % davon nachweisbar.

Aufgrund des Aluminium-Gehalts in den Baustahlpulvern wurde die Nephelin-Bildung während der Krustenbildung ermöglicht. Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, weichen die Werte von den Proben nicht so stark voneinander ab. Die Kruste von "174" ist mit 10 % nephelin-reicher als die "164"-Kruste mit 8 %. Diese Phase wird bei beiden aus Albit gebildet. [21,63–65,68]

Auch hinsichtlich des Diopsid-Gehalts ähneln sich die Proben sehr. Der Schlackenrand aus "174" hat einen leicht höheren Wert (9 %) im Vergleich zum Untersuchungsobjekt aus "164" (8 %). Diese Mineralphase schmilzt erst ab einer Temperatur von über 750 °C. Sie scheidet sich jedoch auch aus einer MgO-übersättigten Silikatschlacke aus. [21,63–65,68]

Die restlichen Bestandteile sind bei der Kruste aus Pulver von Lieferant A 5 % amorphem Siliziumdioxid, 2 % Wollastonit und 1 % Baddeleyit (ZrO_2). Das Produkt von Lieferant A scheidet bei der Krustenbildung auch 5 % amorphes Siliziumdioxid aus. 5 % unkalzinierter Magnesit deuten auf niedrige Temperaturen. Die dazugehörige Schlacke nahm im Gießprozess 1 % Zirkonia aus den Feuerfestmaterialien auf.

Krusten aus Weichstahl-GP:

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie für die Schlackenränder aus "167" und "127" sind aus **Tabelle A-19** und **Tabelle A-20** zu entnehmen. Aus mineralogischer Sicht unterscheiden sich die Originalpulver kaum von einander. Die Zusammensetzung des "167" enthält zusätzlich noch Magnesit-Mineral. [21,64,66]

Kilchoanit ist mit 34 % bei weitem die dominanteste Phase in der Kruste aus Gießpulver von Lieferant B. Diese Verbindung ist in der Kruste des Produktes von Lieferant A gar nicht vertreten.

Die am häufigsten vorkommende Phase in der "167"-Probe ist das Cuspidin mit einem Gehalt von 28 %. Auch in der Kruste aus "127" ist diese Komponente sehr stark vertreten. Mit 20 % stellt sie die zweithäufigste Phase dar.

Auch bei diesen Proben bleibt ein Teil von Kalzit unverändert während dem ganzen Krustenbildungsvorgang. Bei "167" ist 22 % und bei "127" 15 % in der jeweiligen Probe feststellbar. [21,64,66]

Hypersthen ($(Fe(II),Mg)_2Si_2O_6$) ist mit 17 % einer der Hauptphasen in der "167"-Probe. Grund dafür ist das Vorhandensein von Magnesit im Originalpulver, welches in "127" fehlt. Auch reoxidiertes Eisen und Quarz beteiligen sich an der Bildung. Ein weiteres Mineral, welche nur in der Kruste aus Pulver von Lieferant A vorkommt ist Gehlenit ($Ca_2Al(AlSi)O_7$).

Hierbei spielt die, im Vergleich zu "127", höhere Aluminium-Gehalt eine wesentliche Rolle. [21,64,66]

Die Nephelin-Gehalte in beiden Proben sind annähernd gleich. Die "167"-Kruste weist 8 % dieses Minerals auf und bei der "127"-Probe konnten 9 % festgestellt werden. Dies wird durch die fast idente Menge an Natrium und Kalium im jeweiligen Pulver hervorgerufen. [21,64,66]

Das Pulver von Lieferant A enthält im Lieferzustand schon geringe Mengen an Titan. Die Schlacke nimmt während des Gießens noch zusätzliches Rutil auf, sodass der Wert auf 7 % ansteigt. Dieses Element ist bei der Probe von Lieferant B nicht analysierbar. [21,64,66]

Die Proben enthalten außerdem noch Spuren einiger Phasen. Die "167"-Kruste beinhaltet zum Beispiel Wollastonit, Zirkonia und Quarz. In der "127"-Probe wurde neben diese Mineralien noch Fluorit. CaSiO_3 und CaF_2 kommen schon im ursprünglichen Gießpulver vor. [21,64,66]

Kruste aus TRIP-Stahl-GP:

Die Probe aus "163" besteht wieder aus zwei unterschiedlichen Teilen. Hier ist ebenso ein poröser als auch ein dichter Bereich zu beobachten (siehe **Abbildung 5-9**). Die Phasenzusammensetzung dieser Kruste ist in **Tabelle A-21** zu sehen.

Im dichten Teil der Kruste ist Nephelin mit 51 % eindeutig die dominante Phase. Der Grund ist, dass im verwendeten Gießpulver Tonerde (Al_2O_3) enthalten ist. Die porösen Anbackungen enthalten dagegen nur 19 % dieses Minerals. [21,62,67]

Fluorit ist im porösen Teil des Schlackenrandes mit 37 % die häufigste Verbindung. Das Vorhandensein dieser Phase ist ein Hinweis darauf, dass bestimmte Bereiche nie Temperaturen über 750 °C erreicht haben. Im Vergleich dazu konnte im dichteren Teil nur 12 % dieser Komponente festgestellt werden. [21,62,67]

Cuspidin ist sowohl im dichten als auch im porösen Teil der Kruste die dritthäufigste Phase. Im Ersteren sind 13 % und im Zweiteren 16 % dieses Minerals zu finden. Cuspidin kristallisiert in "163" bei Temperatur über 750 °C aus der Schlacke. [21,62,67]

Eine weitere Phase die in beiden Bereichen des Schlackenrandes vertreten ist, stellt Wollastonit dar. Es ist eine der mineralischen Komponente die für die Herstellung des "163" verwendet wurden. 14 % davon konnten im porösen Teil der Kruste festgestellt werden. Im Vergleich dazu sind lediglich 8 % in den Anbackungen zu finden. [21,62,67]

Es gibt einige Verbindungen die nur in eins der beiden Krustenteile vorkommen. Zum Beispiel ist Kalzit und Zirkonia nur in den dichteren Bereichen zu finden. Dagegen ist Rutil ausschließlich in der porösen Hälfte vertreten.

5.3 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie

Das für die vorliegende Arbeit verwendete Einbettmedium war eine Zinn-Bismut-Legierung. Für die Rasterelektronenmikroskopie war dieses Material aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit dem Kunstharz vorzuziehen. Des Weiteren kommen die Elemente Sn und Bi in keinem der untersuchten Gießpulver vor, somit können die Untersuchungsergebnisse nicht verfälscht werden. Die Legierung wurde mithilfe eines Kupferringes von dem Warmeinbettmedium getrennt. Dieses Matrixmaterial bestand aus Zinnoxid und Kohlenstoff. (siehe **Abbildung 5-1** am Beispiel der "127"-Probe)

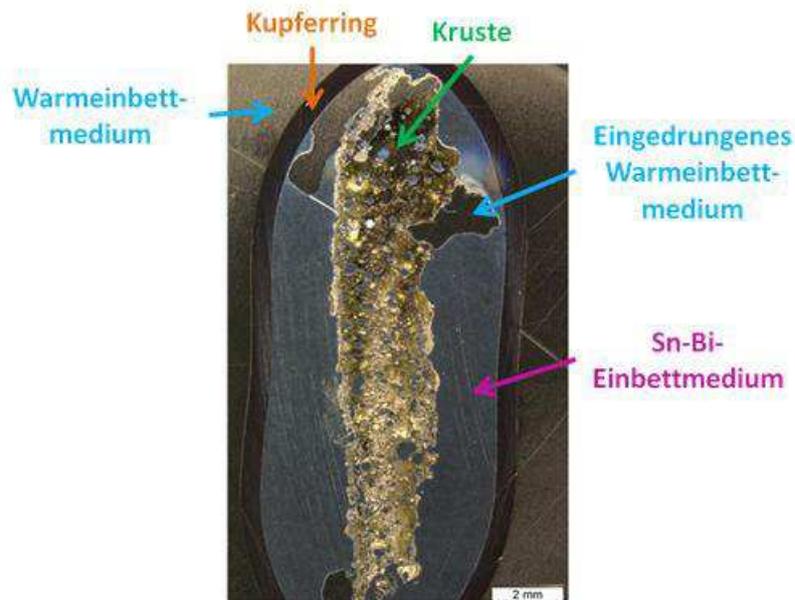


Abbildung 5-1: Eingebettete und geschliffene Krustenprobe ("127").

Es wurden 1 mm² große Flächen, welche gleichmäßig über die gesamte Probenfläche verteilt waren und nur eine geringe Porosität aufwiesen, für die Analyse ausgewählt (siehe **Kapitel 5.4**). Damit konnten die Einflüsse der Einbettmedien minimiert werden.

Die Signale von Gold, Kupfer, Zinn, Bismut und Kohlenstoff stammten entweder von den Einbettmedien oder von der Beschichtung und waren deshalb vernachlässigbar. Die Elemente Kalzium, Silizium, Aluminium, Natrium und Mangan bildeten die Hauptbestandteile

der Krusten. Diese liegen als Oxide vor und wurden dementsprechend umgerechnet. Zusammen mit dem Fluor-Gehalt ließen sich die Werte mittels einfacher Schlussrechnung erneut umwandeln, sodass die Summe wieder 100 % ergibt. Nach **Gleichung (2-3)** wurde die Basizität an jeder Quadratfläche aus den einzelnen Massenprozenten von CaO und SiO₂ ermittelt. Diese Ergebnisse konnten in einem Matrix-Säulendiagramm übersichtlich dargestellt werden (siehe **Kapitel A.4**). Verglichen mit dem CaO/SiO₂-Verhältnis des Gießpulvers war ein Rückschluss auf den lokalen Kristallisationsgrad in der Kruste möglich. Anhand der Summenformel von Cuspidin-Mineral (Ca₄Si₂O₇(F,OH)₂) ist zu erkennen, dass doppelt so viel Kalziumoxid im Vergleich zu Silizium im Kristall eingebaut ist. Da Cuspidin die dominierende Phase in allen höher-basischen (B₂ > 1) Schlackenfilmen darstellt, ist ein lokaler Anstieg der Basizität in der Kruste eng mit der Bildung dieses Minerals verbunden.

Ebenso liefert der örtliche Al₂O₃-Gehalt Informationen über die Kristallisation der Kruste. Ein gewisser Aluminiumanteil wird von den GP-Herstellern dem Pulver zugesetzt. Im Falle eines örtlichen Al₂O₃-Anstiegs in der Kruste ist dieser auf die Bildung von Nephelin-Kristallen ((Na,K)AlSiO₄) zurück zu führen. Wie in **Kapitel 2.2.5** bereits erwähnt ist Aluminiumoxid auch ein Produkt aus der Reaktion zwischen Schlacke und der Schmelze. Auf diesem Weg gelangt diese in die Kruste und verstärkt die Nephelin-Bildung zusätzlich.

Manganoxid ist für gewöhnlich nicht in Gießpulver zu finden. Die Zunahme von MnO an bestimmten Stellen in der Kruste ist auf die Aufnahme aus dem Stahlbad über die Schlacke zurückzuführen. Deshalb ist der Mangangehalt ein Indiz dafür, dass gewisse Bereiche während des Gießprozesses flüssig waren. Diese Stellen sind vermehrt auf der Stahlseite der Kruste zu finden.

Im Falle einer Cuspidin-Bildung aus der Flüssigschlacke kommt es zu einer Anreicherung von Na₂O in der Restschmelze der Schlacke. Dieses wird während der Kristallisation in die umliegenden Bereiche gedrückt. Die gesinterten Zonen weisen einen deutlichen Anstieg des Na₂O-Gehaltes auf. Ist auf diesen Flächen ebenfalls eine Aluminium-Zunahme zu beobachten, so spricht dies für eine örtliche Nephelin-Ausscheidung während der Krustenbildung.

Das Element Fluor wird als Flussmittel in Form von CaF₂ dem Gießpulver zugesetzt. Diese Komponente erleichtert das Aufschmelzen der Hilfsstoffe in der Kokille. Aus diesem Grund gibt die F-Verteilung Aufschluss über die Schmelzbarkeit der örtlich gebildeten Mineralvergesellschaftung. Gleichzeitig lassen sich (OH)-Ionen im Cuspidin-Kristall vollständig durch F-Ionen ersetzen. Deshalb ist eine Zunahme des Fluor-Gehalts mit der Bildung von hochschmelzendem Cuspidin verbunden. Daraus folgt, dass in den gesinterten

Bereichen der Krusten Fluor in CaF_2 gebunden ist. Bei jenen Zonen welche aus der Flüssigphase erstarrt sind wird der Fluor-Anstieg aufgrund der Cuspidin-Bildung verursacht.

5.4 Phasenverteilung der Krusten

Die Matrix-Säulendiagramme in Kombination mit den Ergebnissen der XRD (siehe **Anhang A.4**) konnte schließlich auf das örtlich dominierende Mineral geschlossen werden. Dies ermöglichte die Erstellung von Übersichtsbildern, worauf die Verteilung der Phasen gezeigt ist (siehe **Abbildung 5-3** bis **Abbildung 5-9**). Bereiche die unterschiedliche Veränderungen während der Krustenbildung durchlaufen haben werden in Zonen unterteilt. **Abbildung 5-2** gibt eine kurze Beschreibung über die einzelnen Teilbereiche.

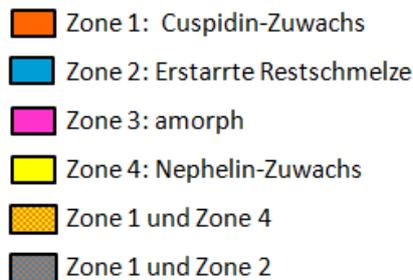


Abbildung 5-2: Legende für die Übersichtsbilder der Krusten.

“130”-Probe:

Die Kruste aus diesem Gießpulver besteht großteils aus Zone 4 (siehe **Abbildung 5-3**). Im Vergleich zum ursprünglichen Produkt (siehe **Tabelle A-1**) ist eine deutliche Al_2O_3 -Zunahme im unteren Krustenbereich zu beobachten (siehe **Abbildung A-2**). **Abbildung A-1** zeigt, dass ebenfalls an den Stellen A3, C2, D1, F1 und G1 eine Erhöhung der Basizität. Wie in **Kapitel 5.3** bereits beschrieben, können diese Auffälligkeiten Kristallisationsvorgängen zugeschrieben werden. In **Abbildung A-3** ist zu erkennen, dass im oberen Krustenteil der MnO-Anstieg geringer ausfällt als im unteren Bereich. Das Mangan stammt aus der Stahlschmelze und wurde über die Schlacke aufgenommen. Dies beweist die örtliche Krustenerstarrung aus der Flüssigphase. Das obere Ende dieser Kruste wiederum besteht nur aus gesintertem Gießpulver. Dieser Teil des Schlackenrandes befand sich über die gesamte Gießdauer an der Oberfläche der Sinterschicht. Hier ist die Temperatur zu niedrig um das Pulver vollständig aufzuschmelzen. Die Messstellen A2 und B1 weisen kaum

Veränderungen zum Originalpulver auf. Lediglich ein leichter Anstieg von Na ist zu verzeichnen. Das Natrium stammt von der Restschmelze, welche aus der Cuspidin-Bildung entstanden war.

