

**SAUERSTOFFISOTOPE ZUR KLÄRUNG DER HERKUNFT
NICHTMETALLISCHER AUSSCHIEDUNGEN (CLOGGING)
BEIM STRANGGIESSEN VON STAHL**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
Doctor rerum naturalis (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der
Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Christoph Toulouse
aus Aachen
Göttingen 2007

D 7

Referent: Prof. Dr. Andreas Pack

Korreferent: Prof. Dr. Matthias Göbbels

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2007

Sauerstoffisotope zur Klärung der Herkunft nichtmetallischer Ausscheidungen (Clogging) beim Stranggießen von Stahl



US DEPARTMENT OF ENERGY (2007)

*Diese Arbeit ist meinen Eltern
Christine Toulouse-Lingnau und Denis Toulouse
gewidmet.*

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des von der ThyssenKrupp Steel AG geförderten Forschungsprojektes *Isotopensignatur*. Ziel war die Klärung der Herkunft nichtmetallischer Ausscheidungen bei der Stahlherstellung. Das Projekt erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der ThyssenKrupp Steel AG, die sämtliche untersuchte Proben zur Verfügung stellte. Die Kooperation mit mehreren Universitäten und einem Forschungsinstitut ermöglichte den raschen Fortschritt des Projektes. Isotopenmessungen wurden an der Georg-August-Universität Göttingen, an der Ruhr-Universität Bochum und am Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) in Pisa (Italien) durchgeführt. Hochtemperaturesperimente erfolgten an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und kristallographische Untersuchungen an der Leibniz Universität Hannover.

Allen Mitarbeitern der Abteilung Qualitätswesen und Verfahrenstechnik der ThyssenKrupp Steel AG sei an dieser Stelle ausdrücklich für Ihre Mithilfe gedankt, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, insbesondere Herrn Dr. Stefan Petry, Herrn Dr. Alfred Ender, Herrn Dipl.-Ing. René Krieg, Herrn Günter Merschjohann und Herrn Kemal Kahraman.

Herrn PD Dr. Thorsten Gesing aus Hannover sei für die Hilfe bei der Rietveldanalyse gedankt. Sowohl Frau Dr. Ulrike Schulte aus Bochum als auch Herrn Dr. Luigi Dallai aus Pisa danke ich für die Ermöglichung von Isotopenmessungen.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Matthias Göbbels für die Übernahme des Korreferates danken, ferner für die Bereitstellung seiner Laborräume zur Durchführung der Hochtemperaturesperimente und für die sehr angenehme Unterbringung während meiner Zeit in Erlangen. Bei den Experimenten stand er mir zu jeder Zeit – auch zu später Stunde – mit Rat und Tat zur Seite.

Der größte Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Andreas Pack für sein Vertrauen, die zahlreichen Hilfestellungen, die ständige Diskussionsbereitschaft sowie die stetige Unterstützung und Förderung. Das geradezu freundschaftliche Verhältnis ermöglichte durch eine außergewöhnlich gute und direkte Kommunikation die sehr erfolgreiche Zusammenarbeit.

Weiter möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die mich stets unterstützt haben, insbesondere meiner Freundin Laila und meinem besten Freund Christian. Euch allen vielen, vielen Dank und weiterhin Glück auf!

INHALT

Vorwort	I
1 Einleitung	1
1.1 Aufbau der Arbeit.....	1
1.2 Problemstellung und Ansatz.....	1
1.3 Was ist Stahl?	3
1.4 Wie wird Stahl hergestellt?	7
1.5 Nichtmetallische Einschlüsse im Stahl und Clogging.....	18
2 Teil I	24
2.1 Problemstellung und Ansatz.....	24
2.2 Zielsetzung	25
2.3 Experimente	26
2.3.1 Methodik Hochtemperaturexperimente.....	26
2.3.1.1 Versuchsdurchführung.....	26
2.3.1.2 Versuchsreihe mit H ₂ /CO ₂ -Gasmischung	27
2.3.1.3 Einstellung der Gasmischung	28
2.3.2 Methodik IR-Laserfluorinierung.....	29
2.3.3 Ergebnisse.....	31
2.3.3.1 Morphologie der synthetisierten Tonerde.....	31
2.3.3.2 Chemische Zusammensetzung der Legierungen.....	31
2.3.3.3 Isotopenmessung der synthetisierten Tonerde	32
2.3.4 Diskussion.....	34
2.4 Analyse von Clogging und Prozessgasen.....	40
2.4.1 Clogging und Prozess-O ₂	40
2.4.1.1 Morphologie von Clogging.....	40
2.4.1.2 Chemische Zusammensetzung von Clogging	41
2.4.1.3 Mineralogische Zusammensetzung von Clogging.....	42
2.4.1.4 Isotopenmessung von Clogging und Prozess-O ₂	43
2.4.2 Prozessgase Ar und N ₂	44
2.4.3 Diskussion.....	46
2.5 Zusammenfassung.....	47
3 Teil II	49
3.1 Zielsetzung	49
3.2 Probennahme	49
3.3 Nachtrag Hochtemperaturexperimente	50
3.4 Ergebnisse	52
3.4.1 Clogging.....	52
3.4.1.1 Allgemein	52
3.4.1.2 Versuch mit offenem Stopfen.....	57

3.4.2	Prozess-O ₂	58
3.4.2.1	Korrelation zwischen Clogging und Prozess-O ₂	58
3.4.2.2	Lindeverfahren und Rektifikation.....	60
3.4.2.3	Experiment zur Bestimmung der Fraktionierung zwischen GOX und LOX.....	62
3.4.2.4	Isotopie Prozess-O ₂	64
3.4.3	Rückstandsisolat.....	65
3.4.4	Schlacken und FF-Material.....	67
3.4.5	Schiebersand.....	71
3.5	Diskussion.....	73
4	Teil III.....	79
4.1	Zielsetzung.....	79
4.2	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	79
4.2.1	Clogging.....	85
4.2.2	Tundishschlacke.....	91
4.2.3	Schiebersand.....	93
4.2.4	Pfannensteine.....	95
4.2.5	Tauchrohr.....	96
4.3	Petrographie und Mineralchemie.....	97
4.3.1	Clogging.....	97
4.3.2	Schiebersand.....	101
4.3.3	Pfannensteine.....	102
4.4	Diskussion.....	104
5	Diskussion.....	108
6	Zusammenfassung.....	117
7	Ausblick.....	118
7.1	¹⁷ O-Messung als Marker für Clogging.....	118
7.2	Weitere Möglichkeiten der Untersuchung von Clogging.....	125
8	Literatur.....	127
9	Abbildungen.....	134
10	Tabellen.....	140
11	Anhang.....	141
11.1	Chemische Analyse.....	141
11.1.1	Oxidische Ausscheidungen.....	141
11.1.2	Tundishschlacken.....	142
11.2	Sauerstoffisotopenanalyse.....	143
11.2.1	Oxidische Ausscheidungen.....	143
11.2.2	Schlacken und Prozessmaterialien.....	144
11.2.3	¹⁷ O-Messung von Prozess-O ₂ , Chromit und Clogging.....	145

11.3 Rietveldanalyse	146
12 Manuskript TOULOUSE et al. (in press)	147
12.1 Introduction	147
12.2 Sampling.....	148
12.3 Analytical Methods	149
12.4 Results	150
12.4.1 Clogging.....	150
12.4.2 Process oxygen.....	152
12.4.3 Isolate residues.....	152
12.4.4 Refractory materials and slags	153
12.4.5 Slide gate powder.....	154
12.5 Discussion	155
12.6 Conclusions	162
12.7 Acknowledgement.....	162
12.8 References	162
13 Manuskript PACK et al. (2007)	165
13.1 Introduction	165
13.1.1 Stable oxygen isotopes.....	165
13.1.2 Mechanisms of isotope fractionation	166
13.2 Techniques and problems related to analysis of $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$	167
13.3 Objective of this study.....	168
13.4 Experimental	169
13.4.1 Sampling	169
13.4.2 Instrumentation	169
13.5 Results	170
13.6 Discussion	173
13.7 Conclusions	175
13.8 Acknowledgements	175
13.9 References	176
13.10 Figures.....	178
14 Curriculum Vitae	182

1 Einleitung

1.1 Aufbau der Arbeit

Die Ergebnisse dieser Studie wurden in regelmäßigen Zeitabschnitten zu in sich abgeschlossenen Teilen zusammengefasst. Dieser Aufbau stellte die kontinuierliche Auswertung, Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse sicher. Darüber hinaus wurde ein Manuskript als Erstautor verfasst, das bei der Zeitschrift *Steel Research International* eingereicht wurde und sich zurzeit im Druck befindet (siehe Kapitel 12). Dieses Manuskript soll als Gesamtdiskussion dienen. Bei einem weiteren Manuskript, das bei der Zeitschrift *Rapid Communications in Mass Spectrometry* eingereicht wurde, bin ich Zweitautor (siehe Kapitel 13). Mein Anteil an letzterer Arbeit ist die Messung von ^{17}O an Silikaten und Oxiden. Des Weiteren habe ich einen Anteil an der Klarheit der Argumentationskette.

1.2 Problemstellung und Ansatz

Beim Stranggießen von Stahl werden nichtmetallische Einschlüsse ausgeschieden, die negative Einflüsse auf das Produkt und den Prozess der Stahlherstellung haben (siehe Kapitel 1.5). Ziel dieser Studie ist die Klärung der Herkunft nichtmetallischer Ausscheidungen in Tauchrohren (Clogging) (siehe Abbildung 29 und in Kapitel 12.2 Abbildung 1). Hierfür wurden Sauerstoffisotope als Marker benutzt, um mögliche O-Quellen zu identifizieren, die für die Bildung dieser meist oxidischen Ausscheidung verantwortlich gemacht werden. Mit Hilfe von Massenbilanzierungen wurde ein quantitatives Modell zur Herkunft von oxidischen Ablagerungen in Tauchrohren entwickelt (vgl. TOULOUSE et al. in press).

Die Grundlage zur Verwendung von stabilen Isotopen als Marker liegt in der unterschiedlichen isotopischen Signatur potentieller Clogging-Verursacher. Eine isotopische Charakterisierung ist vergleichbar mit einer chemischen Charakterisierung (PACK 2000). Bei der Stahlherstellung eignen sich O-Isotope zur Ursachenklärung für Clogging, da es eine Reihe möglicher O-Quellen für nichtmetallische Einschlüsse/Ablagerungen gibt.

Es gibt drei stabile O-Isotope, das häufigste ist das ^{16}O mit $\sim 99,8\%$, gefolgt vom ^{18}O mit $\sim 0,2\%$ und dem ^{17}O mit $\sim 0,04\%$ (PACK et al. 2007). Die Variationen der Verhältnisse $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ sind sehr gering und werden daher relativ zu einem Standard in Promilleabweichungen angegeben. Daher führten MCKINNEY et al. (1950) die δ -Notation ein:

$$\delta^x \text{O}_{\text{VSMOW}} = \left(\frac{\left(\frac{{}^x\text{O}}{16\text{O}} \right)_{\text{Probe}}}{\left(\frac{{}^x\text{O}}{16\text{O}} \right)_{\text{VSMOW}}} - 1 \right) \times 1000 [‰] \quad \text{mit } x = 17, 18$$

1968 wurde von der International Atomic Energy Agency (IAEA) Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) als internationaler Standard etabliert, der sich von seiner Zusammensetzung am Ozeanwasser orientiert. Vor fast 40 Jahren wurden 70 Liter dieses Standards hergestellt. Die sich erschöpfenden Vorräte wurden letztes Jahr von der IAEA durch einen 300 Liter umfassenden Standard ersetzt, der lediglich um <0,01‰ im $\delta^{18}\text{O}$ vom ursprünglichen VSMOW abweicht (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY 2007). Definitionsgemäß ist $\delta^{18}\text{O} = \delta^{17}\text{O} = 0‰$ (für VSMOW). Ein positiver $\delta^x\text{O}$ -Wert bedeutet ein erhöhtes Verhältnis von ${}^x\text{O}/{}^{16}\text{O}$ in der Probe gegenüber dem im Standard. Ein negativer $\delta^x\text{O}$ -Wert zeigt ein niedrigeres ${}^x\text{O}/{}^{16}\text{O}$ -Verhältnis in der Probe gegenüber dem im Standard an. Das ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ -Verhältnis schwankt in Gesteinen, natürlichen Fluiden und atmosphärischen Gasen zwischen $-80‰$ (FUJITA and ABE 2006) und $+100‰$ (SAVARINO et al. 2007) relativ zum Meerwasser (COPLEN et al. 2002).

Das chemische Verhalten von Elementen ist durch deren Elektronenkonfiguration bestimmt. Isotope eines Elements verhalten sich aufgrund gleicher Elektronenkonfiguration chemisch weitgehend gleich (PACK 2006). Unterschiedliche Neutronenzahlen im Atomkern und damit verbundene kleine Massenunterschiede bedingen jedoch leicht unterschiedliches physikalisches Verhalten der Isotope. Isotopeneffekte jeglicher Art beruhen damit allein auf unterschiedlichen Massen isotopisch substituierter Phasen. Nach PACK (2006) werden vier verschiedene Prozesse unterschieden, die zu Isotopenvariationen führen:

- Kinetische massenabhängige Fraktionierung während einer Reaktion wie z. B. der Diffusion
- Massenabhängige Fraktionierung im Gleichgewicht zwischen zwei oder mehr koexistierenden Phasen
- Mischung von Reservoirs unterschiedlicher Isotopenverhältnisse
- Massenunabhängige Fraktionierung

O-Isotopenfraktionierungen, die bei Prozessen entsprechend den ersten drei Punkten entstehen, werden in den Kapiteln 2.3.4, 3.5 und 5 diskutiert. Die massenunabhängige Fraktionierung

nung wird in Kapitel 7.1 im Zusammenhang mit der Anwendung von ^{17}O als weiterem Marker zur Herkunftsklärung nichtmetallischer Ausscheidungen bei der Stahlherstellung erläutert.

1.3 Was ist Stahl?

In WEDDIGE (2001) findet sich folgende Definition: „*Stahl ist wissenschaftlich als Eisenwerkstoff, der weder Reineisen noch Gusseisen ist, zu definieren*“. Nach DIN (2000) ist Stahl „[...] ein Werkstoff, dessen Massenanteil an Eisen größer ist als der jedes anderen Elementes, dessen Kohlenstoffgehalt im Allgemeinen kleiner als 2% ist und der andere Elemente enthält. Eine begrenzte Anzahl von Chromstählen kann mehr als 2% C enthalten, aber 2% ist die übliche Grenze zwischen Stahl und Gusseisen“. Darüber hinaus ist die Warmformbarkeit ein typisches Stahlmerkmal (BERNS 1999, Verein Deutscher Eisenhüttenleute 1989). Entsprechend Tabelle 1 werden Stähle weiter nach ihrer chemischen Zusammensetzung und nach Hauptgüteklassen unterteilt.

Tabelle 1: Einteilung der Stähle nach chemischer Zusammensetzung und Hauptgüteklassen (DIN 2000).

Einteilung nach der chemischen Zusammensetzung	Einteilung nach Hauptgüteklassen
unlegierte Stähle	unlegierte Qualitätsstähle unlegierte Edelstähle
nichtrostende Stähle	nichtrostende Stähle
andere, legierte Stähle	legierte Qualitätsstähle andere legierte Edelstähle

Bei unlegierten Stählen erreicht kein Legierungselement den vorgegebenen Grenzwert. Legierte Stähle erreichen bei mindestens einem Legierungselement den vorgegebenen Grenzwert bzw. überschreiten diesen (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Grenzwerte zwischen legierten und unlegierten Stählen nach (DIN 2000).

Element	Grenzwert Gew.-%
Al	0,30
B	0,0008
Bi	0,10
Co	0,30
Cr	0,30
Cu	0,40
La	0,10
Mn	1,65 1)
Mo	0,08
Nb	0,06
Ni	0,30
Pb	0,40
Se	0,10
Si	0,60
Te	0,10
Ti	0,05
V	0,10
W	0,30
Zr	0,05
Sonstige mit Ausnahme von C, P, S, N	0,10
<p>Falls für Elemente, außer Mn, in der Erzeugnissnorm nur ein Höchstwert für die Schmelzanalyse festgelegt ist, ist ein Wert von 70% dieses Höchstwertes für die Einteilung zu verwenden.</p> <p>1) falls für Mn nur ein Höchstwert festgelegt ist, ist der Grenzwert 1,80 Gew.-%</p>	

Insgesamt werden nach der Stahl-Eisen-Liste in Deutschland 1928 Stahlsorten hergestellt (VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE 1990). Bei den während der Probennahmezeit in den Stahlwerken vergossenen Güten handelt es sich um Ti-Nb-stabilisierte ULC-IF-Stähle (**ultra-low carbon interstitial free steel**). Das sind Stähle, die sehr niedrige Kohlenstoffgehalte aufweisen und in deren Kristallstruktur „keine“ Fremdatome eingelagert sind. Diese sehr weichen Stähle werden für das Tiefziehen von Karosseriebauteilen benötigt. Bis zu einer Temperatur von 911°C liegt reines Eisen in einer kubisch-innenzentrierten Zelle vor (siehe Abbildung 1). Im α -Mischkristall (Ferrit) können maximal 0,02 Gew.-% C bei 723°C gelöst werden (siehe Abbildung 3).

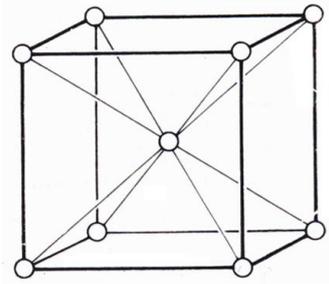


Abbildung 1: Kubisch-innenzentriertes Gitter des Ferrits (KLEBER et al. 1990)

Die maximalen C-Gehalte für IF-Güten in den beprobten Stahlwerken liegen zwischen 0,002 und 0,02 Gew.-%. IF-Stähle besitzen daher eine hohe Streckgrenze (DIN 2005), da das Wandern von Versetzungen nicht durch Kohlenstoffatome gehemmt wird. Bei der Abkühlung nach Warmumformung wird Kohlenstoff in den starken Carbid-Bildnern Ti und Nb gebunden (RICHARD 1969), die sich an Korngrenzen ausscheiden und zu einer Abbindung der restlichen interstitiell gelösten Kohlenstoffatome führen. Dadurch wird die benötigte Festigkeit der Tiefziehteile erreicht. Eine typische Zusammensetzung eines ULC-IF-Stahls ist in Abbildung 2 dargestellt.

	Element	Gew.-%
	C	0.003
	Si	0.21
	Mn	0.75
	P	0.01 max
	S	0.012 max
	Nb	0.01
	Ti	0.01

Abbildung 2: Photo eines Karosseriebauteils für PKWs und dessen typische chemische Zusammensetzung (ULC-IF-Stahl) (INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE 2007).

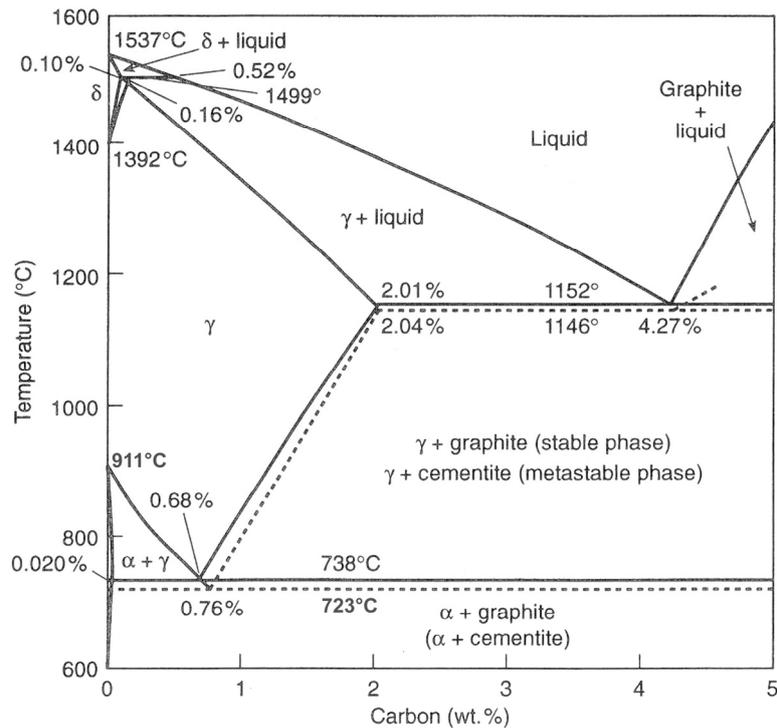


Abbildung 3: Der für die Stahlherstellung relevante Teil des Fe-C-Diagramms. Die gestrichelten Linien begrenzen Stabilitätsfelder des metastabilen Systems (Fe-Fe₃C), die durchgezogenen Linien die des stabilen Systems (Fe-C). Letzteres ist in der Praxis der Stahlherstellung weniger von Bedeutung (verändert nach TURKDOGAN 1996).

Bei Erwärmung auf eine Temperatur von 911°C unter Atmosphärendruck klappt das Gitter reinen Eisens in die kubisch-flächenzentrierte Zelle des γ -Eisens oder Austenits um (siehe Abbildung 3 und Abbildung 4). Die α/γ -Umwandlung ist nur mit einer geringen Lageveränderung der Fe-Atome verbunden (BERNS 1999). Dieser Gittertyp begünstigt die Einlagerung von C in die Kristallstruktur und erhöht dadurch die Zugfestigkeit des Stahls. Interstitiell werden darüber hinaus H, B, N und O im Austenit gelöst (TURKDOGAN 1996).

