

# **Untersuchung der Auflösungskinetik von ZrO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Gießschlacken mit einem konfokalen Laser- Scanning- Mikroskop bei hoher Temperatur**

Masterarbeit

am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde der  
Montanuniversität Leoben

vorgelegt von

Stefan Schachner

eingereicht

Leoben, im Jänner 2015

## **EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG**

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

Leoben, Jänner 2015

Stefan Schachner

## Danksagung

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

Herrn Dipl.-Ing. Volkmar Kircher, danke ich für die ausgezeichnete fachliche Betreuung dieser Arbeit und die sehr kompetente Beantwortung von aufgetretenen Fragen.

Bei den Mitarbeitern des Institutes für Gesteinshüttenkunde bedanke ich mich für die Hilfsbereitschaft und tatkräftige Unterstützung, besonders möchte ich mich jedoch bei Frau Selina Riedler für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche bedanken.

Ich danke der Materials Center Leoben Forschung GmbH für die administrative Betreuung und die finanzielle Unterstützung dieser Diplomarbeit.

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

## Kurzfassung

Beim Strangguss von Stahl werden Gießpulver auf die flüssige Stahloberfläche in der Kokille aufgegeben. Eine wichtige Aufgabe der Gießpulver bzw. Gießschlacke ist es, nichtmetallische Einschlüsse aus dem Stahl zu absorbieren. Der letzte Kontaktpunkt zwischen dem Feuerfestmaterial und dem Stahl ist das Tauchrohr, welches den flüssigen Stahl in die Kokille befördert. Der Körper dieses Tauchrohres besteht aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) - Grafit, im Schlackenband wird wegen der hohen Korrosionsbeständigkeit Zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ) - Grafit verwendet. Für optimale Produktionsbedingungen und die laufende Verbesserung der Stahlqualität beim Stranggießprozess ist es wichtig das Auflösungsverhalten von  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeln zu kennen. Im Zuge dieser Arbeit soll die Auflösungskinetik von sphärischen monokristallinen (idealen)  $\text{ZrO}_2$ -, monokristallinen (realen)  $\text{ZrO}_2$ - und polykristallinen  $\text{ZrO}_2$ - Partikeln in  $\text{ZrO}_2$  gesättigten und ungesättigten Gießschlacken gegenübergestellt werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die Auflösungskinetik von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeln in den ungesättigten Gießschlacken zu untersuchen. Die Auflösungsversuche wurden in drei verschiedenen Baustahl- Gießschlacken, bei einer Temperatur von  $1550^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Die Auflösungsversuche wurden mit einem Hochtemperatur Laser Scanning Confocal Mikroskop (HT- LSCM) durchgeführt. Bei der Versuchsdurchführung wurden die gesättigten bzw. ungesättigten Gießpulverproben in einen Platintiegel eingebracht und im HT- LSCM mit einem definierten Temperaturprogramm auf  $1550^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur wurde der aufzulösende Partikel in den Tiegel, indem sich die geschmolzene Gießschlacke befand, eingebracht. Der Auflösungsprozess des Partikels wurde beobachtet und aufgezeichnet. Bei der Auswertung dieser Versuche wurde der Umriss des Partikels in definierten Zeitabständen nachgezeichnet, mit Hilfe eines Computerprogrammes die Fläche des Partikels ermittelt und daraus ein repräsentativer Durchmesser berechnet. Dieser wurde mit der dazugehörigen Versuchsdauer abgespeichert. Aus diesen Daten wurden Diagramme erstellt. Mit Hilfe dieser Diagramme war es möglich, die verschiedenen Versuche einander gegenüberzustellen und den dominierenden Auflösungsmechanismus, diffusionsorientiert oder reaktionsorientiert, zu identifizieren. Nach den Auflösungsversuchen wurde die chemische Zusammensetzung der erstarrten Proben röntgenmikroanalytisch bestimmt.

Die Ergebnisse der Auflösungsversuche zeigten, dass die Auflösungsgeschwindigkeit maßgeblich von der Viskosität der Gießschlacke abhängt. Je niedriger die Viskosität desto schneller lösen sich die Partikel in der Schlacke auf. Diese Beobachtungen treffen sowohl auf die untersuchten Zirkoniapartikel als auch auf die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikel zu.

Bei den Zirkoniapartikeln benötigen die realen monokristallinen  $\text{ZrO}_2$ - Partikel am längsten um vollständig aufgelöst zu werden. Die längere Auflösungszeit verglichen mit den idealen sphärischen  $\text{ZrO}_2$ - Partikeln ist mit dem höheren CaO- Gehalt der idealen Partikeln zu begründen, dieser unterstützt den Auflösungsprozess. Die polykristallinen  $\text{ZrO}_2$ - Partikel wurden am schnellsten aufgelöst, was wahrscheinlich an der hohen spezifischen Kristallgrenzfläche dieser Partikel liegt, wodurch der Korrosionswiderstand verringert wird. Der vorherrschende Auflösungsmechanismus ist bei allen  $\text{ZrO}_2$ - Partikeln der Massentransport in der Diffusionsgrenzschicht. Bei Versuchen mit gesättigten Gießpulvern konnten bei den idealen und bei den realen  $\text{ZrO}_2$ - Partikeln keine Erosions- und Auflösungsprozesse beobachtet werden. Lediglich bei den polykristallinen Partikeln wurde, bei einer niedrigen Viskosität der Gießschlacke, ein geringer Erosionsprozess beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass in gesättigten Schlacken die Erosion mit steigender Viskosität abnimmt.

Die Auflösungszeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikel ist viel kürzer als die der Zirkoniapartikel. Als kontrollierender Auflösungsmechanismus wurde wiederum der Massentransport in der Diffusionsgrenzschicht identifiziert. Lediglich bei einem Gießpulver ist auch ein Auflösungsprozess, der von der chemischen Reaktion in der Grenzschicht kontrolliert wird, möglich.

## Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzung

HT- LSCM	Hochtemperatur Laser Scanning Confocal Mikroskop
RDA	Röntgendiffraktometeranalyse
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMA	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse
ULC- Stahl	Stahl mit geringen Kohlenstoffgehalt (Ultra Low Carbon)
Gew. %	Gewichtsprozent

### Symbol

C	CaO
S	SiO <sub>2</sub>
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\eta$	dynamische Viskosität [dPas]

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>STAND DES WISSENS</b> .....	<b>2</b>
2.1	Überblick über den Strangguss von Stahl .....	2
2.2	Gießpulver für den Strangguss von Stahl .....	3
2.2.1	Chemische Zusammensetzung von Gießpulvern .....	3
2.2.2	Herstellung von Gießpulvern .....	5
2.2.3	Aufgaben der Gießpulver bzw. Gießschlacken .....	6
2.2.4	Aufschmelzrate und Viskosität von Gießpulvern bzw. Gießschlacken.....	7
2.3	Tauchrohre beim Strangguss von Stahl .....	9
2.3.1	Angriff von Tauchrohren durch Gießschlacken.....	10
2.3.2	Auflösung von Oxiden in Gießschlacken.....	12
2.4	Untersuchungsmethoden zur Beschreibung des Auflösungsverhaltens von Oxiden in Gießschlacken .....	15
2.4.1	Finger Test .....	15
2.4.2	Messung des Benetzungswinkels mit der Static Drop Methode.....	16
2.4.3	Slag Penetration Test .....	17
2.4.4	Hochtemperatur Laser Scanning Confocal Mikroskop (HT- LSCM).....	18
2.4.5	Weitere Prüfverfahren.....	19
<b>3</b>	<b>DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN</b> .....	<b>22</b>
3.1	Auswahl der Proben .....	22
3.2	Analyse der Originalgießpulverproben .....	22
3.3	Beschreibung und Analyse der aufzulösenden Partikel .....	23
3.4	Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse .....	25
3.4.1	Probenvorbereitung .....	25
3.4.2	Durchführung der REM Untersuchungen .....	26
3.5	Polarisationsmikroskopie .....	27
3.6	Röntgendiffraktometrie .....	28
3.7	Untersuchung des Auflösungsverhaltens mit dem Hochtemperatur Laser Scanning Confocal Mikroskop (HT- LSCM).....	29
3.7.1	Vorbereitung der Gießpulverproben .....	29
3.7.2	Durchführung der Auflösungsversuche mit dem HT- LSCM.....	31
3.7.3	Auswertung der Auflösungsversuche .....	35
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND INTERPRETATION</b> .....	<b>37</b>
4.1	Analyse der Originalgießpulver .....	37
4.2	Ergebnisse der Untersuchung der Partikel.....	39
4.2.1	Ergebnisse der Polarisationsmikroskopie .....	39
4.2.2	Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie.....	40
4.2.3	Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie .....	41
4.3	Röntgenmikroanalyse der Gießpulverproben.....	42
4.3.1	Analyseergebnisse der gequenchten Gießpulverschlacken .....	42

4.4	Untersuchungsergebnisse der Hochtemperatur Laser Scanning Confocal Mikroskopie .....	43
4.4.1	Ergebnisse der Auflösungsversuche von sphärischen (idealen) $ZrO_2$ - Partikeln in Gießschlacken.....	43
4.4.2	Ergebnisse der Auflösungsversuche von monokristallinen (realen) $ZrO_2$ - Partikeln in Gießschlacken .....	47
4.4.3	Ergebnisse der Auflösungsversuche von polykristallinen $ZrO_2$ - Partikeln in Gießschlacken .....	50
4.4.4	Ergebnisse der Auflösungsversuche von $Al_2O_3$ - Partikeln in Gießschlacken....	54
4.4.5	Ergebnisse der Auflösungsversuche in $ZrO_2$ gesättigten Gießschlacken .....	57
4.5	Ergebnisse der chemischen Analyse der Gießschlacken nach den Auflösungsversuchen, untersucht mittels RMA .....	59
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....</b>	<b>60</b>
<b>6</b>	<b>RESUMEE .....</b>	<b>63</b>
<b>7</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>64</b>

# 1 Problemstellung

Gießschlacken für den Strangguss von Stahl haben unter anderem auch die Aufgabe nichtmetallische Einschlüsse aus dem Stahl zu absorbieren. Beim Strangguss wird der Stahl über ein Tauchrohr in die Kupferkokille befördert. Dieses Tauchrohr ist der letzte Kontaktpunkt zwischen Feuerfestmaterial und dem flüssigen Stahl. Im Schlackenband des Tauchrohres wird, wegen der hohen Korrosionsbeständigkeit, Zirkonia- Graphit ( $ZrO_2$ - C) als Feuerfestmaterial eingesetzt, während der Körper des Tauchrohres aus Aluminiumoxid- Graphit ( $Al_2O_3$ - C) gefertigt ist. Im Zuge des Stranggussprozesses lösen sich Partikel aus dem Feuerfestmaterial heraus und gelangen über den flüssigen Stahl in die Gießschlacke. Das  $Al_2O_3$  stammt hauptsächlich von Einschlüssen im Stahl, die vom Aluminiumgehalt des Stahls ausgehen. Um eine gute Stahlqualität zu gewährleisten ist es nötig, die Auflösungskinetik von  $ZrO_2$ - und  $Al_2O_3$ - Partikeln in Gießschlacken zu untersuchen.

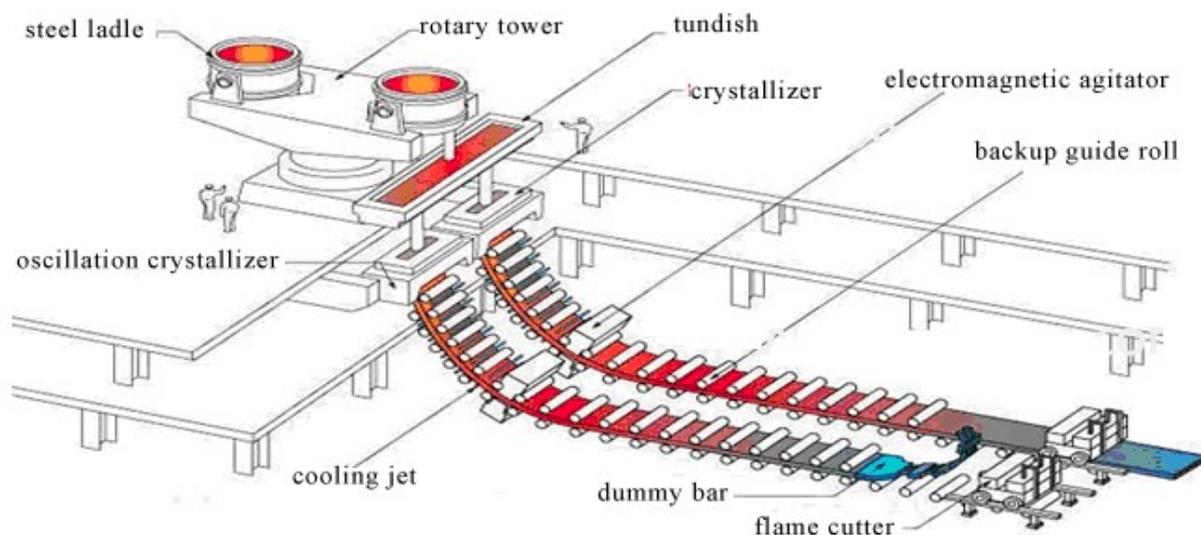
Ziel dieser Arbeit ist es, das Auflösungsverhalten von mono- und polykristallinen kubisch stabilisierten Zirkonia- Partikeln sowie Aluminiumoxid- Partikeln in drei verschiedenen, mit Zirkonoxid gesättigten, sowie ungesättigten Baustahl- Gießschlacken zu untersuchen.

Die Untersuchungen des Auflösungsverhaltens wurden mit einem Hochtemperatur Laser Scanning Confocal Mikroskop unter Laborbedingungen durchgeführt. Des Weiteren wurde die chemische Zusammensetzung der Gießpulver vor und nach den Auflösungsversuchen analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden miteinander verglichen und gegenübergestellt.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Überblick über den Strangguss von Stahl

Der Strangguss stellt ein gängiges Verfahren zum Vergießen von Metallschmelze dar. In hochindustrialisierten Ländern werden heute ungefähr 90 Prozent der erschmolzenen Stahlmengen im Strang vergossen. Stranggießen unterscheidet sich vom Kokillenguss durch einen wesentlichen Vorteil. Beim Kokillengießen muss am Kopf und Fuß der Bramme ein unbrauchbarer Teil des Stahles abgeschnitten werden. Dieses Stück wandert als Schrott wieder in den Schmelzofen zurück. Durch das erneute Aufschmelzen entstehen nicht nur erhöhte Kosten, sondern es erfordert auch die Bereitstellung von ca. 25 Prozent mehr Schmelzkapazität. Das Prinzip einer Stranggussanlage ist in Abbildung 1 dargestellt [1].



**Abbildung 1: Prinzip einer Stranggussanlage (aus [2])**

Die Stahlpfanne mit dem Schattenrohr wird mit Hilfe einer Hydraulik über den Verteiler (Tundish) gehoben und anschließend soweit abgesenkt, dass das Schattenrohr in die Stahlschmelze eintaucht [1]. Über ein Tauchrohr (Gießrohr) wird der Stahl zur wassergekühlten Kupferkokille befördert. Das Gießpulver wird auf die Oberfläche der Schmelze in der Kokille aufgegeben. Für die Formgebung und Ausbildung der Strangoberfläche ist die Kokille der wichtigste Anlageteil [1]. Durch die Wasserkühlung der Kokille erstarrt die Schmelze in der Randzone. Der Metallstrang „wandert“ durch die Kokille und kühlt sich anschließend innerhalb einer Rollenmechanik weiter ab. Danach wird der „Endlosstrang“ mit Hilfe eines Schneidbrenners auf Fixlängen abgelängt [3]. Um die höchste Stahlqualität sicherzustellen, sowie Betriebs- bzw. Prozesssicherheit beim Stranggießen zu garantieren, spielen Gießpulver eine entscheidende Rolle [1].

## 2.2 Gießpulver für den Strangguss von Stahl

Gießpulver sind synthetische Schlacken und werden beim Stranggussprozess anstelle der Ölschmierung eingesetzt [4]. Damit können im Vergleich zur Ölschmierung wesentlich bessere Oberflächenqualitäten erzielt werden, die Wasseraufnahme wird verringert und oberflächennahe Einschlüsse im Stahl werden vermindert [5]. Die Gießpulver werden pulverförmig oder in granulierter Form ständig auf den Meniskus des flüssigen Stahls in der oszillierenden Kokille nachgegeben. Die granulierten Form wird der Pulverform jedoch wegen der geringeren Staubemission meist vorgezogen [1]. An der Stahlgrenze schmilzt es durch die vorliegenden hohen Temperaturen und bildet drei Schichten: Eine flüssige Schlackenschicht, welche in den Spalt zwischen Kupferkokille und Strang fließt, eine weitere Schicht, die teilweise aufgeschmolzen ist, sowie eine pulverförmige Schicht, welche in Kontakt mit der Atmosphäre ist und sich nur sehr gering vom Originalpulver unterscheidet. Jede dieser Schichten trägt sowohl alleine als auch in Kombination mit den anderen zur Erfüllung der geforderten Funktionen des Gießpulvers bei. In Abbildung 2 sind die einzelnen Schichten dargestellt. Der Gießpulververbrauch liegt in Abhängigkeit von Geschwindigkeit, Format und Gießpulvereigenschaften zwischen 0,2 und 1,2 kg pro Tonne Stahl [5].

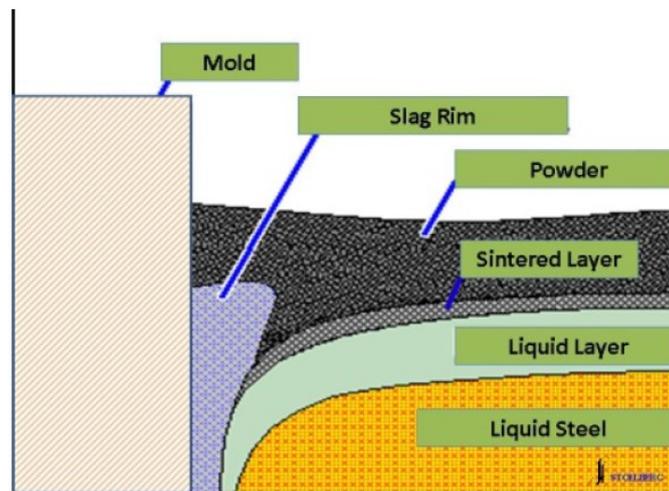


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Pulverschichten in der Kokille (aus [6])

### 2.2.1 Chemische Zusammensetzung von Gießpulvern

Die chemische Zusammensetzung von Stranggießpulvern basiert im Normalfall auf dem Dreistoffsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ . Sie bestehen aus verschiedenen Oxiden, Fluoriden und Kohlenstoff. Die beiden Hauptbestandteile sind  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$ , diese machen in Summe ca. 60 Gew% aus [1]. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gehalt beträgt üblicherweise 6-9% und die Basizität ( $\text{CaO}$  zu  $\text{SiO}_2$  Verhältnis) von Gießpulvern liegt bei etwa 0,9. Baustahlpulver sind basischer, deshalb liegt das C/S-Verhältnis der in dieser Arbeit untersuchten Schlacken zwischen 1,20 und 1,36. Des Weiteren kommen Fluoride und Soda als Flussmittel hinzu [5]. Der übliche Kohlenstoffgehalt liegt bei 0-30% [4].

Typische Bereiche der chemischen Zusammensetzung handelsüblicher Gießpulver sind in Tabelle 1 angegeben.

**Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung Handelsüblicher Gießpulver in Gew.% [7]**

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

Die chemische Zusammensetzung beeinflusst die Eigenschaften der Gießpulver in hohem Maße und wird nachstehend erläutert.

Der **Kohlenstoffgehalt** hat einen deutlichen Einfluss auf das Schmelzverhalten und garantiert eine optimale Schlackenhöhe in der Kokille. Durch seine hohe Oberflächenspannung trennt er die festen von den geschmolzenen Gießpulverbestandteilen [8].

Der **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt** der Schlacke ist besonders wichtig für das Betriebsverhalten des Gießpulvers bzw. der Gießschlacke. Gießpulverschlacken nehmen das Aluminium bzw. Aluminiumoxid des Stahls durch Desoxidation in sich auf. Mit zunehmenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt erhöht sich sowohl der Schmelzpunkt als auch die Viskosität des Gießpulvers [8].

Wenn der **Fluorgehalt** gesteigert wird, wird die Viskosität im Temperaturbereich von 1200 – 1350°C beträchtlich herabgesetzt. Mit zunehmenden Fluorgehalt wird auch die Wärmeabfuhr der Kokille gesteigert, dadurch kommt es zu einer verstärkten Längsrissausbildung an den Ecken und auf der Fläche [9].

Hervorzuheben ist auch der Einfluss von **Na<sub>2</sub>O** auf die Eigenschaften des Gießpulvers. Mit steigendem Na<sub>2</sub>O Gehalt nehmen die Schmelz-, Erweichungs-, und Kristallisationstemperaturen ab [9,10].

**MgO** und **BaO** beeinflussen die Viskosität und die Schmelztemperaturen. **B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, bzw. **Li<sub>2</sub>O** beeinflussen die Schlackentransparenz sowie die Kristallisationstemperaturen der Schlacke [9].

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die **Basizität (CaO/SiO<sub>2</sub>)** des Gießpulvers. Abhängig von diesem Verhältnis erstarrt die Schlackenschicht beim Abkühlen glasartig oder stark kristallin. Dies ist wichtig für die Regulierung der Wärmeabfuhr vom Stahl durch den Schlackenfilm zur Kokillenwand. Die Erstarrungstemperatur und die Viskosität der Schlacke werden ebenfalls durch die Basizität beeinflusst [8].

In Abbildung 3 ist der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Viskosität und den Schmelzpunkt der Gießpulverschlacken dargestellt.

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

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

Abbildung 3: Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf den Schmelzpunkt und die Viskosität (aus [8])

### 2.2.2 Herstellung von Gießpulvern

Für die Herstellung von Gießpulvern werden hauptsächlich verschiedene Mineralien, Kohlenstoff und synthetische Gläser verwendet. In Tabelle 2 sind die gebräuchlichsten Rohstoffe für die Herstellung von Stranggießpulvern dargestellt.

Tabelle 2: Verwendete Rohstoffe in der Gießpulverherstellung [1,4]

Natürliche Silikate und Kieselsäure	Quarz SiO <sub>2</sub> Feldspat (Na,K)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Wollastonit CaSiO <sub>3</sub> Pentalit (LiAlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )
Technische Silikate	Flugaschen synthetischer Wollastonit (CaSiO <sub>3</sub> ) Portlandzement Hochofenschlacke
Calciumcarbonat	Calcit (CaCO <sub>3</sub> )
Calciumfluorid	Flußspat (CaF <sub>2</sub> )
Natriumcarbonat	Soda (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
Borat	Colemanit (Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> *5H <sub>2</sub> O)
Kohlenstoffträger	Koksstaub Ruß Graphit Flugasche

Die Vermengung der Bestandteile kann dabei auf zwei Arten erfolgen. Bei der ersten werden die Bestandteile vorgeschmolzen, die Schmelze anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt und das dabei entstandene Glas aufgemahlen. Nach dem Aufmahlen werden die Kohlenstoffträger dazu gemischt. Bei der zweiten Herstellungsart werden die Rohstoffe bis

zu einer Korngröße kleiner als 60 µm aufgemahlen und anschließend miteinander vermengt [1].

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf das Betriebsverhalten der Stranggießpulver ist auch die Form des Aufbringens des Pulvers auf die Stahloberfläche. Granulate werden der Pulverform oftmals vorgezogen, da während der Verarbeitung um ein vielfaches weniger gesundheitsschädlicher Staub anfällt [1]. Bei granuliertem Gießpulver werden eine höhere Homogenität und dadurch gleichmäßigere Gießpulvereigenschaften nachgewiesen. Zudem haben diese ein niedrigeres Schüttgewicht, welches sich positiv auf die Wärmedämmung auswirkt, eine längere Lagerfähigkeit und zusätzlich eine gute Fließfähigkeit [11].

Nachfolgend werden 3 Arten der Herstellung von granulierten Gießpulvern kurz beschrieben [1]:

- Zylinder mit einem Durchmesser von 1 mm werden durch Extrudieren einer Masse hergestellt, anschließend in 1 bis 2 mm kleine Stücke geschnitten und getrocknet.
- Durch Einblasen einer Wassersuspension des Pulvers in heiße Gase werden Hohlkugeln produziert.
- Unter Anwendung einer kleinen Wassermenge werden sehr kleine runde Pellets durch eine drehende Scheibe oder einen Zylinder hergestellt.

### 2.2.3 Aufgaben der Gießpulver bzw. Gießschlacken

Um beim Strangguss optimale Ergebnisse zu erzielen, muss das Gießpulver eine Reihe von Aufgaben erfüllen:

- **Schutz gegen Reoxidation:**  
Die flüssige Schlacke bildet eine Barriere gegen Reoxidation des Stahls mit der Luft. Der Sauerstofftransport durch eine Schlacke von einer oxidierenden Atmosphäre ist direkt vom Eisenoxidgehalt der Schlacke abhängig. Der Gebrauch von eisenoxidreichem Stranggießpulver wirkt sich nachteilig auf die Qualität aus. Aus diesem Grund enthalten die meisten Gießpulver weniger als 4% Gesamteisen [1].
- **Wärmeisolierung der freien Stahloberfläche:**  
Für eine gute Endproduktqualität ist es wichtig, dass der Wärmeentzug in Richtung Schlacke begrenzt wird und die Konvektion stark genug ist um zu verhindern, dass Eisenkristalle wachsen und in der Nähe der Oberfläche verweilen. Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt werden, sind tiefere Oszillationsmarken und das Einfangen von Einschlüssen, die im Extremfall zu großen Fehlern oder Durchbrüchen führen können, zu erwarten. Der Gesamtwärmeentzug wird durch die Dichte des Gießpulvers, die Dicke der Gießpulverschüttung, den Kohlenstoffgehalt und die Korngrößenverteilung im Gießpulver bestimmt [1,6].
- **Absorption von Einschlüssen:**  
Eine weitere wichtige Aufgabe ist es, Einschlüsse, welche aus der Schmelze aufsteigen, zu absorbieren, damit der erforderliche Reinheitsgrad des Stahls gewährleistet werden kann. Können diese festen Teile nicht aufgelöst werden, zieht dies neben anderen nachteiligen Effekten eine deutlich verschlechterte Schmierwirkung nach sich. Zum Beispiel werden Tonerdeinschlüsse von Gießschlacken mit geringem Tonerdegehalt und hohem Fluoridgehalten am schnellsten aufgelöst. Der Nachteil solcher Schlacken liegt jedoch in einer schnellen Erosion des Feuerfestmaterials des Tauchausgusses [1].

- **Verringerung der Strangreibung:**  
Durch das Gießpulver werden die Reibungskräfte zwischen Strangschale und Kokille vermindert, somit wird die Ausbringbarkeit des Stranges verbessert. Zu unterscheiden sind folgende zwei Arten der Reibung: Eine Fest/Fest Reibung und eine hydrodynamische Schlackenschmierung im oberen Kokillenteil. Die Strangschale muss von einem gleichmäßigen flüssigen Schlackenfilm benetzt werden um die Schmierung des Stranges zu gewährleisten. Damit der Strang gleichmäßig benetzt wird, muss die Schlacke eine geringe Grenzflächenspannung gegenüber dem erstarrten Stahl haben. Weiters wurde festgestellt, dass die Reibung umgekehrt proportional zur mittleren Schlackenfilmdicke ist [1,5].
- **Gewährleistung eines optimalen horizontalen Wärmeübergangs:**  
Der Schlackenfilm zwischen Schale und Kokille wirkt wie ein Wärmewiderstand. Wenn die Viskosität der Schlacke und/oder ihre Kristallisationstemperatur abnehmen steigt der Wärmewiderstand zur Kokille an. Für eine gute Qualität der Oberfläche des Produktes ist eine gleichbleibende Dicke des Schlackenfilms nötig, welche die Homogenität des Wärmeübergangs beeinflusst [1].

Wie effizient die oben angeführten Aufgaben jedoch erfüllt werden ist von der Gießgeschwindigkeit, der Oszillationscharakteristik der Kokille, der Dimension der Kokille, der Stahlsorte, der Regelung des Kokillenlevels und vom Strömungsprofil des flüssigen Stahls in der Kokille abhängig [12].

## 2.2.4 Aufschmelzrate und Viskosität von Gießpulvern bzw. Gießschlacken

Die wichtigsten Eigenschaften der Gießpulver, die Aufschmelzrate und die Viskosität, werden nachstehend erläutert.

- **Schmelzrate**  
Die Schmelzrate ( $\text{kg}_{\text{Gießschlacke}}/\text{min}$ ) ist besonders wichtig damit ausreichend viel geschmolzenes Gießpulver in den Spalt zwischen Strang und Kokille fließen kann, um die Schmierung des Stranges zu gewährleisten. Der wichtigste Einflussfaktor auf die Schmelzrate ist der freie Kohlenstoffgehalt. Der freie Kohlenstoff bildet eine inerte Barriere zwischen den festen Teilchen und den Flüssigkeitströpfchen und verhindert somit die Bildung einer zusammenhängenden Schmelzphase. Der Karbonatgehalt trägt zur Bildung von Gasen und der Dissoziation von Karbonaten bei, das wiederum zu einer Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit führt und das Aufschmelzverhalten beschleunigt. Wird die Menge an freiem Kohlenstoff reduziert, die Größe der Kohlenstoffpartikeln erhöht, der Karbonatgehalt gesteigert und werden Rohstoffe mit einem niedrigen Schmelzpunkt verwendet, führt dies zu einer Beschleunigung des Aufschmelzverhaltens [13].
- **Viskosität**  
Die Viskosität  $\eta$  ist maßgeblich für die Fließeigenschaften von Gießpulverschlacken verantwortlich. Durch die Viskosität werden der Pulververbrauch und die Schmierwirkung beeinflusst, weiters nimmt der Einbau von Schlackeneinschlüssen im Stahlstrang mit steigender Viskosität zu. Die Tauchrohrkorrosion ist proportional zur Fließfähigkeit ( $1/\eta$ ) der Gießschlacken und die Tiefe der Oszillationsmarken hängt von der Viskosität ( $\eta$ ) der Schlacken ab. Üblicherweise wird die Viskosität bei 1300°C angegeben, das entspricht der mittleren Temperatur in der flüssigen Schlackenschicht. Weiters wird die Break Temperature angegeben, bei der es zu einer deutlichen Erhöhung der Steigung im Viskositäts- Temperaturdiagramm kommt. Die Viskosität von Gießschlacken ist von der chemischen Zusammensetzung abhängig und nimmt in der Regel bei steigender Temperatur ab [12].

Die Viskosität wird experimentell mit z.B. einem Rotationsviskosimeter ermittelt, oder mit verschiedenen Berechnungsmethoden abgeschätzt. Je nach chemischer Zusammensetzung werden unterschiedliche Berechnungsmodelle verwendet.

Die Viskositäten in dieser Arbeit wurden sowohl gemessen als auch nach Riboud berechnet. Diese Berechnungsmethode wird nachfolgend erläutert.

### Berechnung nach Riboud [14]:

Dieses Berechnungsmodell ist für folgende chemische Schlackenzusammensetzung (in Mol%) gültig:

SiO<sub>2</sub> (28-48%), CaO (13-52%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0-17%), CaF<sub>2</sub> (0-21%), Na<sub>2</sub>O (0-27%)

Die Gießschlacke ist in erster Linie eine flüssige Mischung von chemischen Verbindungen, zumeist Oxiden. Diese Oxide werden in vier Kategorien, abhängig von ihrem chemischen Charakter eingeteilt:

- SiO<sub>2</sub> „saure Oxide“: SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> „amphotere Oxide“: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- CaO „alkalische Oxide“: CaO, MgO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, NiO, CoO, ZnO und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Na<sub>2</sub>O „alkalische Oxide“: Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O

Zuerst werden folgende kumulative Molenbrüche definiert:

$$X'_{\text{SiO}_2} = X_{\text{SiO}_2} + X_{\text{P}_2\text{O}_5} + X_{\text{TiO}_2} + X_{\text{ZrO}_2} \quad (1)$$

$$X'_{\text{Al}_2\text{O}_3} = X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + X_{\text{B}_2\text{O}_3} \quad (2)$$

$$X'_{\text{CaO}} = X_{\text{CaO}} + X_{\text{MgO}} + X_{\text{FeO}} + X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + X_{\text{MnO}} + X_{\text{NiO}} + X_{\text{CrO}} + X_{\text{ZnO}} + X_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (3)$$

$$X'_{\text{Na}_2\text{O}} = X_{\text{Na}_2\text{O}} + X_{\text{K}_2\text{O}} + X_{\text{Li}_2\text{O}} \quad (4)$$

Weiters muss der Molenbruch von CaF<sub>2</sub> – X<sub>CaF<sub>2</sub></sub> in Betracht gezogen werden damit folgende Bedingung erfüllt ist:

$$X'_{\text{SiO}_2} + X'_{\text{Al}_2\text{O}_3} + X'_{\text{CaO}} + X'_{\text{Na}_2\text{O}} + X_{\text{CaF}_2} = 1 \quad (5)$$

Die Viskosität wird mit der Weymann- Frenkel Gleichung als Funktion der Temperatur angegeben:

$$\eta(\text{dPas}) = A * T * e^{B/T} \quad (6)$$

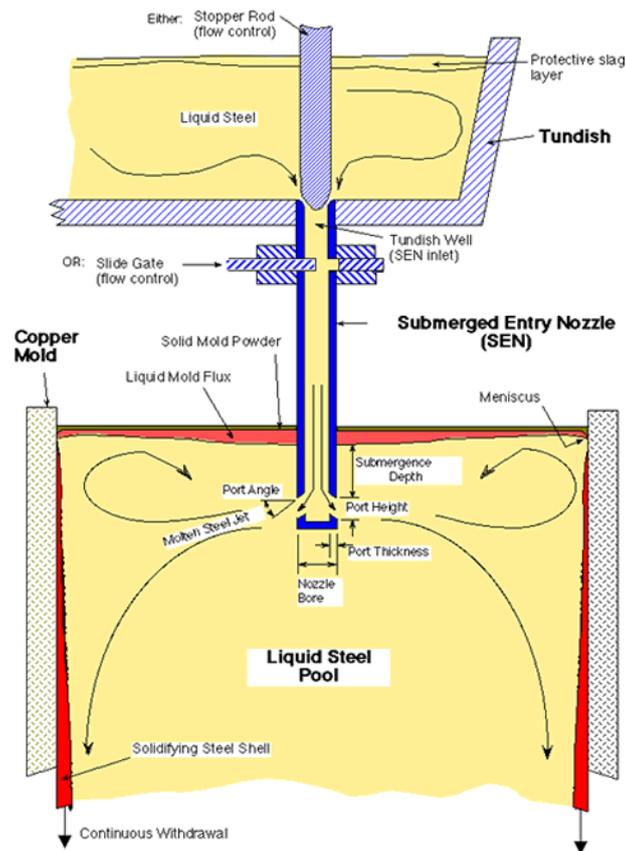
Die Parameter A und B sind die Funktionen der flüssigen Schlackenzusammensetzung ausgedrückt in Molenbrüchen:

$$A = \exp(-19,81 + 1,73 X'_{\text{CaO}} + 5,82 X_{\text{CaF}_2} + 7,02 X'_{\text{Na}_2\text{O}} - 35,76 X'_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \quad (7)$$

$$B = 31140 - 23896 X'_{\text{CaO}} - 46356 X_{\text{CaF}_2} - 39159 X'_{\text{Na}_2\text{O}} + 68833 X'_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (8)$$

## 2.3 Tauchrohre beim Strangguss von Stahl

Tauchrohre (SEN, Submerged Entry Nozzle) werden verwendet um den geschmolzenen Stahl vom Verteiler (Tundish) zur Kupferkokille (Copper Mold) zu befördern (Abbildung 4). Weiters blockieren sie die Luftzufuhr von außen. Tauchrohre müssen Eigenschaften, wie eine gute Thermoschockresistenz und eine hohe chemische und physikalische Widerstandsfähigkeit gegen Stahl- und Gießpulverangriff bieten [15]. Bei der Herstellung von Stahl treten Temperaturen bis 1600°C auf, eine Wechselwirkung zwischen dem Feuerfestmaterial des Tauchrohres und dem flüssigen Stahl bzw. der Gießschlacke ist trotz der guten Beständigkeit des Feuerfestmaterials unvermeidbar [16]. Für einen kontinuierlichen Gießprozess und eine gute Stahlqualität spielen das Tauchrohr und vor allem das eingesetzte Feuerfestmaterial eine wichtige Rolle.