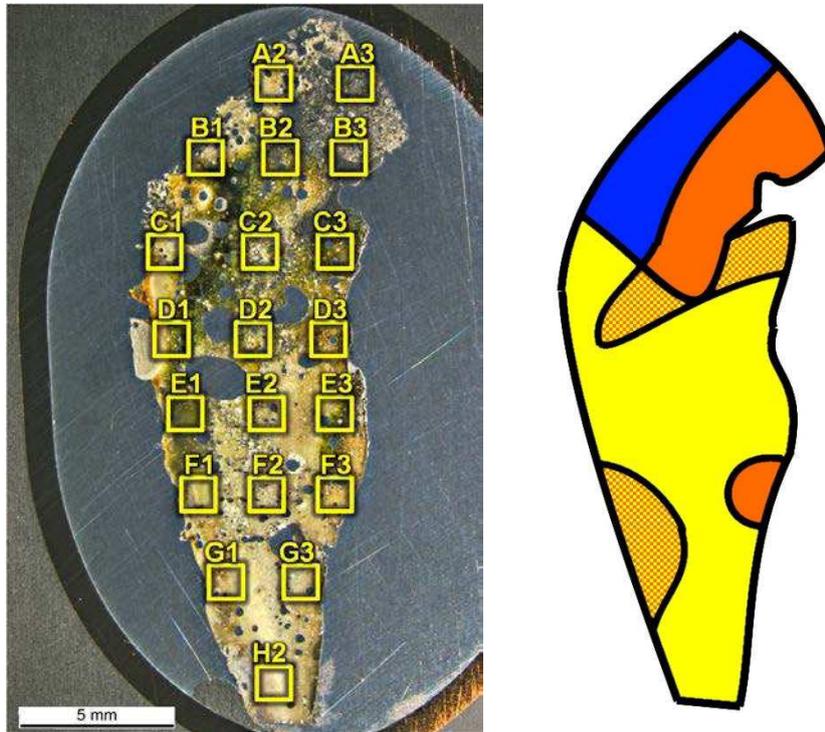


Abbildung 5-3: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "130".

"132"-Probe:

Aus **Abbildung 5-4** kann abgelesen werden, dass diese Probe nur aus Zone 1 und Zone 4 besteht. Eindeutig dominierend ist hier der Nephelin-Zuwachs, der zudem einen Anstieg des Al_2O_3 -Gehaltes bewirkt (siehe **Abbildung A-7**). Hier konnte zusätzlich einen Na_2O -Zuwachs in der Zone 4 nachgewiesen werden (siehe **Abbildung A-9**). Während des Kristallisationsvorgangs wird weitestgehend Silizium aus den umliegenden Bereichen verbraucht. Dies ruft eine Anreicherung des Kalziums hervor, welche die Bildung von Cuspidin fördert. Dies kann im unteren Krustenbereich beobachtet werden (siehe **Abbildung A-6**).

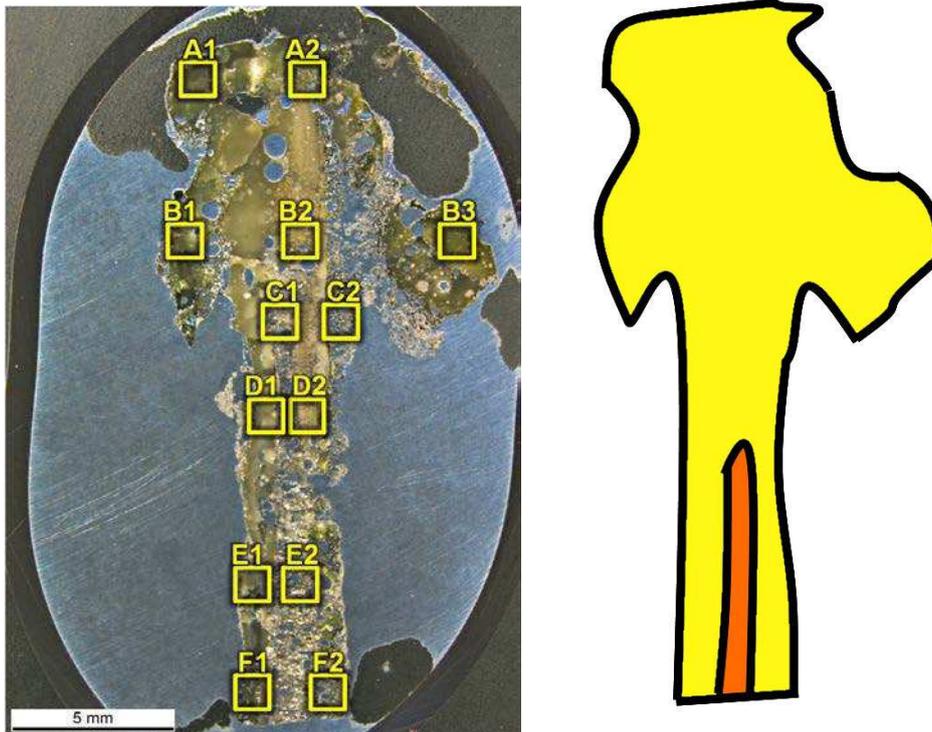


Abbildung 5-4: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "132".

"174"-Probe:

Der dichte Teil dieser Kruste besteht ausschließlich aus Zone 1 und Zone 4 (siehe **Abbildung 5-5**). Aufgrund der hohen Basizität der Gießpulver für Baustähle verlagert sich das Gleichgewicht zugunsten von Cuspidin, welche sich durch Basizität- und Fluor-Verteilung zeigt (siehe **Abbildung A-11** und **Abbildung A-15**). Auch die hohen MnO-Gehalte weisen auf eine Kristallisation aus der Flüssigschlacke hin (siehe **Abbildung A-13**). **Abbildung A-14** zeigt, dass Na₂O-Gehalt in diesem Krustenteil von unten nach oben ansteigt. Aufgrund der hohen Temperatur im unteren Bereich der Kruste kommt es zu einem Verdampfen von Natrium, welches später in der Sinterzone wieder kondensiert.

Im porösen Teil des Schlackenrandes befinden sich nur geringen Mengen an Zone 1 und Zone 4. Der Rest besteht vorwiegend aus Zone 2. Hier reichert sich die Restschmelze, die bei der Kristallisation von hochschmelzenden Phasen der Zone 1 und Zone 4 übrig geblieben ist an. Diese wurde in die Zwischenräume der Sinterschicht über der Schlacke gedrückt. Des Weiteren setzt sich der Na-Dampf an dieser Stelle ab (siehe **Abbildung A-14**). Der MnO-Gehalt in diesem Krustenteil ist praktisch null. Das beweist, dass hier die ursprünglichen GP-Phasen unverändert blieben.

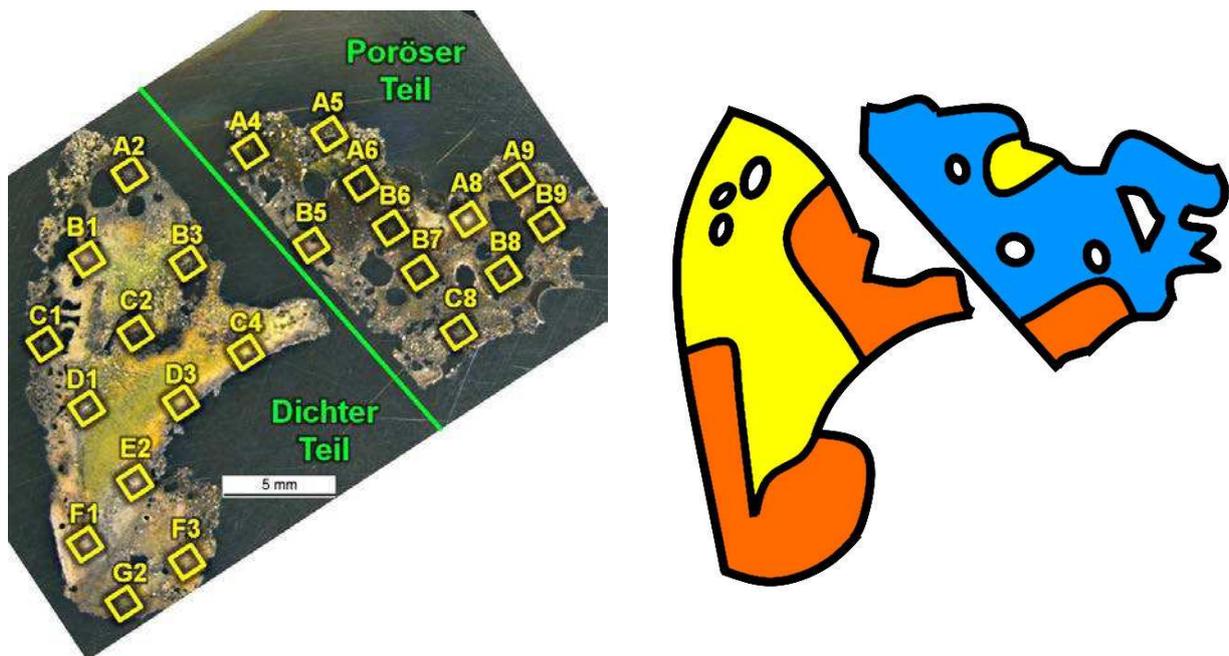


Abbildung 5-5: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "174".

"164"-Probe:

Abbildung 5-6 zeigt, dass diese Kruste vorwiegend aus Zone 1 besteht. Während des Gießens ist die Haupttriebkraft für die Krustenbildung die Ausscheidung der Cuspidin-Phasen aus der Schlacke (siehe **Abbildung A-16** und **Abbildung A-20**). In den oberen Randzonen reichte die Temperatur nicht aus um die vollständige Aufschmelzung des Gießpulvers zu gewährleisten. In diesem Bereich wird die mit Natrium angereicherte Restschmelze hineingedrückt (siehe **Abbildung A-19**). Fast überall in der Kruste nimmt der MnO-Gehalt im Vergleich zum Gießpulver zu, welcher aus der Stahlschmelze stammt (siehe **Abbildung A-18**). Nur an den Messstellen E3 und F3 ist ein Anstieg von Al_2O_3 zu verzeichnen (siehe **Abbildung A-17**). Hier versammelt sich das Aluminium, welches bei der Cuspidin-Bildung nicht verbraucht wurde.

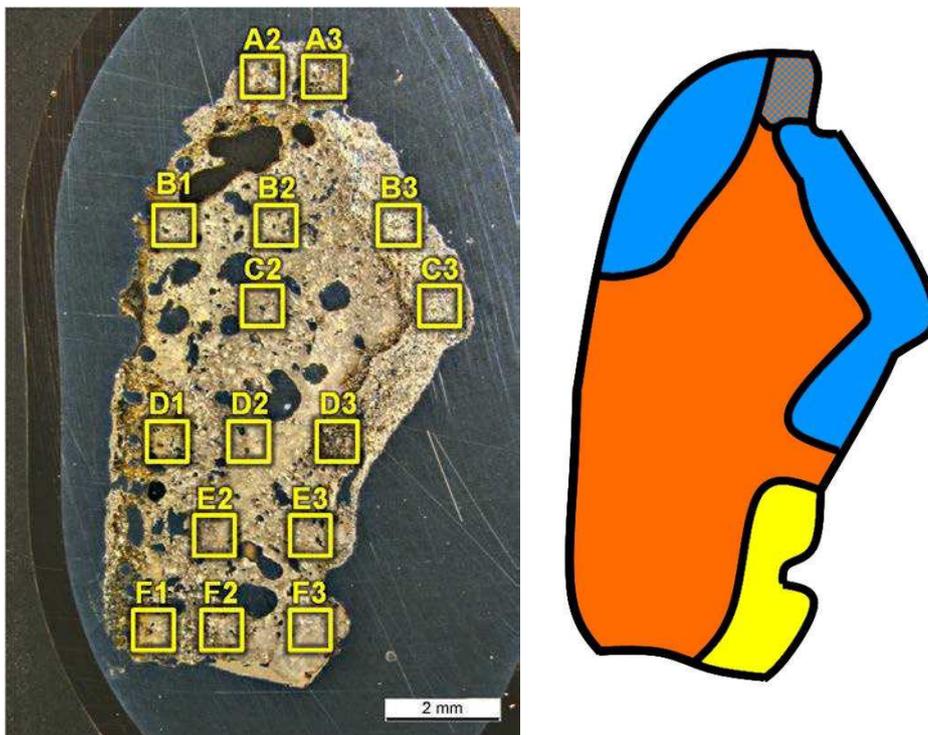


Abbildung 5-6: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "164".

"167"-Probe:

Aufgrund der niedrigen Basizität im Gießpulver, entstanden bei der Krustenbildung nur einige wenige kristalline Zonen. In **Abbildung 5-7** ist zu sehen, dass die "167"-Probe große Mengen an Zone 2 und Zone 3 enthält. An der Kokille zugewandten Seite existiert ein Bereich aus gesintertem Gießpulver. Stellenweise fand hier während des Gießens Cuspidin-Kristallisation statt. Die umliegenden Messstellen weisen erhöhte Na_2O -Werte auf (siehe **Abbildung A-24**) und gleichzeitig sind die Basizitäten an diesen Punkten auffällig niedrig (siehe **Abbildung A-21**). Weiter unten und an der Stahlschmelze zugewandten Seite des Schlackenrandes ist der B_2 -Wert ebenfalls sehr gering. **Abbildung A-23** zeigt, dass Zone 3 mehr MnO beherbergt als der Rest der Kruste. Das ist auf die Nähe zum Flüssigstahl zurück zu führen.

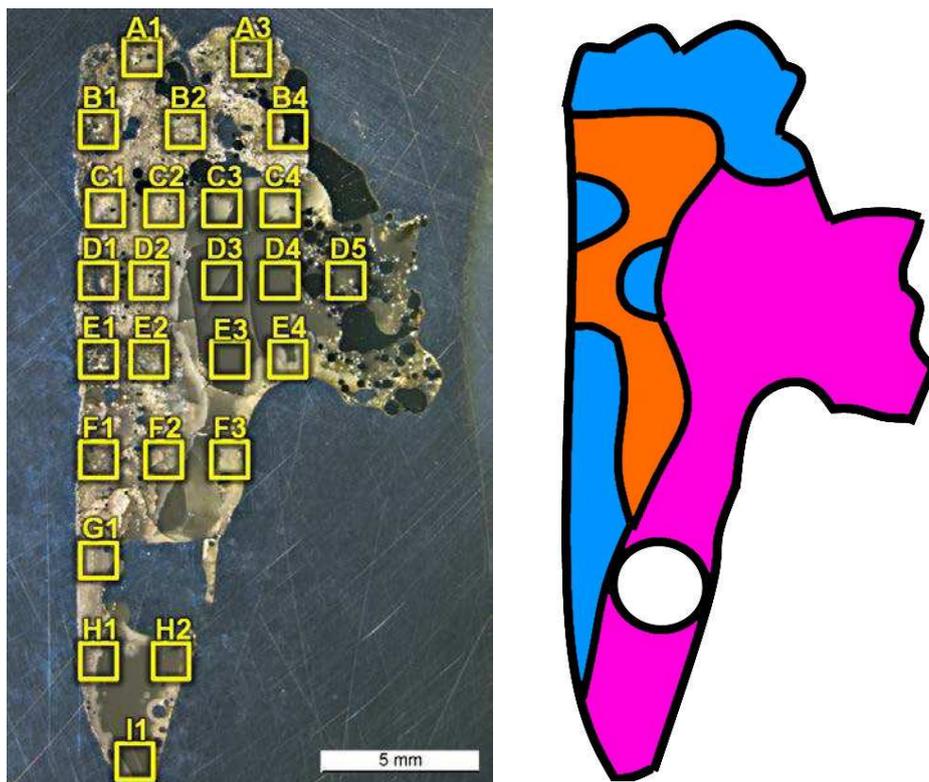


Abbildung 5-7: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "167".