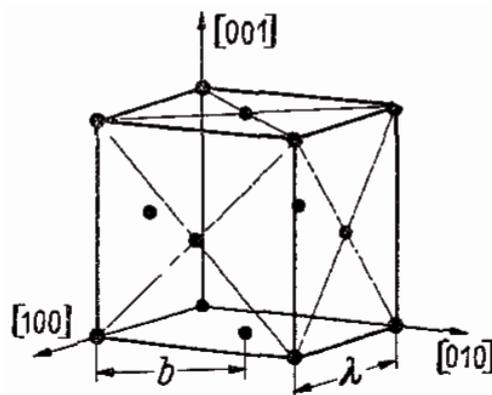


Abbildung 4: Kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit hkl -Achsenindizierung. Beim Austenit ist Kohlenstoff im Zentrum der Kristallstruktur gelöst (LEIBFRIED and DIETRICH 1951).

Bei 1392°C erfolgt die Umwandlung in δ -Eisen, welches wiederum durch eine kubisch-raumzentrierte Elementarzelle aufgebaut ist (siehe Abbildung 1 und Abbildung 3). Bei 1537°C ist der Schmelzpunkt von Eisen erreicht. In Abbildung 5 ist die Variation des Gitterparameters a in Abhängigkeit von der Temperatur der zwei möglichen kristallinen Modifikationen reinen Eisens dargestellt. Das Volumen der Elementarzelle des γ -Eisens ist etwa um den Faktor 2 größer als das des α - bzw. δ -Eisens (siehe Abbildung 5).

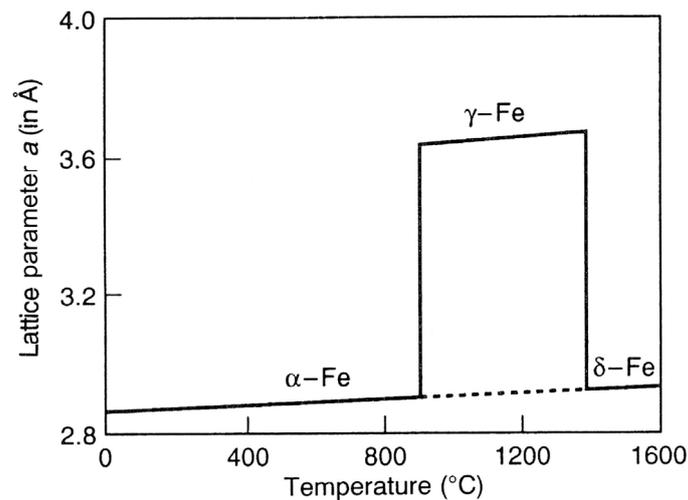


Abbildung 5: Variation des Gitterparameters a von reinem Eisen als Funktion der Temperatur (modifiziert nach TURKDOGAN 1996).

Als Faustformel gilt, dass die Löslichkeit von Legierungselementen in der Kristallstruktur des Eisens abhängig von deren Gittertyp ist. Im Stabilitätsbereich des Austenits werden bevorzugt Elemente eingebaut, die ein kubisch-flächenzentriertes Gitter besitzen (bei 25°C und 1 bar) wie Ni und Co. Diese Elemente erhöhen dadurch den Temperaturstabilitätsbereich des Austenits. Substitutionsmischkristalle mit den kubisch-innenzentriert kristallisierenden Elementen Si, Cr und V (bei 25°C und 1 bar) hingegen erhöhen die Stabilität des Ferrits (TURKDOGAN 1996).

1.4 Wie wird Stahl hergestellt?

Die bedeutendste Verfahrensrouten zur Herstellung von Stahl führt über die Erzeugung von flüssigem Roheisen im Hochofen, dessen Umwandlung zu Stahl im Konverter, einer Pfannenbehandlung zur Einstellung der gewünschten chemischen Zusammensetzung und über das Vergießen des Stahls bis hin zum Walzen. Darüber hinaus ist die Verfahrenslinie Elektrolichtbogenofen, Pfannenbehandlung, Gießbetrieb und Walzwerk in den Industrieländern von wesentlicher Bedeutung (siehe Abbildung 3) (PLESCHIUTSCHNIGG 1989).

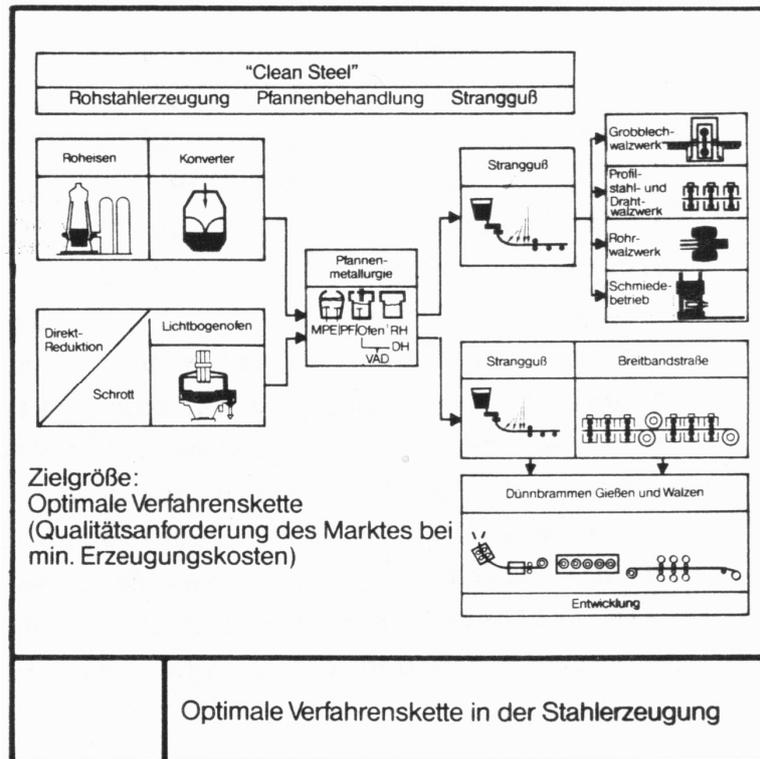


Abbildung 6: Dargestellt sind die beiden wichtigsten Verfahrensrouten: Hochofen - Konverter - Pfannenbehandlung - Gießen - Walzen und Lichtbogenofen - Konverter - Pfannenbehandlung - Gießen - Walzen (PLESCHIUTSCHNIGG 1989).

Der Großteil der Erze wird im Hochofen verhüttet (GUDENAU 1989b). Daher wird hier nur auf diese Verfahrensrouten eingegangen, die auch in den untersuchten Stahlwerken der ThyssenKrupp Steel AG Anwendung findet. Einsatzstoffe für den Hochofenprozess sind neben den Eisenerzen Zuschläge wie Kalkstein (CaCO_3), Dolomit ($\text{MgCa}[\text{CO}_3]_2$) und Kies (SiO_2), die als Möller bezeichnet werden. Koks dient als Brennstoff und Reduktionsmittel im Verhüttungsprozess und bildet mit dem Möller die Beschickung des Hochofens. Der Hochofen arbeitet als Schachtofen auf der Grundlage des Gegenstromprinzips, bei dem die Beschickung von oben nach unten sinkt. Gleichzeitig steigen die bei der Verbrennung des Koks entstehenden Reduktionsgase von unten nach oben. Hauptprodukte des Hochofens sind Roheisen, Gichtgas und Schlacke (siehe Abbildung 7) (GUDENAU 1989a, GUDENAU 1989b).

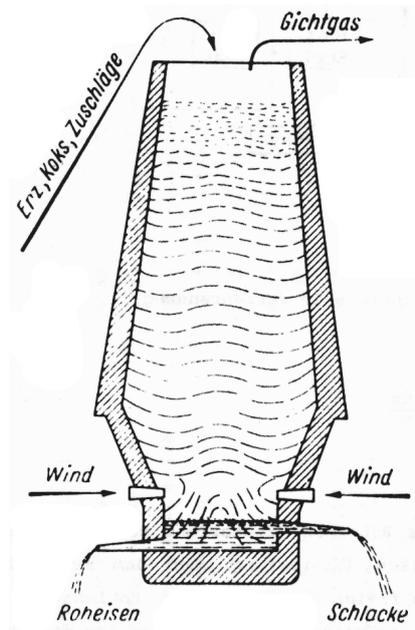
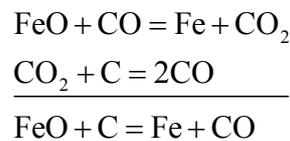


Abbildung 7: Einsatzstoffe und Produkte des Hochofens (GUDENAU 1989a).

Die direkte Reduktion von festen Eisenoxiden durch Koks ist für die Roheisenerzeugung von untergeordneter Bedeutung und verläuft nach GUDENAU (1989a) als gekoppelte Reaktion über:



Sie ist mit einem erheblichen Wärmeverbrauch verbunden und verschiebt das Boudouard-Gleichgewicht $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ auf die Eduktseite. Bei Temperaturen unter 400°C liegt das Gleichgewicht nahezu vollständig auf der CO_2 -Seite (siehe Abbildung 8). Mit zunehmendem Druck wird das Zustandsfeld des CO_2 immer größer, um die Gasmenge des Systems zu erniedrigen (Prinzip des kleinsten Zwangs von Le Chatelier). Je höher der CO_2 -Anteil des Gasgemisches ist, desto höher ist das Sauerstoffpotential und desto niedriger ist das Reduktionsvermögen (GUDENAU 2002). Deswegen ist die direkte Reduktion gering zu halten.

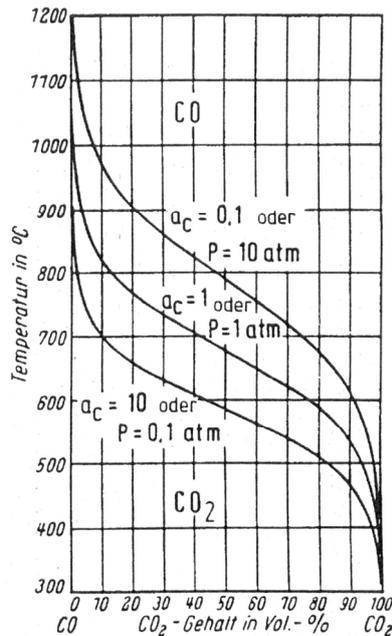
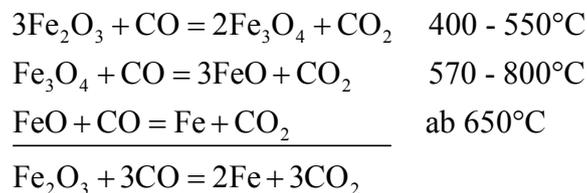


Abbildung 8: Temperatur- und Druckabhängigkeit der Aktivität von Kohlenstoff in CO/CO₂-Gasmischen (GUDENAU 2002).

Von wesentlicher Bedeutung ist die indirekte Reduktion der Eisenoxide über die Gasphase. Die Reduktion des Eisenoxids mit dem höchsten Sauerstoffanteil, des Hämatits (Fe₂O₃) mit 30,06 Gew.-% Sauerstoff, verläuft mit dem Reduktionsmittel CO nach GUDENAU (1989a) über folgende Reaktionen ab:



Das erzeugte Roheisen hat typischerweise eine Zusammensetzung wie in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Typische Zusammensetzung von in Deutschland erzeugtem Roheisen in Gew.-% (GUDENAU 2002).

C	Si	Mn	P	S
4,2-4,5	0,25-0,8	0,2-0,6	0,07-0,13	0,01-0,035

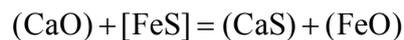
Bei der Reduktion der Erze wird Schwefel in das Roheisen eingebracht, der zu 80% vom Koks und zu 20% vom Möller stammt. Schwefel hat negative Auswirkungen z. B. auf Formbarkeit, Zähigkeit, Korrosionsanfälligkeit und die Schweißbarkeit des Stahls. Der Hochofen ist ein guter metallurgischer Reaktor zur Entschwefelung über die basische Schlackenphase,

da hierfür reduzierende Bedingungen benötigt werden (TURKDOGAN 1996). Die Hochofenschlacke besteht aus den nichtreduzierten Anteilen der Erze (Gangart), den Zuschlägen und der Koksasche. In Tabelle 4 ist eine typische Hochofenschlackenzusammensetzung dargestellt.

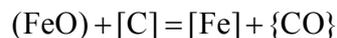
Tabelle 4: Hochofenschlackenzusammensetzung in Gew.-% nach GUDENAU (1989a).

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
33-35	40-43	5-10	10-13

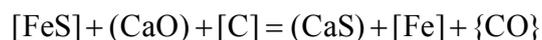
Als Reduktionsmittel zur Entschwefelung kommen Metalle in Frage, deren Sulfide ein Schwefelpotential haben, das niedriger ist als das der Eisensulfide. Dies sind Ca und Mg, die als Oxide zugesetzt werden. Im Stahlwerk wird Branntkalk (CaO) eingesetzt, der mit Eisensulfid reagiert:



Wie in der hüttenmännischen Praxis üblich, stehen runde Klammern für flüssige Reaktanden, geschweifte für gasförmige, eckige für gelöste und spitze für feste. Da die Aufnahmefähigkeit der Schlacke für CaS und FeO begrenzt ist, wird fortlaufend ein Schlackenwechsel vorgenommen. Darüber hinaus wird Eisenoxid nach folgender Gleichung weiter reduziert:



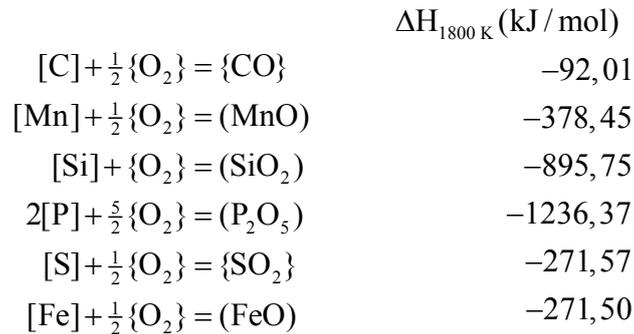
Daraus lässt sich folgende Nettoreaktion ableiten:



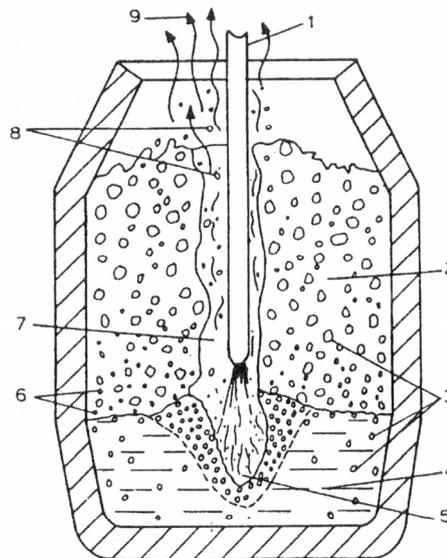
Aus dem Hochofen wird massenmäßig mehr als doppelt so viel Gichtgas ausgebracht wie Roheisen und Schlacke. Im Durchschnitt enthält das Gichtgas 20-22% CO₂, 20-22% CO, 1-4% H₂ und 54-56% N₂ (GUDENAU 1989a).

Das Roheisen enthält 4,2-4,5 Gew.-% C und andere unerwünschte Begleitelemente, die seinen begrenzten Nutzen als Werkstoff bedingen (siehe Tabelle 3). Im Konverter wird durch das Herausbrennen von C aus Roheisen Stahl erzeugt. Der Prozess wird Frischen genannt und dient neben der Entkohlung auch der Entfernung von Si, Mn, P und S. Bei dem Prozess werden Elemente, die eine höhere Affinität zu Sauerstoff besitzen als Eisen, aus der Schmelze entfernt und von der Schlacke absorbiert oder sie entweichen als Gase. Die Einsatztemperatur liegt im Konverter bei 1295 bis 1350°C (GUDENAU 2002). Die Oxidationsreaktionen sind

stark exotherm und erfordern keine Energiezugabe, vielmehr wird mit Hilfe von Schrott das Stahlbad gekühlt. Nach GUDENAU (2002) laufen folgende Frischreaktionen ab:



Die angegebenen ΔH -Werte charakterisieren die frei werdende Reaktionswärme. Es gibt verschiedene metallurgische Reaktionsgefäße für den Frischprozess, an dieser Stelle soll beispielhaft der LD-Konverter (Linz-Donawitz) beschrieben werden. In Abbildung 9 sind die Geometrie des LD-Konverters und die verschiedenen Reaktionsbereiche während des Frischens gekennzeichnet.



1. Blaslance; 2. Schaum Schlacke; 3. CO-Blasen; 4. Schmelze; 5. Brennfleck;
6. Eisentropfen; 7. Lankenkanal; 8. versprühte Eisentropfen; 9. Brauner Rauch

Abbildung 9: Skizze des LD-Konverters während der Hauptphase der Entkohlung (GUDENAU 2002).

Das wichtigste Merkmal des LD-Konverters ist das Einblasen von Prozess- O_2 über eine gekühlte Toplanze von oben. Bei der ThyssenKrupp Steel AG in Duisburg werden im Stahlwerk Bruckhausen zwei LD-Konverter mit einem Chargengewicht von 380 t eingesetzt. In den Stahlwerken in Duisburg wird ein kombiniertes Blasen zur besseren Durchmischung der Schmelze über Bodendüsen mit den Inertgasen N_2 und Ar durchgeführt. Über die Lanze wird als Schlackenbildner staubförmiges CaO eingeblasen, das mit FeO niedrigschmelzende Eu-

tektika bildet. CaO dient der Erhöhung der Basizität der Schlacke und vermindert dadurch den Verschleiß der feuerfesten Auskleidung des Konverters.

Zu Beginn des Kohlenstoffabbrandes wird eine flüssige FeO-Schlacke gebildet, die später wieder reduziert wird und die die hohe Entkohlungsgeschwindigkeit ermöglicht. Etwa $\frac{2}{3}$ der Entkohlung findet in der Schlacke statt, ein weiterer großer Teil direkt im Brennfleck (siehe Abbildung 9). Aufgrund der starken Verwirbelung liegt im Brennfleck eine Vier-Komponenten-Dispersion aus Eisentropfen, Schlacke (CaO-SiO₂-FeO-MnO), Gasblasen (CO) und festen Partikeln (SiO₂ und CaO) vor (GUDENAU 2002). Das sich bildende CO kann durch einen Kanal um die Lanze entweichen. Aus dem Brennfleck herausgeschlagene Fe-Tropfen werden in der Schlacke oxidiert oder gelangen zurück in die Schmelze.

Der Abbrandverlauf der Elemente beim Frischen ist in Abbildung 10 dargestellt. Zu Beginn des Frischens wird vor allen Dingen Si verschlackt. Nach dem Richardson-Jeffes-Diagramm (TURKDOGAN 1996) besitzt Si ein niedriges Sauerstoffpotential und wird deshalb am schnellsten abgebaut. Dabei bildet es durch seine hohe O-Affinität die stabilsten Oxide. So wird FeO aus der Schlacke in Anwesenheit von hohen Si-Konzentrationen direkt reduziert. Nach 25% der Gesamtblaszeit ist der gewünschte Si-Gehalt der Schmelze eingestellt. Die Mn-Verschlackung verläuft ähnlich der von Si. In Abbildung 10 ist zu erkennen, dass der Mn-Gehalt der Schmelze beim Frischen nach $\frac{3}{4}$ der Zeit ein Maximum erreicht. Dies liegt an der Reduktion von MnO aus der Schlacke nach Beendigung des Si-Abbrandes. Zum Ende der Blaszeit sinkt der Mn-Gehalt der Schmelze erneut.

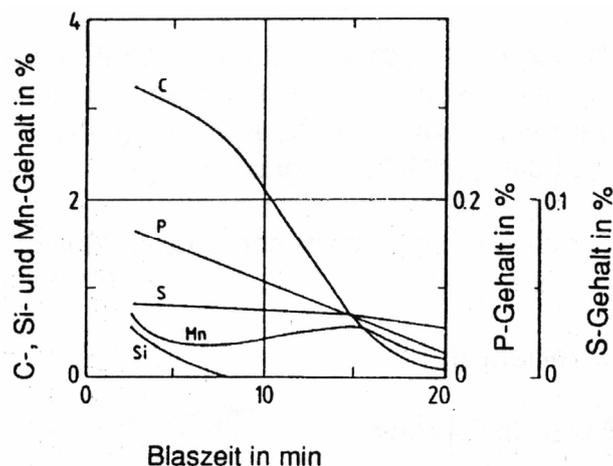
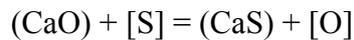


Abbildung 10: Abbrandverlauf der Elemente beim Konverterprozess (GUDENAU 2002).

Der Konverter ist durch die oxidierenden Bedingungen kein besonders gutes Aggregat zur Entschwefelung (siehe Abbildung 10), für die reduzierende Bedingungen und eine hohe

Kalkaktivität benötigt werden. Eine geringe Entschwefelung verläuft jedoch über die Schlackenphase unter Bildung von Calciumsulfiden ab:



Die Tiefentschwefelung findet bei der Nachbehandlung in der Pfanne statt. Am Ende des Frischens werden Sauerstoffgehalte im Stahl von 500 bis 700 ppm erreicht, die Abstichttemperatur beträgt ca. 1650°C (DEKKERS 2002). Nach ZHANG and THOMAS (2002) liegt der O-Gehalt beim Abstich zwischen 450 bis 800 ppm. Nach INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE (2007) kann der O-Gehalt bis 1000 ppm betragen. Dabei ist der Sauerstoff in atomarer Form im Stahl gelöst (TURKDOGAN 1996). Die Löslichkeit von Sauerstoff im Stahl ist temperaturabhängig und nimmt mit sinkender Temperatur stark ab. Die maximale Löslichkeit von O in reinem Eisen beträgt 0,16 Gew.-% (TURKDOGAN 1996). Beim Abkühlen von Stahlschmelzen sinkt die Löslichkeit von O bis zum vollständig erstarrten Stahl von 5 ppm auf annähernd null (DEKKERS 2002).