**Abbildung 4: Schematische Darstellung des Stahlflusses vom Verteiler über das Tauchrohr zur Kokille (aus [17])**

Als Feuerfestmaterial wird am Körper des Tauchrohres Aluminiumoxid- Grafit ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ ) verwendet. Im Schlackenband, jener Kontaktfläche zwischen Gießschlacke, Stahl und dem Tauchrohr, wird Feuerfestmaterial aus kubisch stabilisiertem Zirkonia- Grafit ( $\text{ZrO}_2\text{-C}$ ) eingesetzt. In diesem Bereich wird das Tauchrohr stark durch die Gießschlacke und die Metallschmelze angegriffen. Zirkonoxid wird aufgrund der hohen Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem Stahl und der Gießschlacke sowie einer geringen Wärmeleitfähigkeit, einer hohen Hitzebeständigkeit und der guten Benetzungseigenschaften verwendet [18]. Reine  $\text{ZrO}_2$  Materialien erfahren im Temperaturbereich von 1000- 1200°C eine starke Volumenkontraktion im Ausmaß von 8- 12% infolge des Phasenüberganges von monokliner zu tetragonaler Struktur. Dadurch erleiden reine  $\text{ZrO}_2$ -Materialien in der Abkühlphase starke Risse und müssen deshalb durch die Zugabe von Kationen mit ähnlichen Ionenradien (z.B. Ca, Mg, Y) stabilisiert werden. Y-stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  hat eine höhere Korrosionsbeständigkeit als Ca- und Mg- stabilisiertes Material, wird jedoch aufgrund des hohen Preises nur sehr selten

eingesetzt [19]. In Abbildung 5 sind zwei Tauchrohre mit den eingesetzten Feuerfestprodukten beispielhaft abgebildet.

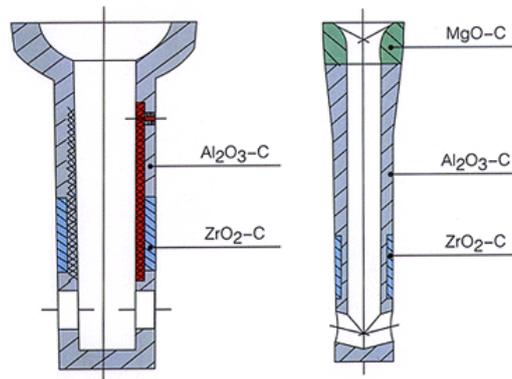


Abbildung 5: Darstellung der eingesetzten Feuerfestprodukte bei Tauchrohren (aus [20])

### 2.3.1 Angriff von Tauchrohren durch Gießschlacken

Da die Kokille oszillierend bewegt wird, und der Verschleißbereich durch die Änderung der Eintauchtiefe („Ramping- Technik“) vergrößert wird, ändert das Zirkonoxid- Grafit Schlackenband ständig seine Position zum Niveau der Stahl bzw. Schlackenschmelze. Das Schlackenbandmaterial wird dadurch abwechselnd Luft, Gießpulver, Schlacke, und dem geschmolzenem Stahl ausgesetzt [19]. In Abbildung 6 ist ein Tauchrohr mit den Wechselwirkungsstellen zwischen Schlacke, Tauchrohr, und geschmolzenem Stahl abgebildet. Beim Angriff auf das Feuerfestmaterial spielt vor allem die Stelle wo Schlacke/ Metall und Tauchrohr in Berührung kommen eine wichtige Rolle. Der Angriff bzw. der Verschleiß von Tauchrohren ist sowohl ausschlaggebend für deren Lebensdauer, als auch für die Stahlqualität [21].

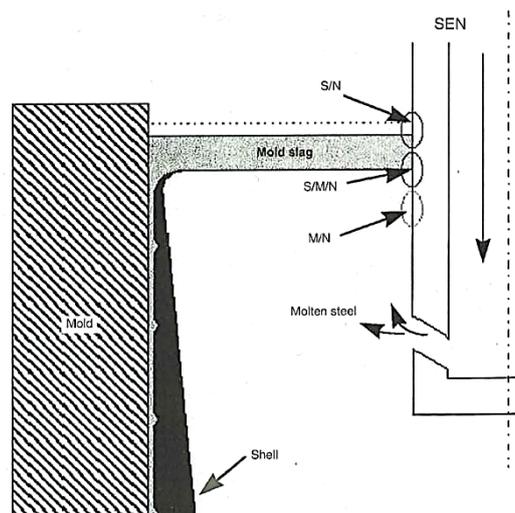
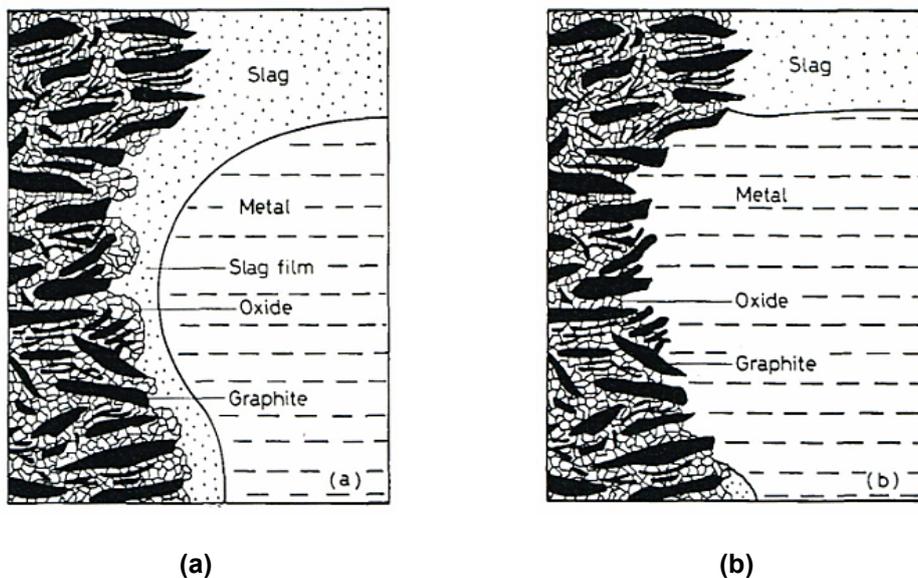


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Tauchrohres mit den Wechselwirkungsstellen zwischen Schlacke/ Tauchrohr (S/N), Schlacke/ Metall/ Tauchrohr (S/M/N) und Metall/Tauchrohr (M/N) (aus [21])

In der Literatur sind mehrere Korrosionsmechanismen von Feuerfestmaterialien, die als Hauptbestandteile Zirkoniaoxid und Grafit enthalten, angeführt. Nachfolgend werden die wichtigsten beschrieben.

Laut **Mukai et al.** wird aufgrund des unterschiedlichen Benetzungsverhaltens von Zirkonoxid und Grafit, ein zyklischer Benetzungs/ Auflösungsprozess hervorgerufen: Die Tauchrohrwand ist am Anfang mit einem Schlackenfilm bedeckt (Abbildung 7 (a)), da die Schlacke Zirkonoxid gut benetzen kann. Dieser Schlackenfilm löst bevorzugt die Oxide aus dem Feuerfestmaterial, greift jedoch den Grafit nicht an, dadurch wird eine grafitreiche Schicht produziert. Die Metallphase kann Zirkonoxid nicht benetzen, benetzt jedoch den Grafit und kriecht an der Oberfläche des Tauchrohres hinauf (Abbildung 7 (b)). Der nun freiliegende Grafit wird anschließend vom flüssigen Metall aufgelöst. Durch die Auflösung der Bindungsmatrix (Grafit) erodieren  $ZrO_2$ - Partikel aus dem Tauchrohr in das flüssige Metall. Wenn die grafitreiche Schicht durch Auflösung verschwindet, kann die Schlacke in der Grenzschicht zwischen Metall und Tauchrohr wieder eindringen, und der Prozess wird wiederholt. Dieser Kreislauf greift das Feuerfestmaterial an der Grenzschicht zwischen Schlacke und Metall an [22]. Laut Mukai et al. ist die Auflösung der Oxide in der Schlacke langsamer als die Auflösung des Kohlenstoffs, wenn die Stähle einen geringen Kohlenstoffgehalt aufweisen, da sich der Kohlenstoff bei diesen Stählen sehr schnell löst. Im Falle hoher Kohlenstoffgehalte (nahe der Sättigungskonzentration) ist der langsamere Schritt die Auflösung des Kohlenstoffs [23]. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass bei nicht kohlenstoffgesättigtem Stahl Zirkonpartikel herausgelöst werden und sich im Metall Einschlüsse bilden, wenn die Gießschlacke diese Partikel nicht schnell genug absorbieren kann.



**Abbildung 7: Schematische Darstellung der Wirkungsweise der lokalen Korrosion (aus [22])**

Laut **Hauck und Pötschke** ist die Marangoni Konvektion der ausschlaggebende Prozess für die lokale Strömungsdynamik, welche sich auf den Verschleiß der Tauchrohre auswirkt. Laut Pötschke tritt die Marangoni Konvektion an der Grenze zwischen Stahl/ Schlacke und Feuerfestmaterial auf. Die Grenzflächenspannung zwischen Stahl und Schlacke wird durch die Sauerstoffkonzentration geregelt und mit steigendem Sauerstoffgehalt reduziert. Auf Grund des niedrigen Sauerstoff- Partialdruckes im Gleichgewicht mit Kohlenstoff, ist die Grenzflächenspannung in Nähe des Feuerfestmaterials höher und die Marangoni Konvektion in Richtung des Feuerfestmaterials gerichtet. Die Marangoni Konvektion beeinflusst die Scherspannung an der Wand, die sich auf den erosiven Verschleiß auswirkt, und die Nernst'sche Grenzschichtdicke, die für die Korrosion durch Auflösung wichtig ist. Daraus folgt, dass der Massentransferkoeffizient von der Marangoni- Konvektion abhängt [23,24].

Laut **Dick et al.** ist die Korrosion von der Atmosphäre abhängig. Sie fanden bei der Durchführung von Korrosionstests heraus, dass bei den Tests mit Luftatmosphäre der Angriff erheblich höher ist als bei den Tests mit Argon Atmosphäre. Daraus schlossen sie, dass die

Oxidation des Kohlenstoffs bei der Korrosion eine wichtige Rolle spielt. Sie bemerkten, dass Stähle mit einem niedrigen Sauerstoffpotential denselben Verschleiß hervorrufen und dieser keine Funktion des Kohlenstoffgehaltes ist. Erst bei sehr hohen Kohlenstoffgehalten wurde eine Verringerung der Verschleißrate beobachtet. Daraus schlossen sie, dass für Aluminium-reduzierte Stähle mit geringem bis mittlerem Kohlenstoffgehalt die Sauerstoffaktivität vom Aluminium kontrolliert wird. Somit ist der Verschleiß keine Funktion des Kohlenstoffes. Bei sehr hohen Kohlenstoffgehalten hingegen wird die Sauerstoffaktivität vom Kohlenstoffgehalt kontrolliert [23].

**Heikkinen et al.** untersuchten den Verschleißmechanismus mit der Messung des Benetzungswinkels zwischen dem geschmolzenen Stahl, der Schlacke und Zirkonoxid- Grafit haltigen Feuerfeststoffen. Abhängig von der Stahlsorte steigt die Benetzbarkeit des Feuerfestmaterials nach Wechselwirkung mit der Schlacke. Der Benetzungswinkel zwischen Gießpulverschlacke und Feuerfestmaterial kann lt. Heikkinen et al. nicht gemessen werden da die Schlacke ins Feuerfestmaterial in nur 1-3 Minuten komplett eindringt. Aus diesen Beobachtungen schlossen sie, dass der ausschlaggebende Korrosionsmechanismus die Auflösung des Grafits im Stahl ist, während die  $ZrO_2$ - Körner durch den destabilisierenden Effekt der Schlacke, die CaO vom Feuerfestmaterial herauslöst, zerstört werden [23]. Laut **Harmuth et al.** hängt die Lebensdauer von Tauchrohren maßgeblich von dem Verlust der Kohlenstoffbindung ab. Im Gegensatz zu Heikkinen et al. ist jedoch nicht die Auflösung des Kohlenstoffes im Stahl dafür verantwortlich. Da flüssiger Stahl das Schlackenbandmaterial schlechter benetzt als die Gießschlacke, infiltriert dieser das Feuerfestmaterial nicht und es kann laut Harmuth et al. angenommen werden, dass Oxidation den Kohlenstoffverlust dominiert [24].

Die Rolle des Stabilisierungsstoffes von Zirkoniumoxid, üblicherweise Kalzium, wurde auch untersucht. Während des Schlackenangriffs nimmt der CaO Gehalt im Zirkonoxidkorn ab und der Stabilisierungseffekt des Kalziums geht verloren. **Oki** und seine Mitarbeiter fanden heraus, dass das CaO in den Zirkonoxidkörnern mit Oxiden in den Zusätzen von Feuerfeststoffen reagiert. Das bewirkt eine Destabilisierung von kubischen Zirkonoxidkörnern und die Ausbildung von monoklinem Zirkonoxid. Daraus resultiert ein Ausbrechen der Zirkonoxidkörner aus dem Feuerfestmaterial [23].

### 2.3.2 Auflösung von Oxiden in Gießschlacken

Obwohl das Schlackenbandmaterial eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufweist, wird es durch die Gießschlacke in Verbindung mit flüssigem Stahl angegriffen. Sind Feuerfestprodukte in Kontakt mit der Gießschlacke bzw. mit dem flüssigen Stahl werden Feuerfestkörner aus der Matrix herausgelöst oder es erfolgt eine Erosion der Körner (siehe Kapitel 2.3.1). Dadurch werden  $ZrO_2$ - Einschlüsse im Stahl gebildet, die die Stahlqualität mindern. Eine Aufgabe des Gießpulvers ist es, diese Einschlüsse möglichst gut zu absorbieren d.h. Gießschlacken müssen  $ZrO_2$  möglichst schnell lösen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass mit einer erhöhten Löslichkeit von  $ZrO_2$  in Gießschlacken, auch mit einem erhöhten Angriff auf das Feuerfestmaterial im Schlackenband zu rechnen ist.

Die Auflösung von Oxiden in Gießschlacken beruht nach dem Shrikage Core Modell auf zwei Mechanismen: dem Massentransport in der Schlackenphase oder der chemischen Reaktion in der Grenzfläche zwischen dem Partikel und der Schlacke [25].

Für eine chemische Reaktion erster Ordnung zwischen Partikel und Schlacke kann folgende Gleichung angeschrieben werden [25]:

$$j = k * C_A \tag{9}$$

$j$  ist der Stoffmengenstrom von A pro Flächeneinheit,  $k$  eine Geschwindigkeitskonstante und  $C_A$  die molare Konzentration von A, wobei A das aufzulösende Oxid in der Schlacke darstellt [25]. Wird die molare Konzentration von A erhöht, steigt der Stoffmengenstrom und die Auflösung von Oxidpartikeln (z.B. Zirkonoxidpartikeln) in der Gießschlacke wird beschleunigt.

Für einen Prozess der vom Massenstrom kontrolliert wird, kann das Fick'sche Gesetz auf die Diffusion über die Grenzschicht angewendet werden (Formel 10) [25].

$$j = -D * \frac{dc}{dx} \quad (10)$$

$j$  ist der Stoffmengenstrom von A pro Flächeneinheit,  $D$  ist der Diffusionskoeffizient und  $dc/dx$  der Konzentrationsgradient entlang der Grenzschicht. Folglich ist die Teilchenstromdichte nach dem 1. Fick'schen Gesetz proportional zum Konzentrationsgradienten  $dc/dx$  entgegen der Diffusionsrichtung. Je höher der Stoffmengenstrom ist, desto schneller lösen sich die Zirkonoxidpartikeln in der Gießschlacke auf. In Gleichung 11 wird der Diffusionskoeffizient in Flüssigkeiten mit der Stokes- Einstein- Gleichung beschrieben. Bei Betrachtung dieser Gleichung, erkennt man, dass der Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional zur Viskosität ist [25,26].

$$D = \frac{k_B * T}{6 * \pi * \eta * R_0} \quad (11)$$

$k_B$ ... Boltzmannkonstante ( $J * K^{-1}$ ),  $T$ ... Temperatur (K),  $\eta$ ... Dynamische Viskosität ( $N * s * m^{-2}$ )  
 $R_0$ ... hydrodynamischer Radius der diffundierenden Teilchen (m)

Daraus folgend hängt die Auflösungsgeschwindigkeit bei einem Auflösungsprozess, der vom Massenstrom kontrolliert wird, maßgeblich von der Diffusion ab. Die Diffusion ist ein natürlich ablaufender Prozess und beruht auf der Zufallsbewegung von Teilchen aufgrund ihrer thermischen Energie. Sind Teilchen ungleichmäßig verteilt, bewegen sich statistisch mehr Teilchen aus Bereichen höherer Konzentration in Bereiche niedrigerer. Dies bewirkt netto einen makroskopischen Stofftransport. Ist ein System geschlossen, bewirkt die Diffusion einen Abbau von Konzentrationsunterschieden bis hin zur vollständigen Durchmischung [27].

Laut **Monaghan et al.** ist die Auflösung durch Massentransfer viel stärker von der Geometrie der Partikel abhängig als bei der Auflösung durch eine chemische Reaktion [28].

Warum eine Änderung der Schlackenzusammensetzung die Auflösungsgeschwindigkeit beeinflusst, kann auch vom Mechanismus der die Auflösung kontrolliert abhängen. Deshalb ist es wichtig festzulegen welcher Mechanismus jeweils die Auflösung von Oxiden in verschiedenen Schlacken definiert [25].

Die Auflösungskinetik eines Mikropartikels in einer Flüssigkeit wird mit dem Shrinkage Core Model (SCM) von Levinspiel sehr gut beschrieben. Unter Verwendung dieses Modells kann gezeigt werden, dass für die chemische Reaktion die Gleichung 12 und den Massentransport in der Schlacke die Gleichung 13 repräsentativ ist [25,28].

$$\left(\frac{R}{R_0}\right) - 1 = \frac{bkC_{A,bulk}}{R_0 \rho_{particle}} t \quad (12)$$

$$\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 - 1 = \frac{b2D(C_{A,bulk} - C_{A,sat.})}{R_0^2 \rho_{particle}} t \quad (13)$$

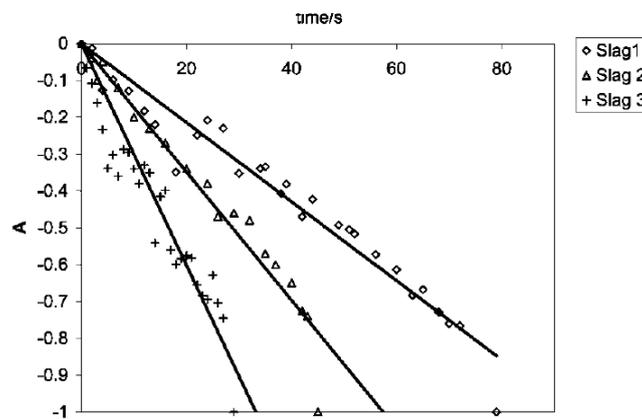
$R$  ist der Radius,  $R_0$  ist der Radius bei der Zeit null,  $k$  ist eine Geschwindigkeitskonstante,  $D$  ist der Diffusionskoeffizient von A in der Schlacke,  $\rho_{particle}$  ist die Dichte des aufzulösenden Partikels,  $t$  ist die Zeit,  $b$  ist ein stöchiometrischer Koeffizient ( $b= 1$ ) und  $C_A$  ist die molare Konzentration von A in der Schlacke. Der Index sat. steht für Sättigung und repräsentiert die

Grenzflächenkonzentration an der Partikelgrenzschicht. Zur Vereinfachung werden die linken Seiten der Gleichungen 12 und 13 wie folgt definiert [25,28].

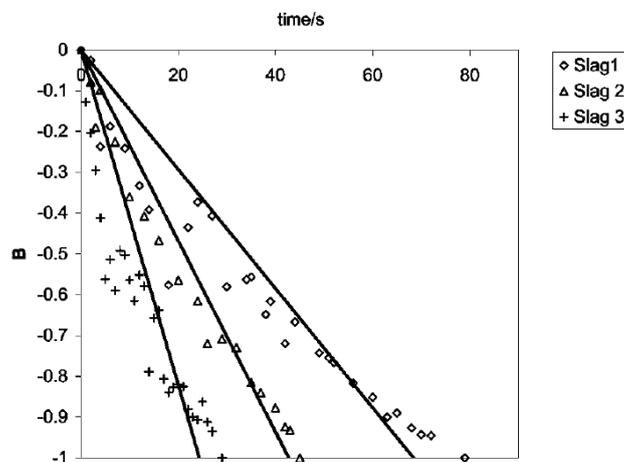
$$A = \left(\frac{R}{R_0}\right) - 1 \quad (14)$$

$$B = \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 - 1 \quad (15)$$

Wenn A bzw. B über die Zeit in Diagrammen dargestellt wird (Abbildungen 8 und 9), ist aus den Gleichungen 12 und 13 ersichtlich, dass sich jenes Diagramm einem linearen Verlauf annähert, bei dem das jeweilige Modell zutrifft. Das bedeutet wenn A über die Zeit sich besser an einen linearen Verlauf annähern lässt als B, kann daraus geschlossen werden, dass die Auflösung vom Mechanismus der chemischen Reaktion kontrolliert wird. Sinngemäß gilt diese Aussage auch umgekehrt [28]. Damit kann überprüft werden, welcher Mechanismus die Auflösung der Oxide kontrolliert. Anhand der Abbildungen 8 und 9 ist ersichtlich, dass die Auflösung der von Monaghan et al. verwendeten Partikeln in den Schlacken 1 bis 3 vorwiegend chemisch kontrolliert abläuft, da sich der Verlauf in Abbildung 8 eher linearisieren lässt als jener in Abbildung 9.



**Abbildung 8: Diagramm von  $A = (R/R_0) - 1$  über die Zeit für verschiedene Schlacken unter der Annahme, dass der Auflösungsprozess durch die chemische Reaktion kontrolliert wird, die Linien wurden mit einer linearen Regression erstellt (aus [28])**



**Abbildung 9: Diagramm von  $B = (R/R_0)^2 - 1$  über die Zeit für verschiedene Schlacken unter der Annahme, dass der Auflösungsprozess vom Massentransport kontrolliert wird, die Linien wurden mit einer linearen Regression erstellt (aus [28]).**

Weiters kann die Analyse des Auflösungsverhaltens mit Hilfe der Lattice- Boltzmann- Methode erfolgen. Normiert man den Durchmesser auf den Anfangsdurchmesser ( $d/d_0$ ), die Zeit auf die gesamte Auflösungszeit ( $t/t_0$ ) und stellt diese zwei Verhältnisse in einem Diagramm dar, zeigt das Diagramm eine typische S- Form, wenn der Mechanismus der Diffusion, in einer ruhenden Flüssigkeit den Auflösungsprozess kontrolliert. Als erstes verursacht der steile Konzentrationsgradient eine schnelle Auflösungsgeschwindigkeit. Im Mittelteil flacht die Kurve ab und die Auflösungsgeschwindigkeit wird verringert. Am Ende des Auflösungsprozesses wird die Oberfläche des Partikels verringert und da die Schwindgeschwindigkeit proportional zur Oberflächenströmung dividiert durch die Partikelfläche ist, nimmt die Auflösungsgeschwindigkeit am Ende des Auflösungsprozesses wieder zu. Wird die Auflösung von einer chemischen Reaktion in der Grenzschicht zwischen Partikel und Schlacke kontrolliert verläuft die Kurve in diesem Diagramm linear, bei einem vom Massentransport in der Schlacke kontrollierten Prozess verläuft die Kurve parabolisch. In Abbildung 10 ist neben den beiden Auflösungsmechanismen des Shrinkage Core Modells das Auflösungsverhalten nach der Lattice Boltzmann Methode in einem Diagramm von  $d/d_0$  zu  $t/t_0$  beispielhaft dargestellt [29].

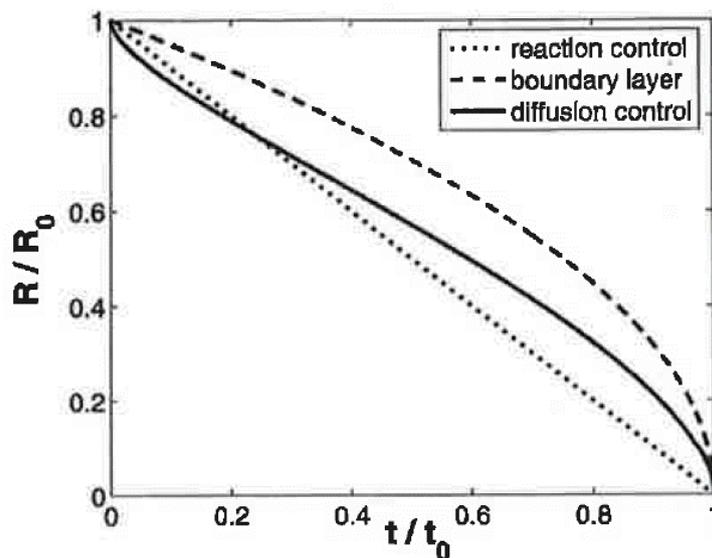


Abbildung 10: Darstellung der Auflösungsmechanismen eines Feuerfestpartikels in einem Diagramm (aus [29])

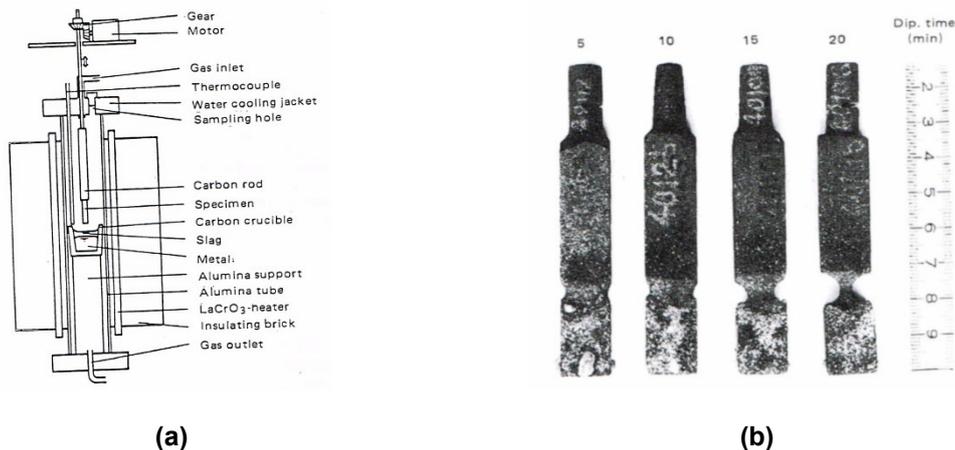
## 2.4 Untersuchungsmethoden zur Beschreibung des Auflösungsverhaltens von Oxiden in Gießschlacken

Um optimale Stahlqualitäten zu erzeugen ist es wichtig die Korrosion von Tauchrohren und die Auflösungskinetik von Oxiden, die im Schlackenbandmaterial eingesetzt werden, zu untersuchen. Im folgenden Teil dieser Arbeit werden gängige Untersuchungsmethoden dazu beschrieben und erläutert.

### 2.4.1 Finger Test

Mit diesem Verfahren wird das Korrosionsverhalten von Tauchrohren im Labor geprüft. Bei dieser Prüfmethode sind verschiedene Geräteaufbauten möglich, jedoch funktionieren alle nach dem gleichem Prinzip. In der Literatur wird diese Prüfmethode auch Corrosion Test, Rotating Zylinder Method oder Dipping Test genannt. Ein möglicher Geräteaufbau ist in Abbildung 11 (a) schematisch dargestellt. Der Aufbau besteht aus einem elektrischen Ofen mit Graphit- Heizelementen. Im Inneren befindet sich ein luftdichtes Rohr, welches 60 mm Innendurchmesser und eine Länge von 700 mm aufweist. Die Temperatur des Ofens wird mit

einem Thermoelement gemessen. Über dem Ofen befindet sich ein Gaseinlass, und ein wassergekühlter Deckel verschließt den Ofen [30].



**Abbildung 11: (a) Schematischer Aufbau eines Gerätes zur Prüfung der Tauchrohrkorrosion (b) Darstellung von Prüfkörpern nach dem Finger Test (aus[30])**

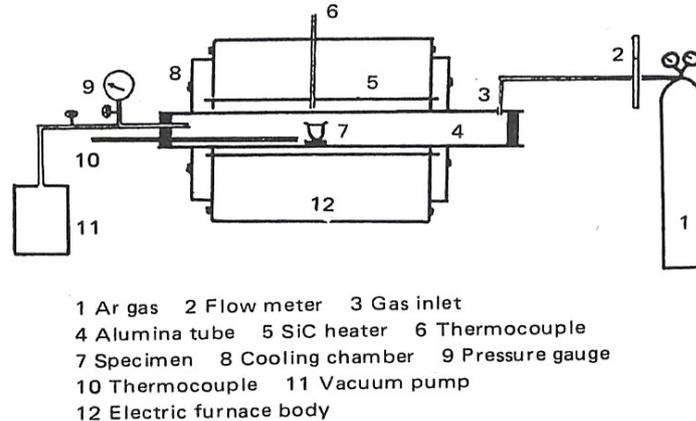
Für den Test wird bei Stählen, mit hohem Kohlenstoffgehalt, ein Grafit- Tiegel, bei Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt ein Tiegel aus z.B. Zirkonoxid- Grafit, derselben Qualität wie die Probe, verwendet. In den Tiegel wird eine vorher definierte Menge an Metall und Gießpulver, das zuvor entkohlt und gequenched wird, eingebracht. Probekörper mit den Abmessungen von 14x14x85 mm werden aus Feuerfestmaterial hergestellt und auf einem Kohlenstoffstab befestigt. Der Tiegel wird im Ofen aufgeheizt, welcher mit Argon gespült wird. Während des Aufheizprozesses befindet sich der Probekörper oberhalb des Tiegels. Wenn die Temperatur den zuvor eingestellten Wert (meistens 1550°C) erreicht, wird diese Temperatur für 3 min. gehalten [30]. Anschließend wird der Probekörper in die Schmelze abgesenkt und mithilfe eines Motors bei einer konstanten Drehzahl gedreht. Nach einer vorher definierten Zeit wird die Probe aus dem Tiegel herausgehoben und abgekühlt [31]. Eine Abbildung von Probestäben nach dem Versuch ist in Abbildung 11 (b) dargestellt. Nach dem Versuch wird der Durchmesser des Probekörpers bzw. das Gewicht des Probekörpers gemessen. Abhängig von der Durchmesseränderung bzw. der Gewichtsänderung kann der Verschleiß des Feuerfestmaterials ermittelt werden. Je höher die Reduktion des Durchmessers oder des Gewichts ist, desto höher ist der Verschleiß. Des Weiteren können Untersuchungen an den Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt werden. Damit kann die chemische Zusammensetzung der einzelnen Kontaktbereiche zwischen dem Metall bzw. der Schlacke und den Feuerfestmaterialien analysiert werden, um Rückschlüsse auf deren Korrosionsverhalten zu ziehen [30,32]. Zu beachten ist, dass die Korrosion sehr stark von der Rotationsgeschwindigkeit der Probe abhängt. Deshalb sind nur Ergebnisse vergleichbar die unter gleichen Versuchsbedingungen ermittelt werden [33]. Ein Nachteil dieser Prüfmethode ist jedoch, dass die Auflösung von Feuerfestpartikeln nicht beobachtet werden kann.