"127"-Probe:

Ähnlich wie bei "167" befinden sich an der Kokille zugewandten Seite große Krustenanteile aus Zone 2. Auf der anderen Seite ist Zone 1 dominant (siehe **Abbildung 5-8**). Durch die hohe Wärmeabfuhr an der Kokillenwand besteht der Bereich direkt vor der Kupferplatte aus gesintertem Gießpulver. Zone 1 war während des Gießvorgangs zähflüssig und reicherte sich mit MnO an (siehe **Abbildung A-28**). An der Grenzfläche zu Zone 2 fängt Cuspidin an zu kristallisieren (siehe **Abbildung A-26** und **Abbildung A-30**) und presst die Restschmelze in die Zwischenräume der Sinterzone. **Abbildung A-29** zeigt, dass in diesem Teil der Kruste eine Erhöhung des Na₂O-Gehalts zu beobachten ist.

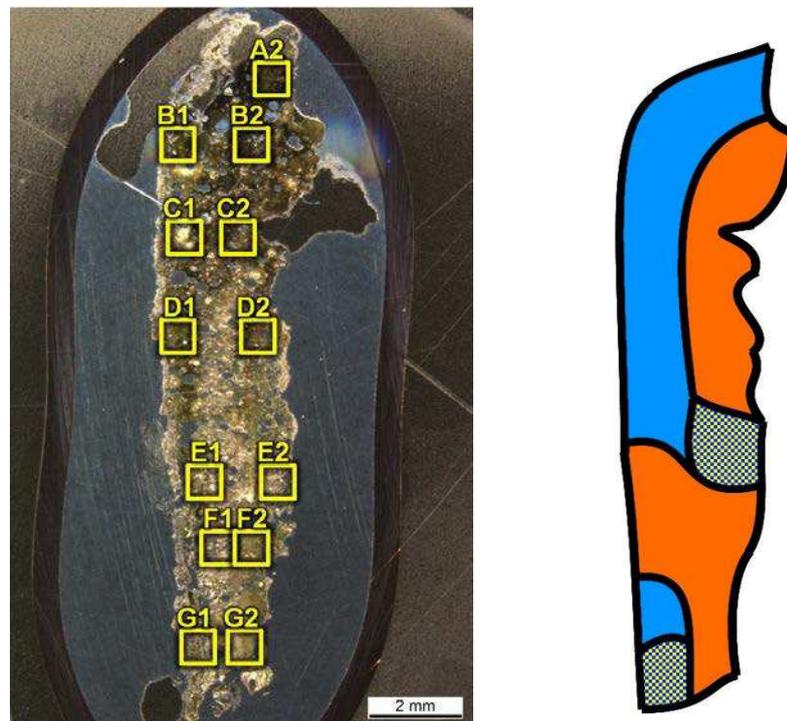


Abbildung 5-8: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "127".

"163"-Probe:

Der dichte Teil dieser Kruste besteht fast ausschließlich aus Zone 4 (siehe **Abbildung 5-9**). Dies wird durch den vergleichsmäßig hohen Aluminiumgehalt im TRIP-Stahl hervorgerufen. Die Flüssigschlacke bildete im Gießprozess große Mengen an Nephelin (siehe **Abbildung A-32**). Direkt vor der Kokillenwand ist eine niedrigere Konzentration an Al_2O_3 erkennbar. Dies verlagerte das chemische Gleichgewicht in Richtung des Cuspidins (siehe **Abbildung A-31**).

Die chemische Zusammensetzung des porösen Krustenbereiches unterscheidet sich kaum vom verwendeten Gießpulver. Dieser Teil besteht hauptsächlich aus gesinterem TRIP-Stahl-Pulver.

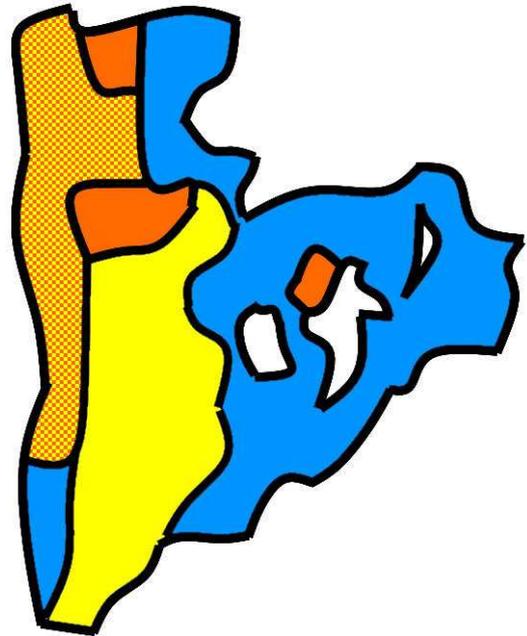


Abbildung 5-9: Untersuchungsstellen (links) und Phasenverteilung (rechts) der Probe "163".

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Anhand der Proben konnte festgestellt werden, dass die Krustenbildung in erster Linie von der Basizität des Gießpulvers abhängt. Je höher der CaO-Gehalt im Verhältnis zu SiO₂-Gehalt ist, desto mehr verlagert sich das Phasengleichgewicht während der Erstarrung zu hochschmelzenden Verbindungen, wie zum Beispiel Cuspidin. Aus diesem Grund entsteht bei der Verwendung von hochbasischem Gießpulver ($B_2 > 1$), die für das Vergießen von Baustahl eingesetzt werden, eine sehr ausgeprägte Kruste.

Während des Betriebes wurden Proben von zwei unterschiedlichen Baustahl-GP („164“ und „174“) entnommen und miteinander verglichen. Es stellte sich heraus, dass die Krusten von „164“ ein stärkeres vertikales Wachstum bzw. einen viel höherer Schlackenrand zeigen. Die Höhe der Kruste nimmt mit der Gießzeit ständig zu während die Krustendicke nach ungefähr 100 Minuten Prozessdauer ihr Maximum erreicht hat.

Der Vergleich zwischen „Sinus“- und „Non-Sinus“-Oszillationsprogramm hat ergeben, dass Ersteres eine Kruste zur Folge hat, welche aus sehr wenig dichter Anteil und viele poröse Anbackungen besteht. Das „Non-Sinus“-Muster hingegen verursacht kein poröser Krustenteil. Jedoch ist der dichte Bereich fast drei Mal so groß im Vergleich zum Schlackenrand, welcher während der Anwendung des „Sinus“-Programms entstanden ist.

Es wurde ebenfalls die Abhängigkeit der Krustenbildung von der Gießgeschwindigkeit untersucht. Aus der betrieblichen Beobachtung kann abgeleitet werden, dass eine Reduzierung der v_g von 0,71 auf 0,67 m/s die Krustenbildung verstärkt.

Der Einfluss der Gießtemperatur konnte nicht eindeutig geklärt werden. Da die Gießtemperatur bei alle untersuchten Stahlschmelzen ungefähr gleich hoch ist (maximal 30 °C Unterschied), ist es schwer eine klare Aussage zu treffen.

Mittels einer ausgewählten Gießsequenz mit dem Gießpulver „164“ konnte die Wirkung der Krustenbildung auf die Schlackeninfiltration untersucht werden. Dazu wurden die Größen: Gießpulververbrauch (GPV), äquivalenter Reibungskoeffizient μ und Wärmestromdichte q über den gesamten Gießprozess betrachtet. Der Verlauf von GPV und μ zeigen ein wiederkehrendes Schwanken über die Zeit, was die Theorie des vertikalen Krustenwachstums unterstützt. Ein Einfluss des Schlackenrandes auf q dabei nicht beobachtet werden.

Die Oberflächenqualität der Brammen ist abhängig vom Kontakt zwischen der Kruste und der frisch gebildeten Strangschale. Diese Berührung wird bevorzugt bei Schlackenrändern des GP „164“ beobachtet, was zu einer höheren Anzahl von oberflächennahen Einschlüssen führt als im Vergleich zu Brammen die mit „174“ vergossen wurden.

Leider variieren die Krustenformen und -größen sehr stark, sodass keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Krustenwachstum und einem Prozessparameter beobachtet werden kann. Es existieren zu viele Unsicherheitsfaktoren, wie zum Beispiel das Herausbrechen der Krusten während des Betriebs, die Position der gefischten Proben, manuelle Gießpulverzugabe und Kontamination der Proben beim Herausfischen.

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen ergaben, dass bei der Krustenbildung hochschmelzende Mineralphasen gebildet werden. Bei der Kristallisierung von Cuspidin reichert sich die Restschmelze mit Na_2O an und wird von in die umliegenden porösen Bereichen gedrückt. Aus diesem Grund verschiebt sich der Schmelzpunkt des kristallinen Krustenteils zu höheren Temperaturen und das erschwert das Aufschmelzen dieser Phasen bei den vorherrschenden Meniskustemperaturen. Zusätzlich kommt es in Anwesenheit von Aluminium zur Bildung von Nephelin-Phasen, welches im Schlackenrand ein ähnliches Verhalten aufweist wie das Cuspidin.

7 Ausblick

Um die Krustenbildung und ihre Auswirkungen noch besser verstehen zu können, bedarf es noch genauere Untersuchungen. Die Vergleichbarkeit der Proben muss durch sorgfältigeres Auswählen einheitlicher Stahlsorte gesteigert werden. Darüber hinaus ist die Veranlassung von weiteren Versuchen während des Betriebs (BKV) unabdingbar. Dabei wird jeweils nur ein Parameter zwischen zwei Probenahmen geändert. Alle anderen Größen bleiben über den gesamten Gießprozess konstant.

Des Weiteren sollen Versuche mittels BaO als Spurenstoff veranlasst werden. Diese Verbindung ist nicht nur in keines der Gießpulver enthalten, sondern beteiligt sich auch nicht an der Netzwerkbildung bei Schlackenerstarrung. Wird BaO in Kombination mit einer Gießparameteränderung zugesetzt, ist eine Rückverfolgung der Krustenbildungshistorie möglich.

Die Anpassung der Gießpulverzusammensetzung kann zur Verbesserung des Krustenbildungsverhaltens beitragen. Nach Rücksprache mit den Lieferanten sollen Al_2O_3 -haltige Stoffe möglichst reduziert werden um die Bildung von Nephelin zu unterdrücken. Einige Gießpulversorten beinhalten bereits im Lieferzustand natürliches Cuspidin. Diese können während dem Prozess als Keime für die hochschmelzende Phasen fungieren und müssen ebenso vermindert werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] DIN, Begriffsbestimmungen für die Einteilung der Stähle(10020), Beuth, 2000.
- [2] Schumann, H. und H. Oettel, Metallographie, 14. Auflage, Wiley-VCH.
- [3] Gudenau, H.W., Vom Erz zum Stahl: Eisenhüttenmännische Verfahrenstechnik, Materialsammlung zum Praktikum, 4. Auflage, Druck- 6 Verlagshaus MAINZ GmbH, Aachen, 1989.
- [4] Dillinger Hütte GTS, Vom Erz zum Stahl, <https://www.dillinger.de/d/de/corporate/dillinger/produktion/>.
- [5] Schwerdtfeger, K., Metallurgie des Stranggießens: Gießen und Erstarren von Stahl, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1992.
- [6] M. Lübbecke, A. Weiler, B. Werners (Eds.), Zukunftsperspektiven des Operations Research: Erfolgreicher Einsatz und Potenziale, Aufl. 2014, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, 2014.
- [7] Schrewe, H., Stranggiessen von Stahl: Einführung und Grundlagen, Stahleisen, Düsseldorf [Germany], 1987.
- [8] Odenthal, H.-J., R. Bölling und H. Pfeifer, Analyse dynamischer Strömungsphänomene im Stranggießverteiler mit Turbostopper mittels LDA-, PIV- und CFD-Methoden, Winterthur, 2001.
- [9] Abratis, H., F. Höfer, M. Jünemann, J. Sardemann und H. Stoffel, Einsatz von unterschiedlichen Gießpulvern beim Stranggießen von Vorblöcken und Knüppeln, Stahl und Eisen 116 (1996), 4, 85–91.
- [10] Sardemann, J. und H. Schrewe, Einfluß des Gießpulvers auf die Rißbildung beim Straggießen von Brammen, Eisen und Stahl 111 (1991), 11, 39–46.
- [11] WEI, E.-f., Y.-d. YANG, C.-l. FENG, I.D. Sommerville und A. McLean, Effect of Carbon properties on Melting Behavior of Mold Fluxes for Continuous Casting of Steels, Journal of Iron and Steel Research, International 13 (2006), 2, 22–26.

- [12] Yin, H., M. Yao und D. Fang, 3-D Inverse Problem Continuous Model for Thermal Behavior of Mould Process Based on the Temperature Measurements in Plant Trial 46 (2006), 4, 539–545.
- [13] Camisani-Calzolari, F.R., I.K. Craig und P.C. Pistorius, A Review on Causes of Surface Defects in Continuous Casting, IFAC Proceedings Volumes 36 (2003), 24, 113–121.
- [14] Thomas, B.G., M.S. Jenkins und R.B. Mahapatra, Investigation of strand surface defects using mould instrumentation and modelling, Ironmaking & Steelmaking 31 (2013), 6, 485–494.
- [15] W. Greulich, U. Kilian, C. Weber (Eds.), Lexikon der Physik, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, 2000.
- [16] Wang, H., P. Tang, G.-H. Wen und X. Yu, Effect of Na₂O on crystallisation behaviour and heat transfer of high Al steel mould fluxes, Ironmaking & Steelmaking 38 (2013), 5, 369–373.
- [17] Bernhard, C. und T. Sjökvist, Die interactive Stranggießsimulation auf www.steeluniversity.org: The interactive continuous casting simulation at www.steeluniversity.org.
- [18] Seetharaman, S., K. Mukai und D. Sichen, Viscosity of slags, an overview, International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts 7 (2004).
- [19] Sridhar, S., D. Sichen, S. Seetharaman und K.C. Mills, Viscosity estimation models for ternary slags, steel research int. 72 (2001), 1, 3–10.
- [20] Kekkonen, M., H. Oghbasilasie und S. Louhenkilp, Viskosity models for molten slags, Research Report, Helsinki, 2012.
- [21] Marschall, I., Die Phasenzusammensetzung von Stranggießpulvern und ihre Veränderung mit steigender Temperatur, Dissertation, Leoben, 2013.
- [22] Yu, X., G. Wen, P. Tang, F. Ma und H. Wang, Behavior of Mold Slag Used for 20Mn23A1 Nonmagnetic Steel During Casting, Journal of Iron and Steel Research, International 18 (2011), 1, 20–25.
- [23] Kromhout, J.A., A.A. Kamperman, M. Kick und J. Trouw, Mould powder selection for thin slab casting, Ironmaking & Steelmaking 32 (2013), 2, “127”–“132”.
- [24] Babich, A., Ironmaking: Textbook, Mainz, Aachen, 2008.

-
- [25] Eitel, J., V. Mossdorf, K. Lerch, F.R. Kleiber und C. Sowa, Kritische Betrachtung der Basizität und Viskosität als Bewertungsmerkmale für Stranggießpulver.
- [26] Perrot, C., J.-N. Pontoire, C. Marchionni, M.-R. Ridolfi und L.-F. Sancho, Several slag rims and lubrication behaviours in slab casting, European Conference on Continuous Casting (2005), 5, 887–896.
- [27] Däcker, C.-A., M. Glaes, S.P. Andersson, A. Salwan und C. Eggertson, Influence of slag rim formation on initial solidification of stainless steel, European Conference on Continuous Casting (2008), 6.
- [28] Marschall, I., X. Guangmin und N. Kölbl, Slag Rim Formation of two Mould Powders used for Casting of Construction Steel, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte (2017), "163", 23–28.
- [29] Jonayat, A.S.M. und B.G. Thomas, Transient Thermo-fluid Model of Meniscus Behavior and Slag Consumption in Steel Continuous Casting, Metall and Materi Trans B 45 (2014), 5, 1842–1864.
- [30] Emi, M., The mechanisms for sticking type break-outs and new developments in continuous casting mold fluxes, Steelmaking Conference Proceedings, 623–630, 1991.
- [31] Satyendra, K.S., Continuous casting mould powders, <http://ispatguru.com/continuous-casting-mould-powders/>.
- [32] Vogel, W., Glaschemie, 3., völlig überarbeitete und aktualisierte Auflage, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992.
- [33] Kawamoto, M., K. Nakajima, T. Kanazawa und K. Nakai, Design Principles of Mold Powder for High Speed Continuous Casting, ISIJ International 34 (1994), 7.
- [34] Valentine, P., C. Bruch, K. Harste, H. Lachmund, M. Hecht und J. Pötschke, Carbon Pickup in Continuous Casting Processes, steel research int. 74 (2003), 3, 139–146.
- [35] Cruz, A., F. Chávez, A. Romero und E. Palacios, Mineralogical constitution of powders for continuous casting moulds, Mineral Processing and Extractive Metallurgy 116 (2013), 1, 65–71.
- [36] Mills, K.C., Continuous casting powders and their effect on surface quality and sticker breakouts, Molten Slags, Fluxes and Salts '97 110 (1997), 675–682.