Früher war nach dem Konverterprozess die Stahlherstellung „vollendet“ (VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE 1989). Der Stahl wurde dann im Blockgussverfahren als Block in unten geschlossene Kokillen vergossen. Heute schließen sich an das Frischen Nachbehandlungsverfahren an, die bis zum Erstarren des Stahls in der Kokille als Sekundärmetallurgie bezeichnet werden (GUDENAU 2002). Diese dient der Erhöhung der Qualität des Werkstoffs durch Ablauf folgender metallurgischer Arbeiten (VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE 1989):

- Legierungseinstellung
- Homogenisierung von Temperatur und Zusammensetzung
- Entkohlung
- Entschwefelung
- Entphosphorung
- Entfernung von Spurenelementen
- Entgasung
- Desoxidation
- Einschlusseinformung
- Verbesserung des Reinheitsgrades
- Beeinflussung des Erstarrungsgefüges

Der hohe Sauerstoffgehalt, den der Rohstahl nach dem Frischen hat, muss vor dem Stranggießen abgesättigt werden, da der Stahl sonst beim Erkalten anfangen würde zu „kochen“. Der gelöste Sauerstoff würde mit C zu CO reagieren und den Stahl aufschäumen lassen. Um dies

zu verhindern, wird der Restsauerstoff bei der Desoxidation durch geeignete sauerstoffaffine Elemente, die meist während des Abstichs zugegeben werden, abgebunden (VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE 1989). Der Hüttenkundler spricht vom Beruhigen des Stahls. Al ist als Desoxidationsmittel weitverbreitet (DEKKERS et al. 2001, OVTCHINNIKOV 2001). Das Al reagiert mit dem Sauerstoff zu Al_2O_3 , das sich in der Pfannenschlacke abscheidet. Unterstützt wird das Aufsteigen der Desoxidationsprodukte durch Inertgasspülen. Grund für den Einsatz von Al als Desoxidationsmittel ist zum einen seine hohe Effizienz bei vergleichsweise geringen Kosten (ROBINSON et al. 1979), zum anderen schwimmt das beim Desoxidieren gebildete Al_2O_3 schnell in die Schlacke auf (PLÖCKINGER 1963). Darüber hinaus gibt Al dem Stahl eine feinkörnige Struktur (ROBINSON et al. 1979). Bereits bei einem Gehalt von 0,01 Gew.-% Al liegt der O-Gehalt im Stahl bei 1600°C bei ca. 0,00045 Gew.-% (siehe Abbildung 11). Bemerkenswert ist, dass bei einem Al-Gehalt von ca. 0,5 Gew.-% der O-Gehalt wieder steigt. In der Praxis wird der Al-Gehalt auf 0,03 bis 0,05 Gew.-% eingestellt, was eine fast vollständige Umsetzung des Sauerstoffs gewährleistet (GUDENAU 2002).

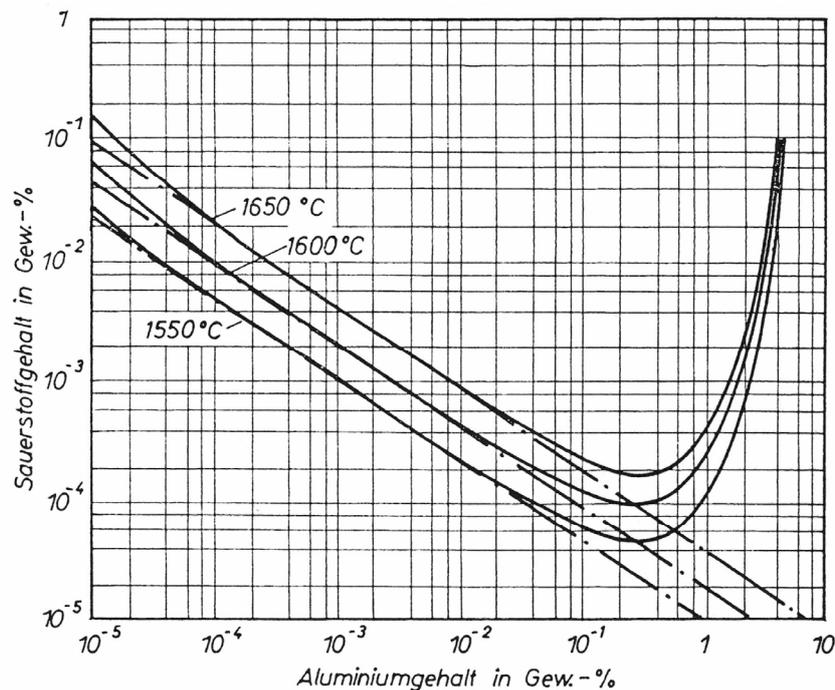


Abbildung 11: O-Gehalt in Fe-Schmelzen in Abhängigkeit vom Al-Gehalt (KNÜPPEL 1970).

Bei der Vakuumbehandlung wird unter vermindertem Druck von 1 bis 3 Torr (Grobvakuum) die gütespezifische Legierungseinstellung vorgenommen. Beim Vakuumfrischen wird der Kohlenstoffgehalt weiter gesenkt. Beim RH-Vakuumverfahren (Rheinstahl-Heraeus) wird ein Vakuumgefäß, welches zwei feuerfeste Eintauchstutzen besitzt, in die Pfanne eingetaucht (siehe Abbildung 12). Der atmosphärische Druck drückt die Schmelze in das evakuierte Vakuumgefäß, Fördergas (Argon) lässt die Schmelze umlaufen. Über eine Schleuse können Le-

gierungsmittel zugegeben werden. In der Vakuum-Umlaufanlage erfolgen die Tiefenentkohlung und eine Entfernung von Wasserstoff und Stickstoff.

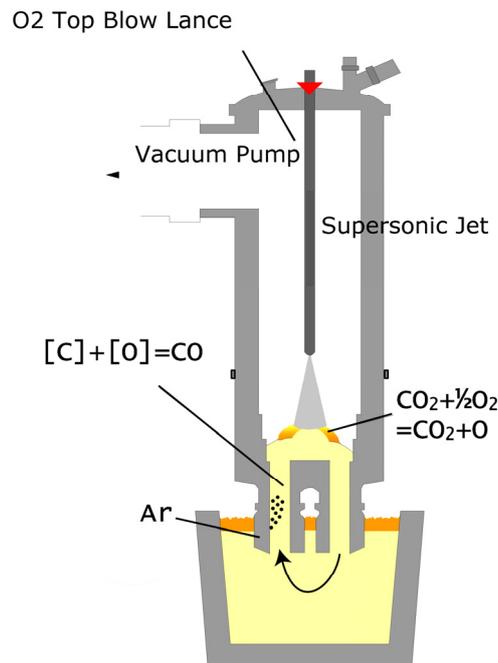


Abbildung 12: RH-Vakuumanlage mit feuerfesten Einlaufstutzen zur Überführung der Schmelze aus der Pfanne in den Unterteil des Vakuumbehandlungsgefäßes (verändert nach INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE 2007).

Nach der Vakuumbehandlung ist das Legieren des Stahls abgeschlossen und die Pfanne wird zur Stranggusshalle transportiert. Im Gegensatz zum Blockguss wird hier der Stahl in eine unten offene Durchlaufform gegossen, die die Stahlherstellung revolutionierte. 1887 wurde von R. M. Daelen die wassergekühlte Durchlaufkokille erstmals vorgeschlagen (ELFSBERG 2003). Erst mit der oszillierenden Kokille, die von Siegfried Junghans 1933 eingeführt wurde, konnte das Problem von Metallanfrierungen an der Kokille und Seigerungen beseitigt werden. Zunächst wurde erst Nichteisenmetall im Strang vergossen. Ernsthaftige Versuche, Stahl im Stranggussbetrieb zu verarbeiten, gab es Mitte der 1940er Jahre in den USA und in Deutschland (GUDENAU 2002).

Beim Stranggießen wird der Stahl aus einer Gießpfanne über ein Schattenrohr in den Verteiler (engl. Tundish) vergossen (siehe Abbildung 13). Unterhalb der Pfanne befindet sich ein System von Schieberplatten, mit dessen Hilfe die Pfanne geöffnet werden kann. Um die Platten bei befüllter Pfanne bewegen zu können, werden sie zuvor mit Schiebersand bedeckt. Dieser verflüssigt sich nicht bei Kontakt mit der Schmelze in der Pfanne, sondern wird hierbei lediglich oberflächlich gesintert. Das Schattenrohr schützt den Gießstrahl vor Reoxidation durch Luft-O₂. Das Feuerfest-Material (FF-Material) der Pfanne besteht aus kohlenstoffgebundenem

Schmelzmagnesia (siehe Kapitel 4.2.4 und 4.3.3), das Schattenrohr überwiegend aus Al_2O_3 und Kohlenstoff.

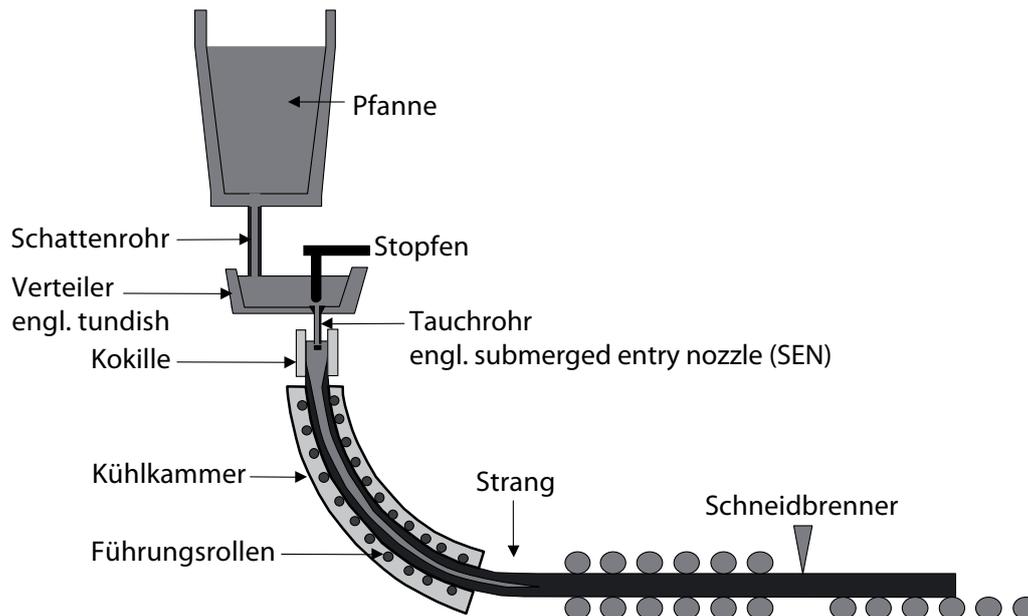


Abbildung 13: Skizze eines Querschnitts einer Stranggussanlage (verändert nach BINNS et al. 2001).

Der Tundish ist ein Zwischengefäß, in dem die Schmelze beim Brammenstranggießen auf zwei Stränge verteilt wird. Beim Pfannenwechsel dient der Tundish als Pufferaggregat zwischen Pfanne und Kokille und ermöglicht damit ein kontinuierliches Gießen von mehreren Schmelzen (Sequenzguss). Darüber hinaus dient er der Abscheidung nichtmetallischer Einschlüsse in die Schlacke, die durch Wehre begünstigt wird. Die Tundishschlacke besteht aus einer heterogenen, teilweise flüssigen SiO_2 - Al_2O_3 - CaO -Masse. Diese wird aus zwei Schichten gebildet, die nacheinander auf die Schmelze gegeben werden und sich bei ihrer Verflüssigung mischen. Die untere Schicht besteht aus flüssigem Abdeckpulver (Calciumaluminat), das die Schmelze vor Reoxidation durch Luft- O_2 schützt. Darüber befindet sich eine Schicht aus teilweise flüssiger Reisschalenasche (>95 Gew.-% SiO_2), die den Stahl vornehmlich thermisch isoliert. Reisschalenasche entsteht bei Verbrennung von Reisschalen und besteht fast ausschließlich aus biogenem SiO_2 . Das Verschleißfutter (Spritzmasse oder Verteilerrinnenmasse, kurz VTR-Masse) des Tundishs besteht nahezu vollständig aus Periklas (MgO) und muss nach einer Gießsequenz (meist vier bis sieben Schmelzen) neu zugestellt werden. Über zwei Tauchrohre gelangt der Stahl vom Tundish in die wassergekühlten Kupferdurchlaufkokillen. Über Stopfen kann die Durchflussmenge durch das Tauchrohr reguliert werden. Der Stopfen besitzt entlang seiner Längsachse einen durchgehenden Hohlraum. Über diesen Kanal wird Argon eingeleitet, das am Stopfenende in den Stahl gelangt. Das aufsteigende Inertgas fördert die Abscheidung von Oxideinschlüssen im Tundish. Das FF-Material des Tauchrohres besteht

überwiegend aus Al_2O_3 , SiC und Kohlenstoff (siehe Kapitel 4.2.5). In der Kokille erstarrt der Stahl am Kontakt zum Kupfer direkt. Es bildet sich eine feste Strangschale, die dem im Inneren befindlichen, flüssigen Stahl (Sumpf) Halt verschafft. Die Kokille wird mit Gießpulver abgedeckt, das überwiegend aus Al_2O_3 und SiO_2 zusammengesetzt ist und die Kokillenschlacke bildet. Beim Abziehen des Strangs wird dieser kontinuierlich gekühlt, Schneidbrenner zerschneiden das Halbzeug zu Brammen. Eine detailliertere, graphische Darstellung einer Brammenstranggussanlage findet sich in Kapitel 12.5, Abbildung 7.

1.5 Nichtmetallische Einschlüsse im Stahl und Clogging

In den letzten Jahrzehnten sind die Anforderungen an die Stahlhersteller bezüglich der Quantität wie auch insbesondere der Qualität der erzeugten Stähle stetig gestiegen (PLESCHIUTSCHNIGG 1989). Die Verbesserung des Reinheitsgrades von Stählen erfordert sehr niedrige Gehalte von S, O, P, N, H, C und nichtmetallischen Einschlüssen (OVTCHINNIKOV 2001, ZHANG and THOMAS 2002, ZHANG and THOMAS 2003b, LANGE 1988, MORRISON 1989, AHLBORG et al. 2003). Letztere beeinflussen durch Anzahl, Morphologie und Art den Reinheitsgrad (DEKKERS et al. 2004b, LUO 2001). Zur Bewertung des Reinheitsgrades wird in der Industrie der Gesamtsauerstoffgehalt des Stahls herangezogen. Da der Gehalt an gelöstem O im Stahl konstant ist, gibt der Gesamtsauerstoffgehalt Aufschluss über nichtmetallische Einschlüsse im Stahl (DEKKERS et al. 2004b). In Abhängigkeit von ihrer Herkunft werden sie als exogen oder endogen klassifiziert (VAN DER EIJK et al. 2000, OVTCHINNIKOV 2001, JUVONEN 2004, ZHANG and THOMAS 2003b, PACK et al. 2005). Erstere stammen von erodiertem FF-Material (z. B. Verteilerauskleidung, Pfannensteine) und von Mitlaufschlacke aus der Pfanne und/oder dem Verteiler (OVTCHINNIKOV et al. 2003). Letztere entstehen bei der Oxidation des legierten Aluminiums in der Schmelze (PACK et al. 2005). In der modernen metallurgischen Praxis treten exogene Einschlüsse im Stahl weit gegenüber endogenen zurück. Nach OVTCHINNIKOV (2001) werden Oxideinschlüsse entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung unterteilt in:

- Typ FeO mit diadochem Einbau von Mangan (MnO oder $(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}$)
- Tonerdetyp (Al_2O_3)
- Spinelltyp, meist Spinell (MgAl_2O_4), bei oxidierenderen Bedingungen Hercynit (FeAl_2O_4), Galaxit (MnAl_2O_4)
- Silikattyp: zu diesem Einschlusstyp gehören Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) und Rhodonit ($(\text{Ca},\text{Mn})\text{SiO}_3$)
- $2\text{MnO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, Fayalit (Fe_2SiO_4) und (Fe,Mn)-Silikate von unterschiedlicher Zusammensetzung

Nach dem Zeitpunkt der Entstehung bezeichnen OVTCHINNIKOV et al. (2003) und OVTCHINNIKOV (2001) primäre Desoxidationsprodukte als Einschlüsse, die direkt nach Zugabe des Desoxidationsmittels entstehen. Sekundäre Desoxidationsprodukte kristallisieren während der Abkühlung der Stahlschmelze bis zur Solidustemperatur. Diese scheiden sich aufgrund ihrer geringen Größe und steigender Viskosität der Schmelze mit abnehmender Temperatur schlechter ab. Die Löslichkeit des Desoxidationsmittels und insbesondere die von O sind stark temperaturabhängig und nehmen mit sinkender Temperatur ab. Dies führt im Stabilitätsfeld zwischen Liquidus und Solidus (siehe Abbildung 3) sowohl zu einer Anreicherung von O als auch zu einer Anreicherung des Desoxidationsmittels in der Restschmelze. Die dabei gebildeten tertiären Desoxidationsprodukte werden kaum abgeschieden und beeinflussen somit stark die Materialeigenschaften des Stahls. Einschlüsse, die erst im durchgestarteten Zustand wachsen, werden als Quartäreinschlüsse bezeichnet (OVTCHINNIKOV 2001). In dieser Studie sind mit Desoxidationsprodukten stets Einschlüsse gemeint, die beim Desoxidieren in der Pfanne gebildet werden.

In aluminiumberuhigten Stählen bilden Tonerdeinschlüsse (trigonal-rhomboedrische α -Modifikation des Korunds) den vorherrschenden Typ nichtmetallischer Einschlüsse (TOULOUSE et al. in press, BANNENBERG 1995, PLESCHIUTSCHNIGG 1989, ZIMMERMANN 1974). Das Aluminium reagiert mit Sauerstoff zu festen Tonerdeinschlüssen, die durch Absorption in Pfannen-, Verteiler- und Kokillenschlacke zum überwiegenden Teil aus der Schmelze entfernt werden (SHANNON and SRIDHAR 2004).

Nichtmetallische Einschlüsse haben zwei schädigende Einflüsse. Zum einen wirken sie sich produkt-, zum anderen prozessschädigend aus. Die Art des Einschlusses hat großen Einfluss auf mechanische Eigenschaften des Stahls (KIESSLING 1997, NICHOLSON and GLADMAN 1986). In Bezug auf den vergossenen Stahl sind das nach ZHANG and THOMAS (2002) folgende Auswirkungen durch oxidische und sulfidische Einschlüsse:

- Formbarkeit (Anisotropie)
- Kerbschlagzähigkeit
- Tiefziehfähigkeit
- Zähigkeit
- Dauerfestigkeit

Nach DEKKERS (2003) verhalten sich Einschlüsse im Stahl beim Walzen auf drei verschiedene Weisen (siehe Abbildung 14).

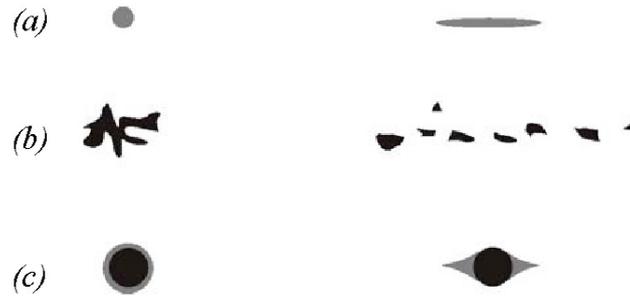


Abbildung 14: Form von Einschlüssen im Stahl vor (links) und nach dem Walzen (rechts). (a) duktile Einschlüsse, (b) spröde Einschlüsse und (c) nicht verformbare, sphärische Einschlüsse mit einem duktilen Rand (DEKKERS 2003).

Plastisch lassen sich MnS-Einschlüsse verformen (a), Al_2O_3 -Einschlüsse werden beim Walzen spröde verformt und zerbrechen zu irregulären Partikeln (b). Die runden Calciumaluminateneinschlüsse werden nicht verformt (c) (siehe Abbildung 14). WIJK (1995) unterteilt vier verschiedene Arten von deformierten Einschlüssen, HILTY and KAY (1985) fünf. Dabei handelt es sich um weitere Unterteilungen der drei Haupttypen.

Die Größe nichtmetallischer Einschlüsse variiert zwischen $<50 \mu\text{m}$ bis zu einigen hundert Mikrometern (ZIMMERMANN 1974, PLESCHIUTSCHNIGG 1989, PACK 2000). Der hohe Reinheitsgrad von IF-Stählen bedingt maximale Einschlussgrößen von $100 \mu\text{m}$ (ZHANG and THOMAS 2002).

Nichtmetallische Einschlüsse können aber nicht nur das Produkt schädigen, sondern wirken sich auch negativ auf den Stranggießprozess selbst aus (DEKKERS et al. 1999). Beim Gießen lagern sich Einschlüsse innerhalb des Tauchrohres ab – es entsteht Clogging (engl. das Verstopfen). Oxidische Ablagerungen finden sich auch an der Tauchrohrunterseite (siehe Abbildung 38 und in Kapitel 12.2 Abbildung 1). Das keramische Tauchrohr wächst durch die Präzipitate von außen nach innen zu. Dies kann zu einer Verringerung der Durchflussmenge bis hin zum Gießabbruch führen (TOULOUSE et al. in press). Das lässt die Produktionskosten steigen (RACKERS and THOMAS 1995), da weniger Schmelzen vergossen werden können (JÖNSSON et al. 2005) und Tauchrohre häufiger gewechselt werden müssen (THOMAS and BAI 2001). Clogging kann einen asymmetrischen Gießstrahl verursachen, wodurch es zu unerwünschten Strömungsverhältnissen in der Kokille (THOMAS and BAI 2001) und zu asymmetrischer Einschlussverteilung im Strang kommt (siehe Abbildung 15) (ZHANG and THOMAS 2003a).