## 2.4.2 Messung des Benetzungswinkels mit der Static Drop Methode

Um Erkenntnisse über die Benetzbarkeit des Feuerfestmaterials (z.B. ZrO<sub>2</sub>-C) zu erhalten und um Korrosionsmechanismen von Gießschlacke und Feuerfestmaterial zu untersuchen, ist die Messung der Benetzungswinkel zwischen den Materialien wichtig.

Für die Durchführung dieser Prüfung werden aus einem Tauchrohr Probestücke herausgeschnitten und anschließend poliert, um eine geforderte Rauheit der Oberfläche zu erreichen. Nach dem Polieren werden die Proben mit Ultraschall gereinigt und getrocknet. Die Gießpulverproben werden bei einer Temperatur von 1200°C drei Stunden in einem Ofen gehalten, danach auf einer Metallplatte abgegossen und zu Pulver aufgemahlen. Das Pulver

wird schließlich zu Tabletten verpresst, die anschließend auf die polierte Tauchrohrprobe gelegt und in einem horizontalen Ofen mit einem definierten Heizprogramm aufgeheizt werden. Der Aufbau des Ofens ist in Abbildung 12 schematisch dargestellt. Das Gießpulver schmilzt schließlich und bildet einen Tropfen auf dem Feuerfestmaterial. Wenn eine festgelegte Temperatur erreicht wird, werden in gewissen Zeitabständen Fotos von der Probe aufgenommen und der Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Feuerfestmaterial mit einem Computerprogramm bestimmt. Zu beachten ist jedoch, dass sich der Kontaktwinkel zu Beginn mit der Zeit ändert und erst nach einer gewissen Zeit konstant bleibt [34].



**Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Ofens zur Ermittlung des Benetzungswinkels (aus[35])**

### 2.4.3 Slag Penetration Test

Mit diesem Test ist es möglich das Eindringen von verschiedenen Gießpulverschlacken in Feuerfestmaterial (z.B. Zirkonierzeugnisse) quantitativ unter normalem bzw. unter erhöhtem Druck zu messen. Daraus werden Erkenntnisse über den Widerstand des Feuerfestmaterials gegen Gießschlackenangriff gewonnen. Die Prüfanordnung besteht aus einem horizontal angeordneten elektrisch beheizten Ofen. Dieser Ofenaufbau ist ident mit dem beim Static Drop Test und ist in Kapitel 2.4.2, Abbildung 12 dargestellt. Bei der Probenherstellung wird eine Zirkonierprobe (Durchmesser 20 mm, Höhe 30 mm) in einem Platintiegel (30 mm Durchmesser und 40 mm Höhe) eingebracht und auf eine vorgegebene Temperatur (800°C) vorgeheizt. Separat aufgeschmolzene Schlacke (bei 1400°C) wird über die Probe gegossen bis die Probe komplett bedeckt ist. Danach wird der Probekörper mit Luft abgekühlt. Anschließend wird der Slag Penetration Test durchgeführt [35].

Die, wie oben beschrieben hergestellte Probe wird an einer vorgegebenen Stelle im Ofen positioniert. Der Ofen wird mit Argon gespült und mit einer bestimmten Heizrate aufgeheizt. Anschließend wird die Probe 15 min bei verschiedenen Temperaturen gehalten und die Eindringtiefe der Schlacke gemessen. Bei diesem Versuch werden Aussagen über den Beginn der Penetration der Schlacke, das Verhalten der Eindringfläche in Abhängigkeit der Temperatur, die Temperatur bei dem die Schlacke bis ins Innere der Zirkonierprobe vorgedrungen ist, und die Temperatur bei der die Schlacke fest mit der Probe verbunden ist, (Breakdown) getroffen. Nach dem Versuch ist es weiterhin möglich die chemische Zusammensetzung der Probe mit dem Rasterelektronenmikroskop, und die Mineralphasen der aufgemahlten Probe mit Hilfe der Röntgendiffraktion, zu bestimmen. Das Ergebnis wird in einem Diagramm, bei dem die Temperatur gegen die Eindringfläche der Schlacke in Prozent zur gesamten Fläche der Feuerfestprobe aufgetragen wird, dargestellt (Abbildung 13). Die Versuchsdurchführung ist sowohl unter normalem Druck als auch unter erhöhtem Druck möglich [35].

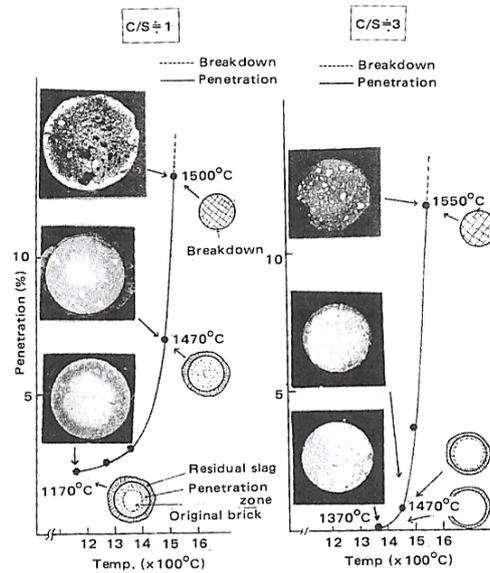


Abbildung 13: Ergebnisdiagramm des Static Drop Tests mit den charakteristischen Punkten (aus [35])

## 2.4.4 Hochtemperatur Laser Scanning Confocal Mikroskop (HT- LSCM)

Diese Untersuchungsmethode eignet sich sehr gut um Auflösungs- und Kristallisationsprozesse beim Aufheizen bzw. Abkühlen von Gießschlacken zu beobachten.

Mit dem Laser Scanning Confocal Mikroskop (LSCM) können hochauflösende Bilder eines Materials bei sehr hohen Temperaturen aufgenommen werden, was mit den meisten anderen bildgebenden Technologien nicht möglich ist. Das LSCM kombiniert das Prinzip der konfokalen Optik mit einem Helium- Neon Laser, der zur Belichtung der Probe verwendet wird. Der Vorteil in der Verwendung eines Lasers liegt in der sehr viel höheren Beleuchtungsintensität, verglichen mit der Wärmestrahlung der Probe. Eine schematische Darstellung des Strahlenganges eines LSCMs wird in der Abbildung 14 dargestellt [36].

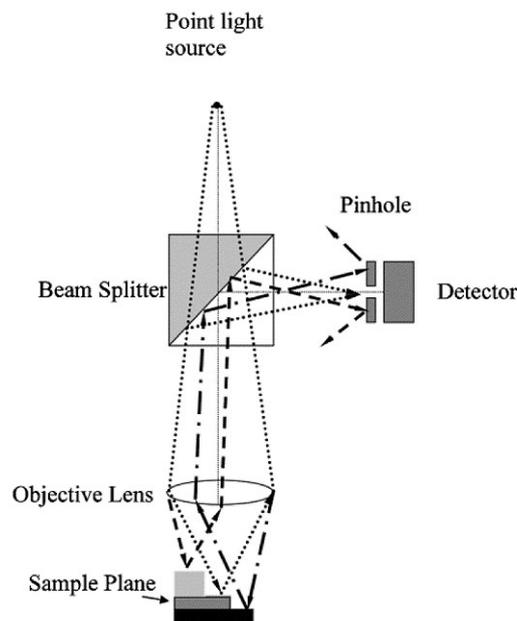


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Strahlenganges eines LSCMs (aus [28])

Bei einem LSCM wird das Laserlicht von einer Objektivlinse auf die Probe fokussiert. Das von der Probe reflektierte Licht wird anschließend auf einem lichtempfindlichen Sensor mit Hilfe eines Strahlenteilers fokussiert. Das Scannen der Probenoberfläche funktioniert entweder mit einem fokussierten Punktscanner, oder wie das in dieser Arbeit verwendete Mikroskop mittels Linien-scanner. Das erzeugte Bild wird danach auf einer Anzeigeeinheit (Monitor) ausgegeben bzw. auf der Festplatte eines Computers gespeichert. Durch die Verwendung einer konfokalen Lochblende (Pinhole) kann nur das von der Brennebene einfallende Licht passieren und zum Fotodetektor gelangen. Somit wird ein extrem dünner optischer Schnitt erzeugt, der ein hochauflösendes Bild bereitstellt. Theoretisch sind bis zu 1350- fache Vergrößerungen und eine Auflösung von Probenbestandteile im Submikrometerbereich möglich. Technisch sind so hohe Vergrößerungen jedoch nur sehr schwer möglich [25].

Um Hochtemperaturversuche durchführen zu können befindet sich unterhalb des Objektivs ein wassergekühlter Spiegelofen. Der Aufbau dieses Hochtemperaturofens ist in Abbildung 15 schematisch dargestellt. Im Innenraum des Ofens ist eine luftgekühlte Halogenlampe angebracht. Die Strahlung dieser Lampe wird über die mit Gold beschichteten Seiten der Hochtemperaturkammer, zu einem Korund- Probenträger mit einem Platinplättchen, auf dem sich die Probe befindet, gebündelt. Dadurch sind sehr hohe Temperaturen und schnelle Heizraten ( $\sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) möglich. Während eines Versuches kann die Kammer mit verschiedenen Gasen gespült werden oder ein Unterdruck im Inneren erzeugt werden [37].

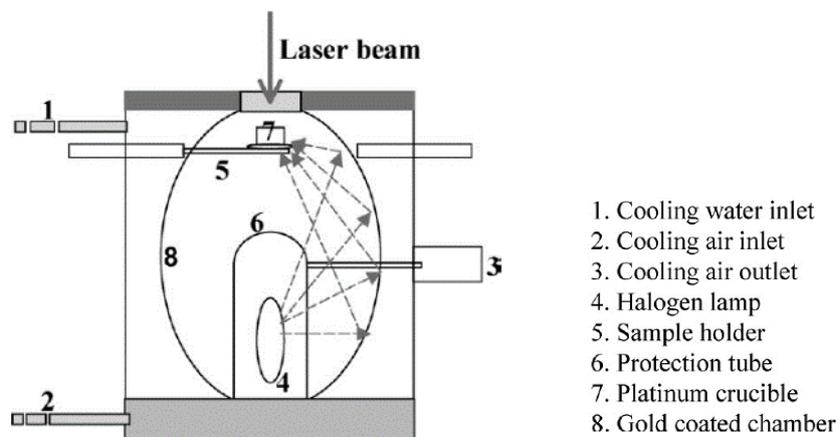


Abbildung 15: Hochtemperaturkammer eines LSCMs (aus [37])

## 2.4.5 Weitere Prüfverfahren

Mit diesen Prüfmethode werden die Materialeigenschaften der Gießschlacken vor bzw. nach den Korrosions- und Auflösungsversuchen bestimmt, um allgemeine Aussagen über diese Prozesse zu ermöglichen.

### Viskosimetrie

Die Viskositätsmessung ist zwar keine Methode um die Korrosion von Tauchrohren bzw. die Auflösung von Feuerfestpartikeln in Gießschlacken zu untersuchen, jedoch ist sie bei der Korrosion und der Auflösung von Oxiden in Gießschlacken eine wichtige Einflussgröße. Zur Bestimmung der Viskosität von Gießpulverproben wird üblicherweise als Standardverfahren ein Hochtemperatur- Rotationsviskosimeter (Abbildung 16 (a)) verwendet. Dabei wird eine Probe in einen Tiegel eingebracht und in einem Ofen aufgeschmolzen. In der Schmelze wird ein Platin- Rotor mit verschiedenen Geschwindigkeiten gedreht. Während der gesamten Versuchsdauer wird, über die Auslenkung einer Feder, das Drehmoment des Rotors ermittelt und die Temperatur der Probe kontinuierlich gemessen [38]. Mit einem Computerprogramm wird das Drehmoment auf die Viskosität umgerechnet, welche in einem Diagramm gegen die

Temperatur ausgegeben werden kann (Abbildung 16 (b)). Die Viskosität bei einer Temperatur von 1300°C wird im Allgemeinen als charakteristisch für das Verhalten der aufgeschmolzenen Pulver angesehen. Eine weitere wichtige Kenngröße, die aus diesem Versuch ermittelt werden kann, ist die Break Temperature. Die Break Temperature ist definiert als die Temperatur, bei der die Viskositäts- Temperaturkurve, während des Aufheizens, abrupt ansteigt [12].

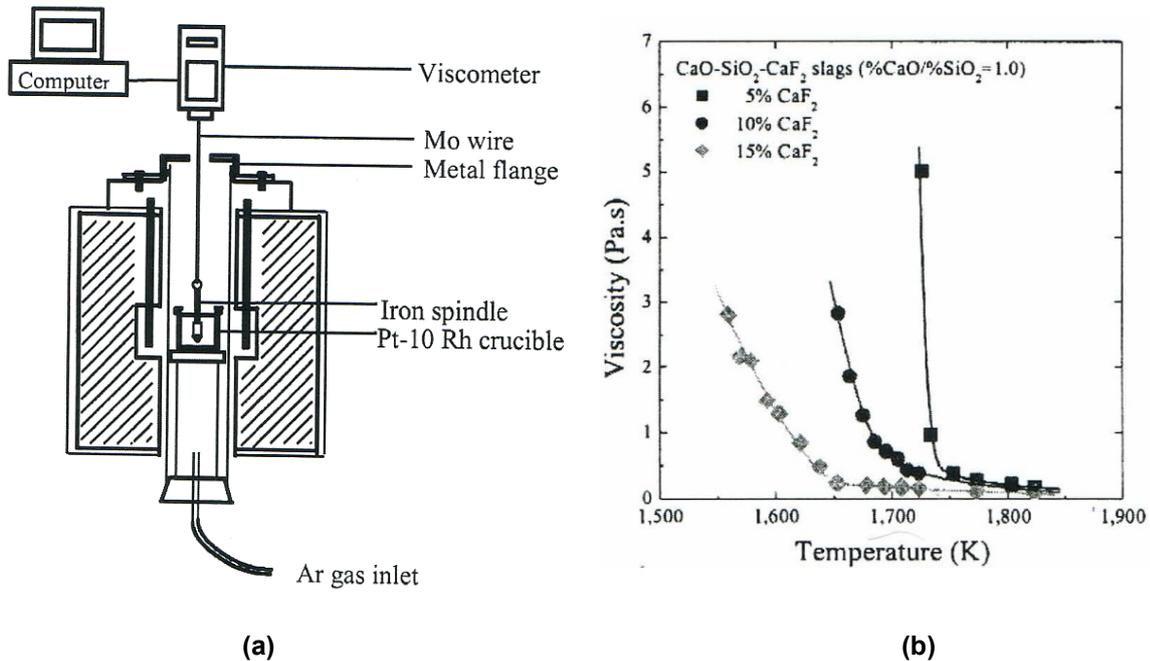


Abbildung 16: (a) Aufbau eines Rotationsviskosimeters (aus [38]) und (b) Verschiedene Viskositäten in Abhängigkeit der Temperatur im System CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF (aus[39])

### Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie stellt ein Verfahren dar, mit dem Abbildungen von Oberflächen und Bruchflächen von Feststoffen mit einer bis zu 900 000 fachen Vergrößerung erzeugt werden können. In Verbindung mit der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (RMA) ist es möglich die Elementzusammensetzung auf einer Oberfläche zu bestimmen. Eine Abbildung der verschiedenen Analysearten ist in Abbildung 17 (b) dargestellt. Bei einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit einer RMA wird ein Primärelektronenstrahl erzeugt, der mithilfe elektromagnetischer Linsen sehr fein fokussiert wird. Aufgrund von Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit den Atomhüllen der Elemente des zu untersuchenden Materials, entstehen eine elementenspezifische Röntgenfluoreszenzstrahlung, sowie Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen. Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen werden mit den entsprechenden Detektoren erfasst und dazu verwendet Topographie-, Material-, und Elementkontraste abzubilden. Die elementenspezifische Röntgenfluoreszenzstrahlung wird mit dem energiedispersiven Detektorsystem erfasst. Mit Hilfe dieses Verfahrens können gezielt einzelne Phasen einer Gießpulverprobe punktuell analysiert werden oder die Elementverteilung in der Probe mittels eines Flächenscans, einer Rasterabtastung bzw. einer Linienanalyse bestimmt werden. In der Abbildung 17 (a) ist die Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops dargestellt [40].

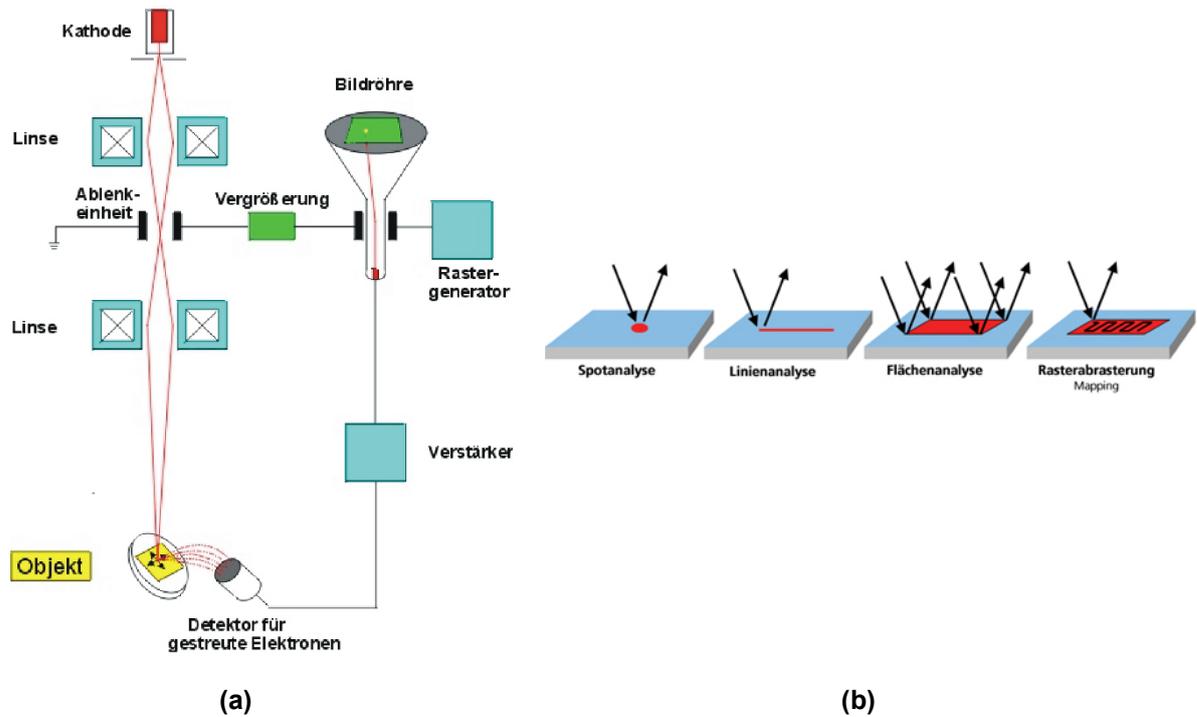


Abbildung 17: (a) Schematische Abbildung des Funktionsprinzips eines REMs (aus [41]) und (b) Darstellung der Abtastmethoden eines REMs (aus [42])

## 3 Durchführung der Untersuchungen

### 3.1 Auswahl der Proben

Für die Durchführung der Untersuchungen wurden drei Gießpulver mit den internen Bezeichnungen E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014 ausgewählt. Proben dieser Gießpulver wurden von der Firma voestalpine AG zur Verfügung gestellt. Ein ausschlaggebender Grund für die Auswahl dieser drei Pulver war, dass sie im aufgeschmolzenen Zustand weitgehend durchsichtig waren und sich dadurch für die Untersuchung des Auflösungsverhaltens von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ - Partikeln mit dem Hochtemperatur Laser Scanning Confocal Mikroskop optimal eigneten. Des Weiteren werden alle drei Pulver bei der Herstellung von Baustahl verwendet und weisen somit ähnliche Eigenschaften auf.

Die Untersuchung des Auflösungsverhaltens wurde an folgenden Partikeln durchgeführt: Monokristallin kubisch stabilisierte Zirkoniapartikel mit einer Korngröße kleiner  $500\ \mu\text{m}$ , welche von der Firma RHI AG bereitgestellt wurden, sowie ideal sphärische Zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ )- und Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )- Partikel mit einem exakten Durchmesser von  $350\ \mu\text{m}$ , die bei der Firma Sandoz Fils SA bestellt wurden. Polykristalline kubisch stabilisierte Zirkonia- Partikel wurden am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde der Montanuniversität Leoben hergestellt.

### 3.2 Analyse der Originalgießpulverproben

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung oben erwähnter Gießpulver wurde von der Firma RHI AG im Technologiecenter Leoben und der voestalpine AG in Linz durchgeführt. An den zuvor analysefein gemahlene Originalpulvern wurde mit einer Röntgenfluoreszenzanalyse die chemische Zusammensetzung bestimmt. Um möglichst genaue Ergebnisse zu erhalten, wurden Schmelztabletten hergestellt. Zu beachten ist jedoch, dass durch diese Probevorbereitung der freie Kohlenstoff verbrennt, flüchtige Bestandteile (v.a. Na, K, F) beginnen abzukochen und Karbonate dissoziieren. Aufgrund dessen können diese Elemente mit der Röntgenfluoreszenzanalyse nicht aussagekräftig analysiert werden. Zur Bestimmung der flüchtigen Elemente wurde eine Emissionsspektroskopie (ICP-OES) durchgeführt. Die Fluorgehalte wurden mit einer ionenselektiven Elektrode ermittelt und die Kohlenstoff- bzw. Schwefelgehalte mit der Verbrennungsanalyse bestimmt.

Die Viskositäten der verschiedenen Original- Gießpulverproben wurden mit dem Rotationsviskosimeter bei  $1300^\circ\text{C}$  gemessen. Weiters wurden die Viskositäten mit dem Riboud- Modell bei  $1300^\circ\text{C}$  und bei  $1550^\circ\text{C}$  berechnet und den gemessenen Werten gegenübergestellt.

### 3.3 Beschreibung und Analyse der aufzulösenden Partikel

Die aufzulösenden Partikel sind mono- und polykristalline kubisch stabilisierte Zirkonia, sowie ideale sphärische Zirkonia ( $ZrO_2$ )- und Saphir ( $Al_2O_3$ )- Partikel. Nachfolgend wird näher auf diese Partikel eingegangen.

#### Sphärische (ideale) $Al_2O_3$ - und $ZrO_2$ - Partikel:

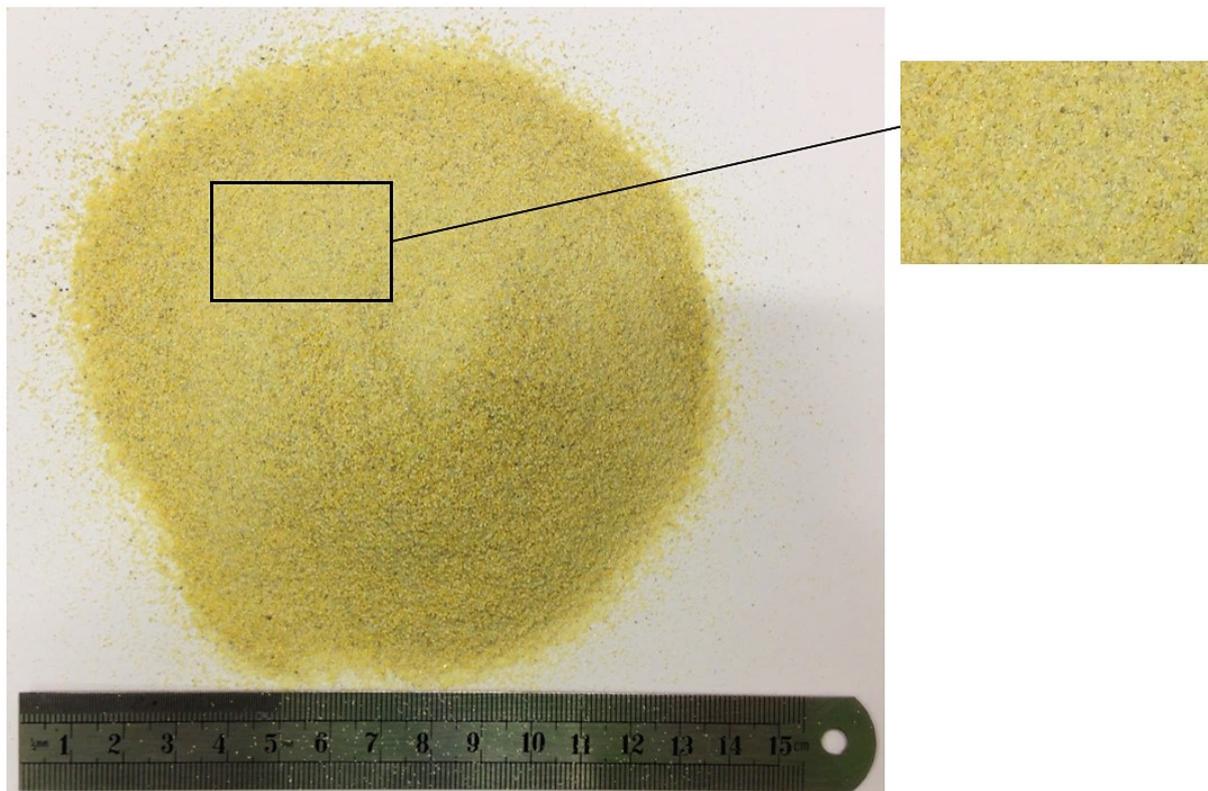
Die  $ZrO_2$ - Partikel wurden mit Kalziumoxid (CaO) kubisch stabilisiert, alle haben exakt die gleiche chemische Zusammensetzung und sind frei von Verunreinigungen. Des Weiteren weisen alle Partikel eine ideale runde Form und einen Durchmesser von 350  $\mu m$  auf. Dadurch sind die Versuchsergebnisse bzw. die Auflösungszeiten dieser Partikel sehr gut miteinander vergleichbar. Einflussgrößen wie Form und Größe der Partikel bei den Auflösungsversuchen wurden dadurch eliminiert. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Herstellerdaten aufgelistet. Bei den  $ZrO_2$ - Partikeln wurde die chemische Zusammensetzung mit dem Rasterelektronenmikroskop und die optische Richtungsabhängigkeit mit dem Polarisationsmikroskop überprüft (siehe Kapitel 3.4 und 3.5). Mit der Richtungsabhängigkeit wurde überprüft ob die Partikel kubisch stabilisiert sind.

**Tabelle 3: Herstellerdaten der Sphärischen  $ZrO_2$  und  $Al_2O_3$  Partikel [43]**

	$ZrO_2$	$Al_2O_3$
Schmelztemperatur	ca. 2700°C	ca. 2050°C
Chemische Zusammensetzung	$ZrO_2 + CaO$	$Al_2O_3$
Kristallstruktur	kubisch	hexagonal- rhomboedrisch
Dichte	5,65 g/cm <sup>3</sup>	3,98- 3,99 g/cm <sup>3</sup>
Härte nach Mohs	8,5	9
Optisches Verhalten	isotrop	anisotrop

#### Monokristalline (reale) Zirkonia- Partikel:

Diese Schmelzzirkoniapartikel werden als Rohstoff bei der Herstellung von Tauchrohren eingesetzt und variieren leicht in ihrer Zusammensetzung, Form und Größe. Zur Stabilisierung wurde Kalzium eingesetzt. Betrachtet man die Schüttung dieser Körner sind Unterschiede in Farbe und Form zu erkennen (Abbildung 18). Um vergleichbare Verhältnisse bei den Auflösungsversuchen mit dem HT- LSCM zu schaffen, wurden unter einem Auflichtmikroskop möglichst kubische Körner mit einer Kantenlänge von ungefähr 500  $\mu m$  und einer hellgelben Farbe ausgewählt. Hellgelbe Körner repräsentieren diese Schüttung am besten, da sie überwiegend aus diesen besteht, und nur ein sehr geringer Anteil dunkelgrau bzw. weiß ist. Auch bei diesen Partikeln wurde die chemische Zusammensetzung und die optische Richtungsabhängigkeit überprüft (siehe Kapitel 3.4 und 3.5). Des Weiteren wurden die kristallinen Komponenten mit dem Röntgendiffraktometer analysiert.



**Abbildung 18: Schüttung von kubisch stabilisierten Zirkonia- Körnern**

#### **Polykristalline Zirkonia- Partikel:**

Für die Herstellung dieser Partikel wurden isostatisch gepresste Tabletten an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava hergestellt. Dafür wurden monokristalline, kubisch stabilisierte Zirkonia- Partikel in einer Scheibenschwingmühle analysefein aufgemahlen. Dieses Pulver wurde in eine Pressform gefüllt. Anschließend wurde die Probe mit 30 MPa und danach mit 100 MPa von beiden Seiten vorgepresst. Der Druck von 100 MPa wurde für 2 Minuten gehalten. Nach dem Vorpressen wurde die Probe in eine Gummihülle gepackt, evakuiert und anschließend in die Pressform eingebracht. Der in der Pressform verbleibende Hohlraum wurde mit einer Pressflüssigkeit (Glycerin) gefüllt, danach wurde ein Stempel aufgesetzt. Über diesem Stempel wurde dann ein Druck von 250 MPa isostatisch aufgebracht, der die Probe von allen Seiten gleichmäßig belastete. Nach einer Haltezeit von 2 Minuten wurde der Druck langsam reduziert und die Probe entfernt. Durch diesen Vorgang lassen sich dichtere Probekörper als bei einaxialer Druckbeaufschlagung herstellen.

Anschließend wurde der Probekörper im Hochtemperaturofen HT- 1800- G der Firma Linn High Therm GmbH (Abbildung 19 (a)) bei einer Temperatur von 1620°C über einen Zeitraum von 12 Stunden gesintert. In Abbildung 19 ist die gesinterte Tablette dargestellt. Anschließend wurden im Rasterelektronenmikroskop die chemische Zusammensetzung und die Polykristallinität überprüft. Nach der Analyse wurde die Tablette mit einem Hammer zerkleinert, bis die dabei entstandenen Partikel eine Größe von ca. 0,5 x 0,5 x 0,5 mm<sup>3</sup> hatten und ebenfalls mit dem Auflichtmikroskop aussortiert werden konnten.



(a)



(b)

Abbildung 19: (a) Hochtemperaturofen HT- 1800- G der Firma Linn High Therm GmbH (b) gesinterte ZrO<sub>2</sub> Tablette (11 mm Durchmesser und 4 mm Höhe)

### 3.4 Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse

Mit der Rasterelektronenmikroskopie in Verbindung mit einer Röntgenmikroanalyse wurden sowohl die gequenchten als auch die mit ZrO<sub>2</sub>- gesättigten Gießpulverproben chemisch analysiert. Bei den aufzulösenden Partikeln wurden die chemische Zusammensetzung und die Kristallinität überprüft. Weiters wurde die chemische Zusammensetzung der Proben auch nach den Auflösungsversuchen untersucht.

#### 3.4.1 Probenvorbereitung

Um die chemische Zusammensetzung der **gequenchten Gießpulver** und der mit **ZrO<sub>2</sub>- gesättigten Pulver** im Rasterelektronenmikroskop zu analysieren, wurden polierte Tabletten hergestellt. Um polierte Proben herstellen zu können mussten die Gießpulver zunächst entkohlt, gequenchet und unter Druck zu Tabletten verpresst werden. Diese Vorgänge werden bei der Durchführung der Auflösungsversuche mit dem HT- LSCM in Kapitel 3.7.1 genau beschrieben. Die gepressten Gießpulvertabletten wurden in Einbettformen aus Silikon eingelegt und im Trockenschrank bei 120°C eine halbe Stunde getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Formen mit Harz (Araldite F mit Aradur 956 im Verhältnis 1:1) gefüllt. Um mögliche Blasen zu entfernen, wurden die Proben für 3 Stunden bei einer Temperatur von 120°C in einen Vakuumofen gegeben. Anschließend wurden die Proben wiederum, bei einer Temperatur von 120°C, für 24 Stunden im Trockenschrank gehärtet. Nach dem Härten wurde die Silikonform entfernt. Die ausgeformten Proben wurden mit der Poliermaschine Roto Force 4 von Struers mit 6µm, 3µm und 1µm rauen Schleifscheiben poliert bis die Proben keine Kratzer mehr aufwiesen. In Abbildung 20 ist eine polierte Probe dargestellt.



Abbildung 20: Polierte Probe (30 mm Durchmesser und 20 mm Höhe)

Um möglichst genaue Untersuchungsergebnisse am REM zu erzielen wurden die Tabletten mit einer Kohlenstoffschicht bedampft. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der Kohlenstoffgehalt dieser Proben dadurch nicht mehr aussagekräftig analysiert werden kann.

Vom **sphärischen  $ZrO_2$ - Partikel** wurde ebenfalls eine polierte Probe hergestellt. Eine Analyse des losen Partikels war nicht möglich, da das Partikel beim Aufbau des Vakuums in der Probenkammer eventuell in die Vakuumpumpe gesaugt worden wäre. Deshalb wurde ein kugelförmiges Partikel auf eine Einbetthilfe geklebt, damit dieses beim Einbetten mit Harz nicht verrutschen kann. Danach wurde das Partikel mit der Einbetthilfe in eine Silikonform gelegt und gleich wie die Gießpulverproben eingebettet und poliert. Zur Analyse im REM wurde die Probe mit Kohlenstoff bedampft.

Bei den **monokristallinen kubisch stabilisierten Zirkonia- Partikeln** war im Gegensatz zu den sphärischen Partikeln wesentlich mehr Probemasse vorhanden, deshalb konnte eine lose Schüttung dieser Partikel in Harz eingebettet und poliert werden. Anschließend wurden die Proben mit einer Kohlenstoffschicht bedampft. Auch diese Partikel würden in ihrer losen Form wahrscheinlich von der Vakuumpumpe des REM's angesaugt werden.

Bei den **polykristallinen kubisch stabilisierten Zirkonia- Partikeln** wurde die gesinterte Tablette nicht in Harz eingebettet, sondern direkt im REM analysiert.