-
- [37] Volkmar, K., Charakterisierung und Gegenüberstellung des Aufschmelz- und Erstarrungsverhaltens zweier Gießpulver, Diplomarbeit, Leoben, 2012.
- [38] Schürmann, E., H. Steinhoff und H. Lachmund, Einfluss von Kohlenstoff und Eisenoxid in synthetischen Stranggießpulvern auf die Metall-, Schlacken- und Gasphase, *Stahl und Eisen* (1990), 110, 125–133.
- [39] Bommaraju, R., Optimum selection and application of mold fluxes for carbon steels, *Steelmaking Conference Proceedings* (1991), 131–146.
- [40] Unamuno, I., J. Ciriza, A. Arteaga und J. Laraudogoitia, Mould powder properties characterisation for billet casting at Sindenor Basauri, *Proceedings of the 6th European Conference on Continuous Casting* (2008).
- [41] Borhani, S. und A. Monshi, Comparison of Properties of mould powders with identical chemical composition produced from different raw materials, *Ironmaking & Steelmaking* 34 (2007), 4, 325–331.
- [42] Kriegel, R. und A. Buchwald, *Amorpher Anteil und Reaktivität von Flugaschen*, Deutschland, 2003.
- [43] Kromhout, J.A., C. Liebske, S. Melzer, A.A. Kamperman und R. Boom, Mould powder investigations for high speed casting, *Ironmaking & Steelmaking* 36 (2013), 4, 291–299.
- [44] Phillips et al., Mould Fluxes used in the continuous casting of steel(5,577,549).
- [45] Kölbl, N., Direkte Untersuchung des Aufschmelz- und Erstarrungsverhaltens von Gießpulvern und Gießschlacken unter Anwendung von Hochtemperaturverfahren, Dissertation, Leoben, 2010.
- [46] Gao, J., G. Wen, T. Huang, B. Bai, P. Tang und Q. Liu, Effect of slag-steel reaction on the structure and viscosity of CaO-SiO₂-based mold flux during high-Al steel casting, *Journal of Non-Crystalline Solids* 452 (2016), 119–124.
- [47] Yu, X., G.-h. WEN, P. Tang und B. YANG, Characteristics of Heat Flux Through Slag Film of Mold Slag Used for High Al-TRIP Steel Casting, *Journal of Iron and Steel Research, International* 17 (2010), 5, 11–16.
- [48] Doring Erich, Untersuchung der Wärmeabfuhr in der Stranggießkokille: Einfluss der Gießparameter, der Gießpulver und der Stahlzusammensetzung auf die integrale Wärmestromdichte, Diplomarbeit, Leoben, 2000.

- [49] Saraswat, R., A.B. Fox, K.C. Mills, P.D. Lee und B. Deo, The factors affecting powder consumption of mould fluxes, *Scandinavian Journal of Metallurgy* 33 (2004), 85–91.
- [50] veostalpine Stahl, interne Angaben.
- [51] Marschall, I., Slag rim formation in the continuous casting process.
- [52] Marschall, I., N. Kölbl und H. Harmuth, Comparison of the slag rim formation of two different mold powders, Leoben.
- [53] Marschall, I. und H. Hermuth, Investigation of slag rim growth in the continuous casting process, Leoben.
- [54] Däcker, C.-A., S. Anders, A. Peter und E. Christer, The history of mould slag films downwards the mould and how it affects heat flux and shell growth in continuous casting of steels, *Metec InSteelCon* (2011), 7.
- [55] Toshihiko, E., N. Hakaru, I. Yoshiharu, E. Kanji, T. Rinso und I. Takuo et al., Influence of physical and chemical properties of mold powders on the solidification and occurrence of surface defects of strand cast slabs, *Japan*, 350–361.
- [56] Shin, H.-J., S.-H. Kim, B.G. Thomas, G.-G. Lee, J.-M. Park und J. Sengupta, Measurement and Prediction of Lubrication, Powder Consumption, and Oscillation Mark Profiles in Ultra-low Carbon Steel Slabs, *ISIJ International* 46 (2006), 11, “163”5–“164”4.
- [57] Joydeep, S. und T.G. Brian, Effect of a sudden level fluctuation on hook formation during continuous casting of ultra-low carbon steel slabs, *Modelling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes* (2006), 11, 727–735.
- [58] Deutsches Institut für Normungen, Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen durch Röntgenfluoreszenz 81.080(12677), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2003.
- [59] Deutsches Institut für Normungen, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie(11885), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1997.
- [60] Deutsches Institut für Normungen, Eisen und Stahl - Bestimmung der Gesamtgehalte an Kohlenstoff und Schwefel - Infrarotabsorptionsverfahren nach Verbrennung in einem Induktionsofen(15350), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2010.

- [61] Rösler, H.J., Lehrbuch der Mineralogie: Mit 65 Tabellen, 5., unveränd. Aufl., Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991.
- [62] Marschall, I., Comparison of 2 mould powders concerning their slag rim formation: Investigation of slag rim formation, 2009.
- [63] Marschall, I., Bericht: Schlackenkränze 616A-4 und XL26/6, Leoben, 2015.
- [64] Marschall, I., Comparison of the laboratory investigations of mould powders for ULC steel, construction steel, TRIP steel and soft steel: Characterisation of mould powders and slags, Leoben.
- [65] Marschall, I., Investigations of ST SP 616A slag films and slag rims, Leoben, 2011.
- [66] Marschall, I., Slag films of: ST-SP 616W6, SPH SL 470, ST-SP 220DR, SPH SL 403/1, 2012.
- [67] Marschall, I., Slag Rim, Linz, 2016.
- [68] Marschall, I., Slag rim formation of mold powders used for construction steel: Slags, refractories and inclusions in the continuous casting process, 2016.
- [69] Lieferant A, Herstellerangaben, Lieferant A, 2009.
- [70] Lieferant B, Herstellerangaben, 2010.

A Anhang

A.1 Daten des Gießpulvers

Tabelle A-1: Herstellerdatenblatt von "130" [69]

| "130" (Hersteller: Lieferant A) | | | |
|---|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Komponente | Gehalt [Gew.-%] | min. [Gew.-%] | max. [Gew.-%] |
| SiO ₂ | 35,6 | 34,1 | 37,1 |
| CaO | 33,8 | 32,3 | 35,3 |
| MgO | 4,1 | 3,6 | 4,6 |
| Al ₂ O ₃ | 4,2 | 3,7 | 4,7 |
| TiO ₂ | | | 0,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,7 | 2,2 | 3,2 |
| MnO | | | 0,5 |
| Na ₂ O | 4,9 | 4,4 | 5,4 |
| K ₂ O | | | 0,7 |
| F | 7,8 | 7,3 | 8,3 |
| C _{frei} | 1,5 | 1,2 | 2,0 |
| CO ₂ | 6,9 | 6,2 | 7,6 |
| H ₂ O (bei 105 °C) | | | 0,5 |
| Basizität B₂ [1]: 0,95 +/-0,05 | | | |
| | 1400 °C | "130"0 °C | 1200 °C |
| Viskosität [Pa*s] | 0,11 | 0,18 | 0,34 |
| Schmelzverhalten: | Erweichungspunkt | 1060 °C +/-30 | |
| | Schmelzpunkt | 1080 °C +/-30 | |
| | Fließpunkt | 1100 °C +/-30 | |
| Schüttdichte [kg/dm³]: 0,90 +/-0,15 | | | |
| Korngröße [mm]: <= 1 | | | |

Tabelle A-2: Herstellerdatenblatt von "132" [70]

| "132" (Hersteller: Lieferant B) | | | | |
|--|----------------------|----------------|----------------------|----------------|
| Komponente | min. [Gew.-%] | | max. [Gew.-%] | |
| SiO ₂ | 34,0 | | 36,0 | |
| CaO + MgO | 33,0 | | 35,0 | |
| Al ₂ O ₃ | 4,5 | | 6,0 | |
| Na ₂ O + K ₂ O | 9,5 | | 11,0 | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,5 | | 2,0 | |
| MnO | | | 0,2 | |
| F | 5,0 | | 6,0 | |
| C _{frei} | 1,5 | | 2,5 | |
| CO ₂ | 6,5 | | 8,0 | |
| H ₂ O (bei 650 °C) | | | 1,0 | |
| Basizität B₂ [1]: 0,89 – 1,01 | | | | |
| Viskosität [Pa*s] | | | "130"0 | |
| | 1500 °C | 1400 °C | °C | 1200 °C |
| | 0,08 | 0,13 | 0,23 | 0,43 |
| Schmelzverhalten: | Erweichungspunkt | | 1040 °C +/-30 | |
| | Schmelzpunkt | | 1110 °C +/-20 | |
| | Fließpunkt | | 1"130" °C +/-20 | |
| Schüttdichte [kg/dm³]: 0,50 – 0,70 | | | | |
| Korngröße [mm]: <= 0,5 | | | | |

Tabelle A-3: Herstellerdatenblatt von "174" [69]

| "174" (Hersteller: Lieferant A) | | | |
|---|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Komponente | Gehalt [Gew.-%] | min. [Gew.-%] | max. [Gew.-%] |
| SiO ₂ | 30,3 | 28,8 | 31,8 |
| CaO | 38,0 | 36,5 | 39,5 |
| MgO | 2,0 | 1,5 | 2,5 |
| Al ₂ O ₃ | 3,1 | 2,6 | 3,6 |
| TiO ₂ | | | 0,5 |
| Fe ₂ O ₃ | | | 0,9 |
| MnO | | | 0,5 |
| Na ₂ O | 8,2 | 7,7 | 8,7 |
| K ₂ O | | | 0,7 |
| F | 8,2 | 7,7 | 8,7 |
| Li ₂ O | | | 0,6 |
| C _{frei} | 3,0 | 2,5 | 3,5 |
| CO ₂ | 6,3 | 5,6 | 7,0 |
| H ₂ O (bei 105 °C) | | | 0,5 |
| Basizität B₂ [1]: 1,25 +/-0,05 | | | |
| | 1400 °C | "130"0 °C | 1200 °C |
| Viskosität [Pa*s] | 0,04 | 0,06 | 0,10 |
| Schmelzverhalten: | Erweichungspunkt | 1060 °C +/-30 | |
| | Schmelzpunkt | 1110 °C +/-30 | |
| | Fließpunkt | 1160 °C +/-30 | |
| Schüttdichte [kg/dm³]: 0,75 +/-0,15 | | | |
| Korngröße [mm]: <= 1 | | | |

Tabelle A-4: Herstellerdatenblatt von "164" [70]

| "164" (Hersteller: Lieferant B) | | | | |
|--|----------------------|----------------|----------------------|----------------|
| Komponente | min. [Gew.-%] | | max. [Gew.-%] | |
| SiO ₂ | 29,5 | | 31,5 | |
| CaO + MgO | 35,5 | | 37,5 | |
| Al ₂ O ₃ | 4,0 | | 5,5 | |
| Na ₂ O + K ₂ O | 7,0 | | 8,5 | |
| Fe ₂ O ₃ | 1,0 | | 2,5 | |
| MnO | 0,5 | | 1,5 | |
| F | 7,5 | | 9,0 | |
| C _{frei} | 3,0 | | 4,5 | |
| CO ₂ | 8,0 | | 9,5 | |
| H ₂ O (bei 600 °C) | | | 1,0 | |
| Basizität B₂ [1]: 1,11 – 1,23 | | | | |
| "130"0 | | | | |
| Viskosität [Pa*s] | 1500 °C | 1400 °C | °C | 1200 °C |
| | 0,04 | 0,05 | 0,09 | 0,15 |
| Schmelzverhalten: | Erweichungspunkt | | 1060 °C +/-30 | |
| | Schmelzpunkt | | 1140 °C +/-20 | |
| | Fließpunkt | | 1180 °C +/-20 | |
| Schüttdichte [kg/dm³]: 0,50 – 0,70 | | | | |
| Korngröße [mm]: <= 0,5 | | | | |

Tabelle A-5: Herstellerdatenblatt von "167" [69]

| "167" (Hersteller: Lieferant A) | | | |
|---|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Komponente | Gehalt [Gew.-%] | min. [Gew.-%] | max. [Gew.-%] |
| SiO ₂ | 35,4 | 33,9 | 36,9 |
| CaO | 30,0 | 28,5 | 31,5 |
| MgO | 2,8 | 2,3 | 3,3 |
| Al ₂ O ₃ | 4,5 | 4,0 | 5,0 |
| TiO ₂ | | | 0,7 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,5 | 1,0 | 2,0 |
| MnO | | | 0,5 |
| Na ₂ O | 8,1 | 7,6 | 8,6 |
| K ₂ O | | | 1,3 |
| F | 6,9 | 6,4 | 7,4 |
| C _{frei} | 3,5 | 3,0 | 4,0 |
| CO ₂ | 7,3 | 6,6 | 8,0 |
| H ₂ O (bei 105 °C) | | | 0,5 |
| Basizität B₂ [1]: 0,85 +/-0,05 | | | |
| | 1400 °C | "130"0 °C | 1200 °C |
| Viskosität [Pa*s] | 0,13 | 0,22 | 0,40 |
| Schmelzverhalten: | Erweichungspunkt | 1060 °C +/-30 | |
| | Schmelzpunkt | 1090 °C +/-30 | |
| | Fließpunkt | 1160 °C +/-30 | |
| Schüttdichte [kg/dm³]: 0,75 +/-0,15 | | | |
| Korngröße [mm]: <= 1 | | | |

Tabelle A-6: Herstellerdatenblatt von "127" [70]

| "127" (Hersteller: Lieferant B) | | | | |
|--|----------------------|----------------|----------------------|----------------|
| Komponente | min. [Gew.-%] | | max. [Gew.-%] | |
| SiO ₂ | 33,5 | | 35,5 | |
| CaO | 28,5 | | 30,5 | |
| MgO | 0,5 | | 1,5 | |
| Al ₂ O ₃ | 3,5 | | 5,0 | |
| Na ₂ O | 8,5 | | 10,5 | |
| K ₂ O | | | 1,0 | |
| Fe ₂ O ₃ | 1,0 | | 2,5 | |
| MnO | | | 0,1 | |
| F | 6,0 | | 7,0 | |
| C _{frei} | 4,0 | | 5,5 | |
| CO ₂ | 8,0 | | 9,5 | |
| H ₂ O (bei 650 °C) | | | 1,0 | |
| Basizität B₂ [1]: 0,80 – 0,92 | | | | |
| "130"0 | | | | |
| Viskosität [Pa*s] | 1500 °C | 1400 °C | 1300 °C | 1200 °C |
| | 0,08 | 0,12 | 0,21 | 0,39 |
| Schmelzverhalten: | Erweichungspunkt | | 1000 °C +/-30 | |
| | Schmelzpunkt | | 1080 °C +/-20 | |
| | Fließpunkt | | 1120 °C +/-20 | |
| Schüttdichte [kg/dm³]: 0,50 – 0,70 | | | | |
| Korngröße [mm]: <= 0,5 | | | | |