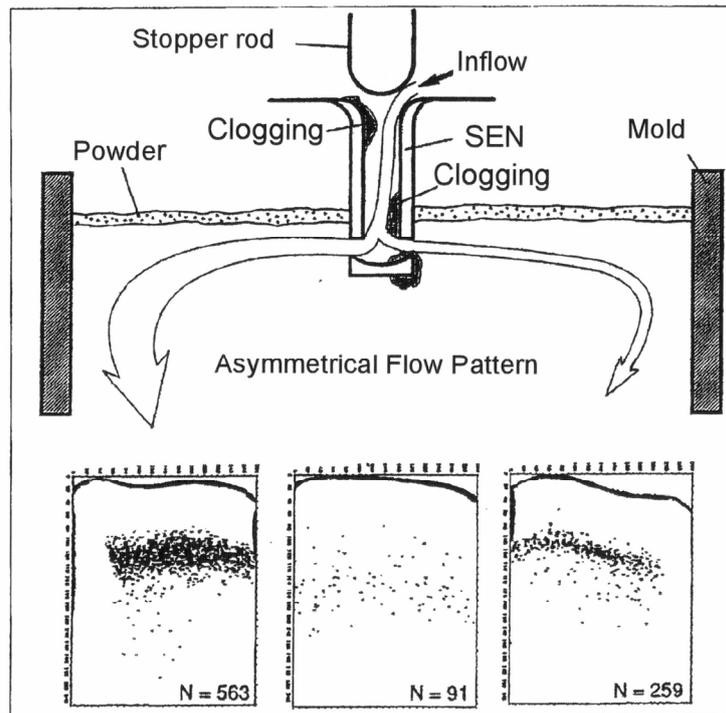


Abbildung 15: Asymmetrische Einschlusskontamination eines Strangs, verursacht durch asymmetrischen Gießstrahl aufgrund von Clogging im Tauchrohr (ZHANG and THOMAS 2003b).

Erodiertes Clogging gelangt in die Schmelze und kann zu Oberflächendefekten des Stahls führen (DEKKERS et al. 2002, DEKKERS 2003). Große, mitgerissene Cloggingfragmente führen zu einer deutlichen Herabsetzung des Reinheitsgrades.

THOMAS and BAI 2001 (2001) und KEMEY (1998) unterscheiden abhängig von dem Entstehungsmechanismus folgende Typen von Clogging:

- Ablagerung von im Stahl vorliegenden Oxiden an der Tauchrohrwand
 - Desoxidationsprodukte
 - Reoxidationsprodukte durch Kontakt der Schmelze mit Luft
 - Mitlaufschlacke
 - exogene Einschlüsse mit anderen Quellen
 - Einschlussmodifikation durch chemische Reaktionen
- Bildung von Oxiden in der Nähe der oder direkt an der Tauchrohrwand
 - Aspiration von Luft in das Tauchrohr
 - Chemische Reaktion zwischen FF-Material des Tauchrohres und Stahl
- Stahlanfrierungen

- geringe Vorheizung des Tauchrohres oder hohe Wärmeverlustrate
- lokale Erhöhung der Liquidustemperatur durch Entmischung

In der Praxis besteht Clogging häufig aus einer Kombination von mehreren Typen, wobei es schwierig ist, die genaue Ursache festzustellen (THOMAS and BAI 2001). In der weitergehenden Arbeit ist mit Clogging stets die nichtmetallische Fraktion gemeint. Die Arbeiten von DEKKERS et al. (2003), DEKKERS et al. (2002), DEKKERS (2002), und DEKKERS et al. (2004c) zu Einschlüssen im Stahl und Clogging konzentrieren sich auf morphologische Untersuchungen. Danach ist Reoxidation der Grund für die Entstehung von Clogging. BASU et al. (2004) schreiben, dass Reoxidation von Stahl zu Clogging führen kann. Daher sollten z. B. die Anteile an reduzierbaren Komponenten ($\text{SiO}_2 + \text{FeO}_x + \text{MnO}$) im Schiebersand weniger als 10 Gew.-% ausmachen. DAWSON (1990) führt Strömungsexperimente durch und kommt zu dem Schluss, dass das Zusetzen von Tauchrohren durch eine Separation des Gießstrahls verursacht wird. Die Aufteilung des Gießstrahls geht danach einher mit der Bildung von Wirbeln, wodurch Einschlüsse direkt an der Tauchrohrwandung abgelagert werden. FUHR and CICUTTI (2003) schließen aus morphologischen, chemischen und mineralogischen Untersuchungen, dass Clogging in den meisten Fällen mit der Zusammensetzung von im Stahl vorliegenden nichtmetallischen Einschlüssen zusammenhängt und dass Clogging entsteht, wenn die Menge an festen Einschlüssen einen kritischen Wert überschreitet. MUKAI and ZEZE (2003) schließen aus Experimenten in wässrigen Lösungen, dass die Bewegung feiner Teilchen eine Folge von Grenzflächenspannungsradien ist und dies in enger Beziehung zur Cloggingproblematik steht. SASAI and MIZUKAMI (2003) untersuchen Clogging von calciumbehandelten Stahlschmelzen und entwickeln ein Tonerde-Adhäsions-Modell. Sie führen Clogging auf Partikel zurück, die bereits in der Schmelze vorlagen, bevor diese abgelagert wurden. SASAI and MIZUKAMI (2002) untersuchen Clogging während auftretender Reoxidation von Stahl im Tundish. Danach entsteht im Tundish flüssiges FeO , was nicht reduziert, sondern in das Tauchrohr und die Kokille weitertransportiert wird. Sie leiten ab, dass flüssiges FeO in diesem Fall als Binder für die Anhaftung von Al_2O_3 an die Tauchrohrwandung fungiert. VERMEULEN et al. (2000) schlagen vor, dass die Reduktion von SiO_2 aus dem FF-Material des Tauchrohres O-Donator für die Bildung von Clogging ist. Dabei reagiert SiO_2 mit C zu gasförmigem SiO und CO, die das legierte Al im Stahl zu Tonerde oxidieren. Die *In-Situ*-Bildung von Al_2O_3 im Tauchrohr durch SiO ist bei dieser Studie nicht möglich, da das Tauchrohr kein SiO_2 enthält (siehe Kapitel 4.2.5). HÖLLER (1999) schreibt darüber hinaus, dass die Reduktion von Na_2O und K_2O aus dem FF-Material die Ansatzbildung in Tauchrohren verstärkt. Die Alkalien stammen danach aus der Graphitgangart. Als Hauptursache für Clogging sieht er die Oxidati-

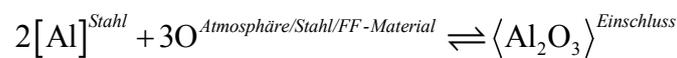
on von Al durch CO an der Tauchrohrwandung. Ein vollständiges Verschwinden von Quarz im FF-Material des Tauchrohres würde häufig beobachtet werden und durch den starken Unterdruck im Tauchrohr zur Einsaugung der Gasphasen führen. Dabei würde es zu Oxidationsreaktionen am Kontakt Stahl/FF-Material kommen. OGIBAYASHI (1994) führt morphologische Untersuchungen von Clogging durch. Danach besteht Clogging aus einem Netzwerk von Tonerde. Als Bildungsmechanismus wird der gleiche wie bei VERMEULEN et al. (2000) angenommen (siehe oben). Auch THOMAS and BAI (2001) berichten, dass C aus dem FF-Material von Tauchrohren mit Bindern und Verunreinigungen zu CO reagiert, welches dann zur Reoxidation des Stahls führt. Nach POIRIER and THILLOU (1994) geht Clogging auf Gastransfer durch das Tauchrohr zurück, wodurch der Luftdurchlässigkeit des FF-Materials eine essentielle Bedeutung zukommt. Eine etwaige Permeabilität des Tauchrohres ist aus sauerstoffisotopischer Sicht weder bei dieser Studie noch bei den Studien von PACK (2000) und PACK et al. (2005) festgestellt worden. KEMEY (1998) schlägt die Einrichtung eines Clogging-Indikators durch Messung bestimmter Prozessgrößen vor. Bei Erreichen bestimmter Indikationswerte wie z. B. einer erniedrigten Gießgeschwindigkeit könnten geeignete Gegenmaßnahmen wie z. B. Calciumzugabe erfolgen. JÖNSSON et al. (2005) führen *In-Situ*-Experimente im Labor zur Cloggingbildung durch. Mit morphologischen Untersuchungen und thermodynamischen Berechnungen wird versucht, die Mechanismen, die hinter Clogging stehen, besser zu verstehen. KEMEY (1998) schreibt, dass es aufgrund von unzureichender quantitativer Analyse häufig schwierig ist, die Änderung von Prozessparametern in Bezug zu setzen zu der Änderung des Ausmaßes von Clogging. Ein quantitatives Modell zur Herkunft von Clogging wird in Kapitel 3.5 und bei TOULOUSE et al. (in press) in Kapitel 12.5 beschrieben.

Die Literaturlauswertung zeigt, dass sich die bisherigen Untersuchungen von Clogging auf phänomenologische Betrachtungen konzentrierten und Lösungsvorschläge daher lediglich Symptome bekämpfen konnten. Dabei blieb die Ursache und der Entstehungsmechanismus von Clogging ungeklärt (HIRAGA et al. 1995). Die Herangehensweise mit O-Isotopen ist somit völlig neu und zielt auf die eigentliche Ursache von Clogging als Lösungsansatz ab.

2 Teil I

2.1 Problemstellung und Ansatz

Mit Hilfe von Sauerstoffisotopen als Marker soll die Herkunft von Clogging beim Stranggießen geklärt werden. Als Hauptursache für Clogging ist die Ablagerung von Tonerde anzusehen, die u. a. bei der Desoxidation entsteht. Später liegt Aluminium von der Desoxidation legiert in der Stahlschmelze vor, typischerweise am Ende der Pfannenbehandlung in einer Konzentration von 0,03 bis 0,05 Gew.-% Al (OETERS 1989). Das Aluminium reagiert mit Sauerstoff zu Tonerde nach:



Beim Vergießen des Stahls werden die Oxide abgelagert, es entsteht Clogging (DEKKERS 2003). Neben der Bildung von Clogging durch Ablagerung von oxidiertem Aluminium (=Tonerde) ist auch die Erosion und spätere Ablagerung von FF-Material und Schlacke zu nennen, die ebenfalls zu Clogging beitragen kann. Auch kann die Reduktion von FF-Material zur Entstehung von nichtmetallischen Einschlüssen führen, die dann, wenn sie abgelagert werden, ebenfalls zum Clogging beitragen (PACK et al. 2003). Um die O-Quelle für Clogging herauszufinden, wird der isotopische „Fingerabdruck“ der O-Quelle genutzt.

Es gibt drei stabile Sauerstoffisotope, von denen in diesem Kapitel lediglich das ^{16}O (99,8%) und das ^{18}O (0,2%) von Bedeutung sind. Bei Sauerstoffisotopenzusammensetzungen geht es hier um das Verhältnis von ^{18}O zu ^{16}O . Die Variationen in den Sauerstoffisotopenverhältnissen sind i. A. gering und werden in Promilleabweichungen als $\delta^{18}\text{O}$ -Wert relativ zu einem Standard¹ angegeben.

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{Probe}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{Standard}}} - 1 \right) \times 1000 [\text{‰}]$$

Der Standard ist Meerwasser, dem ein $\delta^{18}\text{O}$ von 0‰ zugeschrieben wurde. Variationen sind in der Größenordnung von einigen Zehnern Promille.

¹ Alle Isotopendaten sind hier relativ zum O-Isotopenstandard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) angegeben.

Je höher der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert, desto größer das Verhältnis von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in der Probe. Je niedriger der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert, desto kleiner das Verhältnis von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in der Probe.

Für die Oxidation des legierten Aluminiums kommen verschiedene O-Quellen in Frage:

1. Frischsauerstoff
2. Luftsauerstoff
3. Prozessgase Ar und N_2
4. FF-Material (Pfanne, Verteiler)
5. Schlacken

Die meisten dieser O-Quellen unterscheiden sich in ihrer Sauerstoffisotopenzusammensetzung (PACK et al. 2005).

2.2 Zielsetzung

Eine Grundlage für die Verwendbarkeit von O-Isotopen zur Klärung der Herkunft von Clogging ist die Annahme, dass bei der Oxidation von Al im flüssigen Stahl keine oder nur eine geringe Verschiebung der Isotopenverhältnisse auftritt, d. h. dass die Tonerde die Isotopie ihrer Sauerstoffquelle übernimmt.

Die Herangehensweise an obige Problemstellung bestand in Teil I in der experimentellen Bestimmung der O-Isotopenfraktionierung² bei der Oxidation von Al-legiertem Stahl bei 1600°C. Neben diesem vorrangigen Ziel wurden zusätzlich bereits erste Cloggingproben, Probenmaterialien und Gasproben aus den Stahlwerken A und B analysiert.

Sowohl von den Cloggingproben als auch von den Probenmaterialien sollte $\delta^{18}\text{O}$ bestimmt werden. Von der ThyssenKrupp Steel AG wurden sowohl zwei Tauchrohre samt Clogging sowie eine Cloggingprobe aus einem weiteren Tauchrohr als auch Schiebersand der Hersteller B und A02 bereitgestellt.

Des Weiteren wurden Proben der Prozessgase O_2 (Stahlwerk B, 1 Flasche am 20.12.2005, 2 Flaschen am 24.01.2006), Ar und N_2 (Stahlwerk B, 1 Flasche Ar am 05.12.2005, 1 Flasche N_2 am 20.12.2005) genommen. Bei den Inertgasen Ar und N_2 war das Ziel, zu untersuchen, ob O_2 in den Gasen vorhanden ist und ob dieses für die Bildung von Clogging verantwortlich gemacht werden kann. Dafür sollte das O_2 aus den Inertgasen extrahiert, der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert be-

² O-Isotopenfraktionierung: Hier die Änderung/Verschiebung des Verhältnisses von ^{18}O zu ^{16}O zwischen koexistierenden Phasen im Laufe einer chemischen Reaktion.

stimmt und mit dem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Cloggings verglichen werden. Der $\delta^{18}\text{O}$ des Frischsauerstoffs sollte direkt gemessen werden.

2.3 Experimente

2.3.1 Methodik Hochtemperaturexperimente

Ziel der hier dargestellten Untersuchungen ist, zu klären, ob es unter Bedingungen, wie sie bei der Stahlherstellung herrschen, bei der Oxidation von Al aus Stahlschmelzen Isotopenfraktionierung zwischen dem Oxidationsmittel und der gebildeten Tonerde gibt.

In Vorversuchen wurde gezeigt, dass bei experimenteller Oxidation von Al aus einer Fe,Al-Legierung tatsächlich nur ein geringer Unterschied zwischen der Isotopie der O-Quelle und der der gebildeten Oxide, hier Tonerde (Al_2O_3), Hercynit (FeAl_2O_4) und Wüstit (FeO), zu beobachten ist.

Bei den aktuellen Experimenten wurden die Oxidationsversuche unter stärker reduzierenden Bedingungen ($\log f\text{O}_2 = -14,8$) als in den Vorversuchen ($\log f\text{O}_2 = -4,0$) durchgeführt, um Bedingungen wie bei der Stahlherstellung einzustellen. Thermodynamischen Berechnungen zufolge liegt die Sauerstoffugazität³ in der Pfanne bei einem Al-Gehalt von 0,03 Gew.% bei 1600°C bei $\log f\text{O}_2 = -14,1$.

2.3.1.1 Versuchsdurchführung

Neun Legierungen mit Aluminiumgehalten von 0,28, 0,68 und 0,87 Gew.% und zwei Proben aus reinem Al wurden bei 1600°C aufgeschmolzen und in zwei Versuchsreihen jeweils eine Stunde kontrolliert oxidiert. In einer Versuchsreihe wurden die Proben mit Argon 4.5, in einer anderen in einem H_2/CO_2 -Gasstrom oxidiert (siehe Tabelle 5).

³ Fugazität: Effektiver Partialdruck eines Gases. Die Fugazität verhält sich zu Drücken wie Aktivitäten zu Konzentrationen.

Tabelle 5: Hochtemperaturrexperimente ($T= 1600^{\circ}\text{C}$).

Versuchsdatum	Exp#	Al _{vor} [Gew.%]	Al _{nach} [Gew.%]	Atmosphäre	Synthesezeit [min]	$\delta^{18}\text{O Al}_2\text{O}_3$ [‰]
06.02.2006	1	0.87	0.17	Ar	60	–
06.02.2006	2	0.87	0.80	Ar	60	–
06.02.2006	3	0.68	0.57	Ar	60	–
06.02.2006	4	0.28	0.19	Ar	60	–
07.02.2006	5	100	100	Ar	60	+0.5
07.02.2006	6	0.87	0.62	H ₂ /CO ₂	60	–
07.02.2006	7	0.68	0.00	H ₂ /CO ₂	60	–
07.02.2006	8	0.68	0.08	H ₂ /CO ₂	60	+11.8
07.02.2006	9	0.28	0.00	H ₂ /CO ₂	60	+13.0
08.02.2006	10	0.87	0.57	H ₂ /CO ₂	60	+11.3
08.02.2006	11	100	100	H ₂ /CO ₂	60	+12.7

Die Sauerstoffugazität wurde mit der H₂/CO₂-Mischungen auf $\log f_{\text{O}_2} = -14,8$ eingestellt. Nach thermodynamischen Berechnungen sollte sich nur Tonerde (Al₂O₃), aber weder Hercynit (FeAl₂O₄) noch Wüstit (FeO) bilden.

Als Probenhalter dienten Korundtiegel, die an einem Draht aufgehängt in die 1600°C heiße Heißzone des vertikalen GasmischungsOfens abgesenkt wurden (siehe Abbildung 16).

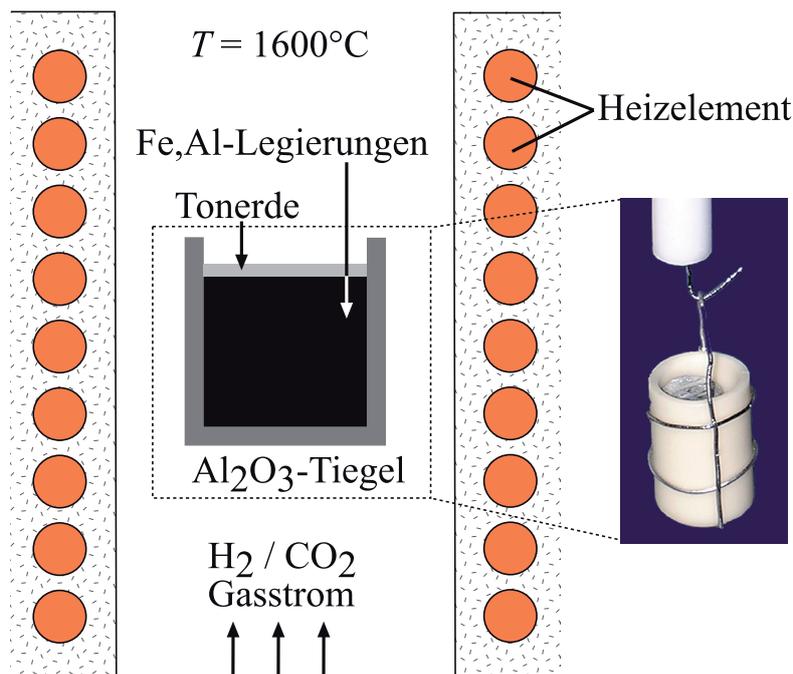


Abbildung 16: Versuchsaufbau zur Oxidation der Fe,Al-Legierungen in einem vertikalen GasmischungsOfen. Die Proben wurden in einem Korundtiegel unter reduzierender Atmosphäre partiell oxidiert (rechts Photo des Probenhalters im Rohrofen).

2.3.1.2 Versuchsreihe mit H₂/CO₂-Gasmischung

Zunächst wurde der Ofen zur Vermeidung einer Knallgasreaktion durch im Ofen verbliebenen Sauerstoff 20 Minuten mit Argon gespült. Danach wurden die H₂/CO₂-Gasmischung eingelassen, die Proben in die Heißzone abgesenkt, der Ar-Gasfluss gestoppt und die Proben jeweils eine Stunde oxidiert. Nach Beendigung des Versuchs wurden die Proben durch Ziehen am

oberen Ende des Aufhängerdrahtes in einem mit Sand gefüllten Kieselglasbehälter abgeschreckt (quenchen) (siehe Abbildung 17), der H_2/CO_2 -Gasfluss abgestellt und der Spülvorgang mit Argon erneut gestartet.

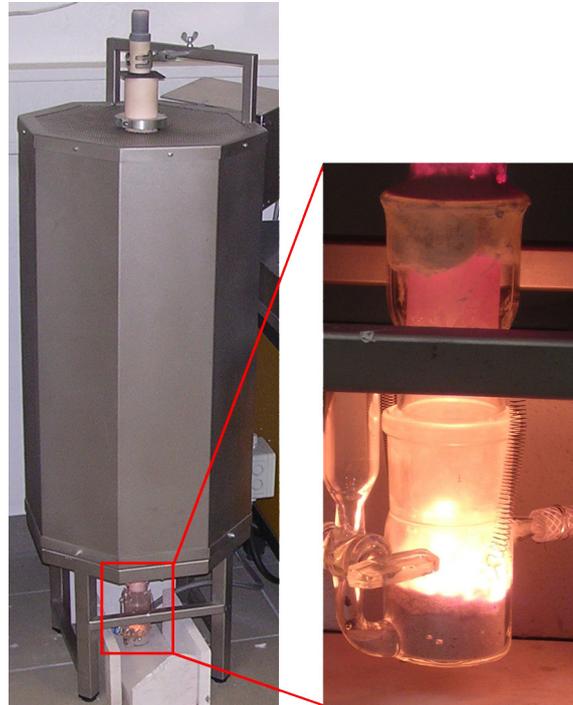


Abbildung 17: Vertikaler Gasmischungs-ofen (links), Kieselglasbehälter zum Quenchen des Tonerde-riegels nach Beendigung des Experimentes (rechts).

Nach weiteren 20 Minuten war der Ofen hinreichend mit Argon gespült, so dass die Proben gefahrlos entnommen werden konnten. Die Versuchsdurchführung unter Argon 4.5-Atmosphäre war bis auf das entfallende Nachspülen identisch mit obiger Beschreibung.