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der **Proben nach den Auflösungsversuchen am HT- LSCM** wurde je ein Tiegel pro Partikel und Gießschlacke mit Kohlenstoff bedampft und anschließend im REM analysiert.

### 3.4.2 Durchführung der REM Untersuchungen

Die chemische Zusammensetzung der Gießpulverproben wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs EVO MA 15 der Firma Carl Zeiss AG analysiert. Das REM war mit einem backscatter electron dedector (BSD) ebenfalls der Firma Carl Zeiss AG und mit einem INCA DryCool Detektor (Röntgenmikroanalyse) der Firma Oxford Instruments ausgestattet. In Abbildung 21 wird das verwendete Gerät dargestellt.



Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskop EVO MA 15

Bei der Analyse der oben erwähnten Proben wurde ein Arbeitsabstand von 10 mm gewählt und die Kathodenspannung betrug 15 kV. Zur Untersuchung wurde bei allen Proben, außer bei der gesinterten polykristallinen Zirkoniatablette, ein Hochvakuum gewählt um möglichst genaue Ergebnisse zu erhalten. Bei der Analyse im Hochvakuum war eine Bedampfung mit Kohlenstoff notwendig um die Proben leitfähig zu machen.

Die gesinterte Zirkoniatablette wurde im Niedrigvakuum untersucht, dabei war ein Bedampfen mit Kohlenstoff nicht nötig. Zu beachten ist jedoch, dass die chemische Analyse hierbei etwas ungenauer ist.

Bei der Analyse der Proben wurden von jeder Probe an zwei charakteristischen Stellen Aufnahmen mit 100-, 200-, und 1000- facher Vergrößerungen erstellt und abgespeichert. Um bei den Partikeln zu erkennen, ob diese monokristallin oder polykristallin sind, waren Fotos mit bis zu 3000- facher Vergrößerung nötig. Damit wurde sichergestellt, dass etwaige Kristalle in den Partikeln nicht übersehen werden. Zur Bedienung des REMs und zur Aufnahme der Fotos stand das von Zeiss mitgelieferte Programm SmartSEM zur Verfügung.

Die chemische Zusammensetzung wurde mit dem INCA DryCool Detektor analysiert, welcher mit dem Programmpaket INCA gesteuert wurde. Um eine aussagekräftige Analyse der Gesamtchemie zu erhalten wurden bei jeder Vergrößerungsstufe Flächenscans angefertigt. Weiters wurde mit Punktanalysen die chemische Zusammensetzung der Probe ermittelt. Anschließend wurden die Ergebnisse der chemischen Analyse ausgelesen und in das Tabellenkalkulationsprogramm EXCEL der Firma Microsoft übertragen. Im EXCEL wurden die in Gew.% eingelesenen Daten in Mol% umgerechnet und die vorhandenen Oxide ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,...) berechnet. Um die Gesamtchemie der Proben repräsentativ zu erfassen, wurde die chemische Zusammensetzung der Flächenscans arithmetisch gemittelt.

### 3.5 Polarisationsmikroskopie

Die Untersuchungen wurden mit einem Mikroskop des Typs Olympus AX 70 durchgeführt. Für die Aufzeichnung der Fotos wurde dieses über einem Olympus U-CMAD-2 Adapter mit einer bildgebenden Einheit des Typs Color View Soft Imaging System, ebenfalls von der Firma Olympus, verbunden. Die Steuerung von Kameraeinstellungen, Belichtungszeit, Farbwiedergabe, Kontrast und des Schärfefilters wurde mithilfe des Programms AnalySIS Image Processing 5.0 vorgenommen. In Abbildung 22 wird das verwendete Auflichtmikroskop dargestellt. Bei diesem Mikroskop konnten die Proben sowohl von unten (Durchlicht) als auch von oben (Auflicht) beleuchtet werden. Weiters war es möglich die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts durch das Drehen der Polarisatoren zu ändern.



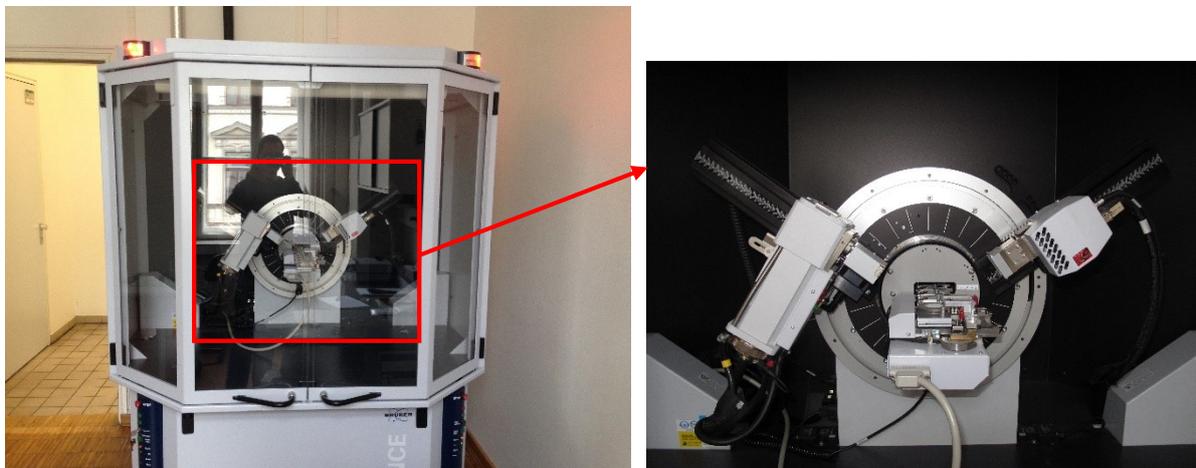
Abbildung 22: Olympus AX 70 Auflichtmikroskop

Ziel dieser Untersuchung war es zu überprüfen, ob die sphärischen Zirkoniapartikel und die monokristallinen kubisch stabilisierten Zirkonia optisch isotrop sind. Da kubische Materialien isotrop sind, kann überprüft werden ob die Partikel eine kubische Struktur aufweisen bzw. kubisch stabilisiert sind. Wird ein optisch isotropes Mineral im Durchlichtmodus betrachtet, kommt es bei gekreuzter Stellung der Polarisatoren, unabhängig von der Orientierung des Minerals, zu einer Auslöschung, d.h. das betrachtete Objekt erscheint dunkel. Sind die Polarisatoren jedoch nicht gekreuzt, wird das Material durchscheinend abgebildet.

Bei den Untersuchungen wurde der jeweilige Partikel lose auf einem Objektträger aufgebracht, auf den Objektstisch des Mikroskops positioniert und von unten beleuchtet. Anschließend wurden Fotos mit einer 100-, bzw. 200- fachen Vergrößerung aufgenommen. Danach wurden die Polarisatoren in eine gekreuzte Stellung gebracht und ebenfalls Fotos mit denselben Vergrößerungen aufgenommen. Um zu überprüfen ob die Partikel isotrop sind, wurde der Objektstisch gedreht und nach jeweils 45° wurde abermals ein Foto aufgenommen.

### 3.6 Röntgendiffraktometrie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen mit einem Röntgendiffraktometer des Typs AXS D8 Advance der Firma Bruker in Verbindung mit einem LynxEye Super Speed Streifendetektor durchgeführt (Abbildung 23).



**Abbildung 23: Röntgendiffraktometer der Firma Bruker**

Bei der Untersuchung betragen der Winkelbereich 5-70°, die Schrittweite 0,02° und die Messzeit pro Stufe eine Sekunde. Mit dieser Messmethode konnten, bei den monokristallinen kubisch stabilisierten Zirkonia- Partikeln, die kristallinen Komponenten analysiert werden. Für die Versuchsdurchführung wurden ungefähr 20 Gramm dieser Partikel mit einer Scheibenschwingmühle analysefein aufgemahlen und auf einen Probeträger aufgebracht. Dieser Probeträger wurde im Gerät positioniert und die Messung anschließend gestartet. Bei der Messung wurden die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen sowie der Streuwinkel ermittelt. Aus diesen Daten konnte mit der Herstellersoftware DIFFRACplus Measurement Center 2010 automatisch ein Diffraktogramm erstellt werden. Bei der Auswertung wurde dieses mit den komponentenspezifischen Diffraktogrammen der ICCD PDF4+ Datenbank verglichen, um die vorliegenden Phasen zu bestimmen.

## 3.7 Untersuchung des Auflösungsverhaltens mit dem Hochtemperatur Laser Scanning Confocal Mikroskop (HT-LSCM)

### 3.7.1 Vorbereitung der Gießpulverproben

Da bei den Versuchen mit dem HT- LSCM Tiegel aus Platin verwendet wurden, mussten die Originalpulver entkohlt werden, damit der Kohlenstoff im Pulver bei hohen Temperaturen nicht mit dem Platintiegel reagiert. Dafür wurden ungefähr 500 g des Pulvers in eine Korundschale eingefüllt und in einen Ofen der Firma Carbolite (Abbildung 24 (a)) gestellt. Der Ofen wurde mit einer Heizrate von 10°C/ min auf 700°C aufgeheizt, bei dieser Temperatur 12 Stunden gehalten, und anschließend mit 10°C/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Um homogene Proben herzustellen wurden ungefähr 25 g des entkohlten Pulvers in einen Platintiegel mit einem Durchmesser von 3,5 cm und einer Höhe von 4 cm eingefüllt (siehe Abbildung 24 (b)). Anschließend wurde dieser Platintiegel in einen Carbolite- Ofen, der bereits auf 1400°C vorgeheizt wurde, gestellt. Der Tiegel wurde im Ofen mit einem Platindeckel abgedeckt, um ein Abdampfen der flüchtigen Bestandteile zu verhindern. Nach 15 min. wurde der Tiegel mit einer Zange aus dem Ofen entfernt und die flüssige Schlacke bei Raumtemperatur auf einer Stahlplatte abgeschreckt (gequenched). Die flüssige Gießschlacke erstarrte sofort glasig in Kontakt mit der Oberfläche der Platte. Nach dem Auskühlen wurde die glasig erstarrte Schlacke 2 min. in einer Scheibenschwingmühle analysefein aufgemahlen.



(a)



(b)

**Abbildung 24: (a) Hochtemperaturofen der Firma Carbolite, (b) verwendeter Platintiegel mit entkohltem Gießpulver befüllt**

Um eine ausreichende Menge an Gießschlacke in die Tiegel, die bei den HT- LSCM Versuchen verwendet wurden, einzubringen, mussten für die Versuchsdurchführung Tabletten hergestellt werden. Dafür wurden ungefähr 3 Gramm des Gießschlackenpulvers mit einem Druck von 50 MPa zu einer ca. 1 mm dicken Tablette mit einem Durchmesser von 23 mm verpresst (Abbildung 25).



**Abbildung 25: Gießpulvertablette (23 mm Durchmesser und 1 mm Höhe)**

Um das Auflösungsverhalten von  $ZrO_2$ - Partikeln in  $ZrO_2$  übersättigten Gießschlacken zu untersuchen, musste die  $ZrO_2$ - Sättigungskonzentration berechnet werden. Denn, bei einer zu hohen Übersättigung ist die Transparenz der geschmolzenen Gießpulver im HT- LSCM durch schwimmende Zirkoniakristalle sehr stark vermindert, wodurch die Sichtbarkeit eingeschränkt und somit keine genaue Auswertung mehr möglich ist.

Bei den HT- LSCM Versuchen dampfte mit zunehmender Haltezeit bei hohen Temperaturen vor allem Fluor ab. Der Fluorgehalt wirkte sich stark auf die Sättigungskonzentration aus, deshalb wurde die  $ZrO_2$ - Sättigungskonzentration sowohl mit der chemischen Zusammensetzung des Originalpulvers, als auch ohne Fluor berechnet. Diese Berechnungen wurden mit dem Programm FactSage der Firma CRCT- Thermfact Inc. & GGT- Technologies durchgeführt.

Bei der Berechnung ohne Fluor wurde der Fluorgehalt aus der Originalchemie herausgerechnet. In der unten stehenden Tabelle sind die Ergebnisse der Sättigungsberechnungen dargestellt. Alle untersuchten Gießpulver ohne Fluor konnten mehr Zirkonoxid aufnehmen und wurden deshalb mit dieser Konzentration gesättigt. Da Fluor erst mit zunehmender Haltezeit bei  $1550^\circ C$  vollständig abdampfte, konnte davon ausgegangen werden, dass die Gießpulverproben während der Versuchsdurchführung mit  $ZrO_2$  übersättigt bzw. nach einer gewissen Haltezeit zumindest mit  $ZrO_2$  gesättigt waren.

**Tabelle 4:  $ZrO_2$  Sättigungskonzentrationen**

E-2011-014	Sättigung des Originalpulvers	13,0 Gew. %
	Sättigung ohne Fluor	18,5 Gew. %
E-2011-022	Sättigung des Originalpulvers	17,7 Gew. %
	Sättigung ohne Fluor	18,5 Gew. %
E-2012-014	Sättigung des Originalpulvers	12,2 Gew. %
	Sättigung ohne Fluor	15,0 Gew. %

Bei der Herstellung der gesättigten Proben wurde zu jeweils 20 g des entkohlten Gießpulvers die entsprechende Menge reines pulverförmiges Zirkon(IV)- Oxid zugegeben und in einer

Scheibenschwingmühle für eine Minute homogenisiert. Danach wurde das mit Zirkonia vermengte Pulver im Carbolite Ofen, der auf 1550°C vorgeheizt wurde, für 15 min eingebracht, auf Raumtemperatur gequenchet, anschließend aufgemahlen und zu Tabletten gepresst.

### 3.7.2 Durchführung der Auflösungsversuche mit dem HT- LSCM

Die Auflösungsversuche der verschiedenen Partikel wurden mit einem Hochtemperatur Laser Scanning Confocal Mikroskop des Typs VL 2000 DX in Verbindung mit einer Hochtemperaturkammer des Typs SVF17SP, beides der Firma Yonekura Manufacturing Co., LTD durchgeführt. In Abbildung 26 ist der gesamte Versuchsaufbau abgebildet.

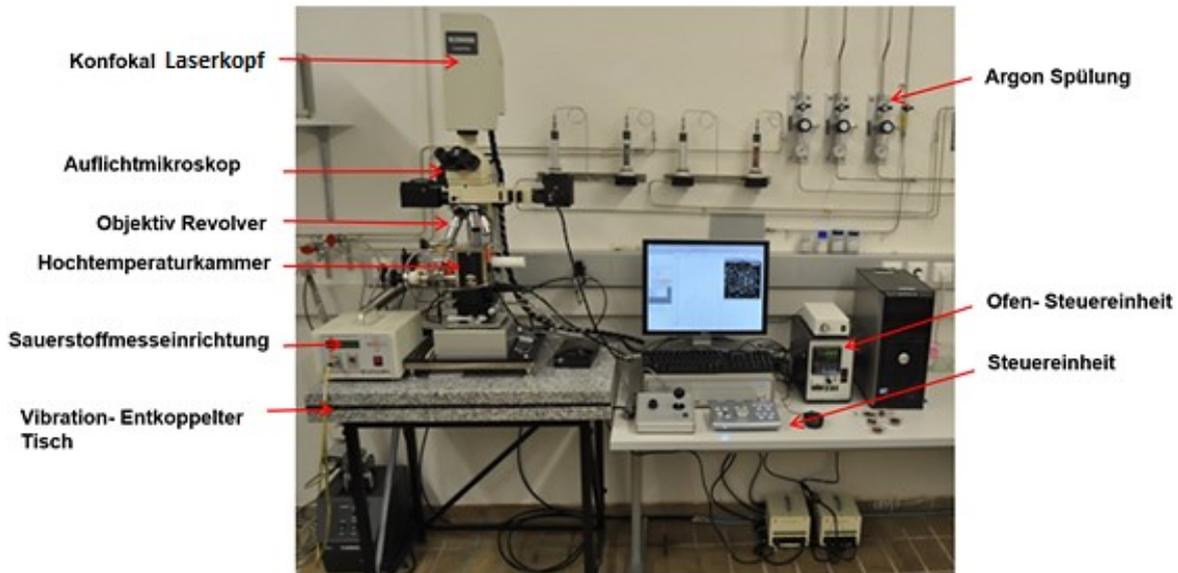


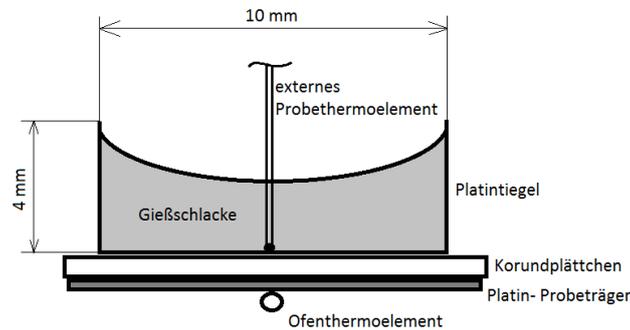
Abbildung 26: Yonekura HT- LSCM inklusive Heizkammer (aus [44])

Die Wellenlänge des Lasers, der zur Beleuchtung der Probe eingesetzt wurde, betrug 405 nm. Die Auflösung der aufgezeichneten Bilder betrug 1024x 1024 Pixel und die Bildrate wurde mit 10 Bildern pro Sekunde (maximal 30 B/s) festgelegt, um einerseits den Auflösungsprozess detailgenau aufzunehmen und um andererseits nicht zu große Datenmengen zu produzieren. Der Aufheizvorgang der Proben wurde mit einer Infrarot- Heizkammer, welche in Abbildung 29 dargestellt wird, durchgeführt. Diese war unter dem Objektiv situiert und ist an der Innenseite mit Gold beschichtet, um die Strahlung der Halogenlampe auf die Probe zu bündeln. Diese Lampe mit einer Leistung von 1500 Watt befand sich im Inneren der Kammer. Die Lampe wird von einem Schutzglas umhüllt, indem ein kontinuierlicher Luftstrom fließt der die Lampe kühlt. Die maximale Heizrate beträgt laut Hersteller 1200°C pro Minute und die max. Temperatur 1650°C. Die Heizkammer ist auf einem horizontal bewegbaren Tisch angebracht, wird über eine Steuereinheit gesteuert und ermöglicht die Betrachtung von verschiedenen Bildausschnitten der Probe. Die Schärfe wird durch Verstellen des Abstandes zwischen Probe und Objektiv geregelt.

Um Auflösungsversuche in Gießpulverproben durchzuführen musste der übliche Geräteaufbau leicht modifiziert werden:

Damit bei der Versuchsdurchführung eine Temperatur von exakt 1550°C in der Probe vorherrscht, wurde die Probetemperatur mit einem externen Thermoelement (siehe Abbildungen 27 und 29) gemessen. Die Drähte wurden in einem Korund- Rohr mit 3 mm Durchmesser zur Probe geführt. Zur Messung der Probetemperatur wurde ein Thermoelement des Typs S verwendet. Um genaue Messergebnisse zu erhalten wurden die zwei Platin bzw. Platin- Rhodium Drähte an einem Ende mit einem Hochtemperaturschweißgerät

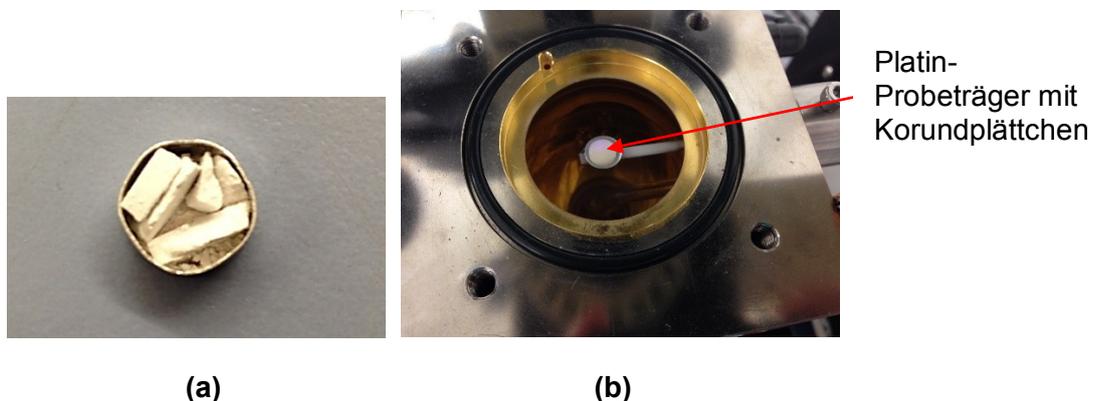
zusammengeschweißt, sodass eine Schmelzperle entstand. Diese Schmelzperle wurde, wie in Abbildung 27 dargestellt, im Tiegel positioniert. Anschließend wurden die anderen beiden Enden an einem Digital- Analog- Wandler angeschlossen und per USB mit einem Computer verbunden. Die Temperatur wurde mit einer Logging- Software erfasst und gemeinsam mit der Ofentemperatur kontinuierlich angezeigt bzw. aufgezeichnet. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem Thermoelement, welches mittig auf den Platinprobeträger aufgeschweißt ist, ermittelt. In Abbildung 27 ist diese Anordnung schematisch dargestellt.



**Abbildung 27: Darstellung des Probeträgers mit dem Tiegel und den Thermoelementen**

Bei den Auflösungsversuchen mit Gießschlacken dampfte Fluor ab, welches den Ofeninnenraum verschmutzte. Deshalb wurde die Strahlung von der Ofeninnenfläche nicht mehr optimal auf die Probe fokussiert. Daraufhin konnte die erwünschte Probetemperatur oft nicht erreicht werden und das Sichtfenster, zwischen Objektiv und Heizkammer, beschlug. Um dies zu verhindern wurde eine Wasserstrahlpumpe an der Heizkammer installiert, welche das abdampfende Fluor vom Ofeninnenraum absaugt.

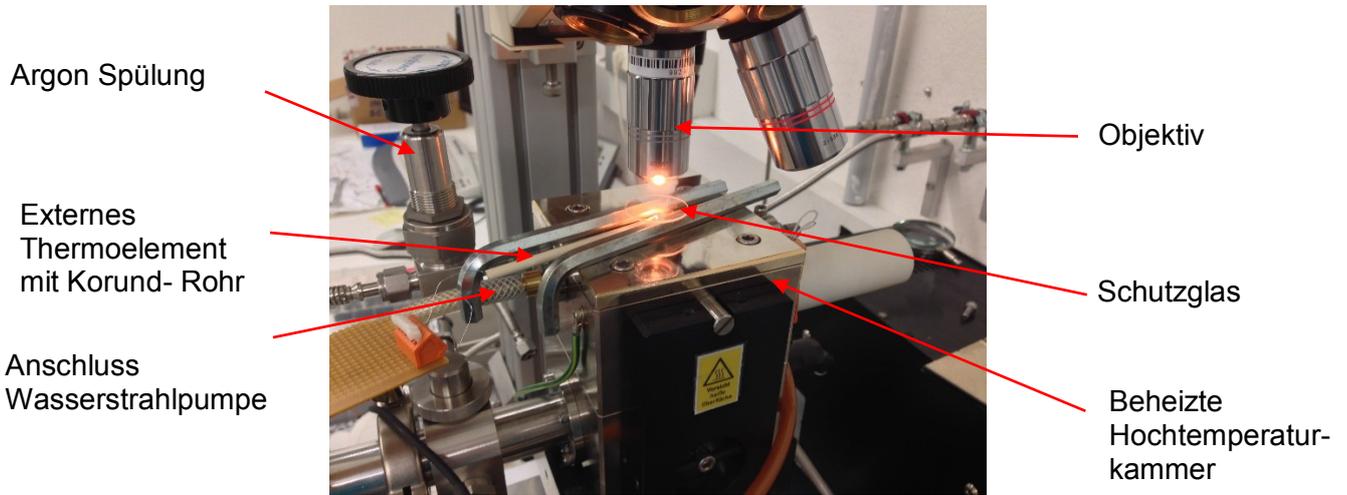
Bei den Auflösungsversuchen mit den verschiedenen Zirkonpartikeln (sphärisch (ideal), monokristallin (real) und polykristallin) in ungesättigten und gesättigten Gießschlacken, wurden die zuvor gepressten Gießpulvertabletten in Stücke geschnitten und in Tiegel mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 4 mm eingebracht, sodass in der Mitte eine ausreichend große Fläche frei blieb um das externe Thermoelement zu platzieren (Abbildung 28).



**Abbildung 28: (a) Mit Gießpulver befüllter Tiegel eines HT- LSCMs (b) Platin- Probeträger mit Korundplättchen in der Hochtemperaturkammer des HT- LSCMs**

Anschließend wurde auf den Probeträger ein Korundplättchen gelegt und darauf der Tiegel gestellt (siehe Abbildung 28 (b)). Der Deckel wurde auf den Ofen aufgeschraubt, das Thermoelement in der Mitte des Tiegels positioniert und mit einem Klebeband am Ofendeckel fixiert. Im Ofendeckel ist eine Öffnung mit 10 mm Durchmesser, durch die das Thermoelement von außen in die Probe geführt werden konnte, und es möglich war, das aufzulösende Partikel

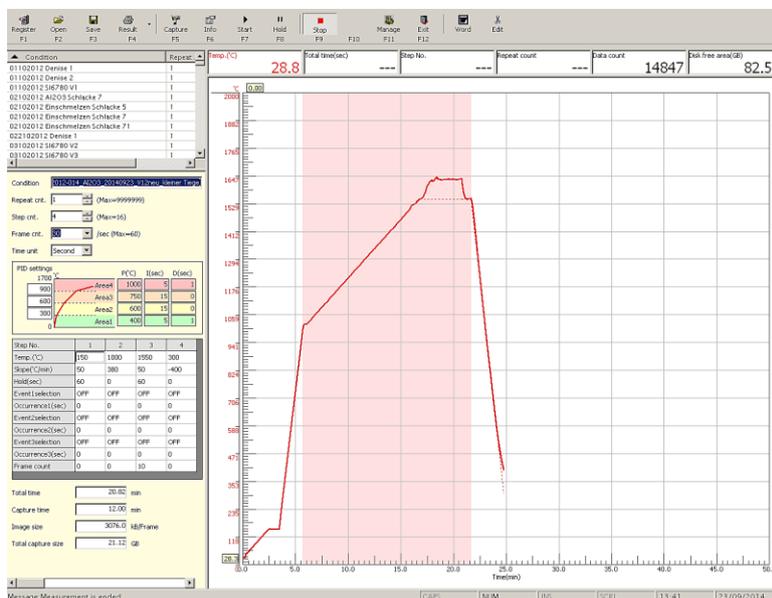
einzuwerfen. Bei der Ausrichtung des Thermoelementes war es sehr wichtig, dass dieses den Tiegelboden berührt und damit vollständig in die geschmolzene Schlacke eintaucht. Auf den Ofendeckel wurde auf zwei Abstandhalter ein Glasplättchen aufgelegt, um die Wärmestrahlung nach oben hin zu minimieren und die Objektive zu schonen. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 29 dargestellt.



**Abbildung 29: Versuchsanordnung bei der Durchführung von HT- LSCM Versuchen**

Bei der Versuchsdurchführung wurde der Ofen mit Argon bei einem Volumenstrom von 200 cm<sup>3</sup>/min gespült. Die Temperaturbehandlung erfolgte mit folgendem Heizprogramm:

Die Probe wurde von Raumtemperatur mit 50°C/min bis 150°C erwärmt, bei dieser Temperatur eine Minute gehalten, anschließend mit 380°C/min bis 1000°C erhitzt und danach mit 50°C/min bis zu einer Temperatur von 1550°C weiter aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde diese händisch hinauf geregelt bis die Probetemperatur, die mittels Thermoelement gemessen wurde, 1550°C betrug und für die Dauer des Auflösungsversuches bei dieser Temperatur gehalten. Nach Versuchsende wurde die Probe mit 400°C pro Minute wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Steuerung des Heizprogramms wurde mit dem Programm HiTOS-D der Firma Yonekura durchgeführt. In Abbildung 30 ist die Heizkurve im Steuerungsprogramm dargestellt.



**Abbildung 30: Grafische Darstellung der Heizkurve im Programm HiTOS-D**

Das aufzulösende Partikel wurde nach dem Erreichen der Probetemperatur von 1550°C mit einer Pinzette aus einer Höhe von ca. 3 - 4 cm über dem Tiegel in diesen abgeworfen. Zu beachten war hierbei, dass die Partikel bei allen Versuchen immer zur gleichen Zeit eingeworfen werden, um die Versuche untereinander aussagekräftig zu vergleichen. Bei diesen Versuchen wurde, nach dem Start des Heizprogrammes, eine Zeit von 1100 Sekunden gewählt. Diese Zeit erwies sich als optimal, da die geeignete Probetemperatur bereits erreicht wurde und ausreichend Zeit zum Einbringen des Partikels vorhanden war. Beim Einbringen wurde die Wasserstrahlpumpe abgeklemmt, um zu verhindern, dass der Partikel abgesaugt wird. Nach dem Einbringen wurde, mittels Bewegen des Tisches, das Partikel in der flüssigen Schlacke gesucht. Zum Suchen wurde das Objektiv mit einer 20- fachen Vergrößerung gewählt. Nach dem Auffinden des Partikels wurde auf die 50- fache Vergrößerung umgeschaltet um die Genauigkeit bei der Auswertung zu erhöhen. Während des Versuches musste die Fokussierebene ständig angepasst werden, um das Partikel in der Schlacke immer scharf darzustellen. Bei den ungesättigten Gießschlacken wurde der Versuch nach der kompletten Auflösung des Partikels beendet. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten wurden diese Versuche mindestens dreimal wiederholt und die Resultate arithmetisch gemittelt.

In den mit **ZrO<sub>2</sub> gesättigten Gießpulvern** wurden Auflösungsversuche mit idealen ZrO<sub>2</sub>- Partikeln, realen ZrO<sub>2</sub>- Partikeln und polykristallinen ZrO<sub>2</sub>- Partikeln durchgeführt. Die Probetemperatur bei den Auflösungsversuchen betrug 1550°C. Bei den mit ZrO<sub>2</sub> gesättigten Gießschlacken dauerte die Auflösung sehr lange bzw. fand die Auflösung der Partikel in diesen Schlacken gar nicht erst statt. Deshalb wurde diese Temperatur nach dem Einbringen der Partikel, bei jedem Versuch, für mindestens 30 Minuten gehalten und der Versuch anschließend abgebrochen. Somit wurde das Gerät nicht zu stark belastet, da die Lebensdauer der Halogenlampe durch sehr lange Haltezeiten bei hohen Temperaturen erheblich verkürzt wird. Nach dem Beenden der Versuche wurden automatisch Videos vom Auflösungsprozess erstellt und auf einer externen Festplatte abgespeichert.

Bei den Auflösungsversuchen mit **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Partikeln** musste die Versuchsdurchführung angepasst werden. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat im Gegensatz zu ZrO<sub>2</sub> eine geringere Dichte. Durch Wärmeströmungen im Tiegel bewegten sich diese Partikel nach dem Einbringen in die Gießschlacke sehr schnell. Ein weiterer Unterschied wurde bei der Auflösungszeit beobachtet. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Partikel lösen sich in den Gießschlacken wesentlich schneller auf als die ZrO<sub>2</sub>- Partikel. Einerseits war es sehr schwer dieses Partikel im Tiegel zu finden, andererseits wurde das Partikel oft erst zu spät gefunden, sodass der Auflösungsprozess schon sehr weit fortgeschritten war. Um dies zu verhindern wurden kleinere Tiegel mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Höhe von 1,5 mm (Abbildung 31 rechts) bei diesen Versuchen verwendet. Jedoch war zu beachten, dass wesentlich weniger Gießschlacke in diesen Tiegel eingebracht werden konnte. Um auszuschließen, dass sich die Gießschlacke während des Versuches mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sättigt, wurde eine Mindestmenge von 0,192 g Gießpulver errechnet, welche sich während des Versuches im Tiegel befinden muss. Dies wurde bei jedem Versuch durch Abwiegen des Tiegels kontrolliert. Ein Nachteil bei der Verwendung der „kleinen Tiegel“ war jedoch, dass sehr wenig Platz im Tiegel vorhanden war und es sich somit als sehr schwierig erwies das Thermoelement in der Mitte, am Tiegelboden zu platzieren und trotzdem eine ausreichende Probemenge in den Tiegel einzubringen. Weiters war es bei der Versuchsdurchführung nur sehr schwer möglich den Partikel während des gesamten Auflösungsversuches zu sehen, da einerseits das Thermoelement aufgrund der hohen Temperaturen sehr stark strahlte, andererseits der Partikel durch die Wärmeströmungen im Tiegel zum Thermoelement gezogen wurde und somit nicht mehr sichtbar war. Aus diesen Gründen wurde auf eine laufende Messung der Probetemperatur bei diesen Proben verzichtet. Um trotzdem die Probetemperatur von 1550°C möglichst exakt zu erreichen, wurde eine Referenzierung anhand von fünf Auflösungsversuchen mit ZrO<sub>2</sub>- Partikeln im „großen“ Tiegel durchgeführt. Dabei wurde bei allen fünf Versuchen immer die exakt gleiche Probemenge in den Tiegel eingebracht und anschließend der Auflösungsversuch durchgeführt. Nach diesen

fünf Versuchen wurde ersichtlich, dass die Ofentemperatur immer zwischen 1630 und 1635°C lag, um eine Probetemperatur von 1550°C zu erreichen. Als Mittelwert ergab sich eine Ofentemperatur von 1632°C. Das Heizprogramm und die anderen Versuchsparameter wurden nicht verändert. Um sicherzustellen, dass auch bei den kleineren Tiegeln bei dieser Ofentemperatur eine Probetemperatur von 1550°C in Probe vorhanden ist, wurde mit einem Thermoelement eine Kontrollmessung im „kleinen“ Tiegel durchgeführt. Diese Kontrollmessung ergab ebenfalls eine Probetemperatur von 1550°C. Wie oben bereits erwähnt wurde konnte durch den Platzbedarf des Thermoelementes die geforderte Einwaage jedoch nicht exakt erreicht werden, jedoch ist davon auszugehen, dass diese Temperatur ausreichend genau ist. Deshalb wurden alle Auflösungsversuche von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln bei einer Ofentemperatur von 1632°C durchgeführt.