Tabelle A-7: Herstellerdatenblatt von "163" [69]

| "163" (Hersteller: Lieferant A) | | | |
|---|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Komponente | Gehalt [Gew.-%] | min. [Gew.-%] | max. [Gew.-%] |
| SiO ₂ | 37,0 | 35,5 | 38,5 |
| CaO | 20,4 | 18,9 | 21,9 |
| MgO | | | 1,3 |
| Al ₂ O ₃ | 3,8 | 3,3 | 4,3 |
| TiO ₂ | | | 0,5 |
| Fe ₂ O ₃ | | | 1,4 |
| MnO | 6,5 | 6,0 | 7,0 |
| Na ₂ O | 10,8 | 9,8 | 11,8 |
| K ₂ O | | | 0,9 |
| F | 10,0 | 9,5 | 10,5 |
| Li ₂ O | 2,1 | 1,6 | 2,6 |
| C _{frei} | 3,7 | 3,2 | 4,2 |
| CO ₂ | 5,0 | 4,3 | 5,7 |
| H ₂ O (bei 105 °C) | | | 0,5 |
| Basizität B₂ [1]: 0,55 +/-0,05 | | | |
| | 1400 °C | "130"0 °C | 1200 °C |
| Viskosität [Pa*s] | 0,07 | 0,11 | 0,18 |
| Schmelzverhalten: | Erweichungspunkt | 780 °C +/-30 | |
| | Schmelzpunkt | 900 °C +/-30 | |
| | Fließpunkt | 970 °C +/-30 | |
| Schüttdichte [kg/dm³]: 0,85 +/-0,15 | | | |
| Korngröße [mm]: <= 1 | | | |

A.2 Ergebnisse der chemischen Analyse

Tabelle A-8: Chemische Zusammensetzung der Kruste ("130")

| "130" | |
|---|----------------------------|
| Komponente | Gehalt [Gew.-%] |
| Calciumoxid (CaO) | 36,440 |
| Siliziumdioxid (SiO ₂) | 36,400 |
| Calciumfluorid (CaF ₂) | 17,500 |
| Fluorid (F) | 8,500 |
| Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃) | 6,240 |
| Natriumoxid (Na ₂ O) | 5,580 |
| Magnesiumoxid (MgO) | 3,680 |
| Eisen(III)-Oxid (Fe ₂ O ₃) | 2,720 |
| Mangan(II)-Oxid (MnO) | 1,640 |
| Eisen(II)-Oxid (FeO) | 0,940 |
| Glühverlust ("+" = Glühgewinn) | 0,700 |
| Kohlenstoff (C) | 0,251 |
| Phosphor(V)-Oxid (P ₂ O ₅) | 0,225 |
| Kaliumoxid (K ₂ O) | 0,186 |
| Schwefel (S) | 0,170 |
| Zirkonium(IV)-Oxid (ZrO ₂) | 0,161 |
| Titan(IV)-Oxid (TiO ₂) | 0,160 |
| Boroxid (B ₂ O ₃) | 0,050 |
| Lithiumoxid (Li ₂ O) | < 0,011 |
| Chrom(III)-Oxid (Cr ₂ O ₃) | 0,009 |
| Basizität B₂ [1] | 1,00 |

Tabelle A-9: Chemische Zusammensetzung der Kruste ("132")

| "132" | |
|---|----------------------------|
| Komponente | Gehalt [Gew.-%] |
| Calciumoxid (CaO) | 37,640 |
| Siliziumdioxid (SiO ₂) | 36,100 |
| Calciumfluorid (CaF ₂) | 12,900 |
| Natriumoxid (Na ₂ O) | 8,869 |
| Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃) | 6,580 |
| Fluorid (F) | 6,300 |
| Eisen(III)-Oxid (Fe ₂ O ₃) | 3,100 |
| Magnesiumoxid (MgO) | 0,990 |
| Titan(IV)-Oxid (TiO ₂) | 0,826 |
| Eisen(II)-Oxid (FeO) | 0,500 |
| Mangan(II)-Oxid (MnO) | 0,210 |
| Kohlenstoff (C) | 0,158 |
| Zirkonium(IV)-Oxid (ZrO ₂) | 0,134 |
| Kaliumoxid (K ₂ O) | 0,118 |
| Boroxid (B ₂ O ₃) | 0,070 |
| Schwefel (S) | 0,051 |
| Glühverlust ("+" = Glühgewinn) | 0,040 |
| Phosphor(V)-Oxid (P ₂ O ₅) | 0,018 |
| Lithiumoxid (Li ₂ O) | < 0,011 |
| Chrom(III)-Oxid (Cr ₂ O ₃) | 0,009 |
| Basizität B₂ [1] | 1,04 |

Tabelle A-10: Chemische Zusammensetzung der Kruste ("174")

| "174" | dichter Teil | poröser Teil |
|---|--------------------|--------------------|
| Komponente | Gehalt [Gew.-%] | Gehalt [Gew.-%] |
| Calciumoxid (CaO) | 40,870 | 38,320 |
| Siliziumdioxid (SiO ₂) | 30,800 | 31,600 |
| Calciumfluorid (CaF ₂) | 18,700 | 18,500 |
| Fluorid (F) | 9,100 | 9,000 |
| Natriumoxid (Na ₂ O) | 8,329 | 9,893 |
| Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃) | 4,270 | 3,990 |
| Eisen(III)-Oxid (Fe ₂ O ₃) | 1,960 | 2,390 |
| Magnesiumoxid (MgO) | 1,820 | 1,840 |
| Mangan(II)-Oxid (MnO) | 1,630 | 0,520 |
| Titan(IV)-Oxid (TiO ₂) | 0,991 | 0,480 |
| Kohlenstoff (C) | 0,552 | 1,320 |
| Phosphor(V)-Oxid (P ₂ O ₅) | 0,428 | 0,933 |
| Schwefel (S) | 0,255 | 0,398 |
| Lithiumoxid (Li ₂ O) | 0,237 | 0,282 |
| Eisen(II)-Oxid (FeO) | 0,190 | 0,360 |
| Kaliumoxid (K ₂ O) | 0,173 | 0,225 |
| Zirkonium(IV)-Oxid (ZrO ₂) | 0,062 | 0,024 |
| Glühverlust ("+" = Glühgewinn) | 0,020 | 1,050 |
| Boroxid (B ₂ O ₃) | 0,010 | 0,000 |
| Chrom(III)-Oxid (Cr ₂ O ₃) | 0,007 | 0,010 |
| Basizität B₂ [1] | 1,32 | 1,21 |

Tabelle A-11: Chemische Zusammensetzung der Kruste ("164")

| "164" | |
|---|----------------------------|
| Komponente | Gehalt [Gew.-%] |
| Calciumoxid (CaO) | 40,690 |
| Siliziumdioxid (SiO ₂) | 31,000 |
| Calciumfluorid (CaF ₂) | 18,700 |
| Fluorid (F) | 9,100 |
| Natriumoxid (Na ₂ O) | 6,820 |
| Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃) | 4,720 |
| Eisen(III)-Oxid (Fe ₂ O ₃) | 3,450 |
| Glühverlust ("+" = Glühgewinn) | 2,330 |
| Kohlenstoff (C) | 2,030 |
| Mangan(II)-Oxid (MnO) | 1,940 |
| Magnesiumoxid (MgO) | 0,760 |
| Kaliumoxid (K ₂ O) | 0,599 |
| Titan(IV)-Oxid (TiO ₂) | 0,392 |
| Eisen(II)-Oxid (FeO) | 0,310 |
| Phosphor(V)-Oxid (P ₂ O ₅) | 0,076 |
| Schwefel (S) | 0,069 |
| Zirkonium(IV)-Oxid (ZrO ₂) | 0,050 |
| Chrom(III)-Oxid (Cr ₂ O ₃) | 0,016 |
| Lithiumoxid (Li ₂ O) | < 0,011 |
| Basizität B₂ [1] | 1,31 |

Tabelle A-12: Chemische Zusammensetzung der Kruste ("167")

| "167" | |
|---|----------------------------|
| Komponente | Gehalt [Gew.-%] |
| Siliziumdioxid (SiO ₂) | 36,500 |
| Calciumoxid (CaO) | 35,180 |
| Calciumfluorid (CaF ₂) | 9,700 |
| Natriumoxid (Na ₂ O) | 8,249 |
| Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃) | 4,860 |
| Fluorid (F) | 4,700 |
| Magnesiumoxid (MgO) | 2,790 |
| Mangan(II)-Oxid (MnO) | 2,170 |
| Eisen(III)-Oxid (Fe ₂ O ₃) | 0,730 |
| Titan(IV)-Oxid (TiO ₂) | 0,646 |
| Eisen(II)-Oxid (FeO) | 0,630 |
| Kaliumoxid (K ₂ O) | 0,461 |
| Kohlenstoff (C) | 0,282 |
| Glühverlust ("+" = Glühgewinn) | 0,280 |
| Zirkonium(IV)-Oxid (ZrO ₂) | 0,096 |
| Schwefel (S) | 0,075 |
| Boroxid (B ₂ O ₃) | 0,070 |
| Chrom(III)-Oxid (Cr ₂ O ₃) | 0,035 |
| Lithiumoxid (Li ₂ O) | < 0,011 |
| Phosphor(V)-Oxid (P ₂ O ₅) | < 0,011 |
| Basizität B₂ [1] | 0,96 |

Tabelle A-13: Chemische Zusammensetzung der Kruste ("127")

| "127" | |
|---|----------------------------|
| Komponente | Gehalt [Gew.-%] |
| Siliziumdioxid (SiO ₂) | 36,400 |
| Calciumoxid (CaO) | 34,170 |
| Calciumfluorid (CaF ₂) | 15,600 |
| Natriumoxid (Na ₂ O) | 8,424 |
| Fluorid (F) | 7,600 |
| Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃) | 5,670 |
| Eisen(III)-Oxid (Fe ₂ O ₃) | 3,450 |
| Glühverlust ("+" = Glühgewinn) | 1,860 |
| Kohlenstoff (C) | 1,840 |
| Magnesiumoxid (MgO) | 0,960 |
| Eisen(II)-Oxid (FeO) | 0,910 |
| Mangan(II)-Oxid (MnO) | 0,660 |
| Boroxid (B ₂ O ₃) | 0,640 |
| Kaliumoxid (K ₂ O) | 0,505 |
| Zirkonium(IV)-Oxid (ZrO ₂) | 0,181 |
| Titan(IV)-Oxid (TiO ₂) | 0,165 |
| Schwefel (S) | 0,090 |
| Phosphor(V)-Oxid (P ₂ O ₅) | 0,057 |
| Chrom(III)-Oxid (Cr ₂ O ₃) | 0,013 |
| Lithiumoxid (Li ₂ O) | 0,011 |
| Basizität B₂ [1] | 0,94 |

Tabelle A-14: Chemische Zusammensetzung der Kruste ("163")

| "163" | dichter Teil | | poröser Teil | |
|---|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Komponente | Gehalt [Gew.-%] | Gehalt [Gew.-%] | Gehalt [Gew.-%] |
| Siliziumdioxid (SiO ₂) | | 35,600 | | 38,700 |
| Calciumoxid (CaO) | | 21,200 | | 21,460 |
| Calciumfluorid (CaF ₂) | | 18,100 | | 22,000 |
| Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃) | | 13,930 | | 4,400 |
| Natriumoxid (Na ₂ O) | | 11,133 | | 11,416 |
| Fluorid (F) | | 8,800 | | 10,700 |
| Mangan(II)-Oxid (MnO) | | 3,070 | | 5,690 |
| Eisen(III)-Oxid (Fe ₂ O ₃) | | 2,590 | | 0,140 |
| Lithiumoxid (Li ₂ O) | | 1,675 | | 2,217 |
| Glühverlust ("+" = Glühgewinn) | | 1,510 | | 3,290 |
| Kohlenstoff (C) | | 0,869 | | 1,460 |
| Magnesiumoxid (MgO) | | 0,800 | | 1,080 |
| Kaliumoxid (K ₂ O) | | 0,647 | | 0,588 |
| Titan(IV)-Oxid (TiO ₂) | | 0,128 | | 0,070 |
| Schwefel (S) | | 0,094 | | 0,133 |
| Boroxid (B ₂ O ₃) | | 0,050 | | 0,070 |
| Phosphor(V)-Oxid (P ₂ O ₅) | | 0,037 | | < 0,011 |
| Zirkonium(IV)-Oxid (ZrO ₂) | | 0,027 | | 0,009 |
| Chrom(III)-Oxid (Cr ₂ O ₃) | | 0,019 | | 0,031 |
| Eisen(II)-Oxid (FeO) | | < 0,01 | | 0,680 |
| Basizität B₂ [1] | | 0,60 | | 0,55 |

A.3 Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie

Tabelle A-15: Phasenzusammensetzung der Kruste ("130")

| "130" | | |
|---------------------------|--|-------------------------|
| Mineralbezeichnung | Chemische Strukturformel | Phasenanteil [%] |
| Enstatit | $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ | 32 |
| Cuspidin | $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$ | 27 |
| Kalzit | CaCO_3 | 23 |
| Nephelin | $\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$ | 11 |
| Rutil | TiO_2 | 4 |
| Wollastonit | CaSiO_3 | 3 |
| Zirkon(I)-Oxid | Zr_2O | 1 |

Tabelle A-16: Phasenzusammensetzung der Kruste ("132")

| "132" | | |
|---------------------------|--|-------------------------|
| Mineralbezeichnung | Chemische Strukturformel | Phasenanteil [%] |
| Kalzit | CaCO_3 | 28 |
| Cuspidin | $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$ | 25 |
| Nephelin | $\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$ | 25 |
| Magnesit | MgCO_3 | 8 |
| Combeit-hoch | $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | 7 |
| Hercynit | $\text{Fe}(\text{II})\text{Al}_2\text{O}_4$ | 4 |
| Zirkonia | ZrO_2 | 2 |
| Siliziumdioxid-Alpha | SiO_2 | 2 |

Tabelle A-17: Phasenzusammensetzung der Kruste ("174")

| "174" (dichter Teil) | | |
|-----------------------------|--|-------------------------|
| Mineralbezeichnung | Chemische Strukturformel | Phasenanteil [%] |
| Kilchoanit | $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ | 25 |
| Enstatit | $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ | 20 |
| Cuspidin | $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$ | 17 |
| Kalzit | CaCO_3 | 12 |
| Nephelin | $\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$ | 10 |
| Diopsid | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ | 9 |
| Siliziumdioxid amorph | SiO_2 | 5 |
| Wollastonit | CaSiO_3 | 2 |
| Baddeleyit | ZrO_2 | 1 |
| "174" (poröser Teil) | | |
| Mineralbezeichnung | Chemische Strukturformel | Phasenanteil [%] |
| Kilchoanit | $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ | 24 |
| Enstatit | $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ | 17 |
| Cuspidin | $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$ | 17 |
| Kalzit | CaCO_3 | 16 |
| Diopsid | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ | 9 |
| Nephelin | $\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$ | 8 |
| Siliziumdioxid amorph | SiO_2 | 5 |
| Wollastonit | CaSiO_3 | 2 |
| Zirkonia | ZrO_2 | 1 |