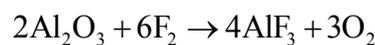
2.3.1.3 Einstellung der Gasmischung

Um im Gasgemisch H_2/CO_2 bei $1600^\circ C$ eine Sauerstoff fugazität von $\log f_{O_2} = -14,8$ zu erreichen, muss die Zusammensetzung des Gasgemisches nach DEINES et al. (1976) 0,04 Vol.% CO_2 enthalten. In einem ersten Schritt wurde ein H_2/CO_2 -Gasgemisch im Volumenverhältnis 98:2 mittels einer computergestützten Gasmischanlage mit elektronischen Massenflussreglern hergestellt. In einem zweiten Schritt wurde die anfängliche Gasmischung in einer analogen Gasmischanlage wieder mit H_2 im gleichen Verhältnis 98:2 gemischt. Produkt dieser Kaskadenmischung war eine H_2/CO_2 -Gasmischung mit 0,04 Vol.% CO_2 , was ein $\log f_{O_2}$ von $-14,8$ puffert.

2.3.2 Methodik IR-Laserfluorinierung

Um Sauerstoffisotopenverhältnisse der synthetisierten Tonerde messen zu können, muss das Al_2O_3 aufgeschlossen und der Sauerstoff extrahiert werden. Um das refraktäre Oxid aufzuschließen, wird es mit einem Laser aufgeheizt und einem stärkeren Oxidationsmittel als Sauerstoff ausgesetzt. Als Aufschlussreagenz dient F_2 , da Fluor das einzige Element ist, dessen Elektronegativität ($EN \text{ F}_2 = 4,0$; $EN \text{ O}_2 = 3,5$) größer ist als die des O_2 (HAGEN 2002). Das Fluorgas muss für die Analyse sehr rein sein. Durch ein Verfahren nach ASPREY (1976) wird in gleichnamigen Öfen, in denen das Gas mehrere Reinigungsstufen durchläuft, hochreines F_2 erzeugt (siehe Abbildung 18).

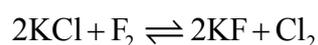
Das im Überschuss zugeführte Fluorgas ist dafür verantwortlich, dass der freigesetzte Sauerstoff in der Gasphase bleibt und die freigesetzten Kationen abgesättigt werden. Hierbei wird die Tonerde zu Aluminiumtrifluorid umgesetzt nach:



Mit dieser Methode können reaktionsträge Materialien wie Al_2O_3 aufgeschlossen werden. Die benötigten Probenmengen sind dabei sehr gering. Für eine Analyse ist ca. 1 mg Tonerde ausreichend. Für detaillierte Beschreibungen der IR-Laserfluorinierung wird auf HAGEN (2002), PACK (2000), PACK et al. (2005) und SHARP (1990) verwiesen.

Bei der IR-Laserfluorinierung heizt ein CO_2 -Laser die Probe auf über 2000°C auf. Beim Einkoppeln der Probe in den Laserstrahl wird sie aufgeschmolzen, und das Fluorgas reagiert direkt mit der Schmelze.

Der freigesetzte Sauerstoff gelangt über eine Edelstahlhochvakuumanlage online in ein Gas-massenspektrometer, wo die Sauerstoffisotopie gemessen wird. Auf dem Weg zum Massenspektrometer wird der Sauerstoff über eine Tauscherkolonne und mehrere Kühlfallen geleitet, wo er vom Fluorgas gereinigt wird (siehe Abbildung 18 und Abbildung 19). Um F_2 von O_2 zu trennen, wird am CNR in Pisa eine KCl -Tauscherkolonne verwendet, in der F_2 zu Kaliumfluorid umgesetzt wird; als Nebenprodukt entsteht Chlorgas:



Das bei der Reaktion freigesetzte Chlorgas wird in Kühlfallen bei -196°C (LN_2) überfrozen und kann so später entsorgt werden. Das O_2 wird auf einem Molekularsieb des Typs 13X gettert, das in flüssigen N_2 getaucht ist, ehe der Sauerstoff in das Gasmassenspektrometer gelangt (siehe Abbildung 18).

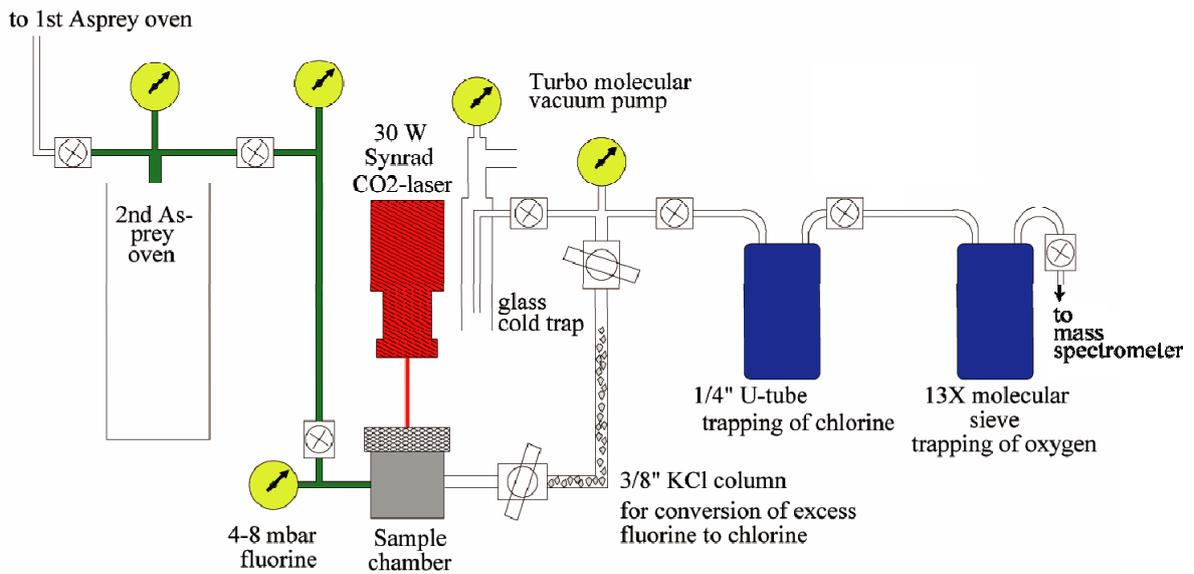


Abbildung 18: IR-Laserfluorierungsanlage am Mineralogisch-Petrologischen Institut der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (verändert nach PACK 2000).

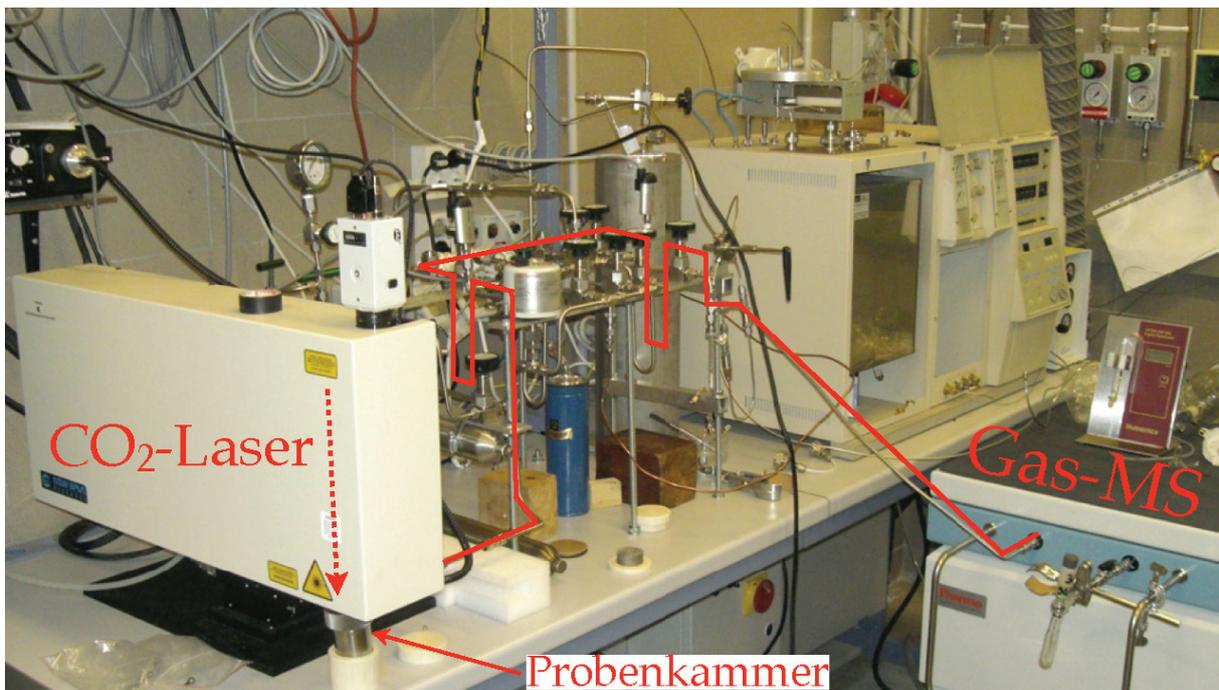


Abbildung 19: IR-Laserfluorierungsanlage mit CO₂-Laser, Hochvakuumline (Weg des Gases durch rote Linie vereinfacht angedeutet) und Gasmassenspektrometer am CNR in Pisa (Italien).

Mit der IR-Laserfluorierung können extrem refraktäre Phasen wie Tonerde aufgeschlossen und deren Sauerstoffisotopie online gemessen werden. Für die Analyse werden ca. 1 mg Probenmaterial benötigt, eine Analyse dauert etwa 15 min. Bei pulverigen Proben wie Clogging wird ein Fehler von $\pm 0,4\text{‰}$ (1σ) angegeben. Für gesinterte Proben wird lediglich ein Fehler von $\pm 0,2\text{‰}$ (1σ) erreicht.

2.3.3 Ergebnisse

Die Stahlschmelze konnte in allen Experimenten kontrolliert oxidiert werden. Durch die reduzierende Atmosphäre des H_2/CO_2 -Gasstromes wurde eine vollständige Oxidation der Legierung effektiv verhindert. Durch das niedrige fO_2 wurde nur Tonerde, aber nicht wie in den Vorversuchen Hercynit oder Wüstit gebildet. Anhand der Präparate in den Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die Oxidation schrittweise abläuft – mit Tonerde als erstem Oxidationsprodukt, gefolgt von Hercynit und Wüstit. Die Reihenfolge der Oxidation spiegelt die hohe Affinität von Al zu O wider.

2.3.3.1 Morphologie der synthetisierten Tonerde

Von der in den Experimenten gebildeten Tonerde wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) Sekundärelektronenbilder angefertigt. Mittels energiedispersivem System (EDS) wurde die chemische Zusammensetzung gemessen.

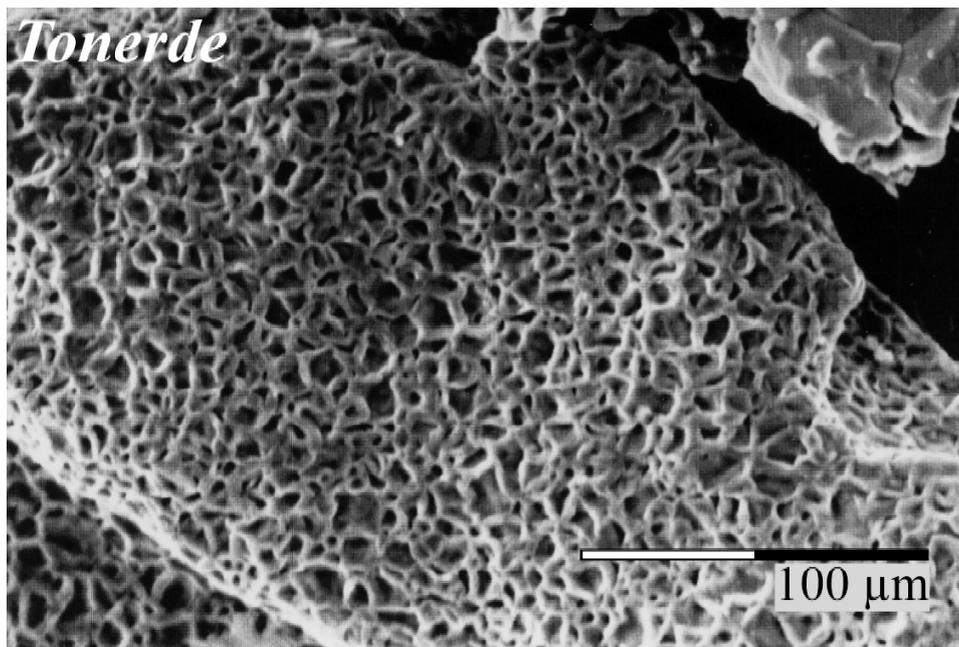


Abbildung 20: Rasteraufnahme der synthetisierten Tonerde (REM, EDS).

Die Tonerde ist in einer korallenartigen Struktur kristallisiert, die ein dreidimensionales Netzwerk aufspannt.

2.3.3.2 Chemische Zusammensetzung der Legierungen

Die Legierungen wurden nach den Experimenten mit einer Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) mittels wellenlängendispersivem System mikrochemisch analysiert. In allen Fe,Al-Legierungen, die mit der H_2/CO_2 -Gasmischung oxidiert wurden, war der Al-Gehalt nach dem Experiment deutlich niedriger als in der Ausgangslegierung (siehe Abbildung 21). Bei den

Experimenten unter H₂/CO₂-Gasmischung wurde bei den 0,87-Legierungen etwa ein Viertel des Aluminiums oxidiert. Bei den 0,68- und 0,28-Legierungen wurde fast das gesamte Al oxidiert. Die Experimente mit Ar zeigen (mit einer Ausnahme) eine Abnahme des Aluminiumgehaltes von 8% für die 0,87-Legierung, über 16% für die 0,68-Legierung und bis zu 32% für die 0,28-Legierung. Allein die 0,87-Legierung von Experiment 1 zeigt eine Abnahme im Al-Gehalt von 80%.

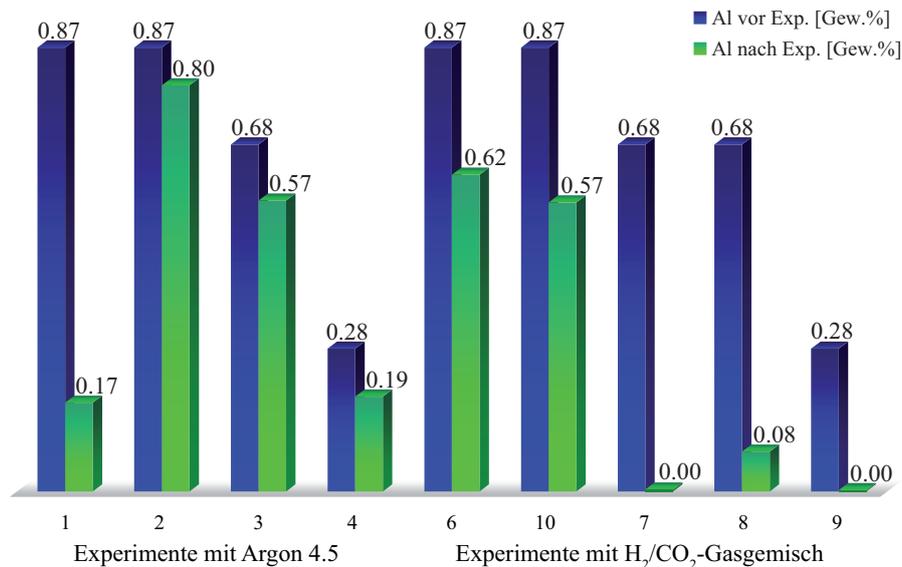


Abbildung 21: Fe,Al-Legierungen mit 0,28, 0,68 und 0,87 Al [Gew.%] Ausgangszusammensetzung (blaue Säulen) und Al-Gehalte nach den Experimenten (grüne Säulen).

2.3.3.3 Isotopenmessung der synthetisierten Tonerde

Die Syntheseprodukte (=Tonerde) der Experimente wurden isotopenchemisch untersucht. In Abbildung 22 sind die Ergebnisse der O-Isotopenmessungen sowohl der in den Experimenten gebildeten Tonerde (unter H₂/CO₂-Gasstrom) als auch der Ofenatmosphäre dargestellt. Insgesamt konnten fünf Proben analysiert werden. Vier Proben, die in dem eingestellten H₂/CO₂-Gasstrom oxidiert wurden, und eine, die unter Argon 4.5 oxidiert wurde. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von letzterer Probe liegt bei $+0,5 \pm 0,4\%$, der der oxidierenden Spezies im Argon konnte allerdings nicht gemessen werden. Daher ist eine mögliche Fraktionierung zwischen der Ofenatmosphäre mit Argon 4.5 und der gebildeten Tonerde nicht bestimmbar.

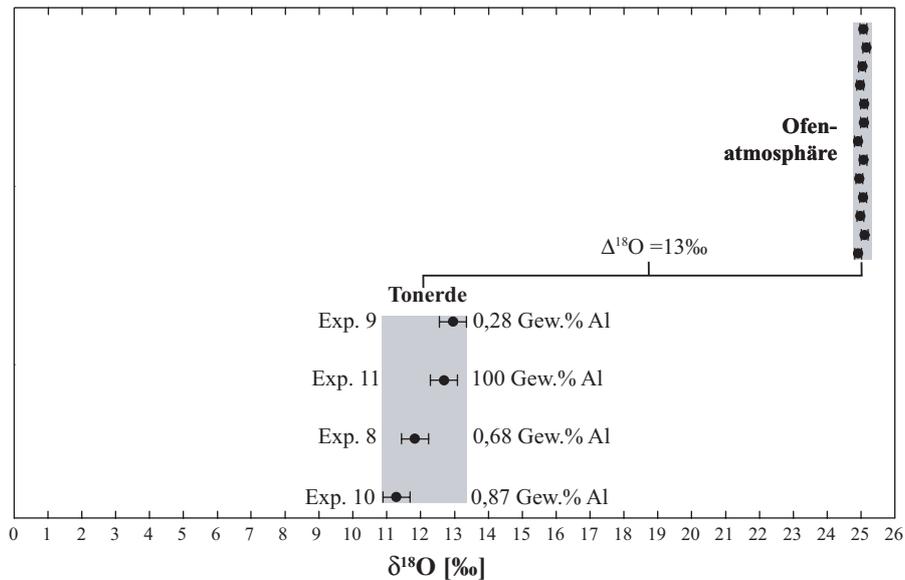


Abbildung 22: O-Isotopenanalyse der synthetisierten Tonerde unter H_2/CO_2 -Gasstrom und die der Ofenatmosphäre (H_2/CO_2 -Gasstrom).

Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Ofenatmosphäre ist $+25,1 \pm 0,1$ ‰ (Ergebnis von 13 Messungen). Die Tonerde liegt im $\delta^{18}\text{O}$ zwischen $+11,3 \pm 0,4$ ‰ für Experiment 10 (0,87 Gew.% Al) und $+13,0 \pm 0,4$ ‰ für Experiment 9 (0,28 Gew.% Al). Der Mittelwert der vier Experimente liegt bei $+12,2$ ‰. Bei den aktuellen Experimenten ist damit eine Fraktionierung zwischen Ofenatmosphäre ($\log f_{\text{O}_2} = -14,8$) und gebildeter Tonerde von $\Delta^{18}\text{O} = +13$ ‰ zu beobachten. In den Vorversuchen war $\Delta^{18}\text{O} = +3$ ‰; die Sauerstoff fugazität lag bei $\log f_{\text{O}_2} = -4,0$.

Um zu untersuchen, ob der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert mit dem Grad der Oxidation zusammenhängt, ist der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert gegen den Grad der Oxidation aufgetragen (siehe Abbildung 23).

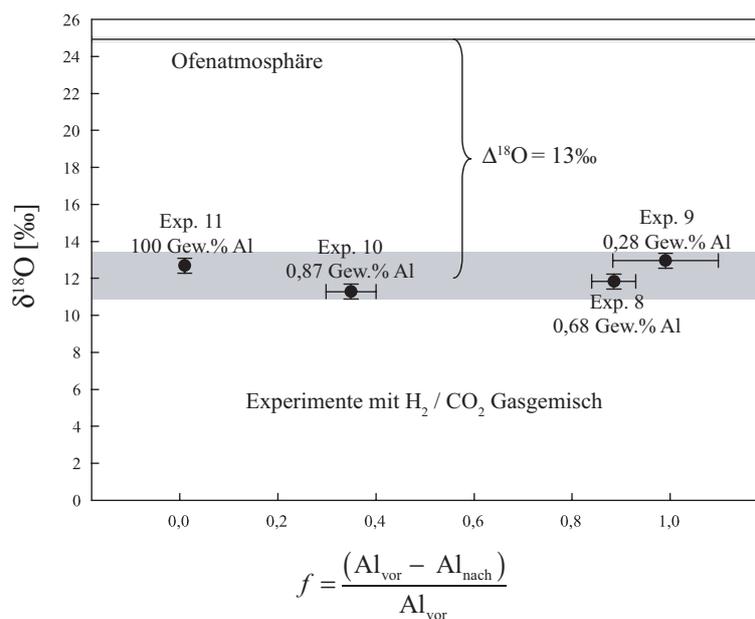


Abbildung 23: Abgetragen ist $\delta^{18}\text{O}$ von Ofenatmosphäre und Tonerde gegen die anteilig gebildete Tonerde f .

In Abbildung 23 ist zu sehen, dass mit abnehmendem Al-Gehalt der Startlegierungen der Anteil gebildeter Tonerde zunimmt. Ebenso abgetragen ist der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Ofenatmosphäre. Man sieht, dass zwischen beiden Größen kein systematischer Zusammenhang besteht.

Die Isotopie der experimentell gebildeten Tonerde ist weder abhängig von dem Al-Ausgangsgehalt der Legierungen noch von ihrem Oxidationsgrad (siehe Abbildung 23).