**Abbildung 31: Abbildung der beiden verwendeten Platintiegel**

### 3.7.3 Auswertung der Auflösungsversuche

Die Auswertung erfolgte mit der Bildbearbeitungssoftware ImageJ und dem Tabellenkalkulationsprogramm Excel der Firma Microsoft. Die bei den Auflösungsversuchen erstellten Videos wurden im Programm ImageJ geöffnet und der Umriss des Partikels, in bestimmten Zeitabständen, nachgezeichnet. Aus dem Umfang wurde die Fläche berechnet. Damit das Programm die Fläche berechnen konnte, musste vor der Auswertung eine Referenzlinie gezeichnet werden, deren Länge exakt bekannt war. Dazu wurde der bei den Videos eingebrannte Maßstab verwendet. Die Programmoberfläche ist in Abbildung 32 dargestellt. Die berechneten Flächen wurden gemeinsam mit der jeweiligen Versuchszeit in das Tabellenkalkulationsprogramm übertragen. Die Ofentemperatur wurde ebenfalls übertragen, um etwaige Temperaturschwankungen zu erkennen. In der Annahme, dass alle Partikel exakt kugelförmig sind, wurde aus den Flächen ein äquivalenter Durchmesser bzw. Radius des Partikels errechnet. Anschließend wurde jene Zeitspanne ausgerechnet, die nötig war, um den Partikel nach und nach aufzulösen. Als Nullpunkt wurde jene Zeit gewählt bei der der Partikeldurchmesser 300  $\mu\text{m}$  betrug. Weiters wurden die Durchmesserverhältnisse  $d/d_0$ , wobei  $d_0$  mit 300  $\mu\text{m}$  definiert wurde, berechnet. Auch die Zeitverhältnisse  $t/t_0$  wurden ermittelt, wobei  $t$  die jeweilige Auflösungszeit bei dem betrachteten Partikeldurchmesser ist und  $t_0$  jene Zeitspanne ist, die das Partikel benötigt um sich vollständig aufzulösen (von 300  $\mu\text{m}$  auf 0  $\mu\text{m}$ ). Aus diesen Daten wurde ein Diagramm, bei dem die Durchmesserverhältnisse gegen die Zeitverhältnisse aufgetragen wurden, erstellt. Weiters wurde ein Diagramm, bei welchem der Durchmesser über die Zeit aufgetragen wurde, angefertigt. Anschließend wurde für alle Gießpulver und Diagramme eine Mittelwertskurve berechnet und im jeweiligen Diagramm eingezeichnet.



**Abbildung 32: Benutzeroberfläche vom Programm ImageJ**

Bei diesem Versuchsaufbau ist zu beachten, dass nur ungefähr 30 Prozent der durchgeführten Versuche zufriedenstellende Ergebnisse lieferten.

Ein wichtiger Grund hierfür war die Platzierung des externen Probethermoelementes. Es gestaltete sich sehr schwierig das Thermoelement exakt in der Mitte der Probe zu positionieren. Wenn das Thermoelement nicht exakt in der Mitte platziert war, wurden falsche Probetemperaturen geliefert. Auf Grund der starken Variation der Auflösungszeiten mussten diese Versuche verworfen werden.

Des Weiteren musste die Höhe des Thermoelementes so eingestellt werden, dass dieses einerseits den Tiegelboden berührte, andererseits jedoch nicht zu fest auf diesen drückte. Wurde das Thermoelement zu fest mit dem Tiegel verspannt, wurde dieser bei der Bewegung des Tisches am Platinprobeträger verschoben. In diesem Fall musste die Messung abgebrochen werden um ein Kippen des mit flüssiger Schlacke gefüllten Tiegels vom Probeträger zu vermeiden und um dadurch das Gerät nicht zu beschädigen. Berührte das Thermoelement jedoch den Tiegel nicht, bzw. tauchte es nicht vollständig in die Schlacke ein, wurden zu niedrige Probetemperaturen gemessen. Dies hatte zwar nicht zur Folge, dass die Messung abgebrochen werden musste, jedoch variierten in diesem Fall die Auflösungszeiten sehr stark, weshalb die Messungen ebenfalls nicht zu verwenden waren.

Ein weiterer Einflussfaktor war die Position des aufzulösenden Partikels im Tiegel. Da dieses Partikel von oben in den Tiegel geworfen wurde, war es nicht möglich die Position des Partikels im Nachhinein zu verändern. Auch hierbei schwankten die Auflösungszeiten stark, wenn der Partikel nicht ungefähr mittig in den Tiegel fiel. Auch in diesem Fall mussten die Versuche nach der Auswertung verworfen werden, da sich keine aussagekräftigen Ergebnisse erzielen ließen.

## 4 Ergebnisse und Interpretation

### 4.1 Analyse der Originalgießpulver

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der **chemischen Analyse** von den Original-Gießpulverproben mit den internen Bezeichnungen E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014 zusammengefasst.

**Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der Originalgießpulverproben**

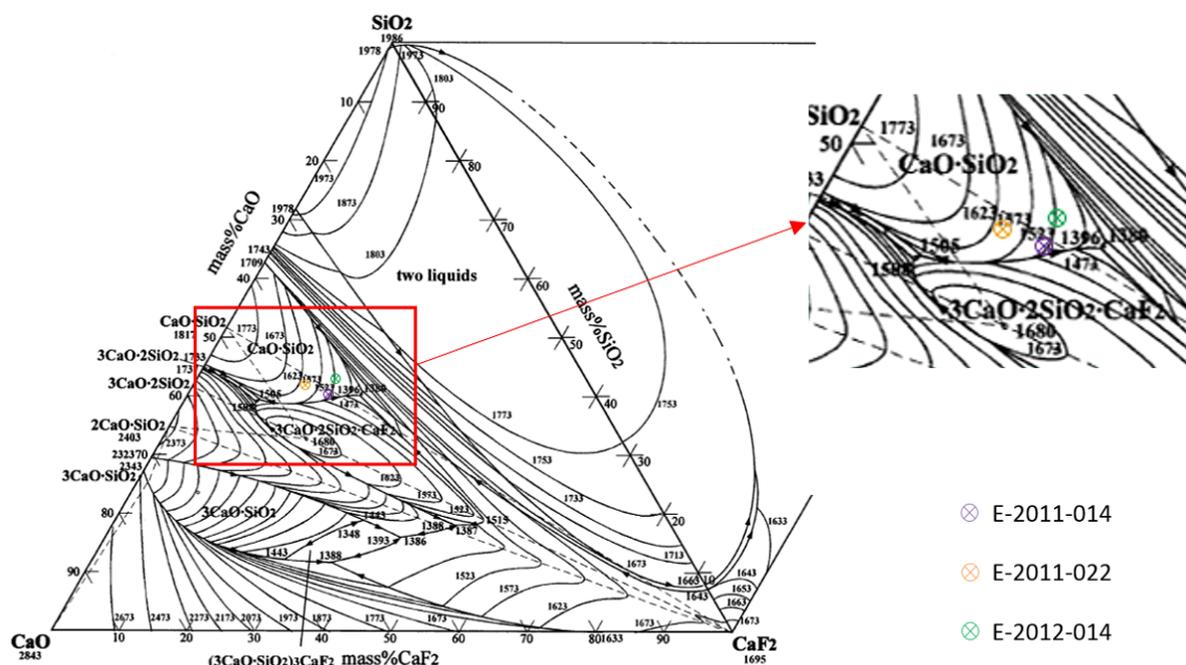
		E-2011-014	E-2011-022	E-2012-014
F	[Gew. %]	8,20	6,21	8,00
Na <sub>2</sub> O	[Gew. %]	4,90	9,14	4,70
MgO	[Gew. %]	2,80	1,78	1,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Gew. %]	3,80	3,37	5,60
SiO <sub>2</sub>	[Gew. %]	33,70	33,39	36,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[Gew. %]	0,00	1,10	0,00
SO <sub>3</sub>	[Gew. %]	0,00	0,52	0,00
K <sub>2</sub> O	[Gew. %]	0,20	0,26	0,20
CaO	[Gew. %]	45,70	43,27	43,40
TiO <sub>2</sub>	[Gew. %]	0,30	0,17	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Gew. %]	0,40	0,41	0,60
ZrO <sub>2</sub>	[Gew. %]	0,00	0,17	0,00
BaO	[Gew. %]	0,00	0,12	0,00
HfO <sub>2</sub>	[Gew. %]	0,00	0,01	0,00
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Gew. %]	0,00	0,03	0,00
LiO <sub>2</sub>	[Gew. %]	0,00	0,03	0,00
MnO	[Gew. %]	0,00	0,02	0,00
Summe		100	100	100
C/S		1,36	1,29	1,20
C/(A+S)		1,22	1,18	1,04
C <sub>frei</sub>		3,5	3,08	3,3
C <sub>ges</sub>		n.b.	4,93	6,2

Bei der Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass der freie Kohlenstoffgehalt bei allen drei Pulvern im gleichen Bereich liegt. Die C/S bzw. die C/(A+S) Verhältnisse der drei Pulver unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Das Gießpulver E-2011-022 weist einen sehr geringen ZrO<sub>2</sub>-Gehalt auf, während bei den anderen kein ZrO<sub>2</sub> nachgewiesen werden konnte. Weiters fällt auf, dass der Na<sub>2</sub>O Gehalt beim Pulver E-2011-022 mit 9,15 Gew% fast doppelt so hoch ist und der Fluorgehalt niedriger als bei den anderen beiden Pulvern ist.

Die Lage der chemischen Zusammensetzung wurde im C-S-CaF<sub>2</sub>-Phasensystem für alle drei Gießpulver eingezeichnet (Abbildung 33). Dafür wurde aus der Originalchemie der CaF<sub>2</sub>-Gehalt berechnet und anschließend auf das System C-S-CaF<sub>2</sub> normiert (Tabelle 6). Da alle untersuchten Gießschlacken für den Strangguss von Baustahl verwendet werden, liegen die eingezeichneten Zusammensetzungen wie erwartet sehr eng beieinander.

**Tabelle 6: Auf C-S-CaF<sub>2</sub> normierte Schlackenzusammensetzung**

		E-2011-014	E-2011-022	E-2012-014
CaO	[Gew.%]	39,9	42,5	37,6
SiO <sub>2</sub>	[Gew.%]	40,1	41,6	42,9
CaF <sub>2</sub>	[Gew.%]	20,0	15,9	19,5



**Abbildung 33: Ternäres C-S-CaF<sub>2</sub> Phasensystem (aus [45])**

Nachfolgend werden die Ergebnisse der **Viskositätsuntersuchungen** der Gießpulver E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014 dargestellt.

**Tabelle 7: Viskositäten der Originalgießpulver**

		E-2011-014	E-2011-022	E-2012-014
η <sub>Gemessen</sub> 1300°C	[dPas]	0,64	0,73	1,23
η <sub>Riboud</sub> 1300°C	[dPas]	0,91	0,98	1,79
η <sub>Riboud</sub> 1550°C	[dPas]	0,30	0,34	0,51

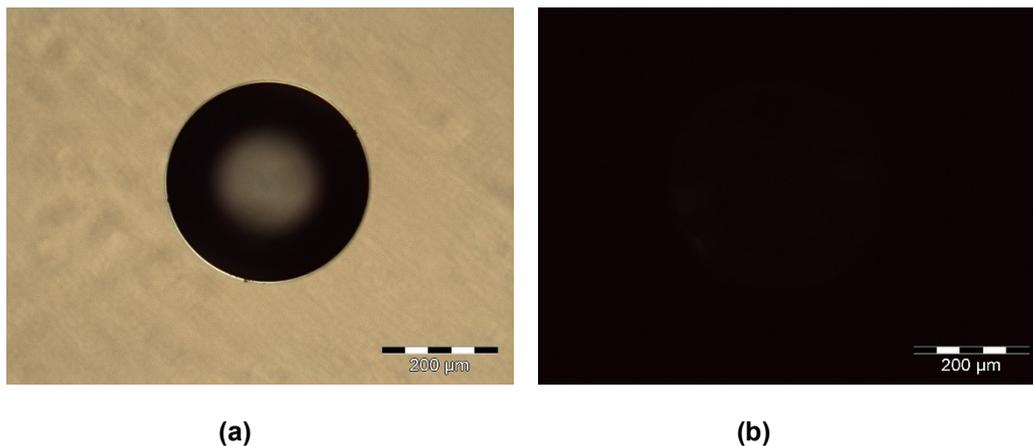
Betrachtet man die Viskositäten, fällt auf, dass die mittels Riboud- Modell berechneten bei allen drei Pulvern etwas höher ist als die mit dem Rotationsviskosimeter gemessenen. Jedoch ist die Tendenz bei allen Pulvern gleich. Des Weiteren liegt die Viskosität nach Riboud bei 1550°C, wie zu erwarten ist, deutlich unter den Werten bei 1300°C. Auch hierbei ist die Tendenz des viskosen Verhaltens bei allen Schlacken gleich. Vergleicht man die Viskosität der Gießschlacken mit der Basizität (C/S- Verhältnis), ist ersichtlich, dass die Viskosität mit zunehmenden C/S- Verhältnis abnimmt. In Zuge dieser Arbeit wurden die gemessenen Viskositäten zur Erklärung des Auflösungsverhaltens herangezogen.

## 4.2 Ergebnisse der Untersuchung der Partikel

### 4.2.1 Ergebnisse der Polarisationsmikroskopie

#### Ergebnisse der idealen sphärischen $ZrO_2$ -Partikel:

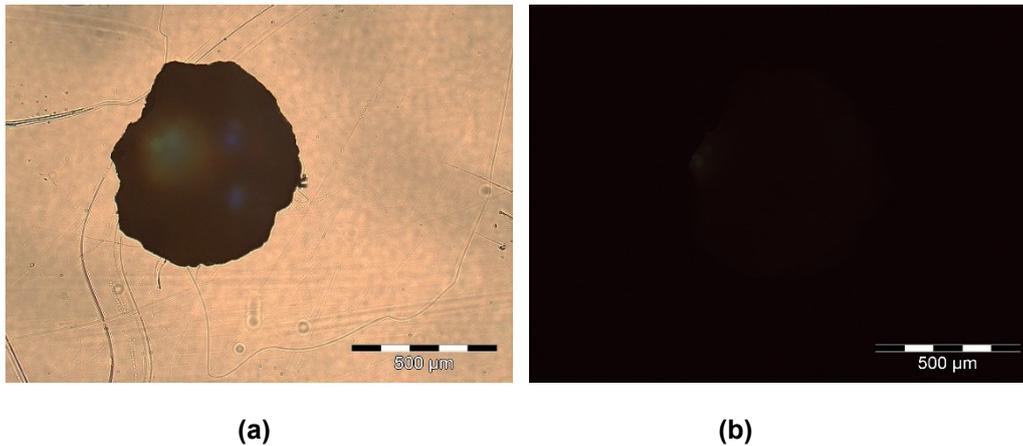
In Abbildung 34 (a) und (b) ist eine durchlichtmikroskopische Abbildung des sphärischen  $ZrO_2$ -Partikels dargestellt. Die Abbildung 34 (a) wurde ohne Polarisator erstellt. Bei diesem Bild ist das Partikel gut zu erkennen. In Abbildung 34 (b) wurden Polarisatoren verwendet die in eine gekreuzte Stellung gebracht wurden. Bei der Darstellung mit gekreuzten Polarisatoren war eine vollständige Auslöschung zu beobachten. Das Partikel war deshalb im Mikroskop nicht mehr erkennbar. Da das Bild auch während einer Drehung um  $360^\circ$  dunkel blieb, ist davon auszugehen, dass es sich bei diesem Partikel um ein optisch isotropes Medium handelt und das bestätigt die kubische Stabilisierung der Zirkoniapartikel.



**Abbildung 34: (a) Durchlichtmikroskopische Darstellung des sphärischen  $ZrO_2$ - Partikels und (b) durchlichtmikroskopische Darstellung des sphärischen  $ZrO_2$ -Partikels bei gekreuzten Polarisatoren**

#### Ergebnisse der realen monokristallinen $ZrO_2$ - Partikel:

Analog zu den obigen Fotos ist in Abbildung 35 (a) eine durchlichtmikroskopische Darstellung des monokristallinen Zirkoniapartikels ohne die Verwendung von Polarisatoren, und in Abbildung 35 (b) mit gekreuzter Stellung der Polarisatoren abgebildet. Auch dieses Partikel ist kubisch stabilisiert, da auch hierbei das Bild bei einer Drehung des Objektisches dunkel blieb. Durch Überbelichtung ist in Abbildung 35 (a) das durch das Partikel scheinende Licht nur schwer erkennbar. Bei der direkten Betrachtung dieses Partikels, durch das Okular des Mikroskops, konnte jedoch das durchscheinende Licht besser erkannt werden.

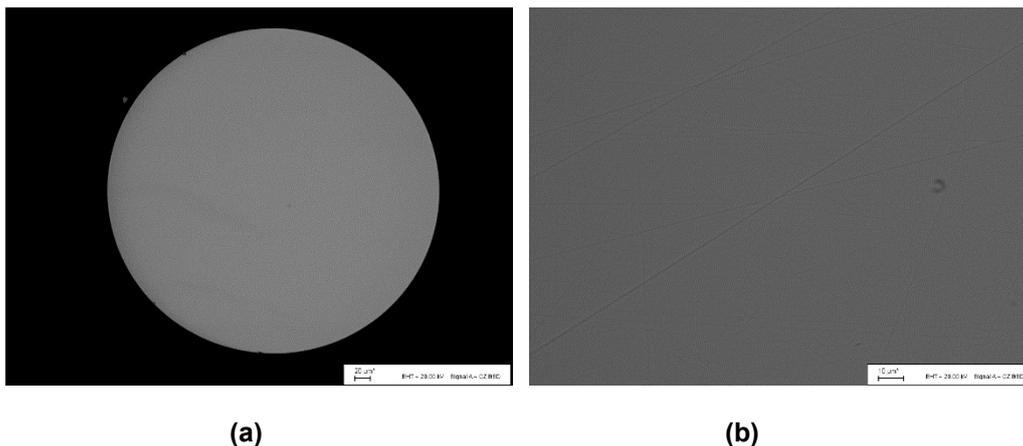


**Abbildung 35: (a) Durchlichtmikroskopische Darstellung des monokristallinen  $ZrO_2$ - Partikels und (b) durchlichtmikroskopische Darstellung des monokristallinen  $ZrO_2$ -Partikels bei gekreuzten Polarisatoren**

#### 4.2.2 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie

##### Ergebnisse der idealen sphärischen $ZrO_2$ - Partikel:

In der Abbildung 36 ist eine REM Aufnahme des sphärischen Partikels mit zwei unterschiedlichen Vergrößerungen abgebildet. Dieses Partikel ist monokristallin, da auch bei hohen Vergrößerungen, keine Kristalle gefunden wurden. Bei der mittels Flächenscans im REM erstellten chemischen Analyse des Partikels wurden 94%  $ZrO_2$  und 6%  $CaO$  nachgewiesen. Hiermit konnte nachgewiesen werden, dass das Partikel frei von Verunreinigungen war und mit Kalzium stabilisiert wurde.

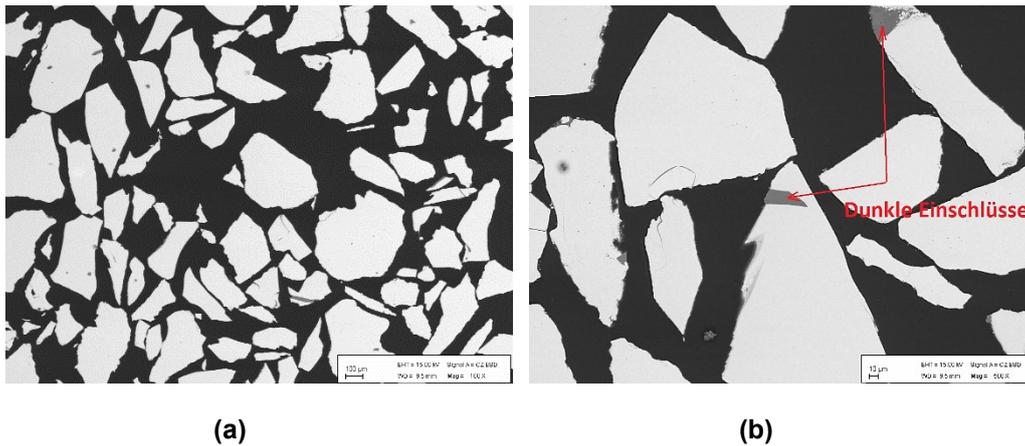


**Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des sphärischen  $ZrO_2$ - Partikels bei (a) 500- facher und (b) 1500- facher Vergrößerung**

##### Ergebnisse der realen monokristallinen $ZrO_2$ -Partikel:

In der Abbildung 37 (a) und (b) wurden zwei Bereiche dieser Probe mit unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Bei der Betrachtung der Probe im REM ist ersichtlich, dass diese Partikel großteils homogen sind, lediglich ein geringer Anteil der Partikel weisen dunkle Einschlüsse auf. Bei der chemischen Analyse der hellen Bereiche wurde 96%  $ZrO_2$  und 4%  $CaO$  nachgewiesen, diese Bereiche sind frei von Verunreinigungen und somit Kalzium stabilisierte Zirkonia- Partikel. Die dunklen Bereiche sind mit Fremdoxiden verunreinigt und weisen eine durchschnittliche Zusammensetzung von 26%  $Al_2O_3$ , 34%  $SiO_2$ , 33%  $CaO$ , 2%  $TiO_2$ , 0,4%  $MgO$  und 4,6%  $ZrO_2$  auf. Weiters wurden auch bei hohen Vergrößerungen keine

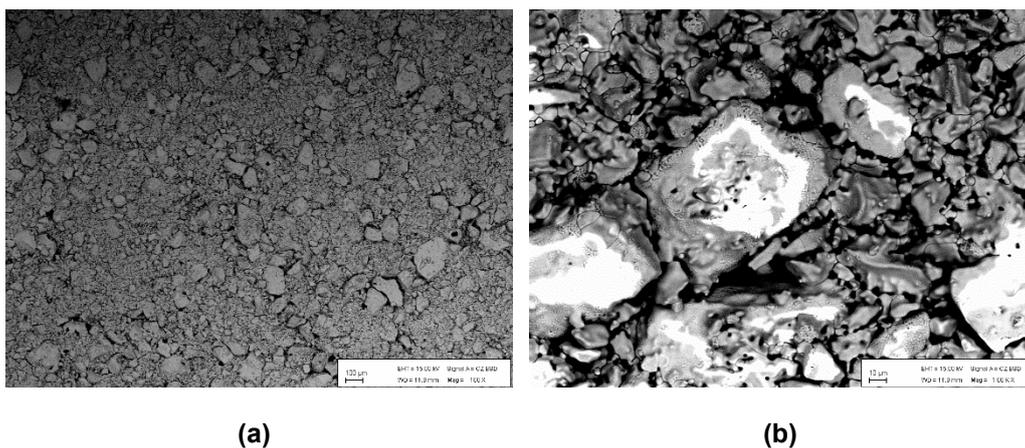
Kristalle entdeckt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass diese Partikel monokristallin sind.



**Abbildung 37:** Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der realen Zirkonpartikel bei (a) 100- facher und (b) 500- facher Vergrößerung

#### Ergebnisse der polykristallinen $ZrO_2$ -Partikel:

Betrachtet man die Abbildung der gesinterten Zirkoniatablette, in der Abbildung 38, können eine polykristalline Struktur sowie Schmelzphasen nachgewiesen werden. Bei der chemischen Analyse mittels Flächenscans wurden 95%  $ZrO_2$ , 3,7-5% CaO und in einigen Bereichen 1,3%  $Al_2O_3$  nachgewiesen. Diese chemische Zusammensetzung ähnelt sehr stark jener der realen monokristallinen Partikel, da diese das Ausgangsmaterial für die Herstellung der polykristallinen Partikel waren. Die hellen Bereiche in der Abbildung 38 (b) sind auf die Aufladung der Oberfläche durch die Elektronenstrahlung des REM's zurückzuführen.



**Abbildung 38:** Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der gesinterten  $ZrO_2$ -Tablette mit (a) 100- facher und (b) 1000- facher Vergrößerung

#### 4.2.3 Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie

Das Diffraktogramm der realen monokristallinen  $ZrO_2$ - Partikel wird in der Abbildung 39 dargestellt. Bei der Auswertung dieses Diffraktogrammes wurde synthetischer, reiner Baddeleyit ( $ZrO_2$ ) gefunden. Die zweite gefundene kristalline Phase ist Calcium Zirconium Silicate Oxide und besteht aus  $3,9 CaO \cdot 28,5 ZrO_2 \cdot SiO_2$ .

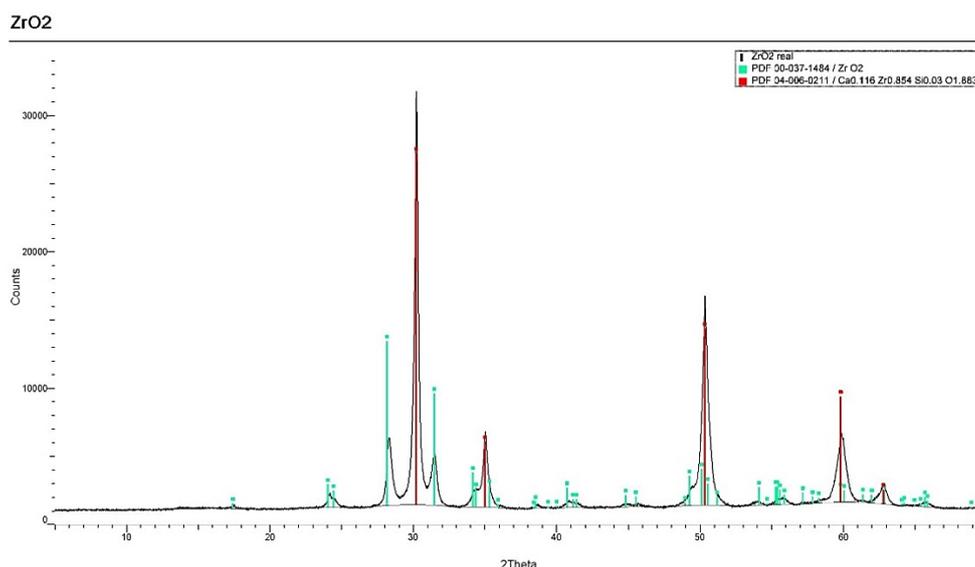


Abbildung 39: Diffraktogramm der monokristallinen realen  $ZrO_2$ - Partikel

### 4.3 Röntgenmikroanalyse der Gießpulverproben

#### 4.3.1 Analyseergebnisse der gequenchten Gießpulverschlacken

In Tabelle 8 sind die, mittels Flächenscans, am REM ermittelten chemischen Zusammensetzungen der gequenchten Gießpulverschlacken dargestellt. Vergleicht man diese Analyseergebnisse mit der Chemie der Originalpulver können zwar Unterschiede festgestellt werden, jedoch wurden die Untersuchungen an den Originalpulvern mit anderen Analysemethoden ermittelt. Ziel dieser Untersuchung war es, zu überprüfen, ob durch den Prozess des Quenchens Fluor und andere flüchtige Bestandteile abdampfen und um die chemische Zusammensetzung vor und nach den Auflösungsversuchen vergleichen zu können. Da diese Bestandteile in allen Gießpulvern jedoch in ausreichender Menge gefunden wurden, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Chemie des Originalpulvers durch den Vorgang des Quenchens nahezu nicht verändert.

Tabelle 8: Analyseergebnisse der gequenchten Gießpulverschlacken

		E-2011-014	E-2011-022	E-2012-014
F	[Gew. %]	11,6	12,5	10,8
Na <sub>2</sub> O	[Gew. %]	3,4	9,4	5,1
MgO	[Gew. %]	2,3	2,1	0,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Gew. %]	3,1	3,4	6,0
SiO <sub>2</sub>	[Gew. %]	34,6	33,8	36,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[Gew. %]	0,0	1,0	1,3
SO <sub>3</sub>	[Gew. %]	0,1	0,3	0,9
CaO	[Gew. %]	44,8	37,5	38,5
TiO <sub>2</sub>	[Gew. %]	0,1	0,0	0,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Gew. %]	0,0	0,0	0,2
Summe		100	100	100
C/S		1,3	1,1	1,05
C/(A+S)		1,2	1,0	0,9

## 4.4 Untersuchungsergebnisse der Hochtemperatur Laser Scanning Confocal Mikroskopie

### 4.4.1 Ergebnisse der Auflösungsversuche von sphärischen (idealen) $ZrO_2$ - Partikeln in Gießschlacken

Um den Auflösungsprozess eines idealen  $ZrO_2$  Partikels in den verschiedenen Gießpulverproben darzustellen wurde in der Abbildung 40 (a) bis (d) stellvertretend für alle Pulver die Auflösung eines solchen Partikels dargestellt. In Abbildung 40 (a) ist der Partikel direkt nach dem Einbringen dargestellt, in der Abbildung 40 (b) und (c) während des Auflösungsprozesses und in Abbildung 40 (d) ist er nahezu komplett aufgelöst und nur noch schwer zu erkennen. Bei den Versuchen wurde keine Erosion des Zirkonpartikels beobachtet, sondern nur ein Auflösungsprozess. Dies ist dadurch zu erkennen, dass keine kleinen Teile vom Partikel abbrechen und in der Schlacke schwimmen. Die Partikel waren in allen drei Gießschlacken sehr gut zu sehen. Eine Bewegung des Partikels in der Gießschlacke wurde bei allen drei Schlacken erst am Ende des Auflösungsprozesses beobachtet, da das Partikel bereits sehr klein war und von den Wärmeströmungen in der Schlacke mitgerissen wurde. Die Probetemperatur bei den Auflösungsversuchen betrug über die gesamte Versuchsdauer  $1550^{\circ}C$ .

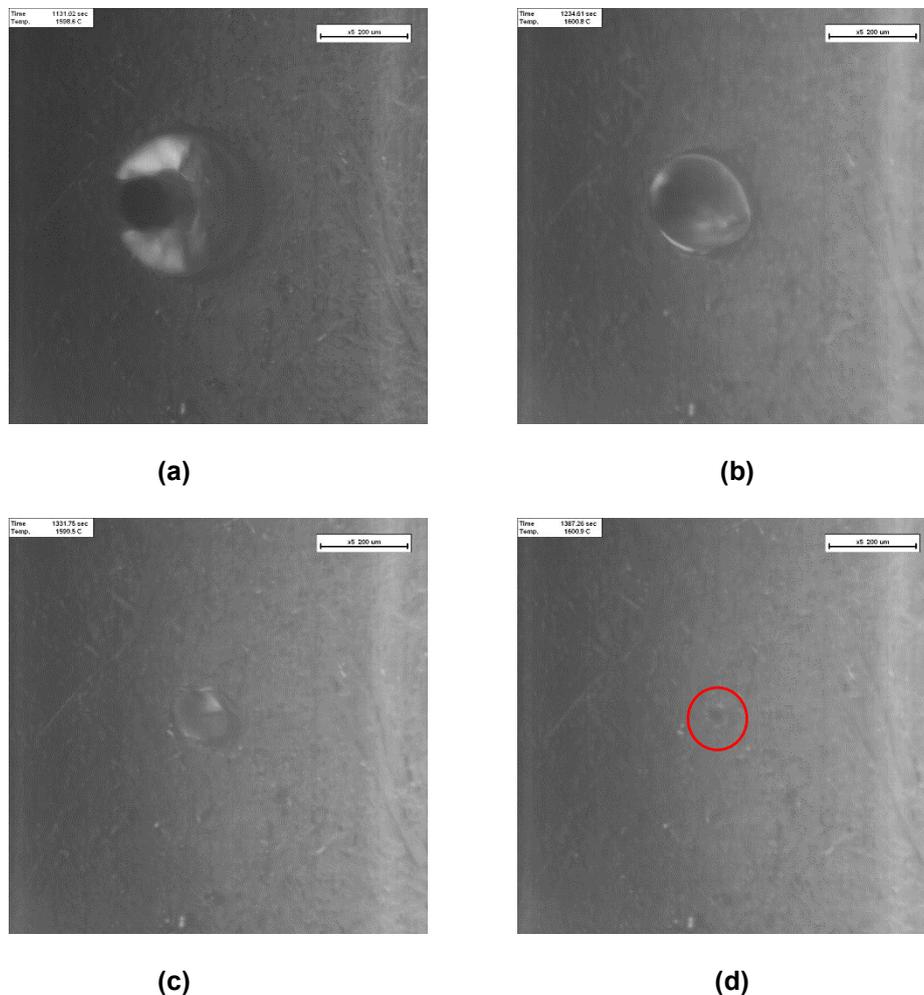
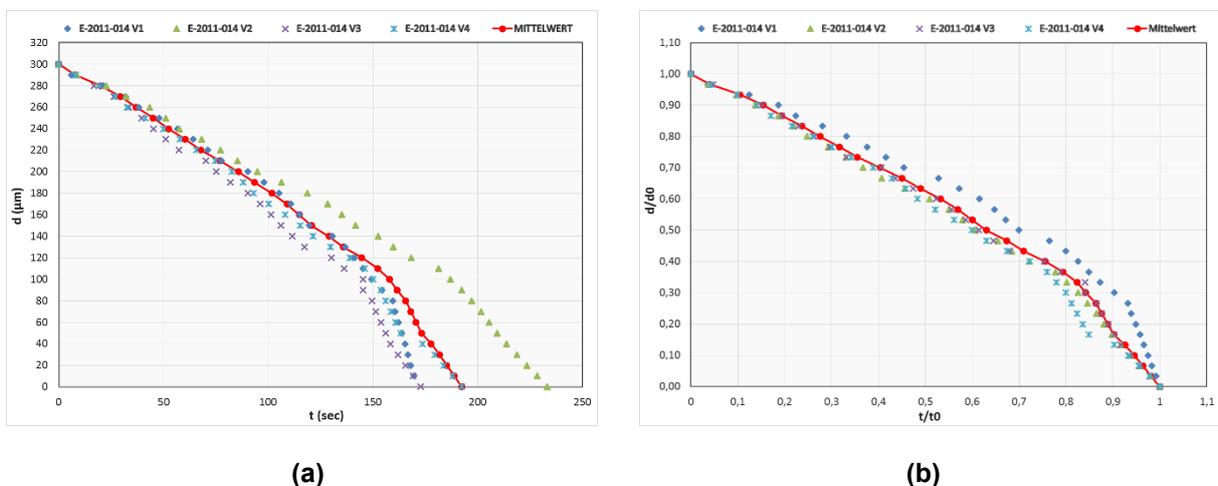


Abbildung 40: Darstellung der Auflösung des sphärischen Zirkoniapartikels in der Gießschlacke E-2011-014 mit zunehmender Zeit

In den Diagrammen der Abbildungen 41 bis 43 sind die Auswertungen der Auflösungsversuche von idealen  $ZrO_2$ - Partikeln in den verschiedenen Gießschlacken dargestellt. In den Diagrammen auf der linken Seite (a) ist jeweils der Durchmesser über die Auflösungszeit dargestellt. Auf der rechten Seite (b) wurde der Durchmesser auf den Anfangsdurchmesser ( $d/d_0$ ), der mit  $300\ \mu m$  festgelegt wurde und die Zeit auf die gesamte Dauer des Auflösungsprozesses ( $t/t_0$ ) normiert. Die Auflösungszeit wurde ab dem Erreichen eines Durchmessers von  $300\ \mu m$  bis zum Verschwinden des Partikels gemessen. Die durchgehende rote Linie stellt die mittlere Auflösungszeit des Partikels bei verschiedenen Durchmessern in der Gießschlacke dar.