Tabelle A-18: Phasenzusammensetzung der Kruste ("164")

| "164" | | |
|---------------------------|--|-------------------------|
| Mineralbezeichnung | Chemische Strukturformel | Phasenanteil [%] |
| Kilchoanit | $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ | 28 |
| Kalzit | CaCO_3 | 19 |
| Enstatit | $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ | 14 |
| Cuspidin | $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$ | 13 |
| Nephelin | $\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$ | 8 |
| Diopsid | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ | 8 |
| Siliziumdioxid amorph | SiO_2 | 5 |
| Magnesit | MgCO_3 | 5 |
| Zirkonia | ZrO_2 | 1 |

Tabelle A-19: Phasenzusammensetzung der Kruste ("167")

| "167" | | |
|---------------------------|--|-------------------------|
| Mineralbezeichnung | Chemische Strukturformel | Phasenanteil [%] |
| Cuspidin | $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$ | 28 |
| Kalzit | CaCO_3 | 22 |
| Hypersthen | $(\text{Fe}(\text{II}),\text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ | 17 |
| Gehlenit | $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ | 15 |
| Nephelin | $\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$ | 8 |
| Rutil | TiO_2 | 7 |
| Wollastonit | CaSiO_3 | 2 |
| Zirkonia | ZrO_2 | 1 |
| α -Quarz | SiO_2 | 1 |

Tabelle A-20: Phasenzusammensetzung der Kruste ("127")

| "127" | | |
|---------------------------|--|-------------------------|
| Mineralbezeichnung | Chemische Strukturformel | Phasenanteil [%] |
| Kilchoanit | $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ | 34 |
| Cuspidin | $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$ | 20 |
| Kalzit | CaCO_3 | 15 |
| Diopsid | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ | 11 |
| Nephelin | $\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$ | 9 |
| Wollastonit 1A | CaSiO_3 | 7 |
| Fluorit | CaF_2 | 1 |
| Zirkonia | ZrO_2 | 1 |
| α -Quarz | SiO_2 | 1 |

Tabelle A-21: Phasenzusammensetzung der Kruste ("163")

| "163" (dichter Teil) | | |
|-----------------------------|--|-------------------------|
| Mineralbezeichnung | Chemische Strukturformel | Phasenanteil [%] |
| Nephelin | $\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$ | 51 |
| Kalzit | CaCO_3 | 13 |
| Cuspidin | $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$ | 13 |
| Fluorit | CaF_2 | 12 |
| Wollastonit 1A | CaSiO_3 | 8 |
| Siliziumdioxid amorph | SiO_2 | 3 |
| Zirkonia | ZrO_2 | 1 |
| "163" (poröser Teil) | | |
| Mineralbezeichnung | Chemische Strukturformel | Phasenanteil [%] |
| Fluorit | CaF_2 | 37 |
| Nephelin | $\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$ | 19 |
| Cuspidin | $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$ | 16 |
| Wollastonit 1A | CaSiO_3 | 14 |
| Rutil | TiO_2 | 6 |
| Siliziumdioxid amorph | SiO_2 | 4 |
| Phase 1 | $\text{Fe}(\text{III})\text{Li}_3\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_6$ | 4 |

A.4 Ergebnisse der EDS-Untersuchung

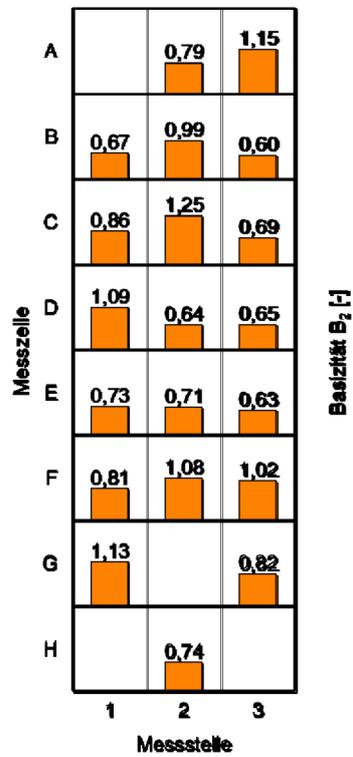


Abbildung A-1: Matrix-Säulendiagramm für Basizität ("130").

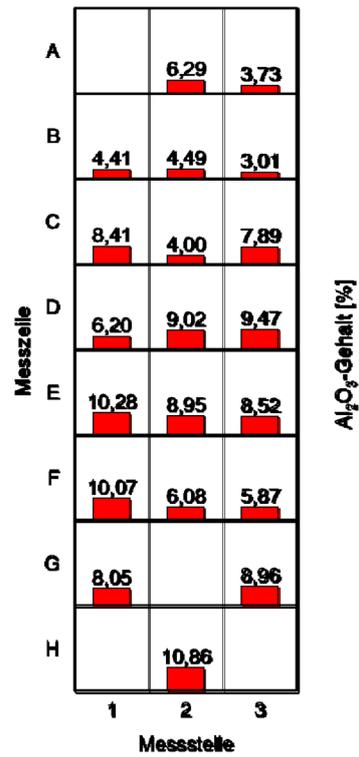


Abbildung A-2: Matrix-Säulendiagramm für Al₂O₃ ("130").

The diagram is a matrix bar chart showing MnO content (%) for 8 measurement cells (A-H) across 3 measurement points (1, 2, 3). The y-axis is labeled 'Messzelle' and the x-axis is labeled 'Messstelle'. The values are as follows:

| Messzelle | Messstelle 1 | Messstelle 2 | Messstelle 3 |
|-----------|--------------|--------------|--------------|
| A | | 0,00 | 0,00 |
| B | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| C | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| D | 0,35 | 0,00 | 0,00 |
| E | 0,18 | 0,18 | 0,00 |
| F | 0,34 | 0,00 | 0,00 |
| G | 0,35 | | 0,33 |
| H | | 0,51 | |

Abbildung A-3: Matrix-Säulendiagramm für MnO ("130").

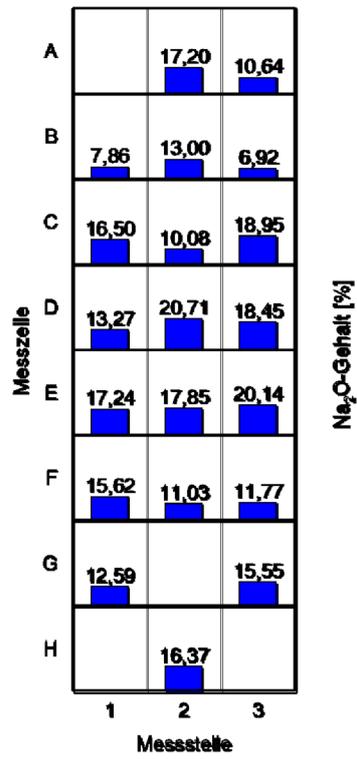


Abbildung A-4: Matrix-Säulendiagramm für Na₂O ("130").

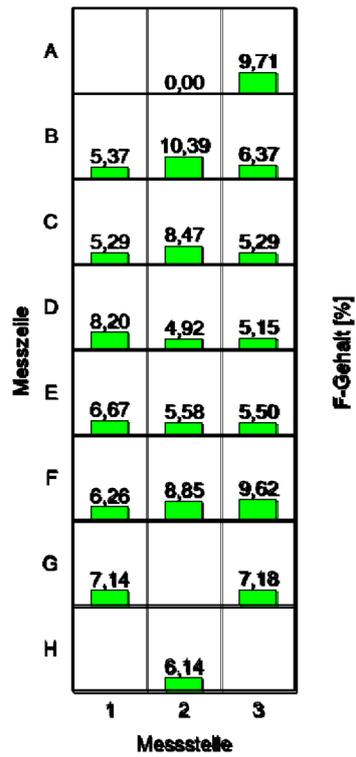


Abbildung A-5: Matrix-Säulendiagramm für F ("130").

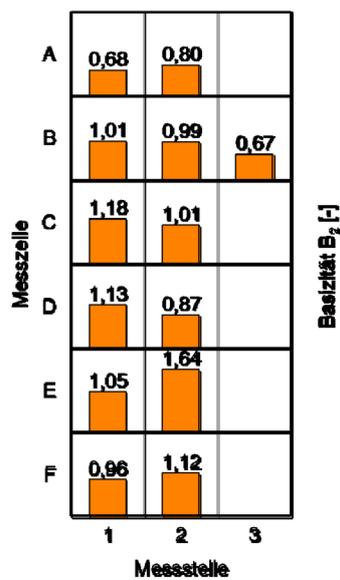


Abbildung A-6: Matrix-Säulendiagramm für Basizität ("132").

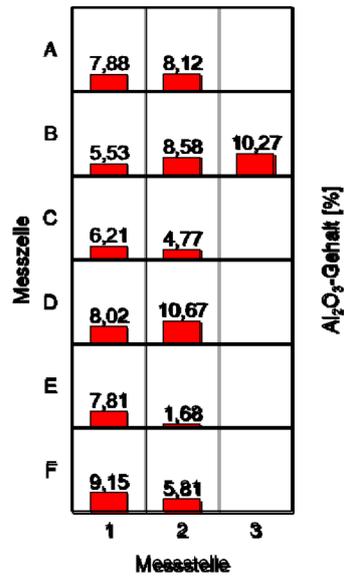


Abbildung A-7: Matrix-Säulendiagramm für Al_2O_3 ("132").

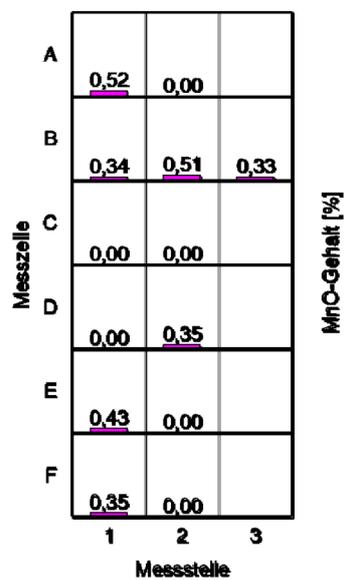


Abbildung A-8: Matrix-Säulendiagramm für MnO ("132").

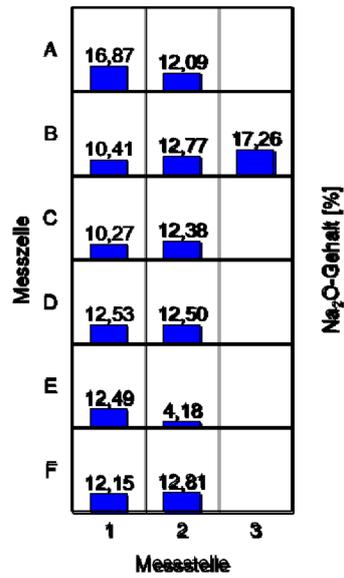


Abbildung A-9: Matrix-Säulendiagramm für Na₂O ("132").

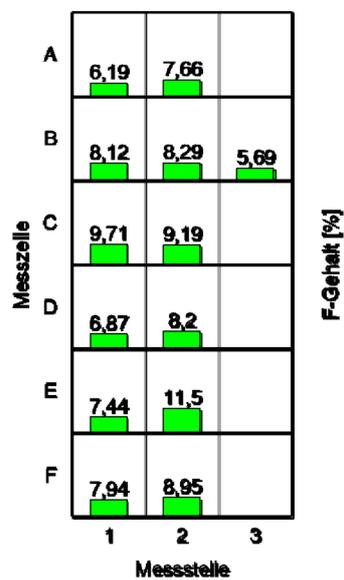


Abbildung A-10: Matrix-Säulendiagramm für F ("132").

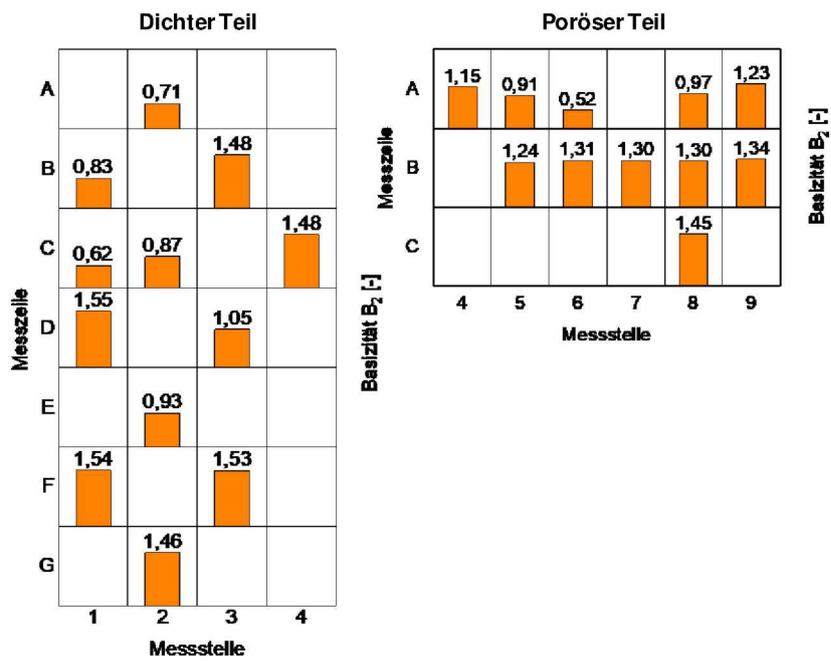


Abbildung A-11: Matrix-Säulendiagramme für Basizität ("174").

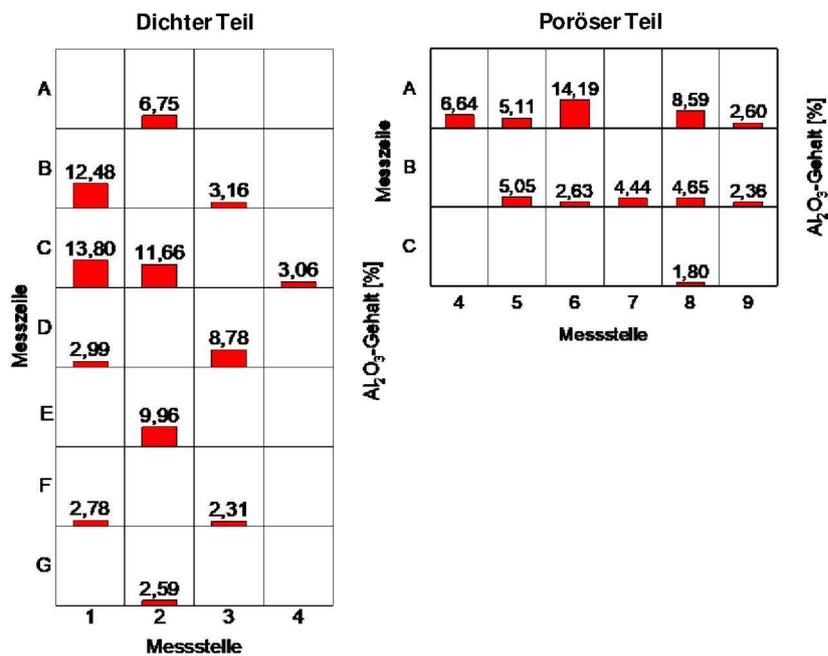


Abbildung A-12: Matrix-Säulendiagramme für Al₂O₃ ("174").