2.3.4 Diskussion

Bei den aktuellen Experimenten wurde eine Differenz zwischen Ofenatmosphäre und den Oxiden von $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Ofenatmosphäre-Tonerde}} = +13\text{‰}$ festgestellt. Um diesen deutlichen Unterschied zu erklären, werden nachfolgend drei mögliche Fraktionierungsmechanismen diskutiert.

1. Gleichgewichtsfractionierung⁴
2. Rayleighfractionierung⁵
3. kinetische Fraktionierung⁶

Zu 1.: Wenn die gebildete Tonerde im chemischen Gleichgewicht mit der Ofenatmosphäre stünde, würde die Gleichgewichtsfractionierung den entscheidenden Effekt auf deren Isotopie ausüben. Die O-Isotopenfractionierung im Gleichgewicht geht auf die unterschiedlichen Nullpunkt- und Bindungsenergien von ^{18}O - und ^{16}O -haltigen Molekülen zurück. Diese Isotopeneffekte beruhen auf unterschiedlichen quantenmechanischen Eigenschaften isotopisch substituierter Phasen, die durch das Vorhandensein von unterschiedlichen diskontinuierlichen Energiestufen zustande kommen (WILLI 1983).

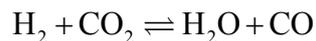
Die Gleichgewichtsfractionierung ist temperaturabhängig, und zwar zwischen koexistierenden Phasen etwa proportional zu $1/T^2$, wobei T die Temperatur in Kelvin ist (dies gilt für $t > 500^\circ\text{C}$) (PACK et al. 2005). Die Gleichgewichtsfractionierung wird bei sehr hohen Temperaturen, wie sie bei der Stahlherstellung herrschen, immer unbedeutender, da sie mit steigender Temperatur gegen null geht (PACK 2000). Nach ZHENG (1991) lässt sich die Fraktionierung zwischen Tonerde und H_2O für einen Temperaturbereich von 0 bis 1200°C berechnen. Extrapoliert man diese Daten auf Temperaturen von 1600°C , ergibt sich eine Fraktionierung von $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Tonerde-H}_2\text{O}} \approx -2,4\text{‰}$. Durch Extrapolation der theoretisch berechneten Sauerstoffisotopen-

⁴ Gleichgewichtsfractionierung: Fraktionierung im chemischen Gleichgewicht ($A \leftrightarrow B$), wenn sich die thermodynamischen Eigenschaften isotopisch substituierter Verbindungen unterscheiden.

⁵ Fraktionierung im Laufe einer Reaktion, bei der Produkte von Edukten getrennt werden.

⁶ kinetische Fraktionierung: Fraktionierung im Zusammenhang mit unidirektionalen Prozessen wie z. B. Diffusion ($A \rightarrow B$) aufgrund unterschiedlicher Geschwindigkeiten von Molekülen/Atomen.

fraktionierung zwischen H₂O und O₂ nach RICHET et al. (1977) auf eine Temperatur von 1600°C ergibt sich ein $\Delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2} \approx +2,0\text{‰}$. Führt man diese Daten zusammen, errechnet sich ein $\Delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} = +0,4\text{‰}$ (PACK et al. 2005). Da die Experimente in einem H₂/CO₂-Gasstrom durchgeführt wurden, ist die Gleichgewichtsfractionierung zwischen der oxidierenden Spezies und Tonerde von Bedeutung. Bei Temperaturen von 1600°C liegen in einem H₂/CO₂-Gasstrom neben den Einsatzgasen vorwiegend CO und H₂O als oxidierende Spezies vor nach:



Nach RICHET et al. (1977) beträgt die Gleichgewichtsfractionierung bei 1300°C zwischen O₂ und CO₂ 3,1‰, die zwischen O₂ und CO 3,7‰ und die zwischen H₂O und O₂ 2,4‰. Bei 1600°C ist die Gleichgewichtsfractionierung zwischen den Spezies noch kleiner als bei 1300°C. Daraus wird abgeleitet, dass die oxidierenden Spezies bei den Experimenten einen annähernd gleichen $\delta^{18}\text{O}$ haben.

Die Berechnungen zeigen, dass es nur eine geringe Gleichgewichtsfractionierung zwischen Ofenatmosphäre und Tonerde gibt. Damit kann die große Differenz von +13‰ nicht erklärt werden.

Zu 2.: Ein anderer Prozess, der zu Isotopenpartitionierung führen kann, wird als Rayleighfractionierung bezeichnet. Dabei handelt es sich um eine Fractionierung im Laufe einer Reaktion, wenn Produkte von Edukten getrennt werden. Die Kondensation von Wasser aus einer Wolke ist ein Beispiel für Rayleighfractionierung. Dabei geht das schwerere ¹⁸O bevorzugt in die flüssige Phase über, was zu seiner Abreicherung in der verbleibenden Dampfphase führt. Im Falle der Oxidation von Al aus einer flüssigen Stahlschmelze würde sich durch eine stetige Entfernung der gebildeten Tonerde sowohl die Isotopie des verbleibenden Sauerstoffs in der Schmelze (bei endlicher Sauerstoffmenge) als auch die der sich im weiteren Verlauf bildenden Tonerde ändern. Die sich im Laufe eines Rayleighprozesses ändernden $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sauerstoffs und der Tonerde sind gegeben durch:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} = \left[\delta^{18}\text{O}_i + 1000 \right] \times f^{(1-\alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}})} - 1000$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} - 1000 \times \ln \alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}}$$

$\delta^{18}\text{O}_i$ ist das anfängliche Isotopenverhältnis des Sauerstoffs in der Schmelze, f der Anteil des in der Schmelze verbleibenden Restsauerstoffs und α der Fractionierungsfaktor zwischen O₂ und Al₂O₃ (PACK et al. 2005). Mit Hilfe des Fractionierungsfaktors α lässt sich die Fractionierung zwischen zwei Substanzen A und B berechnen nach:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \text{ mit } R = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \left[\text{es gilt: } 1000 \times \ln \alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} \approx \Delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Tonerde}} \right]$$

Hierbei sind $R_{A,B}$ die Verhältnisse des schweren zum leichten Isotop. Die Isotopie der Tonerde ist von f und α abhängig nach:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \left(\left[\delta^{18}\text{O}_i + 1000 \right] \times f^{(1-\alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}})} - 1000 \right) - 1000 \times \ln \alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}}$$

Wie oben gezeigt, ist die Gleichgewichtsfractionierung $\Delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} = +0,4\text{‰}$

($\alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} = 1,0004$). Für $\alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} > 1$ und $f \rightarrow 0$ wird der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Tonerde immer größer. Für $\alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} < 1$ und $f \rightarrow 0$ wird der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Tonerde immer kleiner (siehe Abbildung 24).

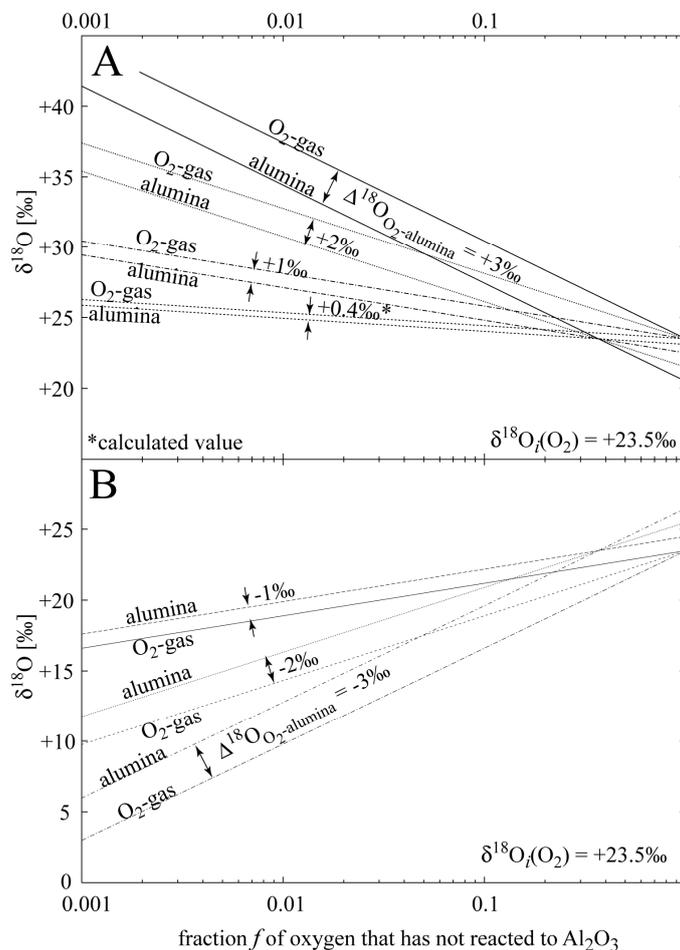


Abbildung 24: $\delta^{18}\text{O}$ von Sauerstoff und Tonerde als Funktion des noch nicht reagierten Sauerstoffanteils (f) und des Fraktionierungsfaktors (α) zwischen Sauerstoff und Tonerde. (A) $\delta^{18}\text{O}$ von O_2 und Tonerde für unterschiedliche Fraktionierungsfaktoren ($\alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} > 1$). Die aktuell berechnete Fraktionierung zwischen O_2 und Tonerde ist 0,4‰. (B) $\delta^{18}\text{O}$ von O_2 und Tonerde für unterschiedliche Fraktionierungsfaktoren ($\alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} < 1$) (aus PACK et al. 2005).

Da die Experimente jedoch in einem kontinuierlichen Gasstrom durchgeführt wurden, dessen $\delta^{18}\text{O}$ stets konstant war, kann ein Rayleighprozess die Isotopologie bei den Experimenten nicht fraktioniert haben.

Bei den experimentellen Untersuchungen kann es nicht zu Rayleighfraktionierung kommen, da im Gasstrom immer das gleiche Sauerstoffangebot gegeben ist.

Angewandt auf die Stahlherstellung ergeben sich nachfolgend beschriebene Zusammenhänge. Durch das Frischen im Konverter liegt eine fixe Menge an Sauerstoff in der Schmelze vor, die im Laufe der Pfannenbehandlung mit Al abgesättigt wird. Das sich während der Beruhigung der Schmelze bildende Al_2O_3 wird aus der Schmelze entfernt. Damit sind Bedingungen für einen Rayleighprozess gegeben. Da $\alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} > 1$ ist, müsste die sich durch Rayleighfraktionierung bildende Tonerde isotopisch schwerer sein als die Sauerstoffquelle. Da der Sauerstoffabbau beim Desoxidieren allerdings annähernd quantitativ erfolgt, spielt Rayleighfraktionierung wahrscheinlich keine bedeutende Rolle. So sind O-Gehalte nach dem Frischen zwischen 500 und 700 ppm typisch (DEKKERS 2002), in den untersuchten Stahlwerken werden bis zu 1000 ppm erreicht. Nach DEKKERS et al. (2004a) und DEKKERS et al. (2004b) liegt der Gesamtsauerstoffgehalt des Stahls im Tundish für ULC-Güten im Mittel bei ca. 27 ppm. Bei DEKKERS (2003) und VERMEULEN et al. (2000) findet sich ein O-Gehalt nach dem Desoxidieren von ca. 37 ppm. Damit werden zwischen 93 und 97% des gelösten Sauerstoffs umgesetzt.

Zu 3.: Bei den Experimenten wird die Stahlschmelze von einem kontinuierlichen Gasstrom umspült (siehe Kapitel 2.3.1.1). Aus der kinetischen Gastheorie geht hervor, dass sich leichte Moleküle/Atome schneller bewegen als schwere. Infolgedessen ist auch die Stoßfrequenz von ersteren höher, was dazu führt, dass die schnelleren Moleküle/Atome häufiger Reaktionen mit der Legierung auslösen als langsamere (=schwere Moleküle/Atome). Daher werden bei der Bildung der Tonerde während der Experimente mehr ^{16}O -haltige Moleküle bzw. ^{16}O -Atome eingebaut. Dies wird in Abbildung 25 schematisch durch die Situationsdarstellung während der Experimente aus kinetischer Sicht gezeigt.

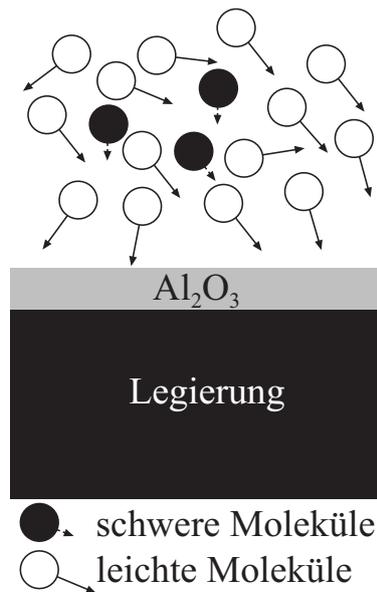


Abbildung 25: Modell der experimentellen Versuchsbedingungen mit leichten Molekülen mit hohen Geschwindigkeiten (lange Pfeile) und schweren Molekülen mit niedrigen Geschwindigkeiten (kurze Pfeile).

Bei gegebener Temperatur ist die kinetische Energie E_{kin} in idealen Gasen pro Molekül gleich nach:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad [\text{mit } m \text{ für die Masse und } v \text{ für die Geschwindigkeit}]$$

Damit gilt für ^{16}O und ^{18}O :

$$\frac{v_1(^{16}\text{O})}{v_2(^{18}\text{O})} = \sqrt{\frac{m_2 18}{m_1 16}} = 1,061$$

Folglich ist die Geschwindigkeit von ^{16}O um 6,1% höher als die von ^{18}O . Da der Geschwindigkeitsunterschied zwischen zu betrachtenden Spezies gleich α ist, lässt sich durch Einsetzen in die δ -Notation leicht die Fraktionierung zwischen Ofenatmosphäre und Tonerde berechnen.

Auf diese Weise kann man für verschiedene Spezies mögliche Fraktionierungen ausrechnen. Wenn $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ mit dem Al reagiert, wäre die zuerst gebildete Tonerde maximal 34,5% leichter⁷ als das CO (siehe Tabelle 6).

⁷ leichte Probe = niedrige $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, schwere Probe = hohe $\delta^{18}\text{O}$ -Werte

Tabelle 6: Geschwindigkeitsquotient (v_1/v_2) und Fraktionierung (Δ) zwischen Gasspezies und der zuerst gebildeten Tonerde.

Gasspezies	Fraktionierung zwischen	v_1/v_2	Δ [‰]
O	^{16}O & ^{18}O	1.061	58.9
H ₂ O	$^1\text{H}_2\text{ }^{16}\text{O}$ & $^1\text{H}_2\text{ }^{18}\text{O}$	1.054	52.7
CO	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ & $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	1.035	34.5
O ₂	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ & $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	1.031	30.3
CO ₂	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ & $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	1.022	22.2

Wie oben gezeigt, führt die kinetische Fraktionierung dazu, dass die gebildete Tonerde isotopisch leichter ist als die Ofenatmosphäre. Um zu verstehen, warum sich die Fraktionierung in den Vorversuchen von der bei den aktuellen Experimenten unterscheidet, muss man die Bildung von Al₂O₃ differenziert in Hin- und Rückreaktion betrachten. In Abbildung 26 ist die Fraktionierung als Funktion der Zeit für unterschiedliche O₂-Fugazitäten zu sehen. Die zuerst gebildete Tonerde (Hinreaktion) hat den niedrigsten $\delta^{18}\text{O}$ -Wert. Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert zu, da die Rückreaktion einsetzt und die Einstellung des isotopischen Gleichgewichts zwischen Tonerde und Ofenatmosphäre angestrebt wird.

Die Daten zeigen eine Abhängigkeit der Fraktionierung von der Sauerstofffugazität. Bei konstanter Zeit ist die Fraktionierung bei den Experimenten allein abhängig von der Sauerstofffugazität. Je niedriger die Sauerstofffugazität bei der Oxidation von Al-legiertem Stahl ist, desto höher ist die Fraktionierung zwischen Ofenatmosphäre und gebildeter Tonerde.

Aus dem Modell geht hervor, dass der Anteil kinetischer Fraktionierung bei den aktuellen Experimenten wesentlich größer ist als bei den Vorversuchen (siehe Abbildung 26). Bei letzteren war der Anteil von Gleichgewichtsfractionierung deutlich höher (Datenpunkt liegt nahe am $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Ofenatmosphäre und damit nahe dem isotopischen Gleichgewicht). Bei angenommener Gleichgewichtsfractionierung zwischen oxidierender Spezies und Tonerde von annähernd null ergibt sich ein Anteil an kinetischer Fraktionierung bei $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Ofenatmosphäre-Tonerde}} = +13\text{‰}$ für CO als oxidierende Spezies von rd. 37%.

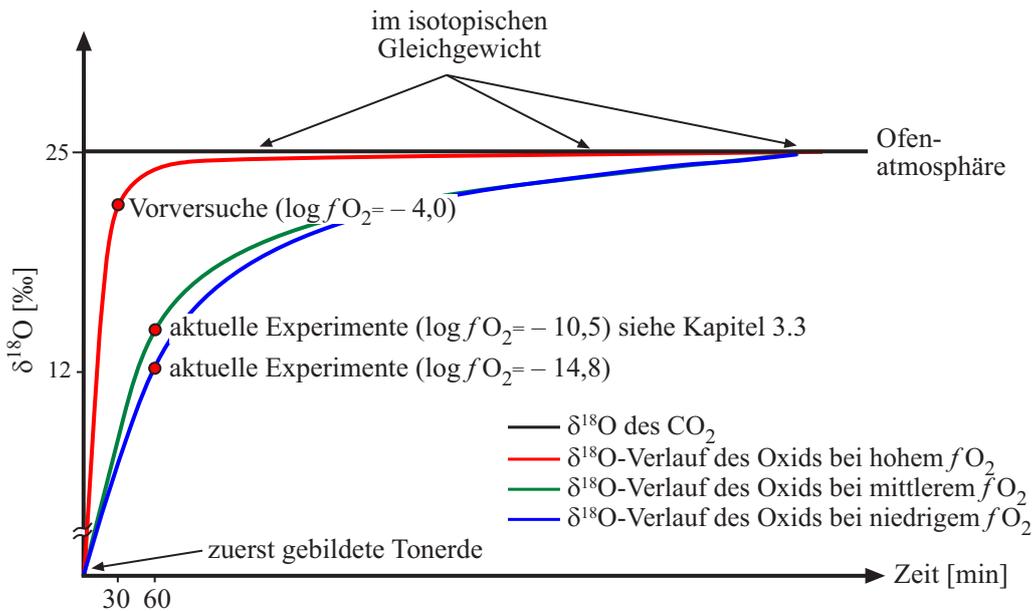


Abbildung 26: Fraktionierung zwischen Ofenatmosphäre und gebildeter Tonerde für unterschiedliches fO_2 (semiquantitative Darstellung).

Die Experimente haben gezeigt, dass kinetische Fraktionierung bei hohen Temperaturen von 1600°C bei der Oxidation von Al-legiertem Stahl von Bedeutung sein kann.

In Anwendung auf die Stahlherstellung kann folglich angenommen werden, dass kinetische Fraktionierung eine bedeutende Rolle einnimmt, wenn die Bildung von Al_2O_3 und damit die von Clogging z. B. auf Diffusion von Luftsauerstoff durch Tauch- und Schattenrohre zurückgeht. Möglicherweise könnte hierbei metallisches Si des FF-Materials z. B. von Tauchrohren zu SiO_2 oxidiert werden. Die $\delta^{18}O$ -Werte der Oxide könnten in diesem Fall möglicherweise von außen nach innen abnehmen. Dann würde die kinetische Fraktionierung den entscheidenden Effekt auf die O-Isotopie des Materials ausüben.

2.4 Analyse von Clogging und Prozessgasen

2.4.1 Clogging und Prozess- O_2

2.4.1.1 Morphologie von Clogging

Von den Cloggingproben wurden Rasteraufnahmen angefertigt. In Abbildung 27 ist die gut kristallisierte, poröse Tonerde zu sehen, deren chemische Zusammensetzung mittels EDS analysiert wurde. Dabei stellte sich heraus, dass es sich um reines Al_2O_3 handelt.

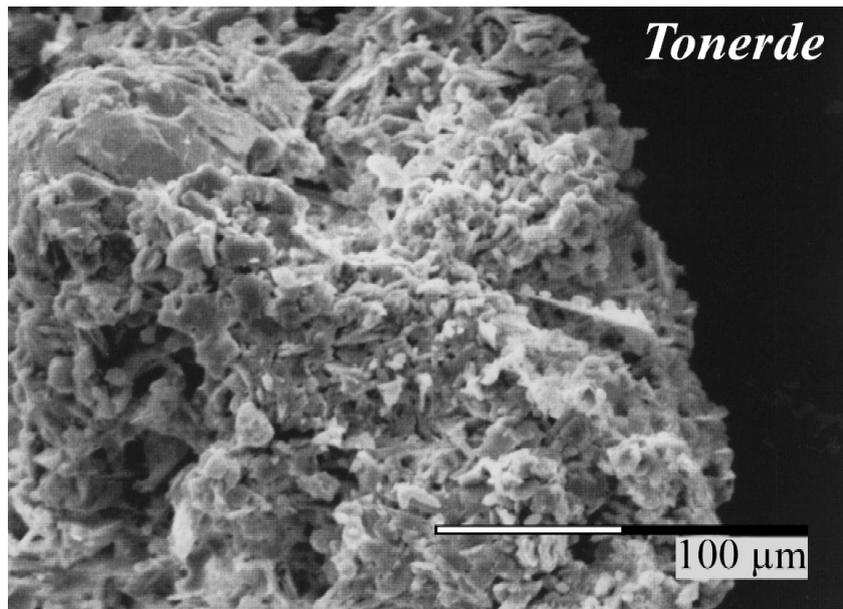


Abbildung 27: Sekundärelektronenbild der Cloggingprobe vom 05.09.05, Strang 2, Stahlwerk A.