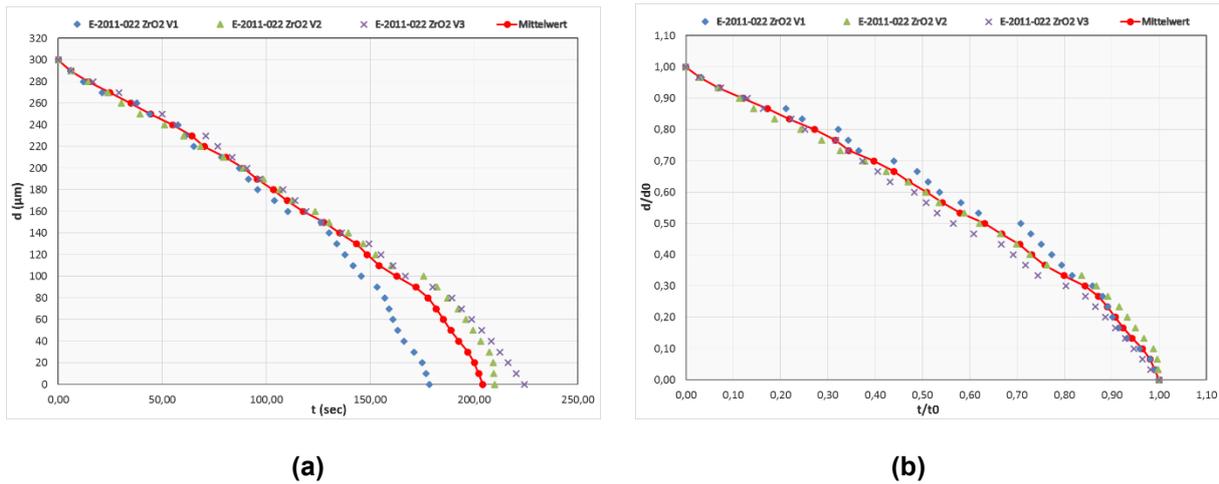
In der Abbildung 41 (a) und (b) sind die Ergebnisse des Gießpulvers **E-2011-014** dargestellt. Die Zeit bei der sich dieses Partikel vollständig in der Schlacke auflöst ergab einen Mittelwert von 192,4 Sekunden bei einer Standardabweichung von 25,0 Sekunden. Die Auflösungszeiten der einzelnen durchgeführten Versuche sind im Diagramm in Abbildung 41 (a) ersichtlich. Bei der Betrachtung der Mittelwertkurve des Diagrammes in Abbildung 41 (b) ist ein nahezu linearer Verlauf bis zu einem  $t/t_0$ - Wert von 0,80 zu erkennen, danach verläuft diese Kurve parabolisch. In diesem Bereich wird ein kritischer Radius unterschritten, das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen nimmt sehr stark zu, wodurch die Auflösungsgeschwindigkeit beschleunigt wird. Am Anfang des Diagrammes ist die Steigung der Mittelwertkurve geringfügig höher. Dieser steilere Verlauf ist jedoch nur sehr schwer zu erkennen und nicht vollständig ausgeprägt. Zu beachten ist jedoch, dass die Auswertung dieser Versuche erst bei einem Durchmesser von  $300\ \mu m$  begonnen wurde, da die Partikel nach dem Einbringen nicht sofort gefunden wurden. Inkludiert man den Beginn der Auflösung von  $350$  bis  $300\ \mu m$  kann eventuell davon ausgegangen werden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit am Anfang höher ist und die Kurve somit in diesem Bereich steiler wäre als im linearen. Wird dies berücksichtigt, dann könnte man den Verlauf des  $d/d_0$  zu  $t/t_0$  Diagrammes auch als leicht S- förmig bezeichnen. Bei einem ausgeprägten S- förmigen Verlauf wäre der kontrollierende Auflösungsprozess, die Diffusion in einer ruhenden Flüssigkeit. Da jedoch keine Messergebnisse im Bereich zwischen  $350$  und  $300\ \mu m$  vorhanden sind und die S- Form nur sehr schwach ausgeprägt ist, wird der Kurvenverlauf als parabolisch angesehen. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass bei diesem Pulver der Auflösungsprozess vom Massentransport in der Grenzschicht kontrolliert wird.



**Abbildung 41: Ergebnisse der Auflösungsversuche von sphärischen idealen  $ZrO_2$ - Partikeln in der Gießschlacke E-2011-014 bei  $1550^\circ C$**

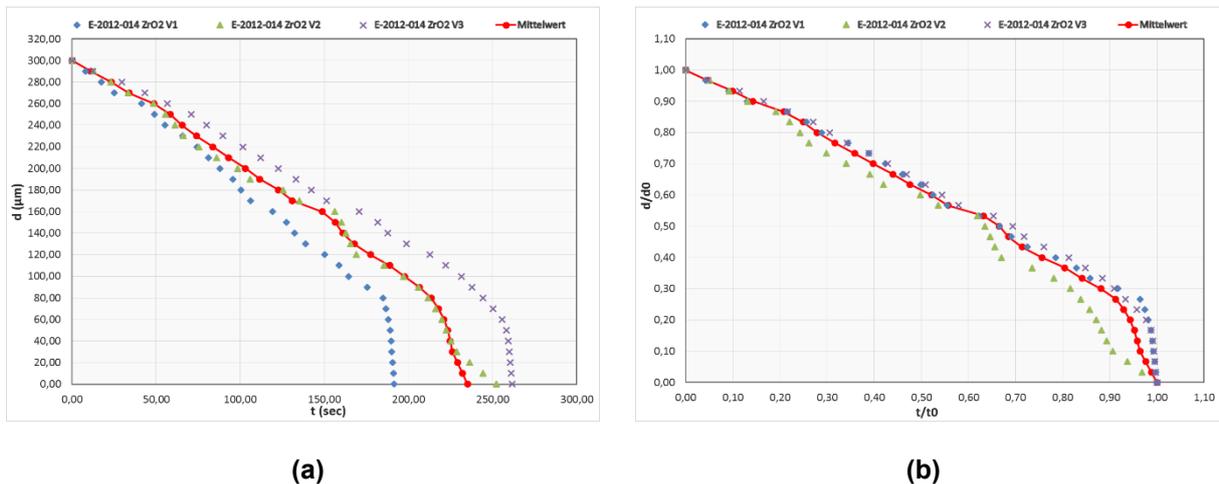
Die Ergebnisse der Auflösungsversuche in der Gießschlacke **E-2011-022** sind in den Diagrammen in Abbildung 42 (a) und (b) dargestellt. Auch hierbei kann, wie oben bereits erwähnt von einem parabolischen Verlauf der Mittelwertkurve in Abbildung 42 (b) ausgegangen werden. Somit wird auch bei diesem Pulver die Auflösung durch

Massentransport in der Grenzschicht kontrolliert. In dieser Schlacke ergab sich eine mittlere Auflösungszeit von 204,2 Sekunden und die Standardabweichung betrug 19,1 Sekunden.



**Abbildung 42: Ergebnisse der Auflösungsversuche von sphärischen  $ZrO_2$ - Partikeln in der Gießschlacke E-2011-022 bei 1550°C**

In den Diagrammen der Abbildung 43 (a) und (b) sind die Ergebnisse der Auflösungsversuche in der Gießschlacke **E-2012-014** dargestellt. Durch den parabolischen Verlauf der Mittelwertkurve ist wieder von einem vom Massentransport in der Grenzschicht kontrollierten Prozess auszugehen. Bei diesen Versuchen wurde eine mittlere Auflösungszeit von 235,2 Sekunden und eine Standardabweichung von 31,1 Sekunden ermittelt.



**Abbildung 43: Ergebnisse der Auflösungsversuche von sphärischen  $ZrO_2$ - Partikeln in der Gießschlacke E-2012-014 bei 1550°C**

In der Abbildung 44 sind alle mittleren Auflösungszeiten der idealen  $ZrO_2$ - Partikel in den drei untersuchten Gießschlacken gegenübergestellt. Weiters wurden die C/S- Verhältnisse und die mittels Rotationsviskosimeter bei 1300°C gemessenen Viskositäten in das Diagramm eingetragen. Die Viskositäten im Diagramm werden in dPas angegeben. Betrachtet man die Zeit die nötig ist um das Partikel vollständig aufzulösen (Abbildung 44), ist ersichtlich, dass bei einer höheren Viskosität die Auflösungszeit steigt. Die Gießschlacke E-2011-014 besitzt die geringste Auflösungszeit und E-2012-014 die höchste. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 erwähnt, ist bei Betrachtung der Gleichungen 10 und 11 ersichtlich, dass bei einem vom Massentransport in der Grenzschicht kontrollierten Prozess, der Diffusionskoeffizient und somit der Stoffmengenstrom mit zunehmender Viskosität sinken. Deshalb sinkt die

Auflösungsgeschwindigkeit, was bedeutet, dass die Auflösungszeit steigt. Dasselbe wurde auch in situ bei den Auflösungsversuchen beobachtet.

Betrachtet man die Abbildung 45, weisen die parabolischen Verläufe der drei Kurven auf Massentransport kontrollierte Auflösungsprozesse hin.

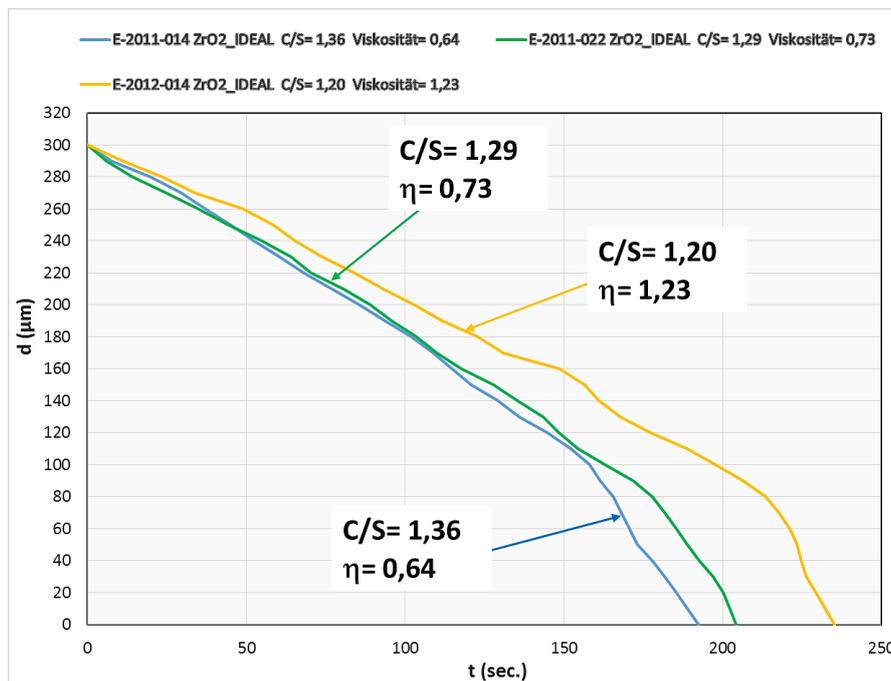


Abbildung 44: Darstellung der mittleren Auflösungszeiten in Abhängigkeit des Durchmessers von sphärischen  $ZrO_2$ - Partikeln in den Gießschlacken E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014

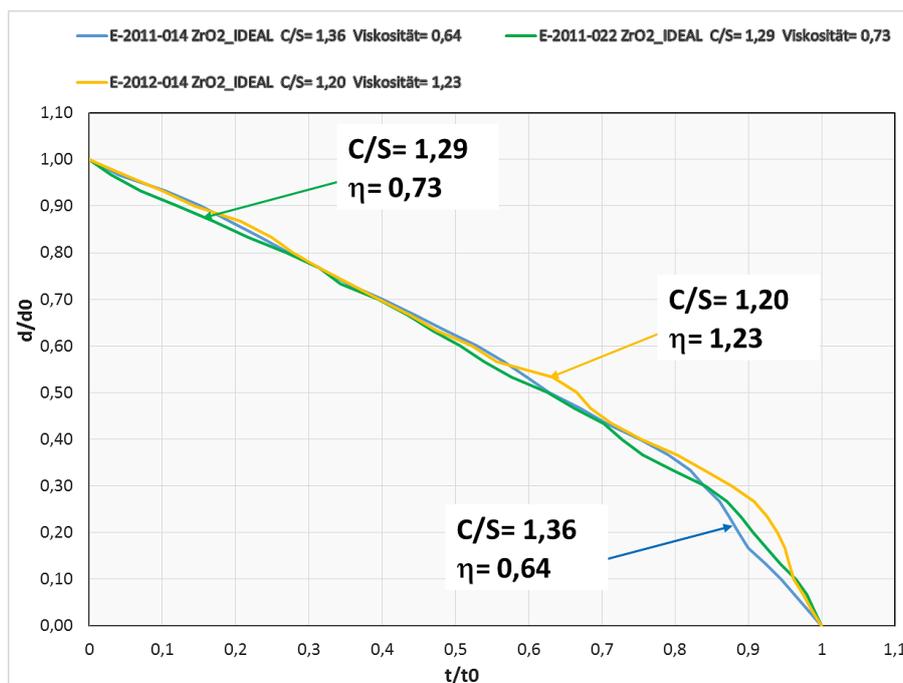


Abbildung 45: Normierte Darstellung der mittleren Auflösungszeiten in Abhängigkeit des Durchmessers von sphärischen  $ZrO_2$ - Partikeln in den Gießschlacken E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014.

#### 4.4.2 Ergebnisse der Auflösungsversuche von monokristallinen (realen) $ZrO_2$ - Partikeln in Gießschlacken

In der Abbildung 46 ((a) bis (d)) ist der Auflösungsprozess eines realen  $ZrO_2$ - Partikels in der Gießschlacke E-2011-014 stellvertretend für alle Gießschlacken dargestellt (Abbildung 46 (a) direkt nach dem Einbringen, (b) und (c) während der Auflösung und (d) kurz vor dem Auflösungsende). Bei der Auswertung dieser Versuche war ebenfalls keine Erosion des Partikels zu beobachten. Da diese Partikel nicht ideal rund sind kam es, wenn auch sehr selten vor, dass sich die Partikel in der Schlacke nachdrehen. Dies ist in einigen Diagrammen durch eine Vergrößerung bzw. ein Gleichbleiben des Durchmessers bei fortschreitender Zeit zu sehen. Weiters wurde beobachtet, dass am Anfang des Auflösungsprozesses die Ecken und Kanten der Partikel aufgelöst wurden, dadurch wurde der Partikel abgerundet. Dieser Vorgang ist in der Abbildung 46 ((a) bis (d)) sehr gut zu erkennen. Bei diesen Versuchen waren die eingeworfenen Partikel größer als die idealen Partikel und die Partikelgröße variierte leicht. Deshalb dauerte es etwas länger bis die Partikel den Durchmesser von 300  $\mu m$  erreichten, jenen Durchmesser ab dem die Auflösungszeit gemessen wurde. Die Probetemperatur betrug während aller Versuche wiederum 1550°C. Eine Bewegung des Partikels blieb bis zum Schluss des Auflösungsprozesses aus.

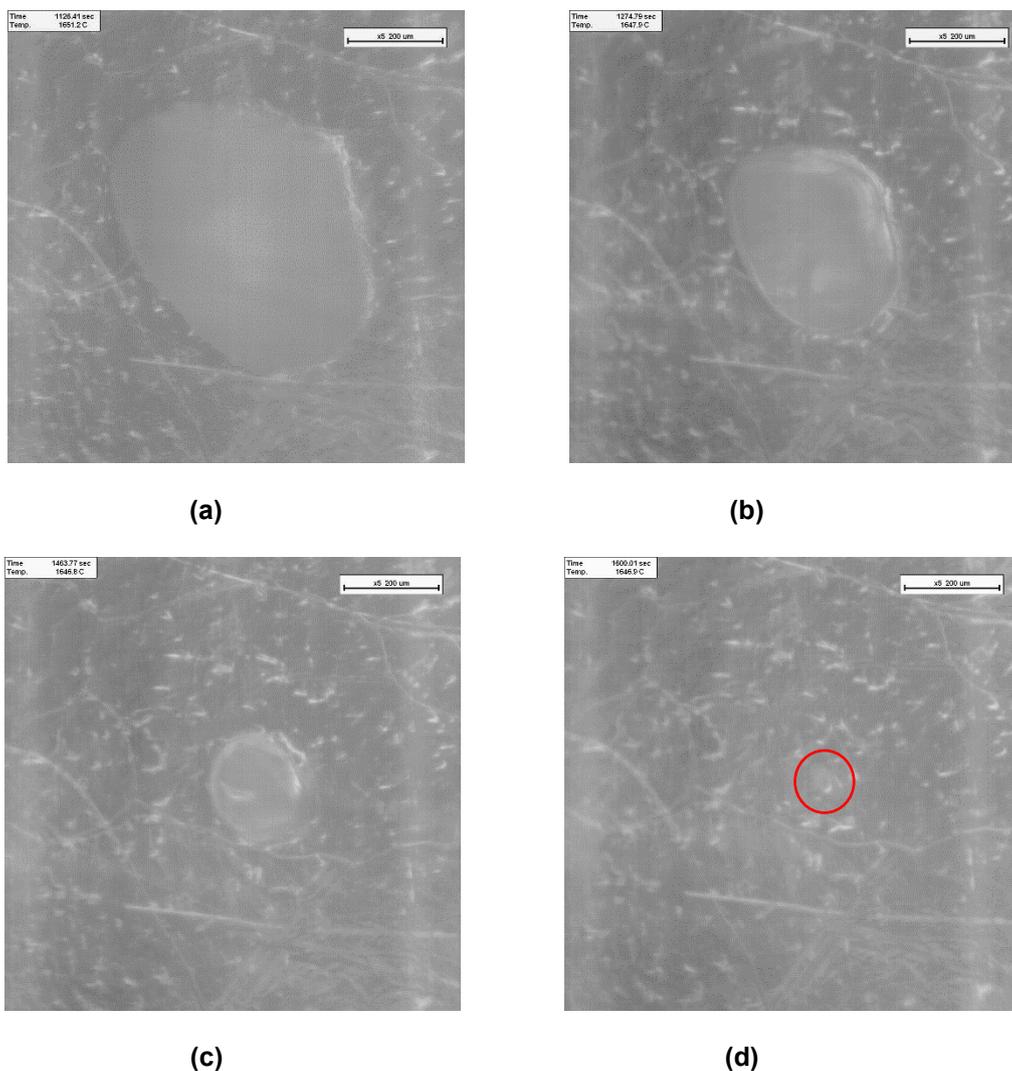
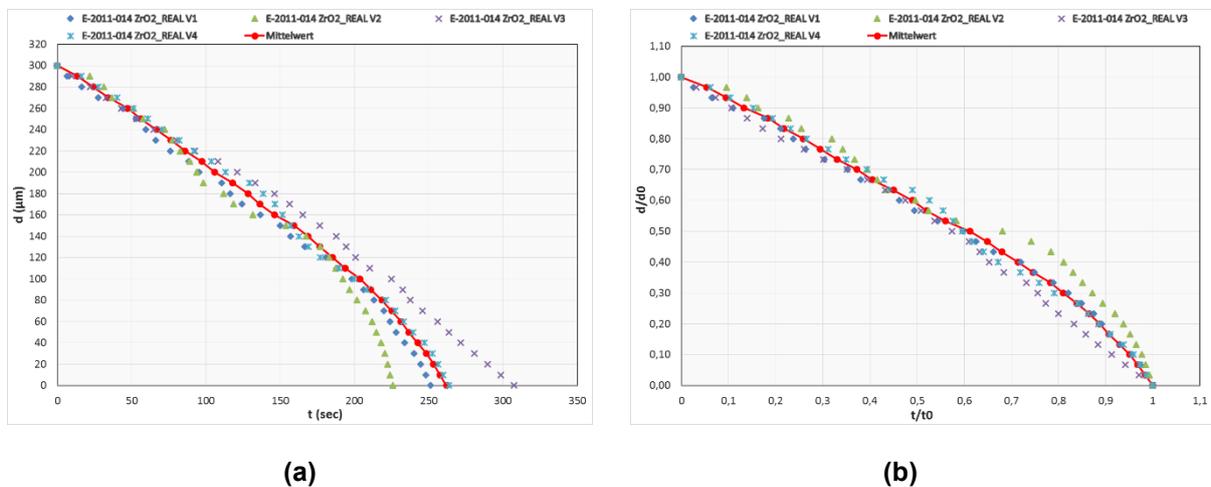


Abbildung 46: Darstellung der Auflösung des realen  $ZrO_2$ - Partikels in der Gießschlacke E-2011-014 mit zunehmender Zeit

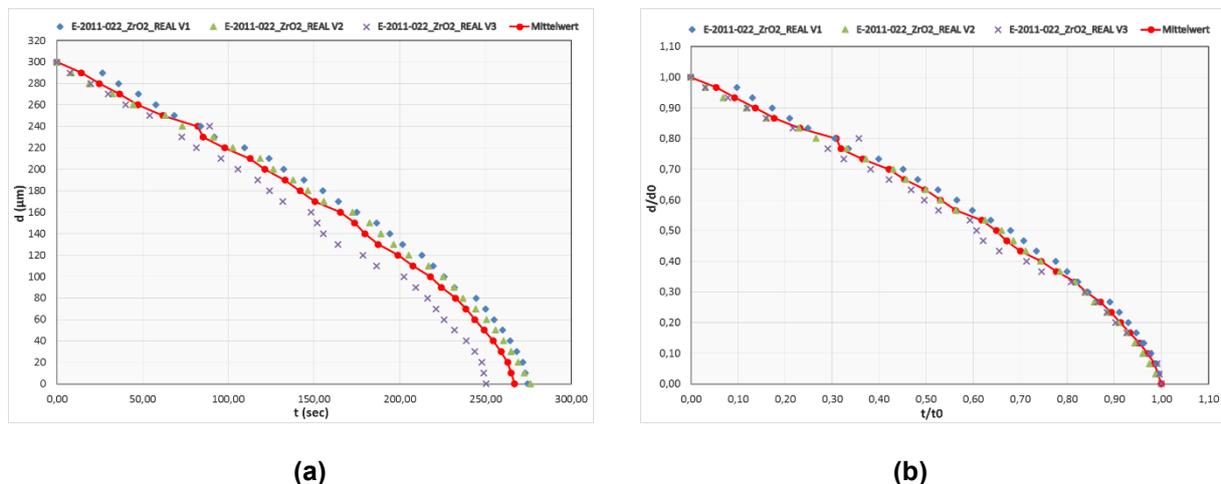
In den folgenden Diagrammen ist das Auflösungsverhalten von realen  $ZrO_2$ - Partikeln in den Gießschlacken E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014 dargestellt. Der Kurvenverlauf ist bei allen Gießschlacken wie bereits bei den idealen Partikeln in Kapitel 4.4.1 erklärt, ebenfalls als parabolisch anzusehen.

In den folgenden beiden Diagrammen (Abbildung 47 (a) und (b)) ist die Auswertung der Auflösungsversuche des realen  $ZrO_2$ - Partikels in der Gießschlacke **E-2011-014** dargestellt. Die mittlere Auflösungszeit bei diesen Versuchen betrug 261,9 Sekunden bei einer Standardabweichung von 29,6 Sekunden.



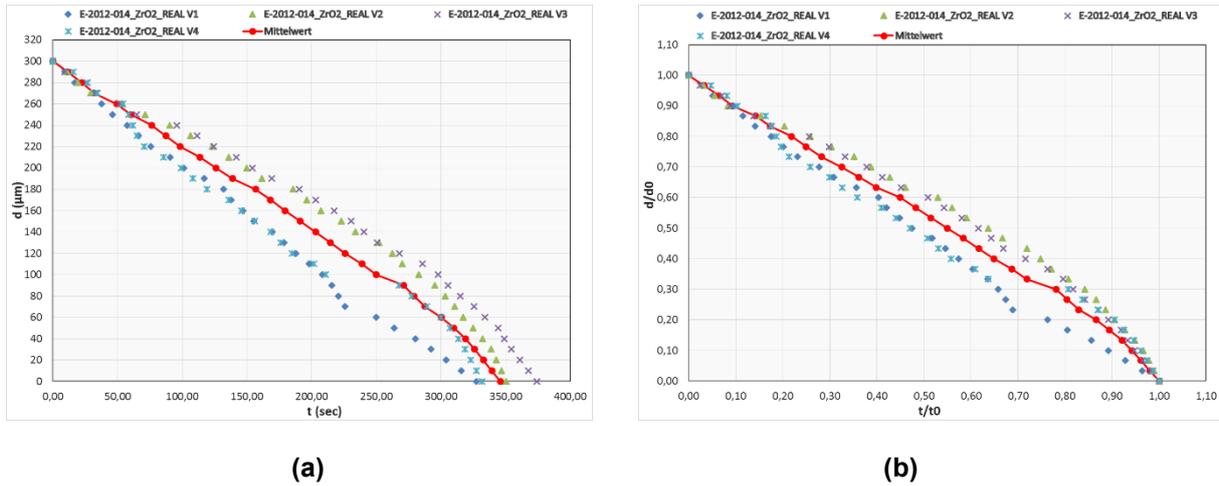
**Abbildung 47: Ergebnisse der Auflösungsversuche von realen  $ZrO_2$ - Partikeln in Gießschlacke E-2011-014 bei 1550°C**

Die Auswertung der Auflösungsversuche mit der Schlacke der Nummer **E-2011-022** wird in der Abbildung 48 (a) und (b) dargestellt. Die mittlere Auflösungszeit betrug hierbei 267,0 Sekunden und die Standardabweichung 11,8 Sekunden.



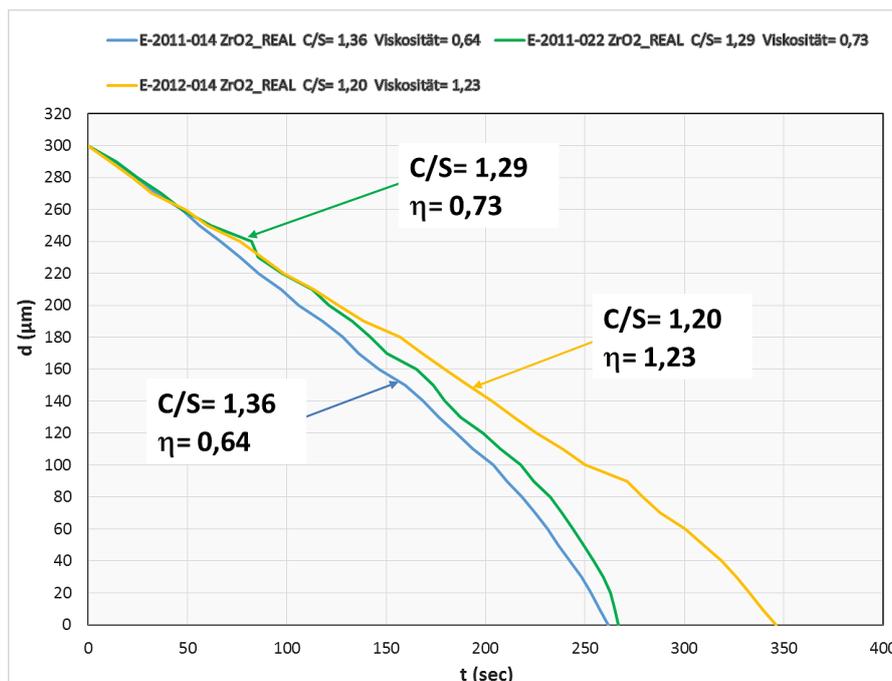
**Abbildung 48: Ergebnisse der Auflösungsversuche von realen  $ZrO_2$ - Partikeln in der Gießschlacke E-2011-022 bei 1550°C**

In der Abbildung 49 (a) und (b) sind die Auflösungskurven der realen Partikel in der Gießschlacke **E-2012-014** dargestellt. Bei diesen Versuchen wurde eine mittlere Auflösungszeit von 346,0 Sekunden und eine Standardabweichung von 18,5 Sekunden festgestellt.



**Abbildung 49: Ergebnisse der Auflösungsversuche von realen  $ZrO_2$ - Partikeln in der Gießschlacke E-2012-014 bei 1550°C**

Die mittleren Auflösungszeiten dieser Partikel in den verschiedenen Gießschlacken sind in Abbildung 50 dargestellt. Die C/S- Verhältnisse sowie die Viskositäten (in dPas) wurden ins Diagramm eingetragen. Wie bereits bei den idealen Partikeln beobachtet, hängt auch bei diesen die Auflösungszeit maßgeblich von der Viskosität und somit vom C/S- Verhältnis ab. Mit zunehmender Viskosität steigt die Auflösungszeit. Bei den Gießschlacken E-2011-014 und E-2011-022 liegen die Auflösungszeiten sehr nahe beieinander. Bei diesen Schlacken unterscheidet sich jedoch auch die Viskosität nur geringfügig. Bei E-2012-014 sind die Viskosität und auch die Auflösungszeit jedoch deutlich höher als bei den anderen beiden. In Abbildung 51, ist wieder ein parabolischer Kurvenverlauf zu erkennen, deshalb kann auch hier angenommen werden, dass der Massentransport in der Grenzschicht den Auflösungsprozess kontrolliert.



**Abbildung 50: Darstellung der mittleren Auflösungszeiten in Abhängigkeit des Durchmessers von realen  $ZrO_2$ - Partikeln in den Gießschlacken E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014.**

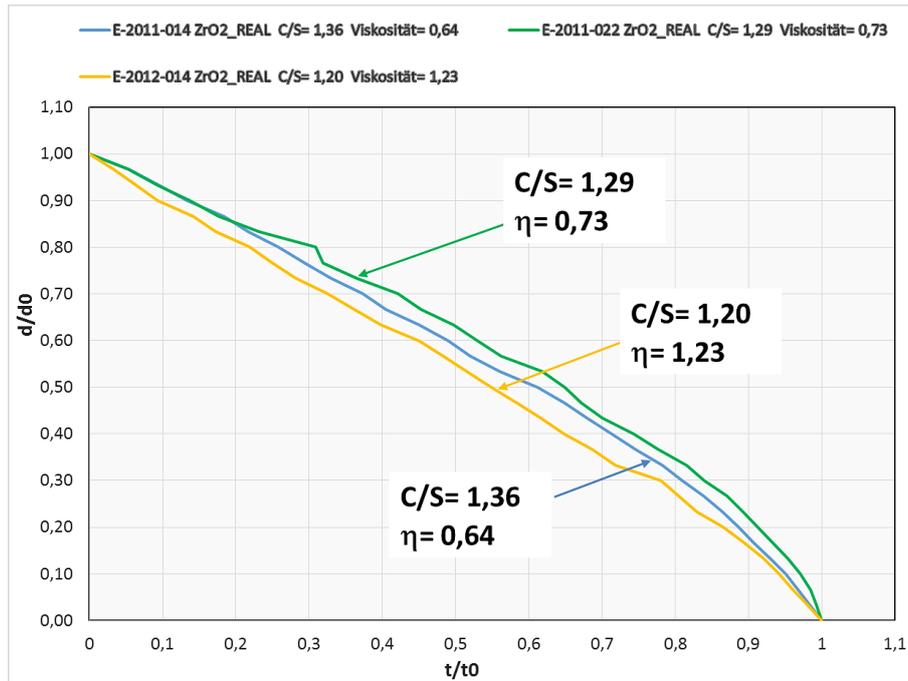
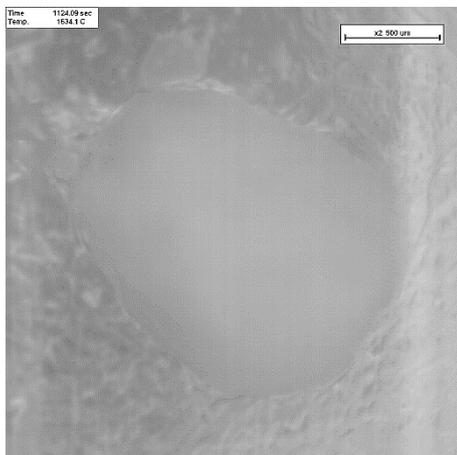


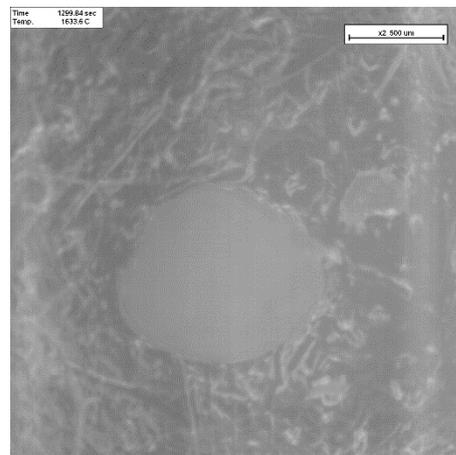
Abbildung 51: Normierte Darstellung der mittleren Auflösungszeiten in Abhängigkeit des Durchmessers von sphärischen ZrO<sub>2</sub>- Partikeln in den Gießschlacken E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014.