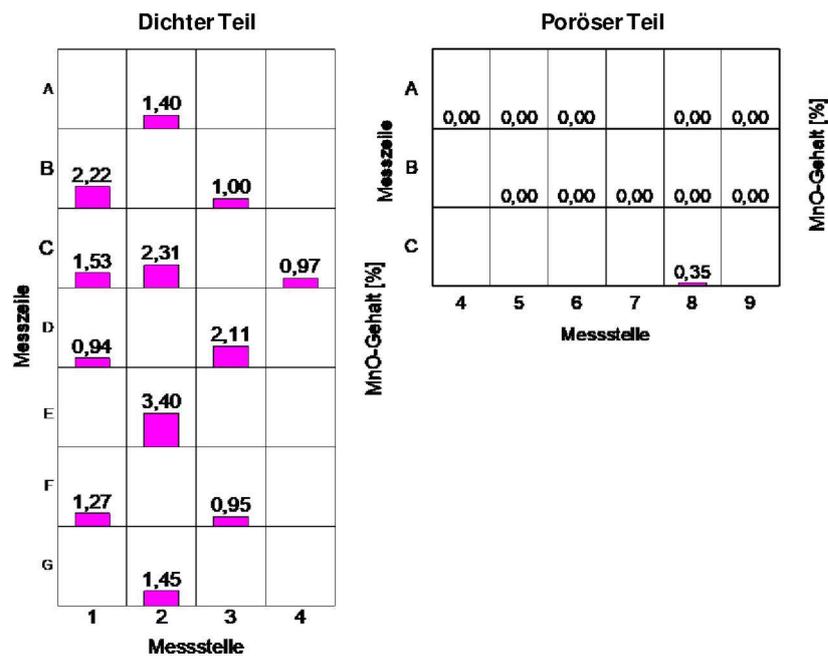
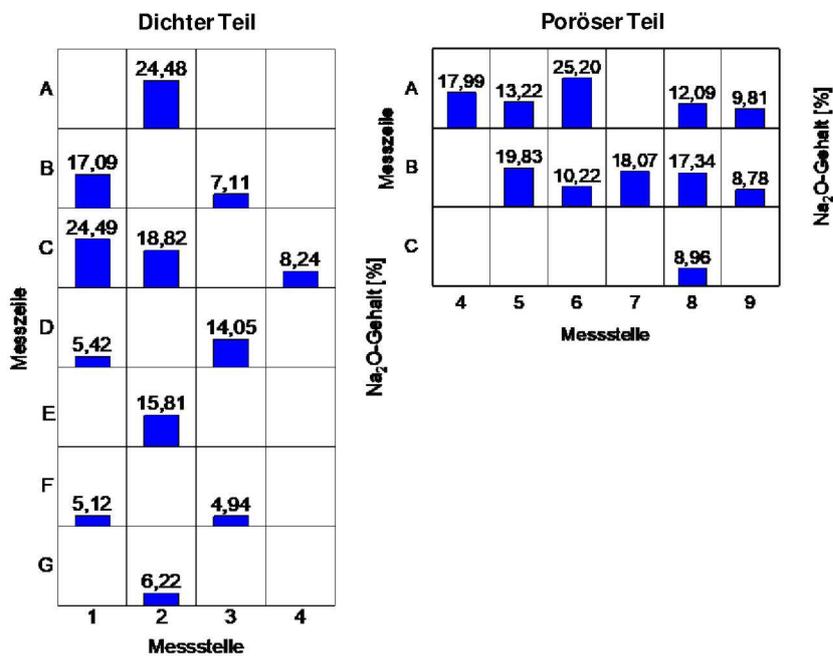


Abbildung A-13: Matrix-Säulendiagramme für MnO ("174").

Abbildung A-14: Matrix-Säulendiagramme für Na₂O ("174").

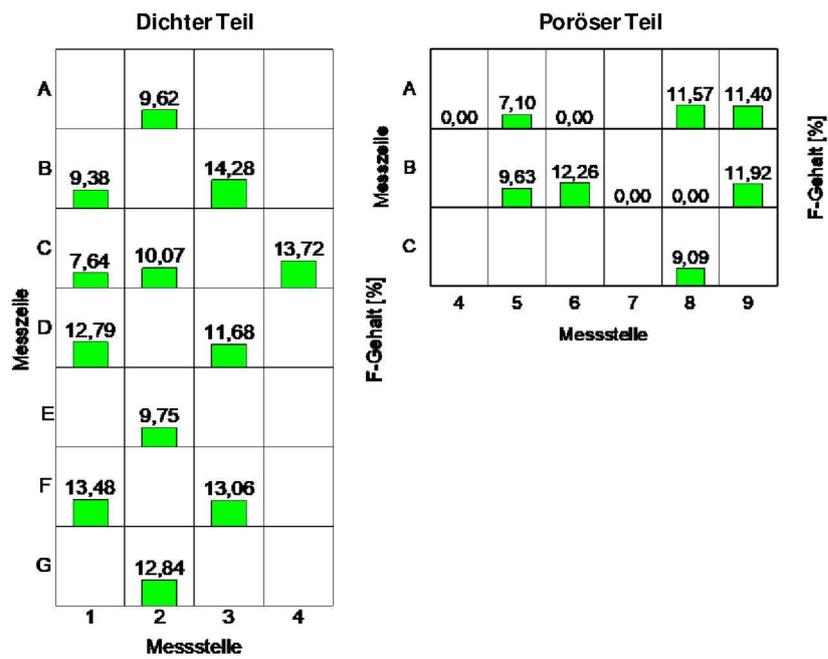


Abbildung A-15: Matrix-Säulendiagramme für F ("174").

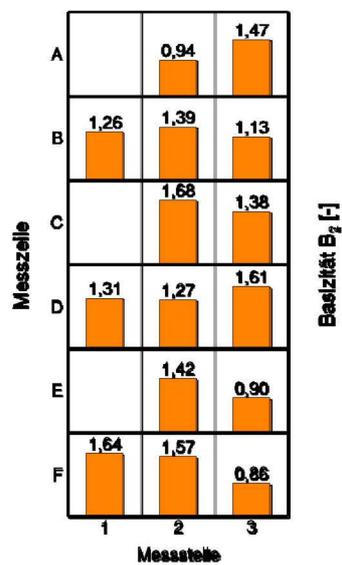


Abbildung A-16: Matrix-Säulendiagramm für Basizität ("164").

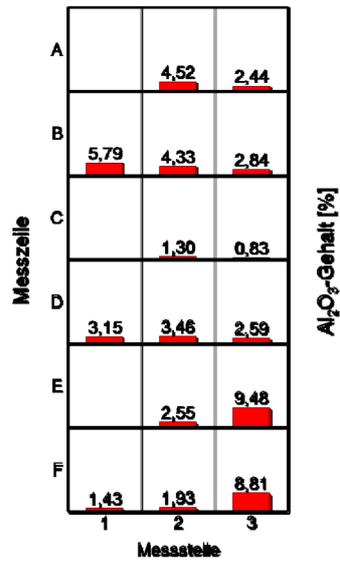
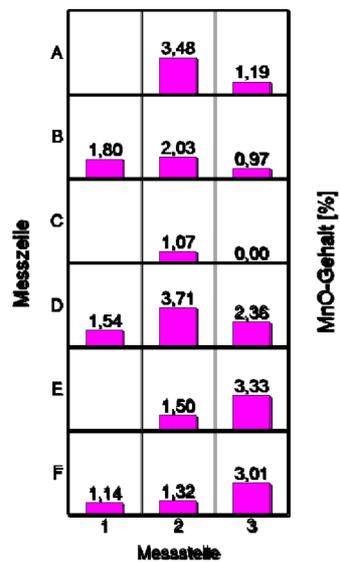
Abbildung A-17: Matrix-Säulendiagramm für Al₂O₃ ("164").

Abbildung A-18: Matrix-Säulendiagramm für MnO ("164").

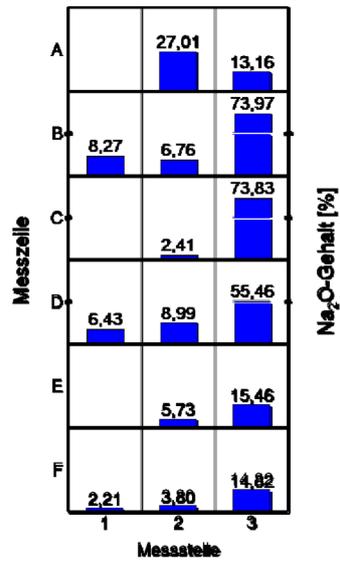
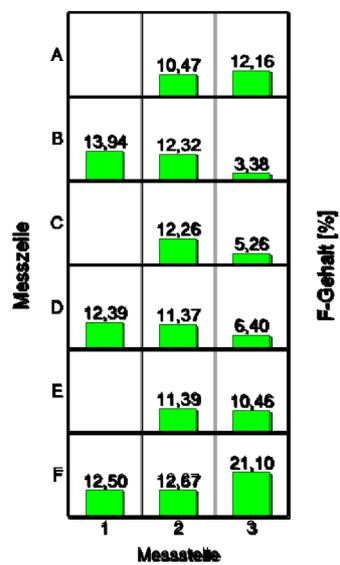
Abbildung A-19: Matrix-Säulendiagramm für Na₂O ("164").

Abbildung A-20: Matrix-Säulendiagramm für F ("164").

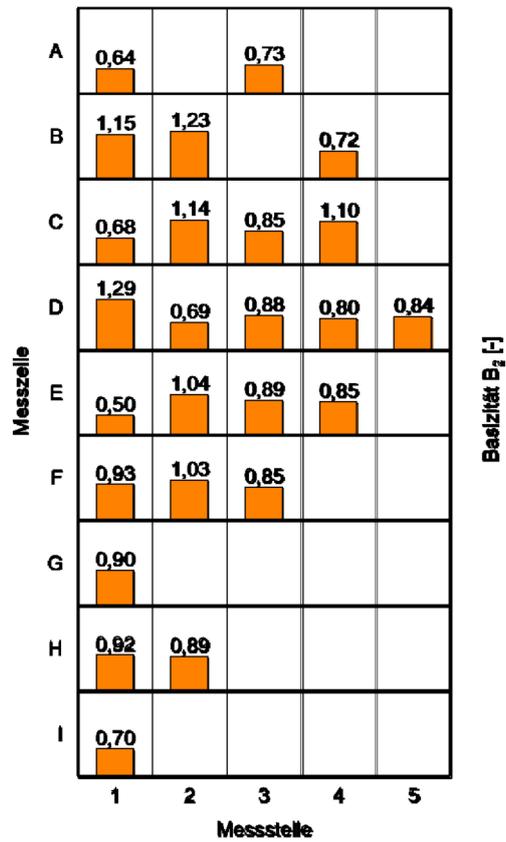


Abbildung A-21: Matrix-Säulendiagramm für Basizität ("167").

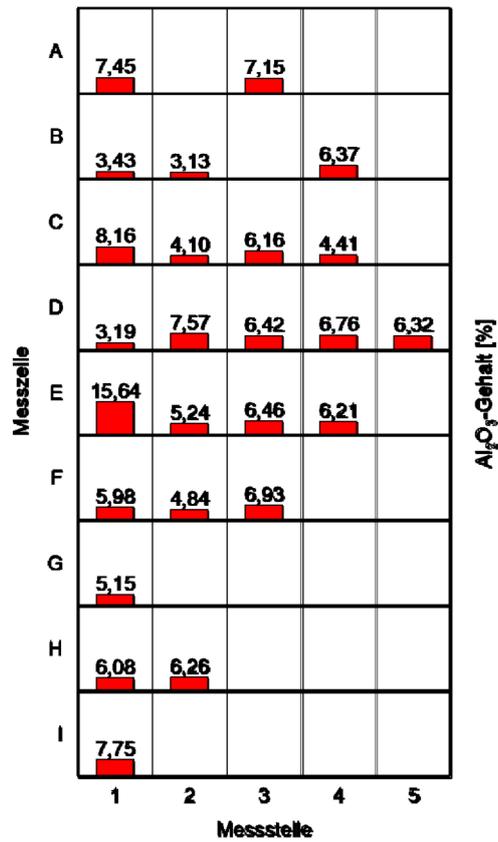


Abbildung A-22: Matrix-Säulendiagramm für Al_2O_3 ("167").

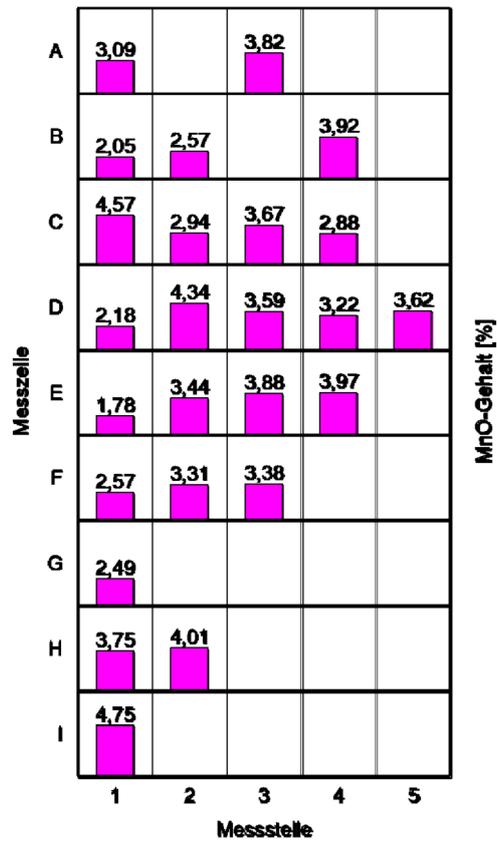


Abbildung A-23: Matrix-Säulendiagramm für MnO ("167").

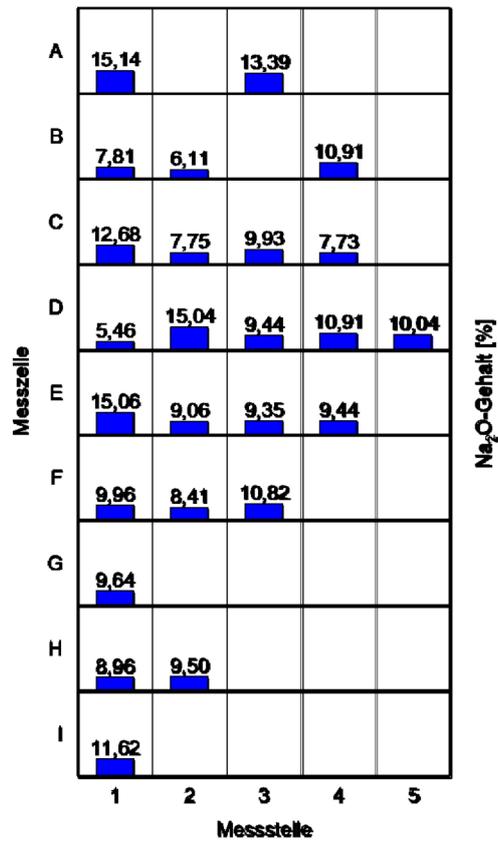


Abbildung A-24: Matrix-Säulendiagramm für Na₂O ("167").

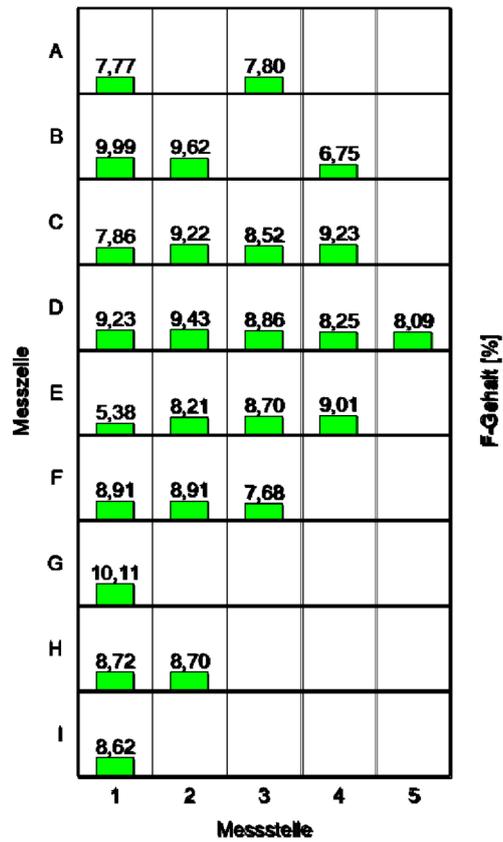


Abbildung A-25: Matrix-Säulendiagramm für F ("167").