2.4.1.2 Chemische Zusammensetzung von Clogging

Von den Cloggingproben wurden Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) gemacht, um die chemische Zusammensetzung zu ermitteln. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse in oxidischer Form dargestellt. Alle Proben wurden auf Fe-freie Basis normalisiert. Der Al-Gehalt dominiert alle Proben mit >80 Gew.%. MnO und TiO₂ liegen für beide Stahlwerke unter 0,5 Gew.%. SiO₂ nimmt 0,2 bis 3,2 Gew.% im Stahlwerk A ein und liegt im Stahlwerk B bei 0,5 bis 0,7 Gew.%. Der MgO-Anteil liegt im Stahlwerk A zwischen 5,9 und 10,3 Gew.%. Im Stahlwerk B liegt er bei 0,5 Gew.%. Damit sind die MgO-Gehalte im Stahlwerk A bis zu 21-mal so hoch wie im Stahlwerk B. Auch der CaO-Anteil des Cloggings im Stahlwerk A übersteigt weit den des Stahlwerks B. Im Stahlwerk A macht CaO zwischen 1,3 und 2,6 Gew.% aus. Die beiden Proben aus dem Stahlwerk B weisen 0,2 und 0,3 Gew.% CaO auf. Der CaO-Gehalt liegt damit im Stahlwerk A bis zu 13-mal höher als im Stahlwerk B.

Tabelle 7: RFA von Tauchrohrclogging aus Stahlwerk A und B (Auszug der RFA).

	Tauchrohr	MnO Gew.-%	SiO ₂ Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	CaO Gew.-%	MgO Gew.-%
Stahlwerk A	1 A innen	0.2	1.7	0.1	85.3	2.2	9.2
	1 B innen	0.2	0.2	0.2	80.9	2.6	10.3
	1 E innen	0.4	3.2	0.1	86.4	1.5	7.8
	1 F innen	0.2	1.1	0.2	81.7	2.0	7.3
	2 C innen	0.2	0.4	0.0	89.5	1.3	7.9
	2 D innen Zone 1	0.4	2.2	0.1	89.1	1.5	5.9
Stahlwerk B	2 D innen Zone 2	0.4	0.2	0.0	86.2	2.0	9.3
	Probe 7 innen	0.0	0.5	0.0	98.3	0.2	0.5
	Probe 7 außen	0.0	0.7	0.0	98.0	0.3	0.5

Auffällig sind die hohen CaO- und MgO-Gehalte im Stahlwerk A gegenüber denen im Stahlwerk B.

2.4.1.3 Mineralogische Zusammensetzung von Clogging

Von den Cloggingproben wurden röntgenpulverdiffraktometrische Aufnahmen gemacht. Dabei wurden die Proben sowohl einer qualitativen als auch einer quantitativen Phasenanalyse unterzogen (siehe Abbildung 28 und Abbildung 29). Letztere erfolgte mit Hilfe der Rietveldmethode, welche auf einer mathematischen Anpassung der gemessenen Pulverdiagramme beruht (RIETVELD 1967). Zur näheren Beschreibung der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Rietveldmethode siehe Kapitel 4.2.

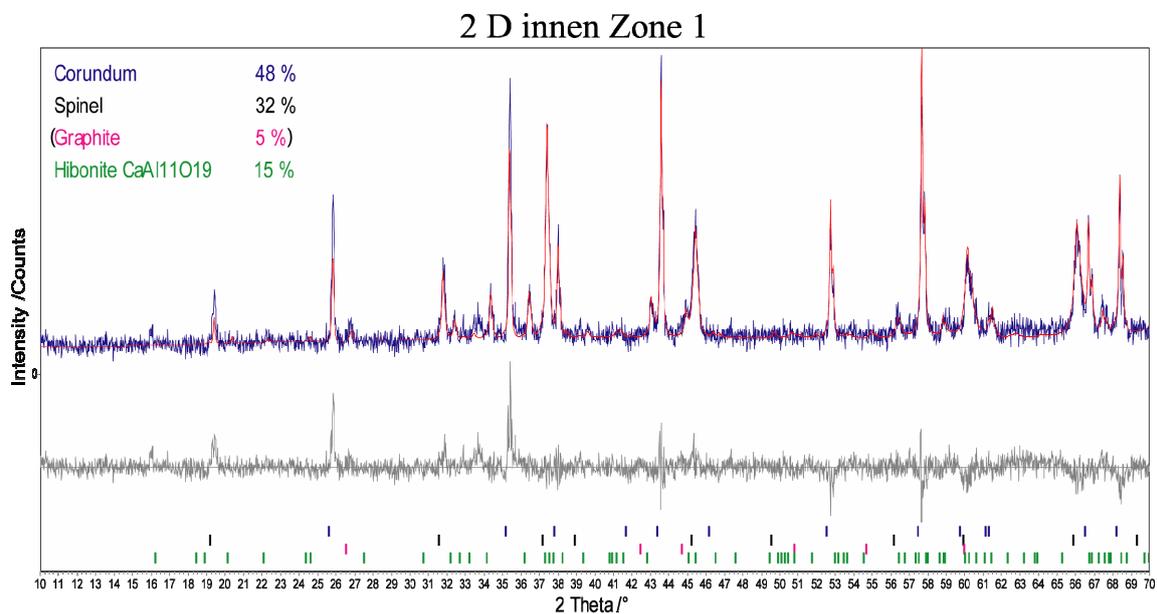


Abbildung 28: Diffraktogramm und Rietveldanalyse von Tauchrohrclogging; blaue Linie = gemessenes Diffraktogramm, rote Linie = angepasstes Diffraktogramm (Rietveldanalyse), graue Linie = Differenzkurve, senkrechte Striche = Peaklagen der Phasen.



Abbildung 29: Photo von Tauchrohr 2 mit Clogging. Der rote Kreis zeigt den Bereich der Probennahme (05.09.05, Strang 2, Stahlwerk A). Das Tauchrohr hat eine Länge von rd. einem Meter und einen Innendurchmesser von rd. 9 cm im Bereich D.

Auffällig sind die hohen Gehalte an Spinell ($MgAl_2O_4$) und Hibonit ($CaAl_2O_7$) im Clogging aus Stahlwerk A. Damit schlagen sich die hohen Mg- und Ca-Gehalte (siehe auch Kapitel 4.2.1) auch im Phasenbestand nieder.

2.4.1.4 Isotopenmessung von Clogging und Prozess- O_2

Die Cloggingproben wurden mittels IR-Laserfluorinierung aufgeschlossen und der freigesetzte Sauerstoff online in einem SIRMS Finnigan Delta Plus Gasmassenspektrometer gemessen (siehe Kapitel 2.3.2.) In Abbildung 30 sind die Ergebnisse der aktuellen Untersuchung zusammen mit den Ergebnissen der Voruntersuchung sowie Daten aus PACK (2000) (Stahlwerk Dortmund-Hörde) als Häufigkeitsverteilung dargestellt.

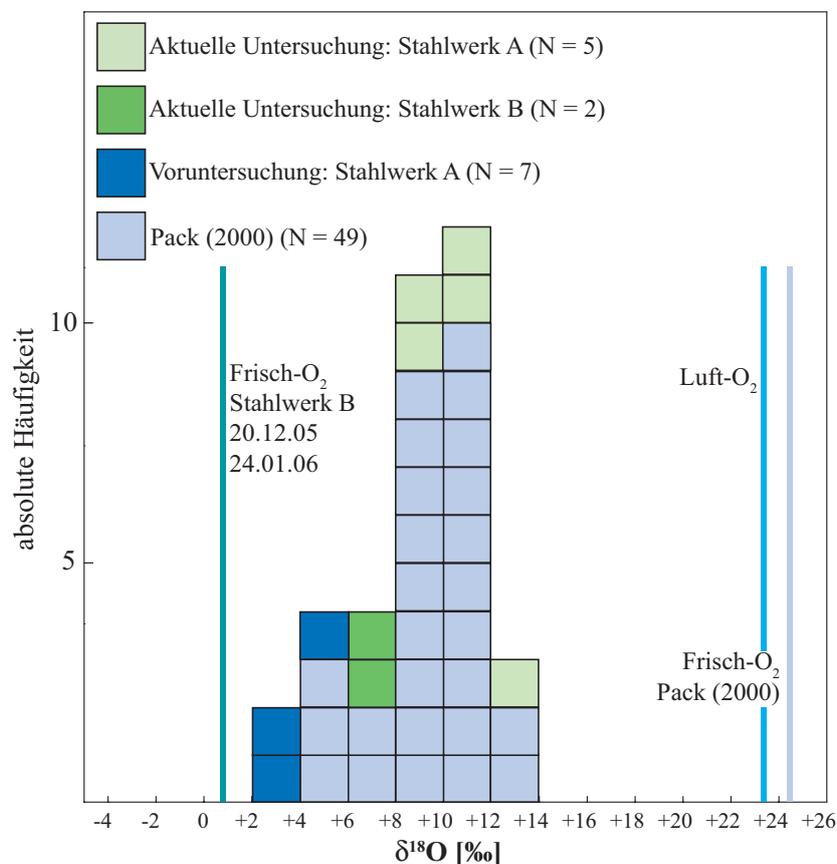


Abbildung 30: Zusammenfassendes Histogramm der O-Isotopie von Tauchrohrlogging und einige mögliche O-Quellen. Dargestellt sind alle bisher gemessenen Tauchrohrloggingproben.

Tauchrohrlogging aus den Stahlwerken in Duisburg variiert im $\delta^{18}O$ zwischen +2 und +13‰. Das von PACK (2000) untersuchte Tauchrohrlogging aus Dortmund liegt zwischen +5 und +14‰. Die Proben der Voruntersuchung aus dem Stahlwerk A streuen zwischen +2 und +6‰. Die der aktuellen Untersuchung liegen für das Stahlwerk A bei +8 bis +13‰ und für das Stahlwerk B zwischen +6 und +7‰.

Die bisherigen Daten zeigen, dass es für Clogging ein typisches „ $\delta^{18}\text{O}$ -Fenster“ gibt. Dabei liegen etwa 2/3 des Cloggings in einem engen Bereich zwischen +8 bis +12‰. In diesem Bereich liegt auch der Hauptteil der Proben der aktuellen Untersuchung.

Einige mögliche Sauerstoffquellen für die Bildung von Clogging sind in Abbildung 30 dargestellt. Luftsauerstoff kann als weltweit konstant angenommen werden und liegt bei einem $\delta^{18}\text{O}$ von +23,5‰ (DOLE et al. 1954). Der beprobte Prozesssauerstoff aus dem Stahlwerk B hat im Mittel einen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von +0,9‰. Die Probe vom 20.12.05 weist einen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von +1,0±0,1‰ auf, jene vom 24.01.06 einen von +0,7±0,1‰. Der Frischsauerstoff aus dem Stahlwerk Dortmund-Hörde liegt bei +24,3‰ und ist damit wesentlich schwerer als das Clogging.

Der in einem Abstand von einem Monat beprobte Frischsauerstoff aus dem Stahlwerk B liegt im Mittel bei $\delta^{18}\text{O} = +0.9\text{‰}$ und ist damit leichter als das Clogging.

Vergleicht man den Frischsauerstoff der Stahlwerke, ist der große Unterschied zwischen Dortmund und Duisburg bemerkenswert.

2.4.2 Prozessgase Ar und N₂

Für die O₂-Extraktion wurde eine Apparatur gebaut, bei der die Inertgase bei 920°C über Spektralkohle geleitet wurden und das O₂ zu CO₂ konvertiert werden sollte.

Mit Hilfe von Spektralkohle sollte in einem Ofen bei 920°C eine O₂-Konvertierung zu CO₂ nach



erfolgen. Das gebildete CO₂ sollte dann in einem Kühlfinger bei Temperaturen von -196°C quantitativ ausgefroren werden. Der Kühlfinger konnte nach dem Überfrieren abgeschweißt und schließlich der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Kohlendioxids gemessen werden.

In Abbildung 31 und Abbildung 32 ist der Aufbau der CO₂-Linie zu sehen. Nach der Evakuierung der Apparatur wurde zunächst jeweils ein Teil des Gases in ein Edelstahl-U-Rohr expandiert. Auf diese Weise konnte der Druck gemindert und mehrere Aliquote nacheinander gewonnen werden.

Nach umfassenden Testreihen mit Luft- und Flaschensauerstoff, um die Anlage zu kalibrieren, wurde mit der O₂-Extraktion aus den Spülgasen Ar und N₂ begonnen.

Es stellte sich heraus, dass mit diesem Versuchsaufbau keine O_2 -Extraktion aus den Inertgasen möglich war. Dies lässt den Schluss zu, dass der O_2 -Gehalt in den Gasen Ar und N_2 weit unter 1% sein muss. Das entspricht der von Linde angegebenen Reinheit für Argon 4.5 von >99,995%.

Es konnte mit dem unten gezeigten Versuchsaufbau kein O_2 nachgewiesen werden. Konstruktionsbedingt können mit dieser Apparatur nur Beimengungen von O_2 >1 Vol.% nachgewiesen werden.

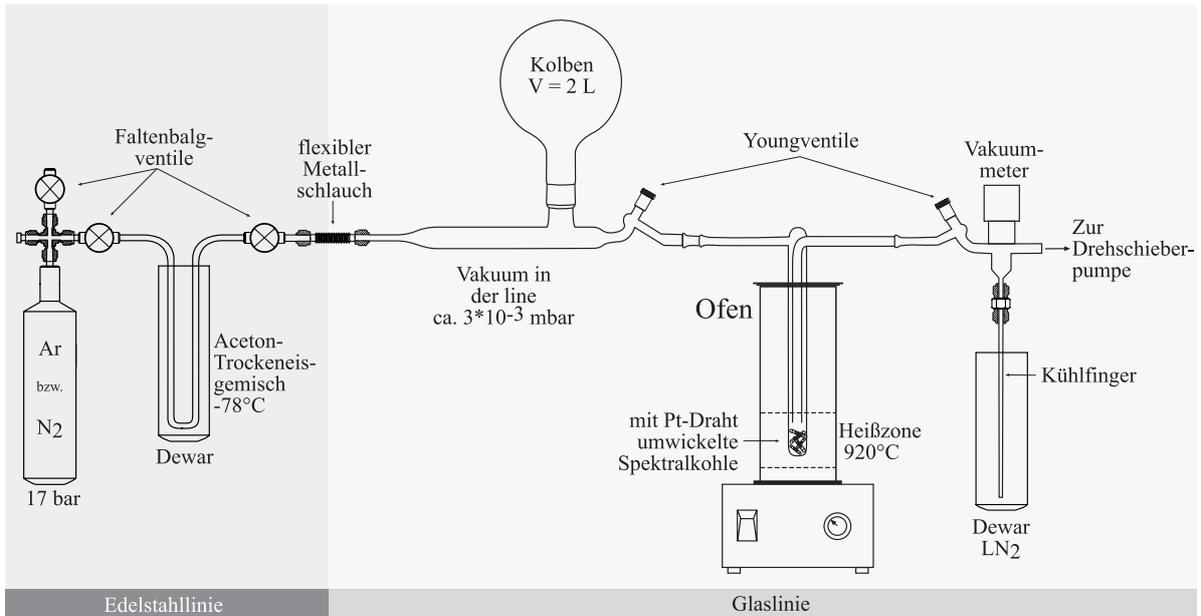


Abbildung 31: Zeichnung des Versuchsaufbaus zur Extraktion von O_2 aus den Inertgasen Ar und N_2 .



Abbildung 32: Photo der CO_2 -Linie mit Probengasflasche (links), Ofen zur O_2 -Konvertierung (Mitte rechts) und Drehschieberpumpe (hinten rechts) zur Evakuierung der Anlage.

2.4.3 Diskussion

Chemie und Mineralogie

Die Ergebnisse der chemischen und mineralogischen Charakterisierung zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen Stahlwerk A und Stahlwerk B. Erhöhte Mg- und Ca-Gehalte von Proben aus dem Stahlwerk A korrelieren mit hohen Spinell- und Hibonitgehalten im Stahlwerk A. Möglicherweise sind die hohen Gehalte Produkt der Ablagerung von Mitlaufschlacke aus Pfanne und Verteiler. Typischerweise würde erwartet werden, dass die Schlacke an CaO gegenüber MgO angereichert ist, da das Abdeckpulver der Tundishschlacke zu rd. 43 Gew.-% aus CaO und lediglich zu rd. 1 Gew.-% aus MgO besteht. Auch die Pfannenschlacke ist mit rd. 35 Gew.-% CaO und rd. 10 Gew.-% MgO reicher an Calcium. Die Clogginganalysen weisen jedoch höhere MgO- als CaO-Gehalte auf (siehe Kapitel 2.4.1.2). Da die Schlacke CaO-reicher ist, deuten hohe MgO-Gehalte im Clogging eher auf Erosion von FF-Material aus Pfanne und Verteiler hin als auf die Ablagerung von Mitlaufschlacke, da dieses hohe MgO-Gehalte von >95 Gew.-% aufweist (siehe auch Kapitel 4.2.4 und 4.3.3). Eine andere Erklärung, die für Mitlaufschlacke spräche, wäre, dass der CaO-Anteil der Schlacke nicht im Tauchrohr abgelagert, sondern in die Kokille weitertransportiert wird. So bildet CaO mit Al₂O₃ in einem Mischungsverhältnis von ungefähr 1:1 ein Eutektikum. Aus dieser flüssigen Mitlaufschlacke könnte sich bei niedrigeren Temperaturen im Tauchrohr Spinell ausscheiden und damit eine Separation von CaO und MgO auftreten, welche die höheren MgO-Gehalte relativ zu den CaO-Gehalten im Clogging erklären könnte.

Im Stahlwerk B zeigt die RFA wesentlich geringere Gehalte an Mg und Ca, die mit niedrigen Spinell- und Hibonitgehalten verbunden sind.

Das Clogging aus Stahlwerk A ist gegenüber dem aus Stahlwerk B reicher an MgO und CaO. Das deutet auf einen reineren Gießprozess im Stahlwerk B als im Stahlwerk A hin.

Isotopie

Tauchrohrclogging liegt zwischen +2 und +13‰. In Abbildung 30 sind neben dem Clogging mit Luft- und Frischsauerstoff zwei mögliche Sauerstoffquellen für die Bildung von Clogging dargestellt. Der Frischsauerstoff aus Stahlwerk B ($\delta^{18}\text{O} = +0,9\text{‰}$) ist isotopisch leichter als das Clogging.

Auch wenn Frischsauerstoff die Quelle für Clogging ist, könnte, wie in Kapitel 2.3.4 gezeigt, ein Rayleighprozess nicht zu schwererem Clogging relativ zum Frischsauerstoff führen, da der Frischsauerstoff beim Desoxidieren annähernd quantitativ umgesetzt wird und damit Reservoireffekte auszuschließen sind.

Luftsauerstoff liegt weltweit konstant bei +23,5‰ und ist damit deutlich schwerer als das Clogging. Wenn Clogging auf die Diffusion von Luftsauerstoff durch FF-Material (z. B. Tauchrohre) zurückginge, könnte man niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für das Clogging relativ zum Luftsauerstoff erwarten. Wie die experimentellen Untersuchungen zeigen, führt ein kinetisch dominierter Prozess, wie es die Diffusion von Luftsauerstoff durch Tauchrohre wäre, zu leichterem Clogging relativ zur Sauerstoffquelle. Weiter wurde in Kapitel 2.3.4 gezeigt, dass der Grad der Rückreaktion bei konstanter Zeit abhängig von der Sauerstofffugazität ist.

Falls die Diffusion von Luft- O_2 durch Tauchrohre entscheidend für die Bildung von Clogging ist, würden hohe $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Cloggings auf eine schlechte Luftabschirmung beim Gießen hinweisen und niedrige $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf eine gute Luftabschirmung.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass bei diesem unidirektionalen Prozess die Fraktionierung zwischen Sauerstoffquelle und der gebildeten Tonerde mit sinkender Sauerstofffugazität zunimmt (siehe Kapitel 2.3.4).

2.5 Zusammenfassung

Experimente

Bei den aktuellen Experimenten ist bei $\log f\text{O}_2 = -14,8$ eine Fraktionierung zwischen Ofenatmosphäre und gebildeter Tonerde von $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Ofenatmosphäre-Tonerde}} = +13\text{‰}$ zu beobachten. Die der Voruntersuchung weisen lediglich einen $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Ofenatmosphäre-Tonerde}}$ von +3‰ auf. Die Ursache für die größere Fraktionierung bei der aktuellen Untersuchung liegt an der niedrigeren Sauerstofffugazität.

Je niedriger die Sauerstofffugazität bei der Oxidation von Al-legiertem Stahl ist, desto höher die resultierende Fraktionierung zwischen Ofenatmosphäre und gebildeter Tonerde.

Isotopenanalyse von Clogging

Das Clogging aus dem Stahlwerk A der aktuellen Untersuchung liegt im $\delta^{18}\text{O}$ -Wert zwischen +8 und +13‰, das der Voruntersuchung zwischen +2 und +6‰. Im Stahlwerk B liegt es bei +6 bis +8‰ (aktuelle Untersuchung). Cloggingproben aus dem Stahlwerk in Dortmund-Hörde haben einen $\delta^{18}\text{O}$ von +5 bis +14‰ (PACK 2000).

Das „ $\delta^{18}\text{O}$ -Fenster“ für Tauchrohrclogging liegt für drei untersuchte Stahlwerke in einem Bereich von +2 bis +14‰.

Analyse der Prozessgase O₂, Ar und N₂

Der beprobte Prozesssauerstoff aus dem Stahlwerk B hat im Mittel einen $\delta^{18}\text{O}$ von +0,9‰.

Der Frischsauerstoff aus dem Stahlwerk in Dortmund-Hörde liegt bei $\delta^{18}\text{O} = +24,3\text{‰}$.

Der Prozess-O₂ zeigt zwischen diesen beiden Stahlwerken einen großen Unterschied im $\delta^{18}\text{O}$.

Aus den Inertgasen Ar und N₂ war keine O₂-Extraktion möglich, somit muss deren O₂-Gehalt weit unter 1% liegen.