#### 4.4.3 Ergebnisse der Auflösungsversuche von polykristallinen ZrO<sub>2</sub>- Partikeln in Gießschlacken

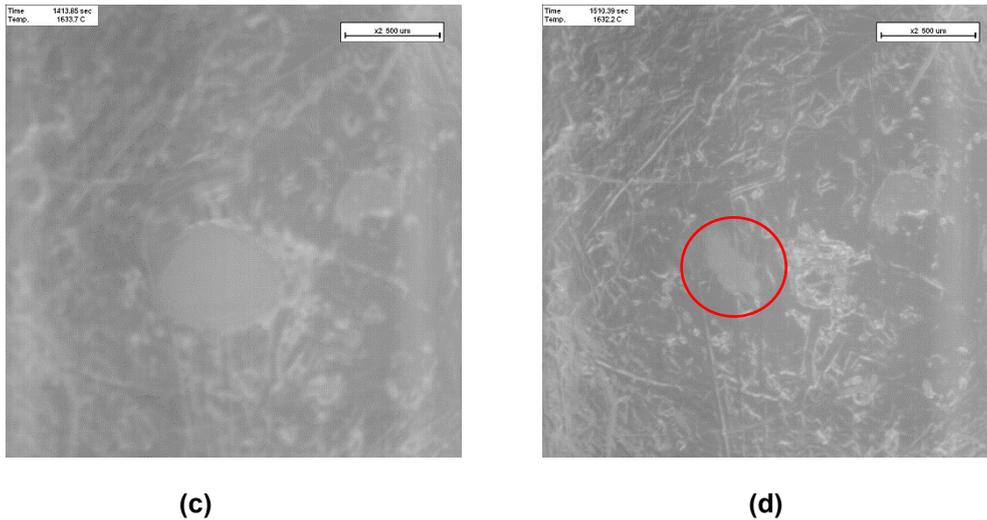
In der folgenden Abbildung ist der Auflösungsprozess eines polykristallinen ZrO<sub>2</sub>- Partikels dargestellt. Bei der Auflösung dieser Partikel wurde eine Erosion der Partikelbestandteile beobachtet. Dieser Vorgang fand jedoch nur in sehr geringem Ausmaß statt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass der Hauptprozess wiederum die Auflösung ist. Eine Bewegung der Partikel während der Auflösung fand nicht statt. Auch diese Partikel waren beim Einbringen größer als die idealen, deshalb dauerte es auch hierbei länger bis der charakteristische Durchmesser von 300  $\mu\text{m}$  erreicht wurde. Die Probetemperatur betrug bei allen Versuchen wieder exakt 1550°C.



(a)



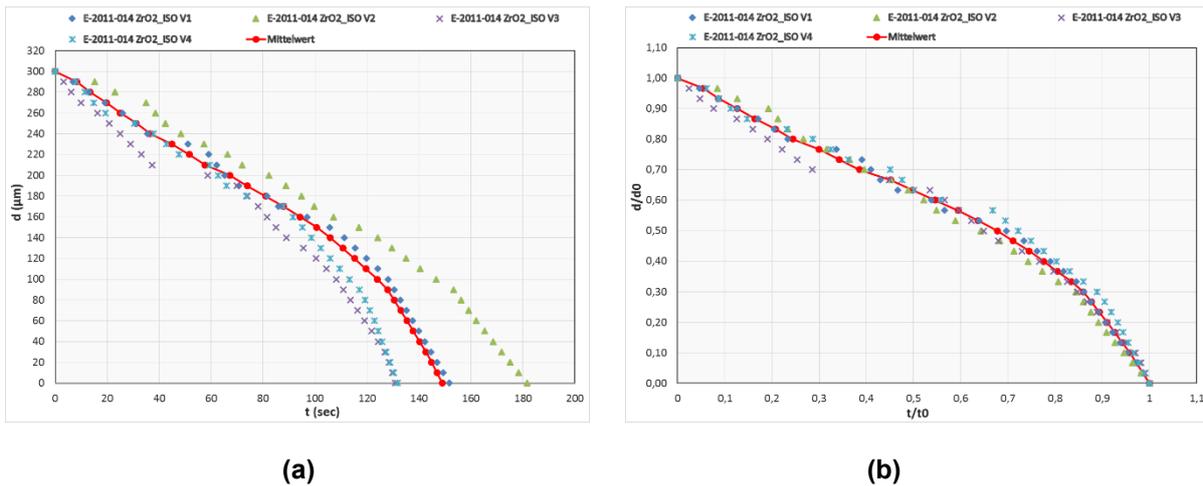
(b)



**Abbildung 52:** Darstellung der Auflösung des polykristallinen Zirkonpartikels in der Gießschlacke E-2011-014 mit zunehmender Zeit

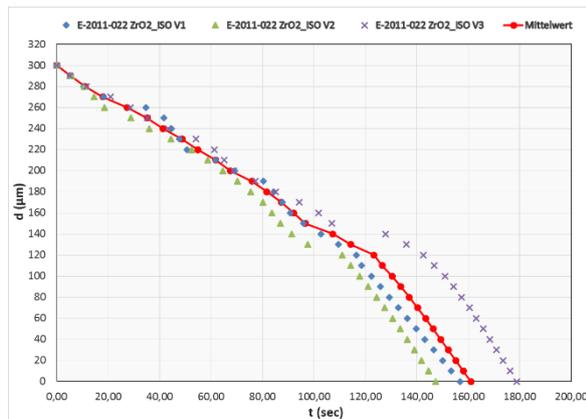
Die unten stehenden Diagramme (Abbildungen 53 bis 55) stellen das Auflösungsverhalten von polykristallinen  $ZrO_2$ - Partikeln in den Gießschlacken E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014 dar. Die parabolische Form der Mittelwertkurven ist auch bei diesen Partikeln bei allen Schlacken zu erkennen.

In der Abbildung 53 (a) und (b) sind die Auflösungskurven der polykristallinen Partikel in der Gießschlacke **E-2011-014** dargestellt. Dabei betrug die mittlere Auflösungszeit 149,0 Sekunden und die Standardabweichung 20,6 Sekunden.

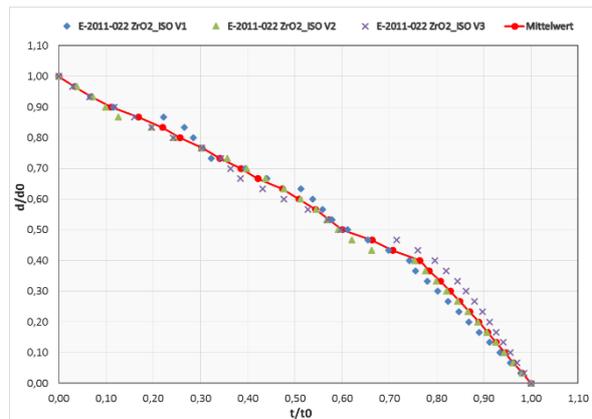


**Abbildung 53:** Ergebnisse der Auflösungsversuche von polykristallinen  $ZrO_2$ - Partikeln im Gießschlacke E-2011-014 bei 1550°C

Das Auflösungsverhalten in der Gießschlacke **E-2011-022** wurde in der Abbildung 54 (a) und (b) dargestellt. Die mittlere Auflösungszeit bei dieser Schlacke betrug 161,0 Sekunden und die Standardabweichung 13,2 Sekunden.



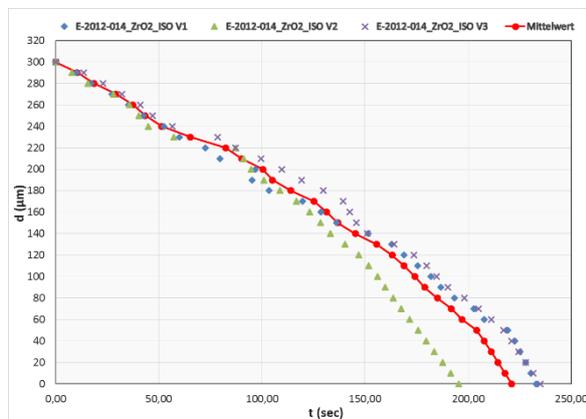
(a)



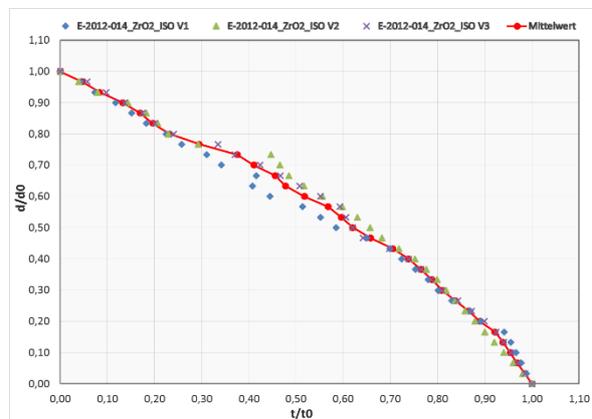
(b)

**Abbildung 54: Ergebnisse der Auflösungsversuche von polykristallinen  $ZrO_2$ - Partikeln in der Gießschlacke E-2011-022 bei 1550°C**

In der nächsten Abbildung werden die Ergebnisse der Gießschlacke **E-2012-014** dargestellt. Bei diesen Versuchen wurden ein Mittelwert von 221,1 Sekunden und eine Standardabweichung von 18,2 Sekunden ermittelt.



(a)



(b)

**Abbildung 55: Ergebnisse der Auflösungsversuche von polykristallinen  $ZrO_2$ - Partikeln in der Gießschlacke E-2011-022 bei 1550°C**

Vergleicht man die mittleren Auflösungskurven der drei Gießschlacken (Abbildung 56) ist eine deutliche Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Viskosität zu erkennen. Die Einheit der angegebenen Viskositäten ist wiederum dPas. Die Gießschlacken mit der internen Bezeichnung E-2011-014 und E-2011-022 haben abermals eine ähnliche Auflösungszeit bzw. Auflösungsgeschwindigkeit. Bei E-2012-014 wird ein deutlich längerer Auflösungsprozess beobachtet, da bei dieser Schlacke die Viskosität deutlich höher ist als bei den anderen beiden. Im Diagramm in Abbildung 57 ist ein parabolischer Verlauf zu erkennen, deshalb ist auch bei diesen Versuchen davon auszugehen, dass bei diesen Partikeln der Auflösungsprozess durch den Mechanismus des Massentransportes in der Grenzschicht kontrolliert wird.

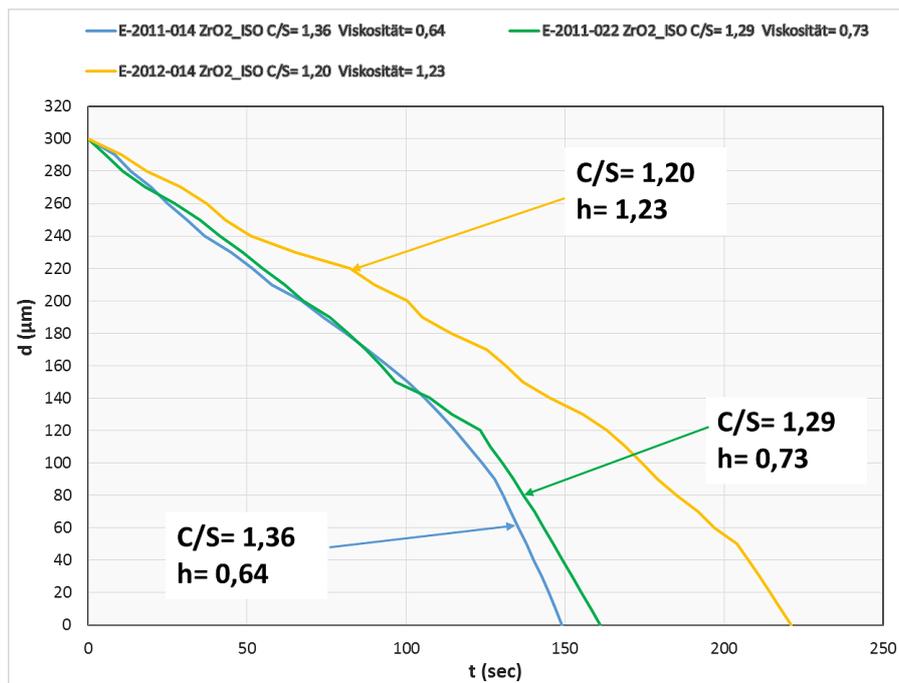


Abbildung 56: Darstellung der mittleren Auflösungszeiten, in Abhängigkeit des Durchmessers, von polykristallinen  $ZrO_2$ - Partikeln in den Gießschlacken E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014

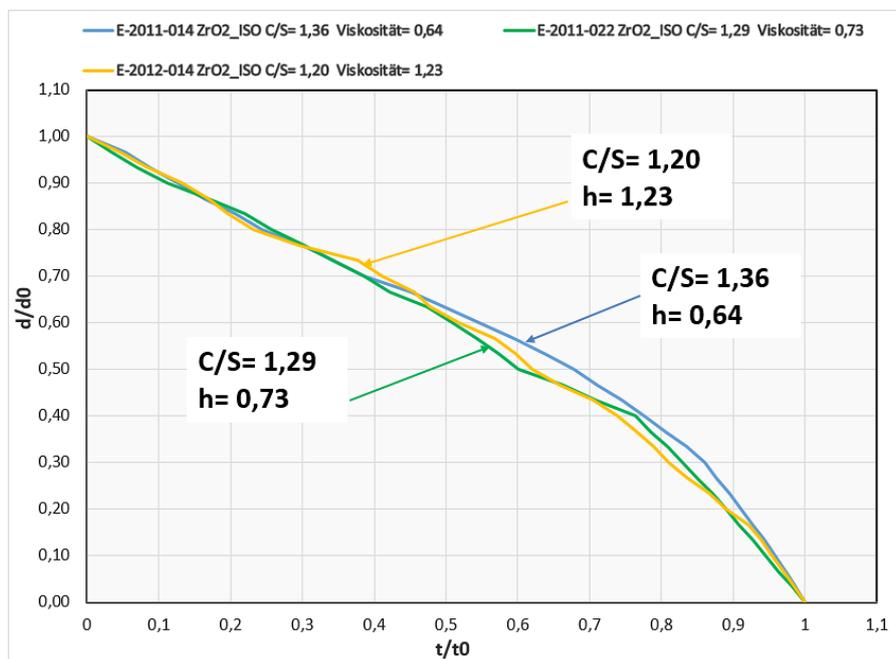
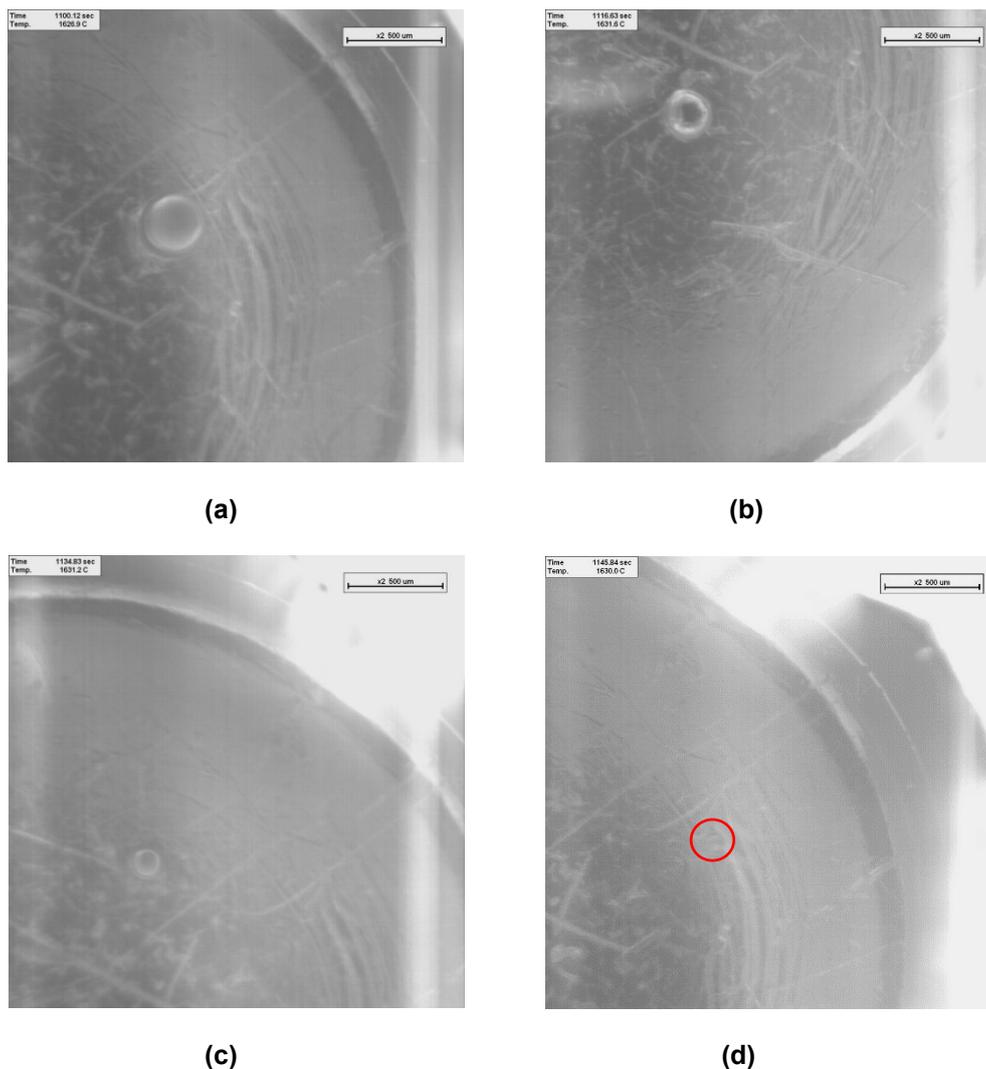


Abbildung 57: Normierte Darstellung der mittleren Auflösungszeiten, in Abhängigkeit des Durchmessers, von polykristallinen  $ZrO_2$ - Partikeln in den Gießschlacken E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014.

#### 4.4.4 Ergebnisse der Auflösungsversuche von $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeln in Gießschlacken

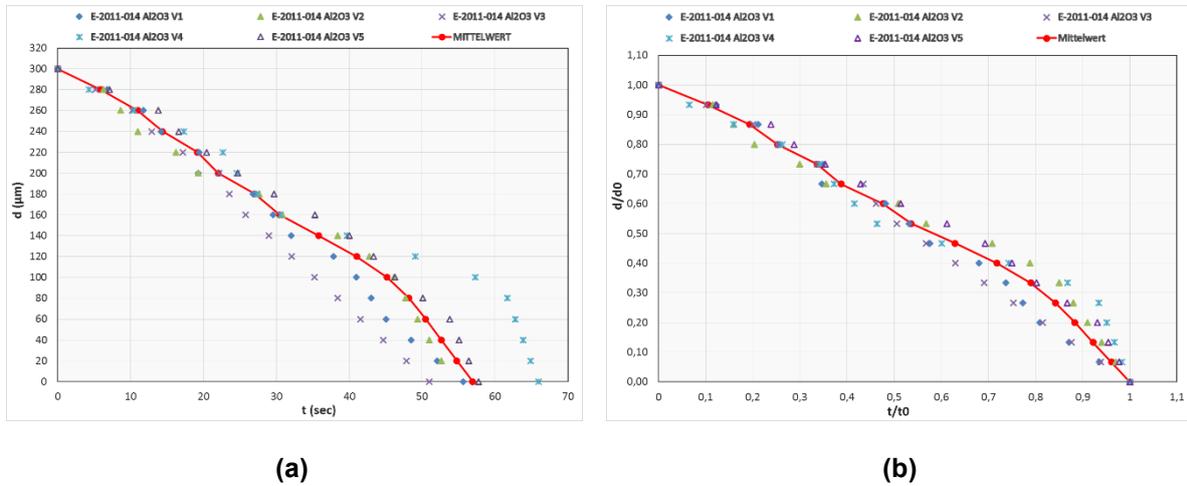
Der Auflösungsprozess eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikels ist in der Abbildung 58 (a) bis (d) mit fortschreitender Zeit dargestellt. In Abbildung 58 (d) ist die Auflösung des Partikels bereits sehr weit fortgeschritten, dadurch ist es nur mehr sehr schwer zu erkennen. Diese Partikel bewegen sich jedoch, aufgrund der geringen Dichte der Partikel, in der Schlacke sehr schnell. Um die sich bewegenden Partikel verfolgen zu können wurde ein Objektiv mit einer geringeren Vergrößerung als bei den Zirkoniapartikeln ausgewählt. Weiters ging die Auflösung dieser Partikel schneller vonstatten als bei den verschiedenen Zirkonia- Partikeln. Ein Erodieren der Partikel wurde bei keinem der Versuche beobachtet. Die Probetemperatur wurde bei diesen Versuchen nicht mitgemessen. Da jedoch die geeignete Ofentemperatur, wie in Kapitel 3.7.2 bereits erwähnt, mittels Referenzierung ermittelt wurde, kann auch bei diesen Versuchen davon ausgegangen werden, dass die Probetemperatur während der Versuchsdurchführung  $1550^\circ\text{C}$  betrug.



**Abbildung 58: Darstellung der Auflösung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikels in der Gießschlacke E-2011-014 mit zunehmender Zeit**

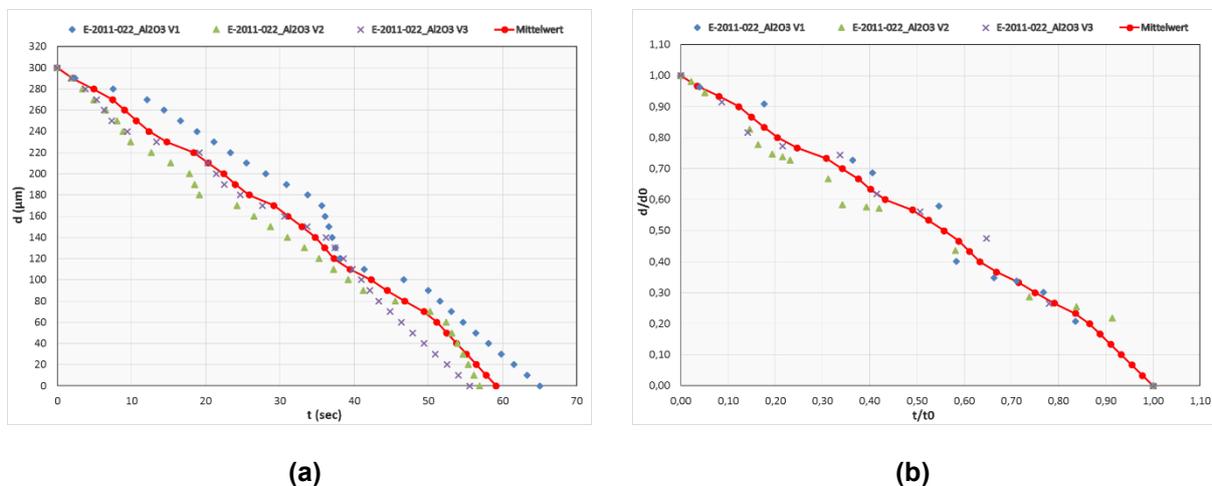
In den folgenden Diagrammen der Abbildungen 59 bis 61 ist das Auflösungsverhalten der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikel in verschiedenen Gießschlacken dargestellt.

Bei den Versuchen mit der Gießschlacke **E-2011-014** (Abbildung 59 (a) und (b)) wurde eine mittlere Auflösungszeit von 56,9 Sekunden und eine Standardabweichung von 5,0 Sekunden ermittelt. Bei der Darstellung der normierten Kurven ( $t/t_0$  zu  $d/d_0$ ) ist ein parabolischer Verlauf zu erkennen, somit kann davon ausgegangen werden, dass der kontrollierende Auflösungsmechanismus der Massentransport in der Grenzschicht ist.



**Abbildung 59: Ergebnisse der Auflösungsversuche von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeln in der Gießschlacke E-2011-014 bei  $1550^\circ\text{C}$**

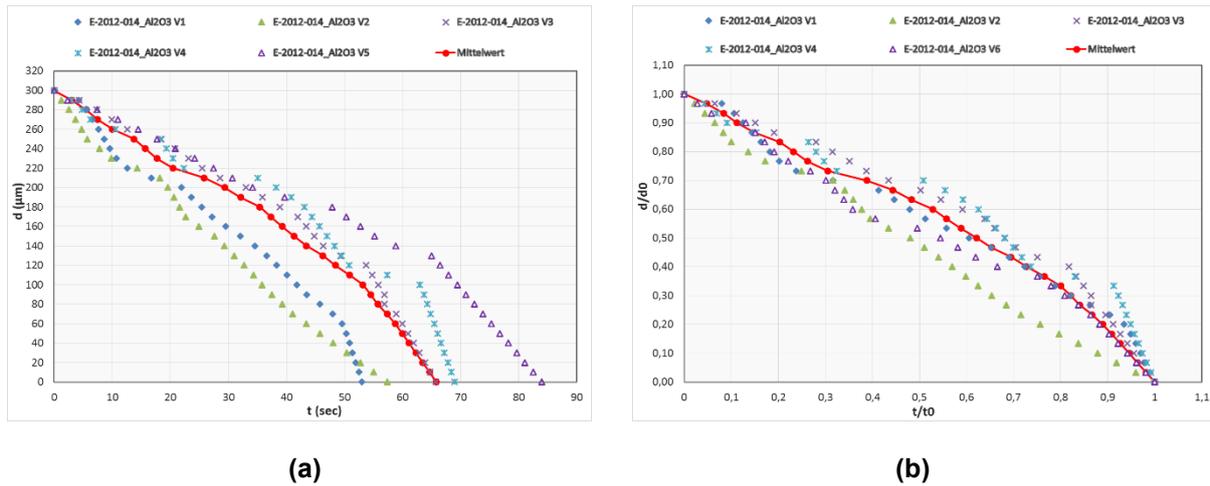
Die Versuche mit der Gießschlacke der internen Bezeichnung **E-2011-022** (Abbildung 60 (a) und (b)) ergaben eine mittlere Auflösungszeit von 59,2 Sekunden bei einer Standardabweichung von 4,2 Sekunden. Die Kurvenform der normierten Mittelwertskurve ist bei dieser Schlacke bis ungefähr zu einem  $t/t_0$  Wert von 0,90 eher linear und verläuft nur im letztem Bereich geringfügig steiler. Aufgrund dieser Kurvenform wäre auch ein chemisch kontrollierter Auflösungsprozess in der Grenzfläche zwischen Partikel und Schlacke möglich. Bei dieser Gießschlacke ist jedoch aufgrund des Kurvenverlaufes nicht eindeutig zu erkennen ob der Massentransport oder die chemische Reaktion in der Grenzfläche der kontrollierende Auflösungsmechanismus ist.



**Abbildung 60: Ergebnisse der Auflösungsversuche von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeln in der Gießschlacke E-2011-022 bei  $1550^\circ\text{C}$**

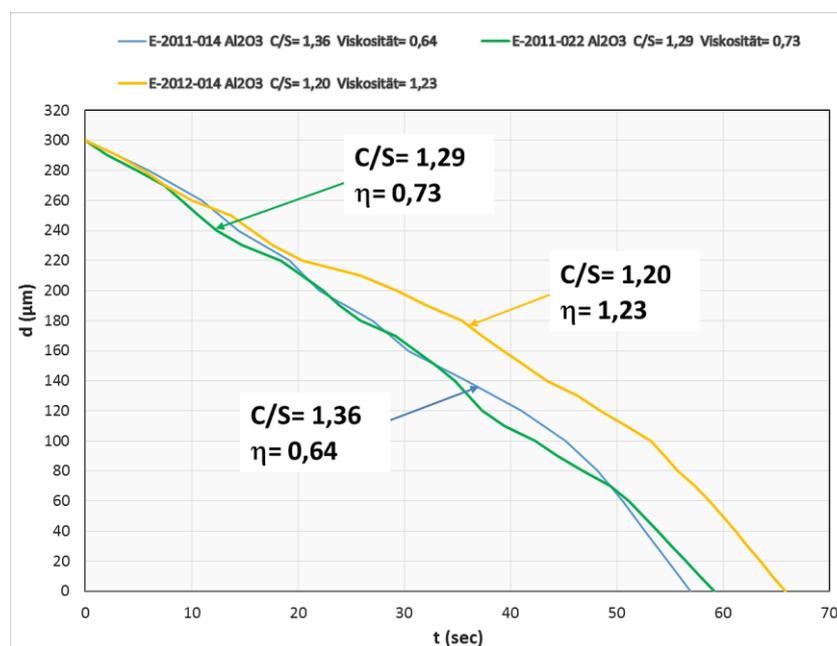
Bei der Gießschlacke **E-2012-014** (Abbildung 61 (a) und (b)) betrug die mittlere Auflösungszeit 65,8 Sekunden bei einer Standardabweichung von 10,7 Sekunden. Durch den parabolischen Verlauf der normierten Kurven ist von einem Auflösungsmechanismus, der vom Massentransport in der Grenzschicht kontrolliert wird, auszugehen. Bei diesen Versuchen ist

jedoch zu beachten, dass die Auflösungszeiten stärker variieren als bei den anderen beiden Versuchen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeln.

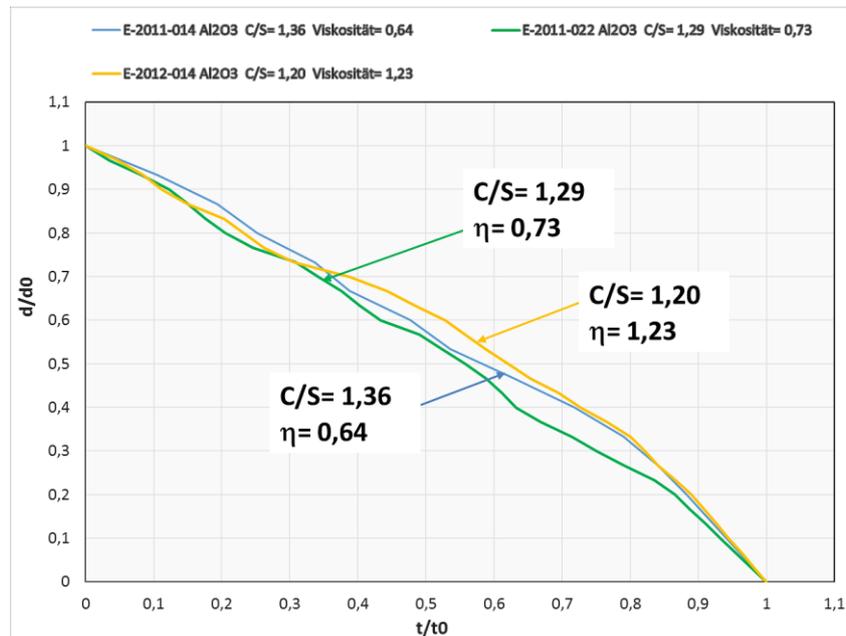


**Abbildung 61: Ergebnisse der Auflösungsversuche von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeln in der Gießschlacke E-2012-014 bei  $1550^\circ\text{C}$**

In Abbildung 62 und Abbildung 63 sind die mittleren Auflösungskurven aller drei Gießpulver mit den zugehörigen Viskositäten (in  $\text{dPas}$ ) und den C/S- Verhältnissen dargestellt. Im Diagramm der Abbildung 62 ist wiederum eine Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Viskosität ersichtlich. Mit zunehmender Viskosität der Gießschlacke steigt die Auflösungszeit. Bei den Gießschlacken E-2011-014 und E-2011-022 ist im Diagramm ersichtlich, dass die beiden Kurven nahezu deckungsgleich verlaufen, lediglich ab einer Zeit von ungefähr 50 Sekunden fällt die zur Gießschlacke E-2011-014 gehörenden Kurve steiler ab als die andere. Die Begründung könnte darin liegen, dass bei der Gießschlacke E-2011-022, wie oben bereits erwähnt, ein anderer Auflösungsmechanismus vorherrschen könnte als bei den beiden anderen Schlacken. Wird die Abbildung 63 betrachtet nähert sich der Kurvenverlauf der Schlacke E-2011-022 eher einer Geraden an während die anderen beiden leicht parabolisch verlaufen.



**Abbildung 62: Darstellung der mittleren Auflösungszeiten, in Abhängigkeit des Durchmessers, von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Partikeln in den Gießschlacken E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014**



**Abbildung 63:** Normierte Darstellung der mittleren Auflösungszeiten, in Abhängigkeit des Durchmessers, von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeln in den Gießschlacken E-2011-014, E-2011-022 und E-2012-014.

#### 4.4.5 Ergebnisse der Auflösungsversuche in $\text{ZrO}_2$ gesättigten Gießschlacken

Da die Viskosität der Schlacken E-2011-014 ( $\eta = 0,64$  dPas) und E-2011-022 ( $\eta = 0,73$  dPas) sehr eng beieinander liegt und bei E-2012-014 ( $\eta = 1,23$  dPas) um einiges größer ist, wurden diese Versuche in der Schlacke E-2011-022 nicht durchgeführt um die Belastung auf das HT-LSCM so gering wie möglich zu halten.

Bei den Auflösungsversuchen mit idealen sphärischen  $\text{ZrO}_2$ - Partikeln wurde bei den Gießschlacken E-2011-014 und E-2012-014 keine Auflösung oder Erosion der Partikel beobachtet. Diese Partikel hatten nach einer Haltezeit von 30 Minuten bei allen Gießschlacken denselben Durchmesser wie unmittelbar nach dem Einbringen. Bei diesen Partikeln kann somit davon ausgegangen werden, dass auch bei der Schlacke E-2011-022 keine Erosion oder Auflösung zu beobachten ist.