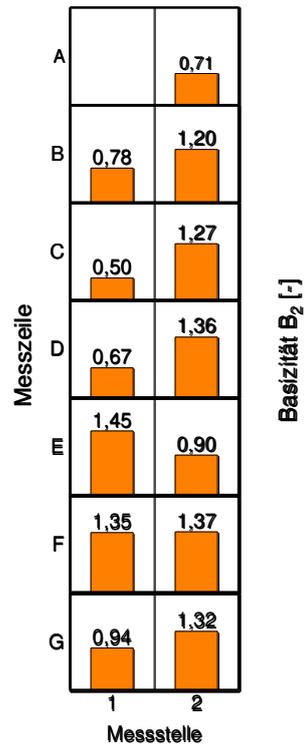


Abbildung A-26: Matrix-Säulendiagramm für Basizität ("127").

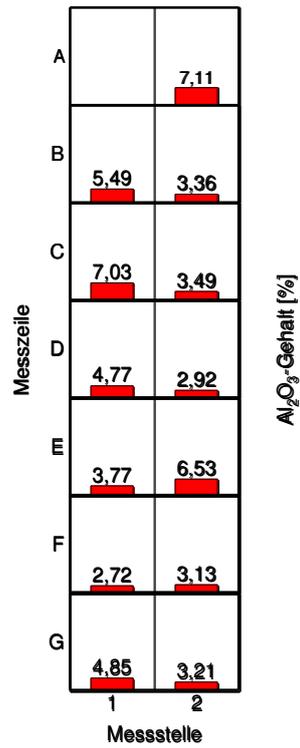


Abbildung A-27: Matrix-Säulendiagramm für Al₂O₃ ("127").

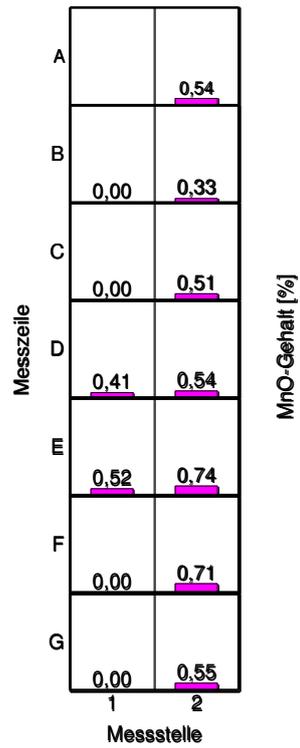


Abbildung A-28: Matrix-Säulendiagramm für MnO ("127").

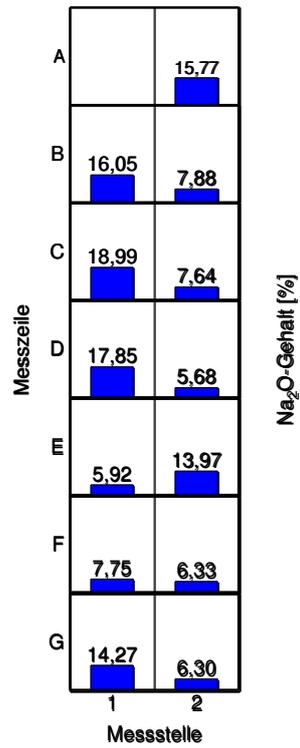


Abbildung A-29: Matrix-Säulendiagramm für Na₂O ("127").

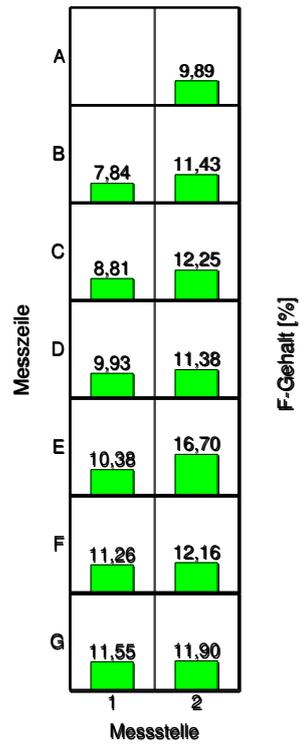


Abbildung A-30: Matrix-Säulendiagramm für F ("127").

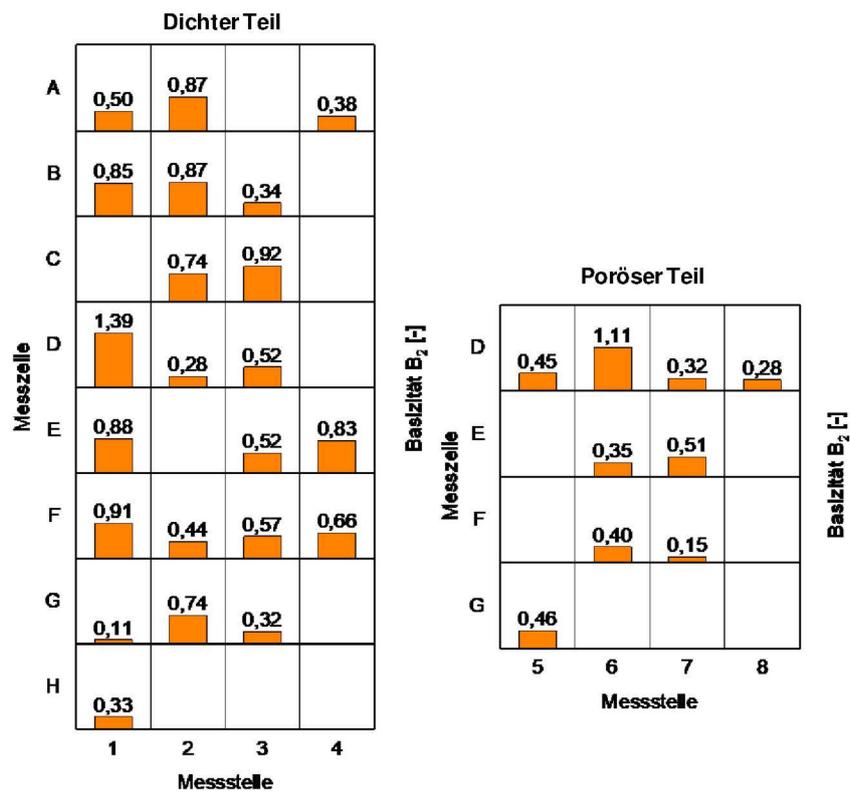


Abbildung A-31: Matrix-Säulendiagramme für Basizität ("163").

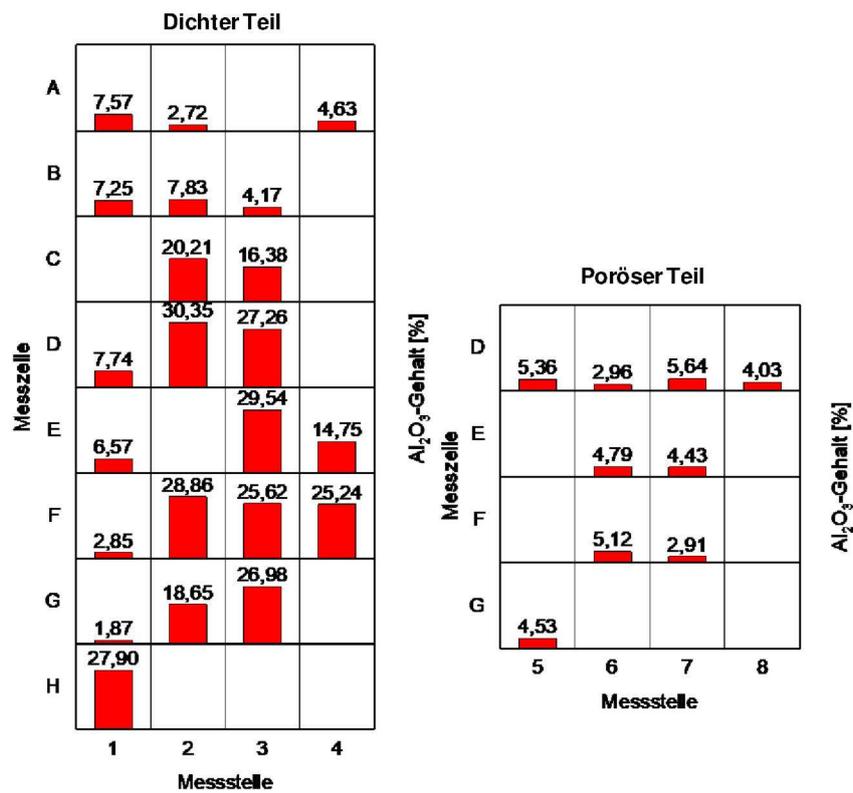


Abbildung A-32: Matrix-Säulendiagramme für Al₂O₃ ("163").

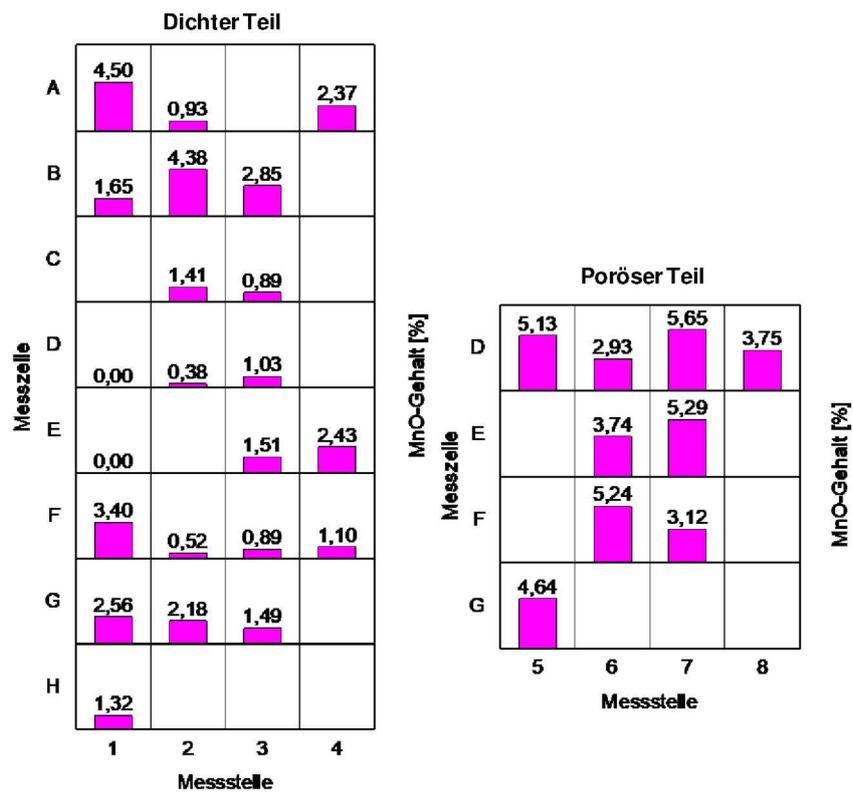


Abbildung A-33: Matrix-Säulendiagramme für MnO ("163").

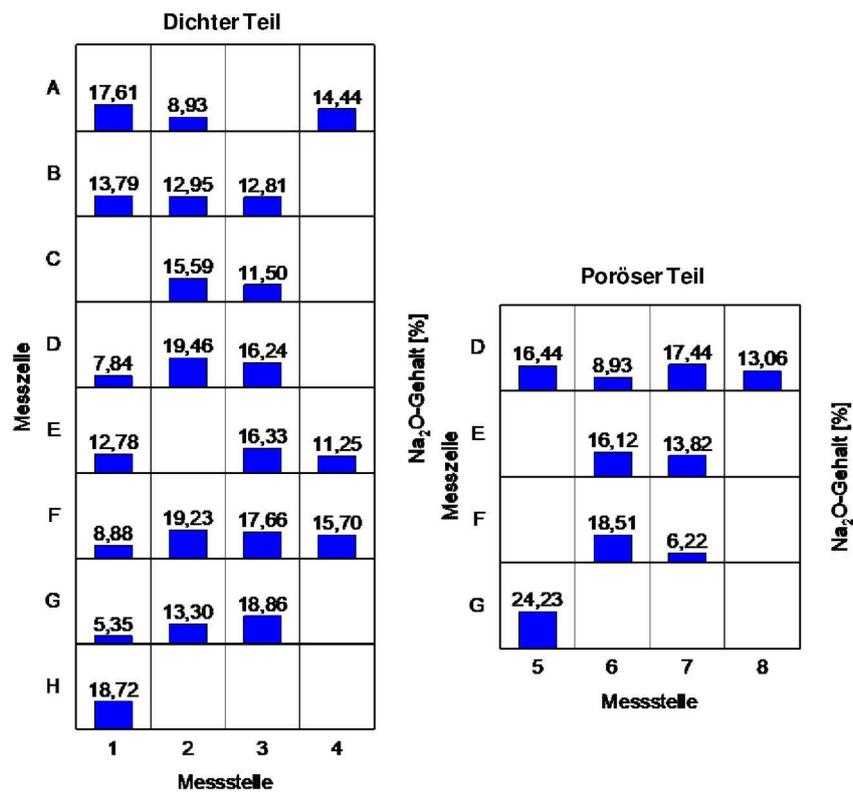


Abbildung A-34: Matrix-Säulendiagramme für Na₂O ("163").

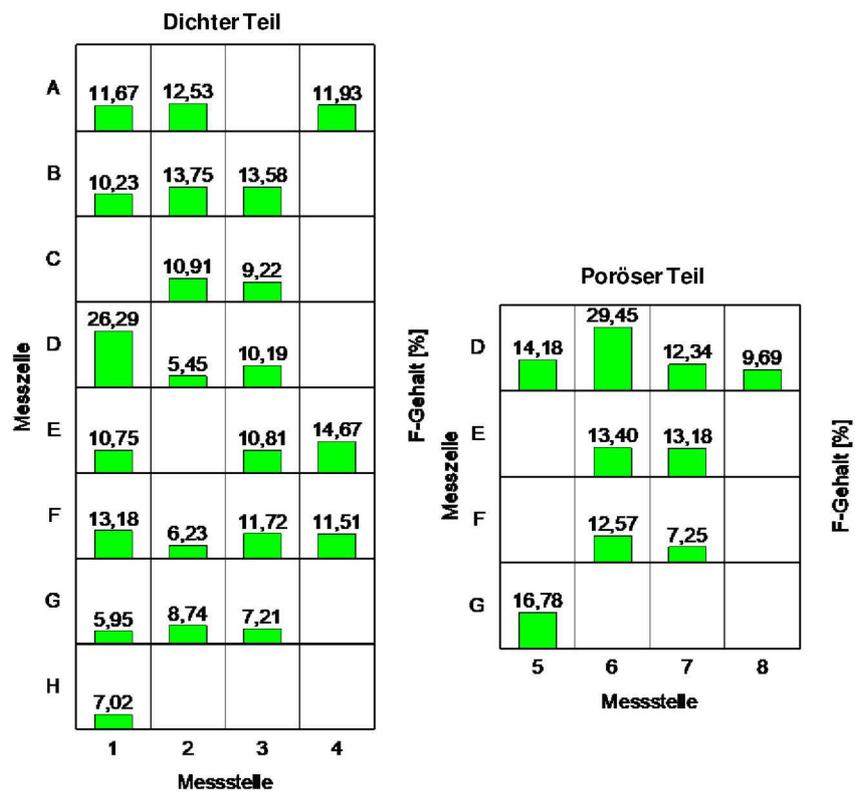


Abbildung A-35: Matrix-Säulendiagramme für F ("163").