Bei den realen  $\text{ZrO}_2$ - Partikeln war bei der Auflösung in den beiden Gießschlacken ebenfalls kein Erodieren der Partikel zu erkennen. Auch eine Auflösung der Partikel wurde nicht beobachtet, da der Partikeldurchmesser während der Versuchsdurchführung in allen Gießschlacken konstant blieb, bis der Versuch abgebrochen wurde. Deshalb kann auch hier darauf geschlossen werden, dass bei der Schlacke E-2011-022 keine Erosion oder Auflösung zu beobachten ist.

Bei den polykristallinen  $\text{ZrO}_2$ - Partikeln wurde bei der Gießschlacke mit der Nummer E-2011-014 eine Erosion des Partikels beobachtet. Bei diesem Partikel lösten sich kleine Teile und schwammen in der flüssigen Schlacke. Zu beachten ist hierbei, dass die Löslichkeit einer festen Phase von der Partikelgröße abhängt. In der Gleichung 17 ist dieser Zusammenhang ersichtlich. Diese Gleichung basiert auf der Gibbs- Thomson Gleichung und ergibt sich aus Gleichung 16 wenn der Term  $\frac{2 \cdot \gamma_{st} \cdot V_m}{r \cdot R \cdot T}$  viel kleiner als 1 ist [46]. Daraus kann abgeleitet werden, dass eine Flüssigkeit bzw. eine Schlacke nur für bestimmte Partikelradien gesättigt ist. Wird ein kritischer Partikelradius unterschritten liegt keine Sättigung mehr vor. Da bei den polykristallinen Partikeln der Kristallradius um ein vielfaches kleiner ist als jener der

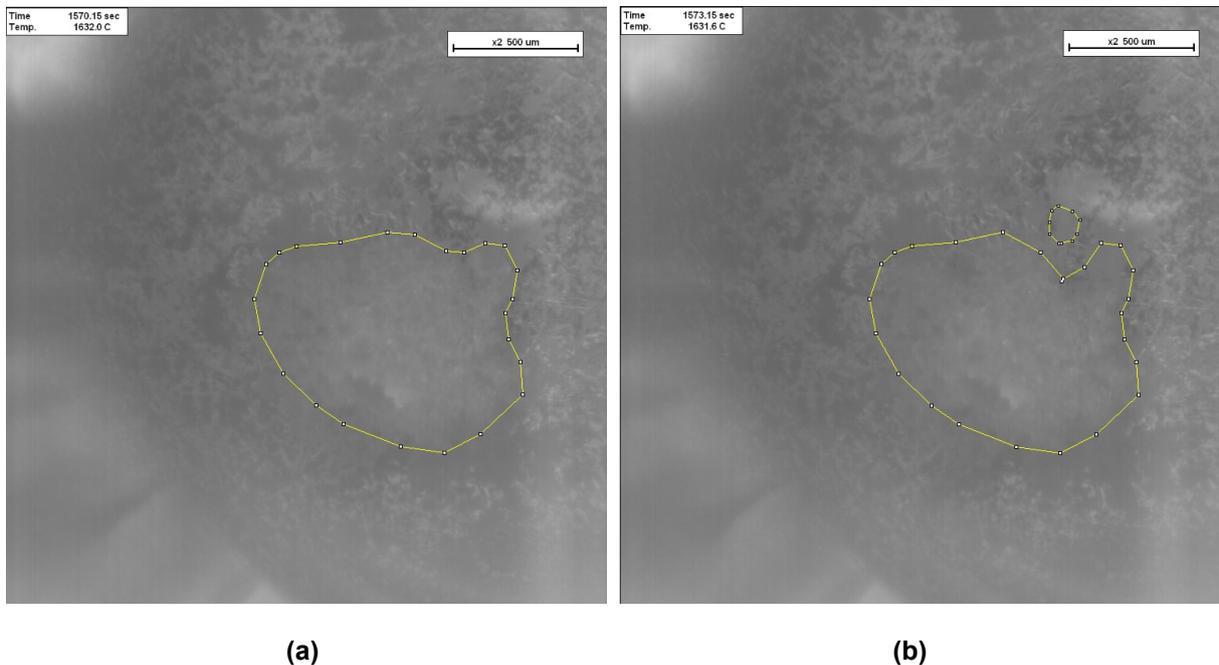
monokristallinen Partikel, kann davon ausgegangen werden, dass die keramische Bindung der polykristallinen Partikel durch einen Auflösungsprozess gelöst wurde und dadurch kleine Teile des Partikels erodierten.

$$c = c_0 * e^{\frac{2*\gamma_{st}*V_m}{r*R*T}} \quad (16)$$

$$\frac{c-c_0}{c_0} = \frac{\gamma_{st}*V_m}{R*T} * \frac{2}{r} \quad \text{wenn} \quad \frac{2*\gamma_{st}*V_m}{r*R*T} \ll 1 \quad (17)$$

$c$ ... Konzentration der aufzulösenden Spezies,  $c_0$ ... Gleichgewichtskonzentration der festen aufzulösenden Spezies in der Schmelze,  $V_m$ ... Molvolumen,  $\gamma_{st}$ ... Grenzflächenenergie fest-flüssig,  $R$ ... universelle Gaskonstante,  $T$ ... Temperatur,  $r$ ... Partikelradius

In der Abbildung 64 (a) und (b) ist der Erosionsprozess mit zunehmender Versuchsdauer dargestellt. Zur besseren Sichtbarkeit wurde der Partikel und das erodierte Partikelteil gelb nachgezeichnet. Der Partikeldurchmesser verringerte sich während des Versuches von 707  $\mu\text{m}$  auf ungefähr 430  $\mu\text{m}$  in einer Zeitspanne von 30 Minuten. Bei der Gießschlacke E-2012-014 wurde keine Erosion und auch keine Auflösung beobachtet, der Partikeldurchmesser blieb während der Versuche unverändert.



**Abbildung 64: Darstellung der Erosion eines polykristallinen Zirkonkorns in der Gießschlacke E-2011-014 (a) vor der Erosion und (b) nach der Erosion.**

Aufgrund dieser Versuchsergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Erosion der polykristallinen  $\text{ZrO}_2$ - Partikeln von der Viskosität abhängt. Jedoch schreitet die Erosion sehr langsam voran und kann bei der Schlacke E-2012-014 bereits nicht mehr beobachtet werden. Daraus kann abgeleitet werden, dass auch bei der Gießschlacke E-2011-022 durch die etwas höhere Viskosität nahezu keine bzw. eine nur sehr geringe Erosion des Partikels stattfindet.

## 4.5 Ergebnisse der chemischen Analyse der Gießschlacken nach den Auflösungsversuchen, untersucht mittels RMA

In der unten dargestellten Tabelle ist die chemische Zusammensetzung der Gießschlacken nach den Auflösungsprozessen dargestellt. Um die chemische Zusammensetzung nach den Auflösungsversuchen mit der Chemie davor zu vergleichen, wurde in dieser Tabelle auch die chemische Zusammensetzung der gequenchten Schlacken (vor dem Auflösungsversuch) eingefügt. Pro Gießschlacke wurde je ein Tiegel nach dem Auflösungsversuch beschriftet und im REM analysiert. Für die Untersuchungen wurden die Tiegel nach der Auflösung von realen  $ZrO_2$ -Partikeln in den verschiedenen Gießschlacken ausgewählt. Um die Gesamtchemie aussagekräftig zu analysieren, wurden Flächenscans bei unterschiedlichen Vergrößerungen aufgenommen und anschließend ein Mittelwert gebildet. Die Haltezeit bei  $1550^\circ C$  betrug bei den untersuchten Gießschlacken ungefähr 400 Sekunden. Bei der Betrachtung der Ergebnisse fiel auf, dass nach dieser Haltezeit kein Fluor in der Gießschlacke nachgewiesen werden konnte. Um zu überprüfen, ob Fluor bei einer geringeren Haltezeit noch in der erstarrten Schlacke ist, wurden ebenso Proben nach einer Haltezeit von nur ungefähr 180 Sekunden bei  $1550^\circ C$  (nach den Auflösungsversuchen von  $Al_2O_3$ ) im REM analysiert. Auch bei diesen Proben war jedoch kein Fluor mehr auffindbar. Das weist darauf hin, dass das gesamte Fluor bereits sehr früh abdampfte.  $Na_2O$  hingegen dampfte aus den Gießschlacken langsamer ab und konnte bei allen Schlacken nachgewiesen werden. In keiner der verschiedenen Gießschlacken konnte Zirkon nachgewiesen werden. Da nur sehr geringe Mengen von  $ZrO_2$  aufgelöst wurden, konnten diese mit dem REM nicht detektiert werden. Weiters ist zu beachten, dass die C/S Verhältnisse bei den Pulvern E-2011-022 und E-2012-014 vor und nach dem Versuch gleichblieben, lediglich beim Pulver E-2011-014 weicht dieses Verhältnis ab. Werden die C/S-Verhältnisse mit denen von der Originalgießpulveranalyse (E-2011-014 C/S= 1,36; E-2011-022 C/S= 1,29; E-2012-014 C/S= 1,20) verglichen, ist ersichtlich, dass diese Verhältnisse ebenfalls voneinander abweichen. Dies ist auf die unterschiedlichen Analysemethoden zurückzuführen. In der Tabelle erhöhen sich einige Werte nach den Versuchen, da die jeweilige Zusammensetzung auf 100% normiert wurde. Da Fluor nicht mehr nachgewiesen werden konnte und  $Na_2O$  ebenfalls abdampfte, wurden die anderen Werte erhöht. Da es nicht möglich war Anschliffe von den mit Gießschlacke gefüllten Tiegel zu erstellen, und diese somit direkt im REM analysiert wurden, sind durch die unterschiedlichen Probevorbereitungen auch geringfügige Abweichungen bei der chemischen Zusammensetzung vor und nach dem Versuch möglich.

**Tabelle 9: Mittels REM analysierte chemische Zusammensetzung vor und nach den HT- LSCM Versuchen**

		E-2011-014		E-2011-022		E-2012-014	
		Vor	Nach	Vor	Nach	Vor	Nach
F	[Gew.%]	11,6	0,0	12,5	0,0	10,8	0,0
$Na_2O$	[Gew.%]	3,4	0,3	9,4	2,7	5,1	1,6
$MgO$	[Gew.%]	2,3	3,0	2,1	2,5	0,7	1,0
$Al_2O_3$	[Gew.%]	3,1	2,6	3,4	3,1	6,0	7,9
$SiO_2$	[Gew.%]	34,6	38,7	33,8	39,1	36,5	44,7
$P_2O_5$	[Gew.%]	0,0	0,0	1,0	1,5	1,3	0,2
$SO_3$	[Gew.%]	0,1	0,0	0,3	0,0	0,9	0,0
$CaO$	[Gew.%]	44,8	55,4	37,5	51,1	38,5	44,6
$TiO_2$	[Gew.%]	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$Fe_2O_3$	[Gew.%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
Summe		100	100	100	100	100	100
C/S		1,3	1,4	1,1	1,3	1,05	1,00
C/(A+S)		1,2	1,3	1,0	1,2	0,9	0,9

## 5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden werden die Einflüsse auf das Auflösungsverhalten erläutert. Bei der Betrachtung des ersten Fick'schen Gesetzes, unter Annahme eines linearen Konzentrationsgefälles, (Gleichung 18) wird ersichtlich, dass mit einem zunehmenden Konzentrationsgradienten ( $\frac{c_s - c_0}{\delta}$ ) der Stoffmengenstrom ( $j$ ) erhöht wird, wodurch die Auflösungsgeschwindigkeit steigt [25, 46].  $c_0$  stellt die momentane Konzentration des aufzulösenden Oxides in der Schlacke dar, diese verändert sich mit der Zeit und  $c_s$  ist die Sättigungskonzentration der Schlacke. Weiters ist ersichtlich, dass die Nernstsche Grenzschichtdicke ( $\delta$ ) indirekt proportional zum Stoffmengenstrom ist. Neben der Grenzschichtdicke beeinflusst auch die spezifische Oberfläche ( $A$ ) - das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen - den Massenstrom ( $\dot{M}$ ) sowie die Auflösungsgeschwindigkeit (Gleichung 19). Bei der Betrachtung des Diffusionskoeffizienten (Gleichung 11 in Kapitel 2.3.2), ist zu erkennen, dass dieser mit sinkender Viskosität ( $\eta$ ) zunimmt. Ebenso zu beachten ist der Einfluss der Temperatur, steigt die Temperatur sinkt die Viskosität der Schlacke, wodurch der Diffusionskoeffizient steigt.

$$j = \frac{D}{\delta} * (c_s - c_0) \quad (18)$$

$$\dot{M} = A * j \quad (19)$$

Zusätzlich ist der Auflösungsmechanismus, der chemisch oder diffusionskontrolliert ablaufen kann, ein wichtiger Einflussfaktor.

### Ergebnisse der Auflösungsversuche der verschiedenen ZrO<sub>2</sub>- Partikel in den Gießschlacken:

Die Ergebnisse der durchgeführten Auflösungsversuche sind in der Tabelle 10 aufgelistet und in der Abbildung 65 grafisch dargestellt. Die Gießschlacke der internen Bezeichnung E-2011-014 löst die verschiedenen ZrO<sub>2</sub>- Partikel am schnellsten auf, während die Schlacke E-2012-014 am längsten für die Auflösung dieser Partikel benötigt. Betrachtet man z.B. die Auflösungszeiten der monokristallinen (realen) ZrO<sub>2</sub>- Partikel liegt diese bei den Gießschlacken E-2011-014 und E-2011-022 sehr eng beieinander, während die Auflösung dieser Partikel in der Schlacke mit der Bezeichnung E-2012-014 deutlich länger dauert. Vergleicht man die Viskositäten, dann ist zu erkennen, dass sich diese bei den Schlacken E-2011-014 und E-2011-022 nur sehr gering voneinander unterscheiden, während die Viskosität bei E-2014-014 deutlich höher ist. Bei den sphärischen (idealen)- und polykristallinen- ZrO<sub>2</sub>-Partikeln, die in dieser Arbeit untersucht wurden, ist diese Tendenz ebenfalls deutlich zu erkennen. Somit kann daraus geschlossen werden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit bzw. die Zeit die benötigt wird um die Partikel vollständig in der Gießschlacke aufzulösen, maßgeblich von der Viskosität abhängt. Bei zunehmender Viskosität steigt die Auflösungszeit, was bedeutet, dass die Auflösungsgeschwindigkeit sinkt. Da die Viskosität unter anderem vom C/S- Verhältnis abhängt ist die Auflösungszeit- bzw. Geschwindigkeit ebenfalls von diesem Verhältnis abhängig. Auch die ZrO<sub>2</sub> Sättigungskonzentrationen liegen bei den Schlacken E-2011-014 und E-2011-022 sehr eng beieinander (ungefähr 18,5 Gew%), während diese Konzentration bei der Schlacke E-2012-014 geringer ist (15 Gew%). Eine Erosion der Partikel wurde bei keinem der Versuche mit den ungesättigten Gießpulvern beobachtet.

Bei der Betrachtung der Diagramme von  $t/t_0$  zu  $d/d_0$  (siehe Kapitel 4: Abbildungen 45, 51 und 57) ist ein parabolischer Verlauf sichtbar. Daraus kann geschlossen werden, dass der kontrollierende Auflösungsprozess der Massentransport in der Grenzschicht ist. Dieser Mechanismus ist maßgeblich vom Diffusionskoeffizienten und somit unter anderem von der Viskosität abhängig. Je höher die Viskosität ist, desto langsamer löst sich das betrachtete Partikel in der Gießschlacke auf. Diese Beobachtungen wurden sowohl bei den Auflösungsversuchen von monokristallinen (realen) ZrO<sub>2</sub>- Partikeln, als auch bei den

Auflösungsversuchen von sphärischen (idealen)  $ZrO_2$ - Partikeln und polykristallinen  $ZrO_2$ - Partikeln in den verschiedenen Gießschlacken beobachtet.

Reale monokristalline  $ZrO_2$ - Partikel benötigen in allen Schlacken am längsten um vollständig aufgelöst zu werden. Die längere Auflösungszeit dieser Partikel liegt wahrscheinlich am unterschiedlichen CaO- Gehalt, der für die Stabilisierung benötigt wird. Dieser liegt bei den realen Partikel bei 4 Gew% und bei den idealen bei 6 Gew% und begünstigt mit steigendem Gehalt den Auflösungsprozess. Die polykristallinen Zirkonipartikel werden, verglichen mit den anderen Zirkonipartikeln, am schnellsten aufgelöst. Das ist dadurch zu erklären, dass durch die hohe spezifische Oberfläche dieser Partikel der Korrosionswiderstand verringert wird, die Gießschlacken eine höhere Angriffsfläche vorfinden und diese Partikel somit schneller aufgelöst werden.

**Ergebnisse der Auflösungsversuche der verschiedenen  $ZrO_2$ - Partikel in den mit  $ZrO_2$  gesättigten Gießschlacken:**

Bei den Auflösungsversuchen von den realen monokristallinen  $ZrO_2$ - Partikeln und den idealen sphärischen Partikeln wurde in keiner Gießschlacke ein Erosions- und Auflösungsprozess beobachtet, bis die Versuche schließlich abgebrochen wurden. Bei den polykristallinen  $ZrO_2$ - Partikeln wurde bei der Schlacke E-2011-014 ein Erosionsprozess beobachtet. Betrachtet man die Gleichung 17 in Kapitel 4.4.5 ist ersichtlich, dass die Schlacken nur für bestimmte Partikelradien gesättigt sind, wird ein kritischer Radius unterschritten, liegt keine Sättigung mehr vor. Daraus folgt, dass bei den polykristallinen Partikeln durch die kleinere Kristallgröße die keramische Bindung gelöst wurde und dadurch Partikelteile erodierten. In der Schlacke E-2012-014 wurde weder eine Erosion noch eine Auflösung dieser Partikel beobachtet. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Erosion der polykristallinen Partikel ebenfalls von der Viskosität abhängt. Je höher diese ist, desto geringer ist die Erosion in ruhender Schlacke.

**Ergebnisse der Auflösungsversuche der  $Al_2O_3$ - Partikel:**

Die Auflösungszeiten der  $Al_2O_3$ - Partikel liegen sehr eng beisammen, auch hier ist ein Zusammenhang mit der Viskosität bzw. dem C/S- Verhältnis zu erkennen. Diese Partikel lösen sich wiederum in jener Gießschlacke am schnellsten, die die geringste Viskosität aufweist. Verglichen mit den Zirkonipartikeln lösen sich die  $Al_2O_3$ - Partikel erheblich schneller in den Gießschlacken auf. Bei den Schlacken E-2011-014 und E-2012-014 kann, aufgrund der parabolischen Verläufe der  $t/t_0$  zu  $d/d_0$  Diagramme von einem vom Massentransport kontrollierten Auflösungsmechanismus ausgegangen werden. Bei E-2011-022 ist es auch möglich, dass die chemische Reaktion in der Grenzschicht zwischen Schlacke und Partikel den Auflösungsprozess kontrolliert, beide Mechanismen sind möglich. Hier ist der parabolische Verlauf des  $t/t_0$  zu  $d/d_0$  Diagrammes nicht deutlich ausgeprägt, der Verlauf könnte auch als S- förmig beschrieben werden. Die geringe Differenz der Auflösungszeiten zwischen den Gießschlacken E-2011-014 und E-2011-022 kann sowohl an den sehr ähnlichen Viskositäten als auch an den verschiedenen vorherrschenden Auflösungsmechanismen liegen.

**Tabelle 10: Ergebnisse der Auflösungsversuche in ungesättigten Gießschlacken**

		<b>E-2011-014</b>	<b>E-2011-022</b>	<b>E-2012-014</b>
mittlere Auflösungszeit (sec)	monokristalline (reale) $ZrO_2$ - Partikel	261,9	267,0	346,0
	sphärische (ideale) $ZrO_2$ - Partikel	192,4	204,2	235,2
	polykristalline $ZrO_2$ - Partikel	149,0	161,0	221,1
	$Al_2O_3$ - Partikel	56,9	59,2	65,8
	Viskosität bei 1300°C (dPas)	0,64	0,73	1,23
	C/S	1,36	1,29	1,20

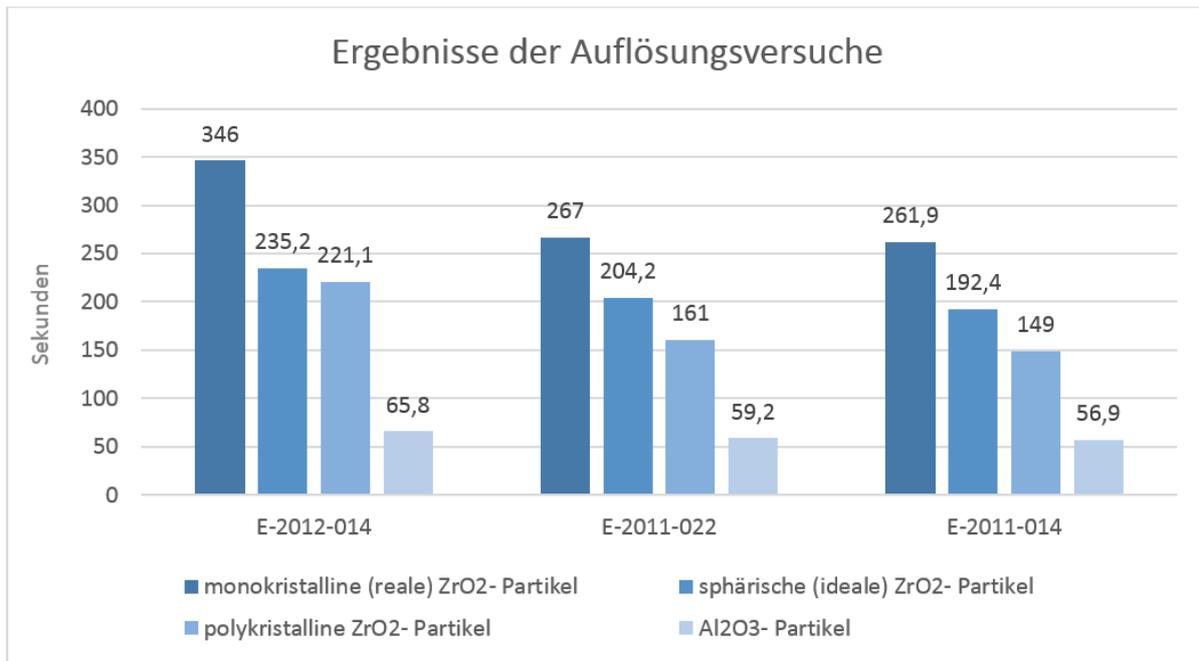


Abbildung 65: Darstellung der Ergebnisse der Auflösungsversuche in ungesättigten Gießschlacken

## 6 Resumee

Bei der Durchführung der Auflösungsversuche mit dem Hochtemperatur Laser Scanning Confocal Mikroskop wurde ersichtlich, dass bei Gießschlacken, welche bei der Erzeugung von Baustählen verwendet werden, davon auszugehen ist, dass die Auflösungsgeschwindigkeit von verschiedenen Zirkonoxidpartikeln maßgeblich vom Massentransport in der Diffusionsgrenzschicht kontrolliert wird. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der Zirkoniapartikel mit zunehmender Viskosität sinkt. Bei den Versuchen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeln kann der Auflösungsmechanismus sowohl von einer chemischen Reaktion als auch vom Massentransport kontrolliert werden. Die Auflösungsgeschwindigkeit bei diesen Partikeln hängt, wie bereits bei den Zirkoniapartikeln beobachtet, ebenfalls von der Viskosität ab. Um allgemeine Aussagen über die Auflösungskinetik von  $\text{ZrO}_2$ - bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Partikeln treffen zu können, sollten in weiterer Folge Versuche mit TRIP-, ULC- und Weichstahlgießschlacken durchgeführt werden.

Bei den Auflösungsversuchen von Zirkoniapartikeln in mit  $\text{ZrO}_2$  gesättigten Schlacken wurde bei keinem der untersuchten Partikel ein Auflösungsprozess beobachtet. Eine Erosion konnte nur bei polykristallinen  $\text{ZrO}_2$ - Partikeln in der Gießschlacke mit der geringsten Viskosität beobachtet werden, die Erosion fand jedoch nur in sehr geringem Ausmaß und bei langen Haltezeiten statt. Folgend kann für Schlacken mit höherer Viskosität als jene in der Arbeit untersuchten angenommen werden, dass auch hier kaum Erosion und Auflösung stattfindet. Deshalb sollten weitere Versuche mit  $\text{ZrO}_2$  gesättigten Gießschlacken nur durchgeführt werden, wenn diese eine geringere Viskosität aufweisen. Weiters stellen diese Versuche durch die langen Haltezeiten eine sehr hohe Belastung für das HT- LSCM dar, weshalb die Anzahl der durchzuführenden Versuche mit den gesättigten Schlacken so gering wie möglich gehalten werden sollte.

## 7 Literatur

- [1] Schwerdtfeger, K.: Metallurgie des Stranggießens (Gießen und Erstarren von Stahl). Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf (1992).
- [2] <http://www.hajq.net/product/80.html> (Stand: November 2014).
- [3] Kalweit, A.; Paul, C.; Peters, S.; Wallbaum, R.: Handbuch für Technisches Produktdesign Material und Fertigung. Entscheidungsgrundlagen für Designer und Ingenieure, Springer- Verlag (2012).
- [4] Stollberg AG.: Stranggießpulver – ein Überblick, September (1999).
- [5] Maas, H.: , Stahlerzeugung – Gießen und Erstarren von Stahl III. Bericht EUR 8569 I+II+III DE, (1983).
- [6] Srinivasan, M.: Science and Technology of Casting Processes, InTech, September 2012 [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.intechopen.com/books/science-and-technology-of-casting-processes> (Stand: November 2014).
- [7] Moore, J. A.; Philipps, R. J., Gibbs, T. R.: An overview for the requirements of continuous casting mold fluxes. Steelmaking Conference Proceedings, Washington D. C., 615-621 (1991).
- [8] ALSICAL Hüttenwerkstechnik GmbH, D-02694 Großdubrau: Produktpotfolio [online]. Erhältlich im Internet: <http://www.alsical.de> (Stand: November 2014).
- [9] Sardemann, J.; Schrewe H.: Einfluss des Gießpulvers auf die Rissbildung beim Stranggießen von Brammen. Stahl und Eisen, Vol.111 (11), 39-46 (1991).
- [10] Feng, Ch.; Rigaud, M.: Melting behavior and performance of mold powders for continuous casting. International Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries III, 47-57 (1999).
- [11] <http://www.metallurgica.de/IntWeb/html/de/pages/2items/frprod.htm> (Stand: November 2014).
- [12] Mills, K. C.; Fox, A. B.; Li, Z.; Thackray, R. P.: Performance and properties of mould fluxes. Ironmaking and Steelmaking, Vol. 32 (1), 26-34 (2005).
- [13] Kawamoto, M.; Nakajima, K.; Kanazawa, T.; Nakai, K.: The melting rate of the mold powder for continuous casting. Iron and Steelmaker, Vol. 20 (9), 65-70 (1993).
- [14] Kalisz D.: Viscosity calculations of mold slag in continuous casting. International Scientific Journal, Vol. 58, 164-170 (2012).
- [15] Sunwoo S.; Seong K. P.; Jung J. I.: The development of Powder Line Material for SEN in Severe corrosion Condition. World Refractory Congress (2004).
- [16] Arashk Memarpour: An Experimental Study of Submerged Entry Nozzles (SEN) Focusing on Decarburization and Clogging. Doctoral Thesis, KTH School of Industrial Engineering and Management, Stockholm (2011).

- [17] [http://ccc.illinois.edu/projectfolder/transient\\_flow.html](http://ccc.illinois.edu/projectfolder/transient_flow.html) (Stand: Oktober 2014).
- [18] DeBastiani D.; Robinson Q.: High Performance Zirconia Refractories for the Continuous Casting of Steel. *Refractories Engineer*, 11-13 (2001).
- [19] Wolfram H.: Neue Schlackenbandmaterialien für Tauchrohre im Stranggießbereich, *Veitsch- Radex Rundschau*, Vol. 2, 13-22 (1998).
- [20] <http://www.sunward.com.tw/products/continuous/submerged.html> (Stand: November 2014).
- [21] Hong J.-H.; Kim S.-M.; Park J.-S.: Slagline Wear of Graphite-Bonded Zirconia SENS, *The American Ceramic Society*, Vol. 76, No. 5 (May), 75-78 (1997).
- [22] Mukai K.; Toguri J. M.; Stubina N. M.; Yoshitomi J.: A Mechanism for the Local Corrosion of Immersion Nozzles. *ISIJ International*, Vol. 29, No. 6, 469-476 (1989).
- [23] Cirilli F.; Di Donato A.; Martini U.; Miceli P.; Guillo P.; Simoes J.; Song Y. J.: Corrosion mechanisms of zirconia/carbon based refractory based materials by slag in presence of steel. *La Metallurgia Italiana*, Ottobre, 43-50 (2008).
- [24] Harmuth H.; Kircher V.; Kölbl N.; Antczak M.; Xia G.: Main Mechanisms of SEN Slag Band Corrosion as Observed by Post Mortem Investigations. *Unitecr 2013*, Victoria, Canada, 730- 735 (10.- 13.- September 2013).
- [25] Monaghan B.J.; Nightingale S.A.; Chen L.; Brooks G.A.: The dissolution behaviour of selected oxides in CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, Cape Town, South Africa, 585-594 (25.- 28. January 2004).
- [26] <http://www.chemie.de/lexikon/Diffusionskoeffizient.html> (Stand: November 2014).
- [27] <http://www.spektrum.de/lexikon/chemie/diffusion/2462> (Stand: November 2014).
- [28] Monaghan B.J.; Chen L.: Effect of changing slag composition on spinel inclusion dissolution. *Iron and Steelmaking* Vol.33 (4), 323-330 (2006).
- [29] Verhaeghe F.; Liu J.; Guo M.; Arnout S.; Blanpain B.; Wollants P.: Determination of the dissolution mechanism of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> liquids using a combined experimental- numerical approach. *Journal of applied Physics*, Vol. 103, 023506-1 – 023506-8 (2008).
- [30] Hiragushi K.; Furusato I.; Shikano H.; Yoshitomi J.; Kaneko T.; Mukai K.: Local Corrosion of Graphite Containing Nozzles at Powder-Metal Interface. *Taikabutsu Overseas*, Vol. 7, No. 3, 4-13 (1987).
- [31] Da Costa Reis W. L.; Silva S. N.; Varela J. A.; Longo E.: Corrosion of the Immersion Nozzle during Steel Continuous Casting. *Interceram*, Vol. 47, No. 2, 88-90 (1998).
- [32] Hauck F.; Pötschke J.: Der Verschleiß von Tauchausgüssen beim Stranggießen von Stahl. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Vol. 53, No. 4, 133-138 (1982).

- [33] Bui A.-H.; Park S.-C.; Chung I.-S.; Lee H.G.: Dissolution Behavior of Zirconia-Refractories during Continuous Casting of Steel. *Metals and Materials International*, Vol. 12, No. 5, 435-440 (2006).
- [34] Aiba Y.; Oki K.; Sugie M.; Kurihara K.; Oya S.: Study of Corrosion and Penetration of Zirconia Refractories by Molten Steel and Slag (1st Report). *Taikabutsu Overseas*, Vol. 3, No. 3, 3-11 (1983).
- [35] Oki K.; Sugie M.; Kurihara K.; Aiba Y.; Oya S.; Maeda T.: Study of Corrosion and Penetration of Zirconia Refractories by Molten Steel and Slag (2rd Report). *Taikabutsu Overseas*, Vol. 4 (1084), No. 2, 42-48 (1984).
- [36] Orrling C.; Fang Y.; Phinichka N., Sridhar S., Cramb A. W.: Observing and measuring solidification phenomena at high temperatures [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.tms.org/pubs/journals/jom/9907/orrling/orrling-9907.html> (Stand: November 2014).
- [37] Park J.-H.; Jung I.-H.; Lee H.-G.: Dissolution Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO Inclusions in the CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> Slags: Formation of Ring- like Structure of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> around MgO Inclusions. *ISIJ International*, Vol. 46, No.11, 1626-1634 (2006).
- [38] Lee Y.S.; Kim J.R.; Yi S.H.; Min D.J.: Viscous behaviour of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-FeO slag, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. Cape Town, South Africa, 225-230 (25.-28. January 2004).
- [39] Sridhar, S.; Mills, K. C.; Afrange, O. D. C.; Lörz, H. P.; Carli, R.: Break temperature of mould fluxes and their relevance to continuous casting. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 27 (3), 238-242 (2000).
- [40] <http://www.igb.fraunhofer.de/de/kompetenzen/grenzflaechentechnik/oberflaechenanalytik/ausstattung/rem-edx.html> (Stand: November 2014).
- [41] <http://www.pit.physik.uni-tuebingen.de/PIT-II/research/DE/REM/REM.html> (Stand: November 2014)
- [42] <http://www.schmitz-metallographie.de/de/werkstofftechnik/rasterelektronenmikroskopie> (Stand: November 2014).
- [43] Fa. Sandoz Fills SA.: Produktdatenblätter [online]. Erhältlich im Internet unter <http://www.sandoz.ch/2002/products/products.php> (Stand: November 2014).
- [44] [http://metallurgy.ac.at/en/index.php?menu=research&sub=equ\\_htlscm](http://metallurgy.ac.at/en/index.php?menu=research&sub=equ_htlscm) (Stand: November 2014).
- [45] Watanabe T.; Fukuyama H.; Nagata K.: Stability of Cuspidin (3CaO·2SiO<sub>2</sub>·CaF<sub>2</sub>) and phase relations in the CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> system. *ISIJ International* Vol. 42 (5), 489-497 (2002).
- [46] Kim H.K.; Tu K.N.: Kinetic analysis of the soldering reaction between eutectic SnPb alloy and Cu accompanied by ripening. *Physical Review B* Vol. 53, 16027-16034 (1996)