Wie oben gesehen, ist das Hauptziel der ersten Projektphase erreicht und ein deutlicher Fortschritt im Hinblick auf das Prozessverständnis der O-Isotopenfraktionierung bei der Stahlherstellung zu verzeichnen. Ausgehend von diesen neuen und bisher unbekanntem Zusammenhängen, kann die Interpretation von O-Isotopenmessungen von Cloggingproben bzw. nicht-metallischen Einschlüssen noch konsistenter erfolgen.

3 Teil II

3.1 Zielsetzung

Im Mittelpunkt von Teil II stand eine breit durchgeführte O-Isotopenmesskampagne mit dem Ziel der Beantwortung drei zentraler Fragen:

1. Geht Clogging auf die Desoxidation zurück?
2. Entsteht Clogging durch die Reaktion/Erosion von FF-Material und Schlacke?
3. Übernimmt Clogging die Isotopie von Luft-O₂, wenn Luft an den Stahl kommt?

Zu 1.: Es wurden parallel Proben von Prozesssauerstoff und Clogging im Stahlwerk genommen, um eine mögliche Korrelation in der Isotopie aufzudecken.

Zu 2.: Die Fragestellung wurde insbesondere um die Frage nach der Bedeutung der Reaktion der Stahlschmelze mit Schiebersand ergänzt.

Zu 3.: Um zu untersuchen, ob Clogging die Isotopie des Luftsauerstoffs übernimmt, wurde ein Versuch mit offenem Stopfen an einem Strang durchgeführt. Dafür wurde die Ar-Spülung beim Gießen abgestellt, so dass Luftsauerstoff durch den Stopfen an den Stahl gelangen sollte.

3.2 Probennahme

Über einen Zeitraum von insgesamt neun Tagen wurden im August, September und Oktober 2006 Proben von Clogging und Schlacken im Stahlwerk B genommen (siehe Tabelle 8 und Tabelle 9).

Tabelle 8: Übersicht über die genommenen Proben nichtmetallischer Ablagerungen in Tauchrohren und an deren Unterseiten im Stahlwerk B (US = Ablagerungen an der SEN-Unterseite).

Datum	Strang 3	Strang 3 US	Strang 4	Strang 4 US
28.08.2006	X		X	
29.08.2006	X			
31.08.2006	X		X	
01.09.2006				
04.09.2006	X	X	X	X
05.09.2006	X	X	X	X
23.10.2006			X	X
24.10.2006	X	X	X	X
26.10.2006			X	X

Tabelle 9: Übersicht über die genommen Schlackenproben im Stahlwerk B.

Datum	Tundishschlacke		Pfannenschlacke	Konverterschlacke
	Str. 3	Str. 4		
28.08.2006	X	X		
29.08.2006	X	X		
31.08.2006	X	X		
01.09.2006	X	X		
04.09.2006				
05.09.2006	X	X		
23.10.2006	X	X	X	X
24.10.2006	X	X	X	X
26.10.2006	X	X	X	X

Des Weiteren wurden Schiebersande der Hersteller A, B und C beprobt (siehe auch Kapitel 4.2.3 und Kapitel 4.3.1). Es wurden Proben von Pfannensteinen, Reisschalenasche, Abdeckpulver, VTR-Masse und Gießpulvern genommen (siehe auch Kapitel 4.2.4 und Kapitel 4.3.3). Von drei Lollyproben (23.10.06, 24.10.06, 26.10.06) aus dem Konverter wurden Rückstands- isolate angefertigt und isotopisch analysiert. Von Prozess-O₂ wurde neben der parallelen Probenahme mit Clogging auf dem Werksgelände von Linde in Duisburg-Ruhrort eine Probe von LOX (flüssiger Sauerstoff) und GOX (gasförmiger Sauerstoff) genommen.

3.3 Nachtrag Hochtemperaturexperimente

In Teil I wurde bei Hochtemperaturexperimenten eine Fraktionierung bei der Oxidation flüssiger Fe,Al-Schmelzen zwischen O-Quelle und gebildeter Tonerde festgestellt (siehe Kapitel 2.3.3.3). Daraufhin wurden im Mai 2006 zwei weitere Oxidationsexperimente durchgeführt, um die Datenbasis zu erweitern und den festgestellten Zusammenhang zwischen f_{O_2} (Sauerstoffugazität) und $\Delta^{18}O$ (Fraktionierung zwischen O-Quelle und Tonerde) zu überprüfen (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: Übersicht über die im Mai 2006 durchgeführten Hochtemperaturexperimente.

Datum	Versuch	Al _{vor} [Gew.-%]	Al _{nach} [Gew.-%]	Atmosphäre	T [°C]	log f_{O_2}	$\delta^{18}O$ Al ₂ O ₃ [%]
29.05.2006	1	0.68	0.29	H ₂ /CO ₂	1600	-11,90	keine Messung
29.05.2006	2	0.68	0.68	H ₂ /CO ₂	1600	-10,50	+14.5

Ziel der Hochtemperaturexperimente war es, herauszufinden, ob es Fraktionierung bei der Bildung von Tonerde aus Stahlschmelzen zwischen der O-Quelle und den gebildeten Oxiden gibt, und inwiefern diese mit dem Angebot von Sauerstoff (f_{O_2}) zusammenhängt.

Zwei Legierungen mit Gehalten von jeweils 0,68 Gew.-% Al wurden bei 1600°C geschmolzen und eine Stunde lang in einer H₂/CO₂-Gasmischung kontrolliert oxidiert. Zur näheren Beschreibung von Versuchsaufbau und -durchführung siehe Kapitel 2.3.1. Bei beiden Versuchen im Mai 2006 wurde eine höhere Sauerstoffugazität als bei den vorangegangenen Experimenten vom Februar 2006 eingestellt. Beim ersten Versuch wurde ein Kohlendioxidgehalt in der Gasmischung von 1 Vol.-% eingestellt, was nach DEINES et al. (1976) ein $\log f_{\text{O}_2} = -11,90$ puffert. Beim zweiten Versuch wurde mit 5 Vol.-% CO₂ ein $\log f_{\text{O}_2} = -10,50$ gewählt. Die Experimente vom Februar 2006 wurden alle mit $\log f_{\text{O}_2} = -14,80$ unter stärker reduzierenden Bedingungen durchgeführt. Bei den Experimenten der Voruntersuchung waren die Bedingungen mit $\log f_{\text{O}_2} = -4,0$ am oxidierensten (siehe Abbildung 33).

Beim ersten Versuch wurde nicht ausreichend Tonerde gebildet, um eine Isotopenanalyse durchführen zu können, wobei beide Legierungen nur teiloxidiert wurden. Aus Mikrosondenuntersuchungen ergab sich beim ersten Versuch, dass 35 Gew.-% des Al oxidiert wurden, beim zweiten waren es 57 Gew.-% (siehe Abbildung 34). Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des zweiten Versuchs lag bei +14,5‰, der der Ofenatmosphäre bei +25,1‰ (siehe Abbildung 33). Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert und die Sauerstoffugazität des Versuches 2 vom Mai 2006 liegen zwischen denen vom Februar 2006 (stärker reduzierend) und denen der Voruntersuchung (stärker oxidierend). Die Daten vom Mai 2006 bestätigen die bereits beobachtete Abhängigkeit der Fraktionierung von f_{O_2} .

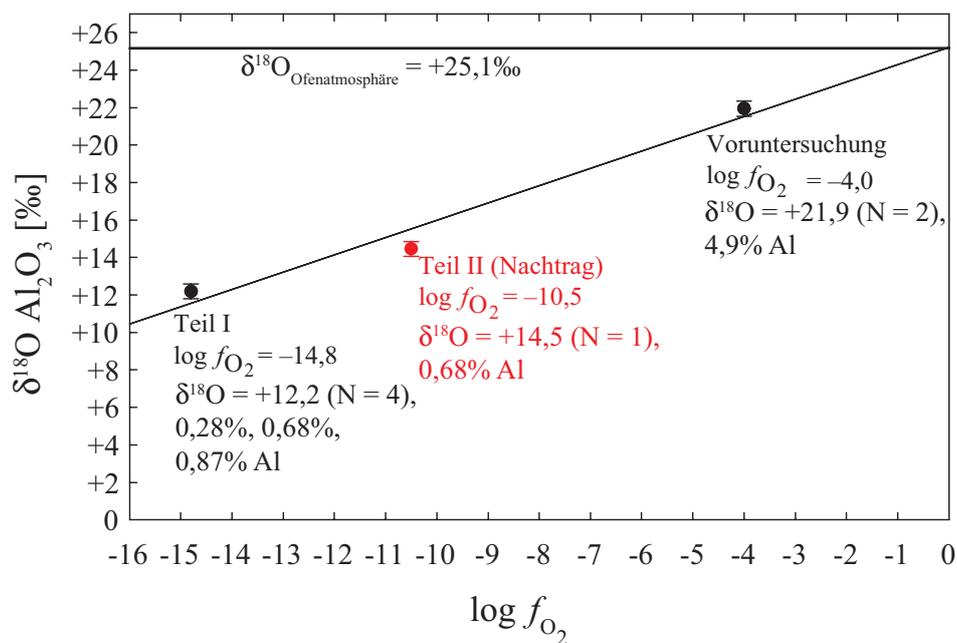


Abbildung 33: Aufgetragen ist der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der gebildeten Tonerde gegen $\log f_{\text{O}_2}$. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Ofenatmosphäre ist als horizontale Linie dargestellt.

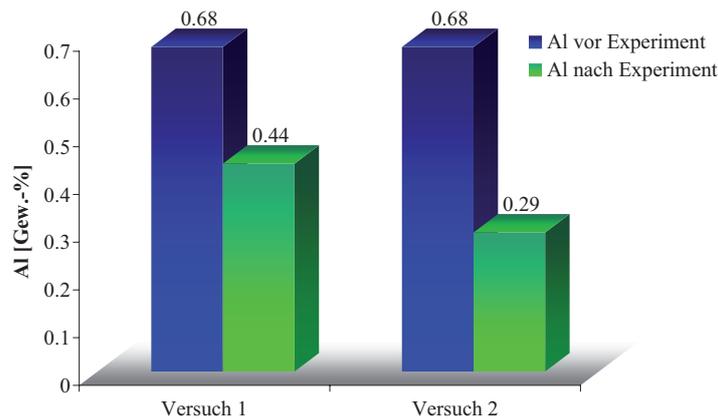


Abbildung 34: Zusammensetzung der Fe,Al-Legierungen vor (blaue Säulen) und nach (grüne Säulen) den Experimenten (die Legierungen wurden nach den Experimenten mikrochemisch analysiert).

Je höher die Sauerstoffugazität, desto niedriger die Fraktionierung zwischen O-Quelle und gebildeter Tonerde bei der Oxidation flüssiger Stahlschmelzen.

3.4 Ergebnisse

3.4.1 Clogging

3.4.1.1 Allgemein

Von 23 Proben wurden chemische Analysen gemacht. Mit einem Handmagneten wurden die makroskopisch erkennbaren Stahlpartikel aus den Proben entfernt. Aufgrund der stark reduzierenden Bedingungen ist $\text{Fe} \gg \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. Da der Fe_2O_3 -Gehalt aus der chemischen Analyse zwischen 1 und 23 Gew.-% variiert, wurde er bei allen Proben subtrahiert und die Analysen auf 100 Gew.-% normalisiert, um die Daten vergleichbarer zu machen. Die Hauptkomponenten im Clogging sind Al_2O_3 , CaO , MgO und TiO_2 . Bei den Elementoxiden unter 2 Gew.-% sind Na_2O , SiO_2 und ZrO_2 die massenmäßig bedeutendsten (siehe Tabelle 18). Die vorherrschende Komponente des Cloggings ist Al_2O_3 mit Gehalten zwischen 89 und 98 Gew.-%. Die Gehalte für CaO variieren zwischen 0,1 und 7,7 Gew.-%, die für MgO zwischen 0,1 und 6,8 Gew.-%. Erstere stehen in Zusammenhang mit der Bildung von Hibonit, letztere mit der Bildung von Spinell im Clogging. Die Gehalte für TiO_2 erreichen bis zu 2,5 Gew.-%, alle anderen Hauptelemente liegen unterhalb dieser Grenze. Die Ablagerungen an der SEN-Unterseite sind etwa dreimal so reich an Na_2O und K_2O wie das eigentliche Tauchrohrclogging (siehe Tabelle 18). Dies schlägt sich in entsprechend hohen Gehalten an Na- β -Aluminaten bzw. Diaoyudaorit nieder (siehe auch Kapitel 4.2.1). Ihr Al_2O_3 -Gehalt liegt zwischen 89 und 93 Gew.-%. CaO variiert zwischen 1,2 und 6 Gew.-%. Der MgO -Gehalt liegt bei 0,3 bis 1,6 Gew.-%, TiO_2 bei 1 bis 5 Gew.-% und SiO_2 bei bis zu 2 Gew.-%.

An 33 Proben nichtmetallischer Ablagerungen in Tauchrohren (das eigentliche Clogging) aus Duisburg und an deren Unterseiten wurden 70 Isotopenmessungen durchgeführt. In Abbildung 35 sind zusammenfassend die Ergebnisse von Teil I und II, der Voruntersuchung und die Daten von PACK (2000) aus Dortmund dargestellt, und zwar die rechten Intervallgrenzen geschlossener, äquidistanter Klassen. Die Klassenbreite beträgt 1‰.

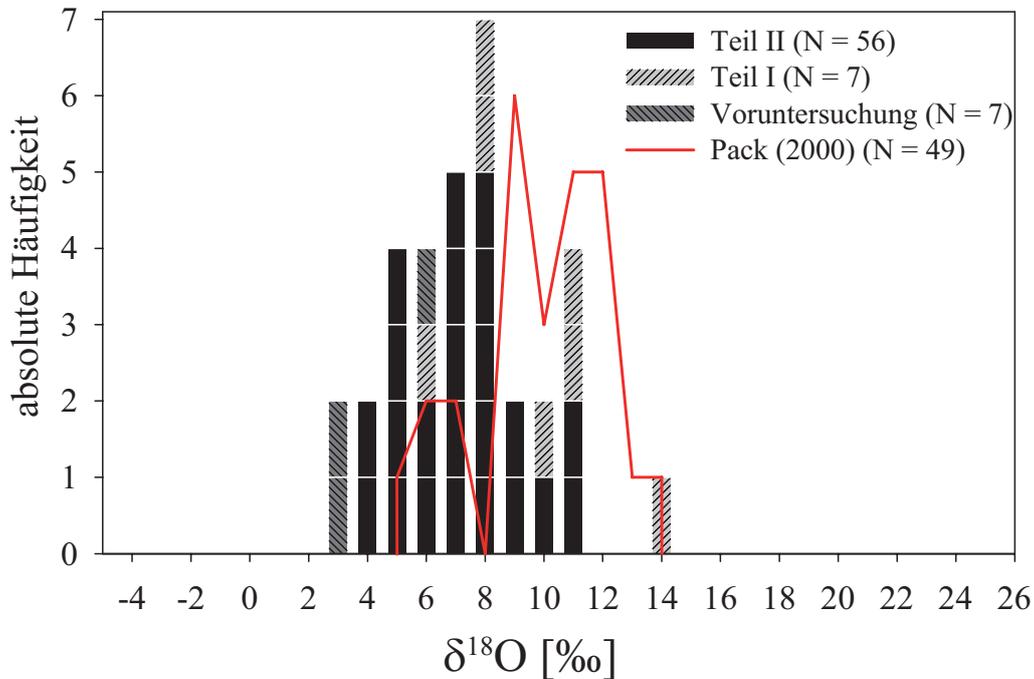


Abbildung 35: Zusammenfassendes Histogramm aller bisher gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von nichtmetallischen Ablagerungen im Tauchrohr und an dessen Unterseite.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nichtmetallischer Ablagerungen aus Teil II liegen zwischen +3‰ und +11‰. Der Mittelwert für nichtmetallische Ablagerungen aus Duisburg liegt bei +6,75‰, der für Ablagerungen aus Dortmund bei +9,4‰.

Im Vergleich zu Teil II sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aus Teil I etwas höher und die der Voruntersuchung etwas niedriger. Insgesamt zeigen sowohl die Daten aus Duisburg (Voruntersuchung, Teil I und II) als auch die Daten aus Dortmund-Hörde annähernd eine Normalverteilung, wobei das Maximum in Duisburg bei niedrigeren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten liegt als in Dortmund. Nichtmetallische Ablagerungen aus Dortmund sind im Mittel rd. 3‰ schwerer als jene aus Duisburg.

In Abbildung 36 sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Clogging und SEN-Unterseiten-Ablagerungen aus dem Teil II von Strang 3 und 4 dargestellt. Das Diagramm zeigt, dass es nicht an jedem Tag Clogging in beiden Tauchrohren gab, das Gleiche gilt für SEN-Unterseiten-Ablagerungen. Mit einem Mittelwert von $\delta^{18}\text{O} = +5,9\text{‰}$ sind diese Ablagerungen etwas leichter als das eigentliche Tauchrohrclogging mit einem Mittelwert von $\delta^{18}\text{O} = +7,2\text{‰}$.

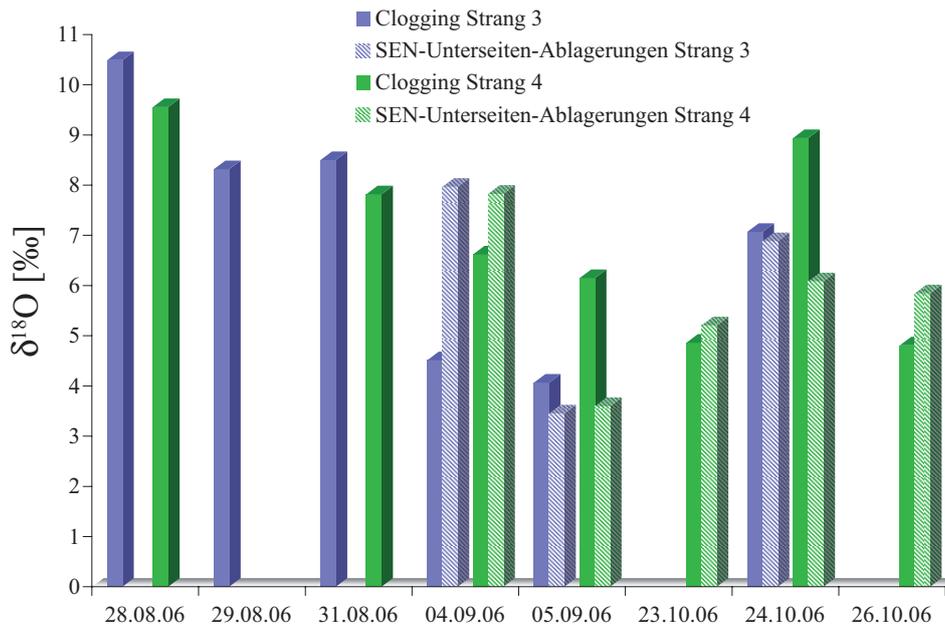


Abbildung 36: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Clogging und SEN-Unterseiten-Ablagerungen aus Teil II an acht Tagen.

Bei den SEN-Unterseiten-Ablagerungen wurde eine isotopische Zonierung festgestellt, wie sie auch von PACK et al. (2005) beobachtet wurde (siehe Abbildung 37).

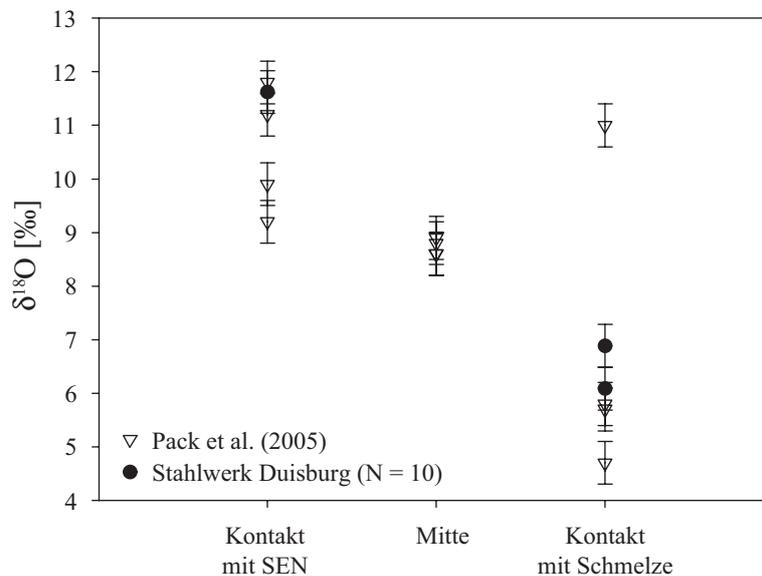


Abbildung 37: Aufgetragen ist der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von SEN-Unterseiten-Ablagerungen gegen den Abstand vom FF-Material der SEN-Unterseite (Teil II) und Daten aus PACK et al. (2005).

Die Ablagerungen, die Kontakt zum FF-Material der SEN-Unterseite haben, zeigen höhere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als Ablagerungen am Kontakt zur Stahlschmelze. Das heißt, dass „frühe“ Ablagerungen isotopisch leichter sind als „späte“.

Abbildung 38 zeigt ein massives SEN-Unterseiten-Präzipitat, das eine Mächtigkeit von bis zu 1,5 cm aufweist.



Abbildung 38: Dargestellt ist die SEN-Unterseiten-Ablagerung vom 24.10.06, Strang 4, Stahlwerk B. Ein Gradient im $\delta^{18}\text{O}$ wurde auch bei den Cloggingproben (Ablagerungen innerhalb des Tauchrohres) vom 24.10.2006 beobachtet. Hier ist die Isotopie von Clogging, das Kontakt zur Schmelze hatte (= später abgelagerte Partikel), mit einem $\delta^{18}\text{O}$ von +6,6‰ (Strang 3) bzw. +7,5‰ (Strang 4) ebenfalls niedriger als die des Coggings mit einem $\delta^{18}\text{O}$ von +7,5‰ (Strang 3) bzw. +10,4‰ (Strang 4), das Kontakt zum FF-Material hatte (= früher abgelagerte Partikel).

Clogging von Strang 3 und 4 ist im $\delta^{18}\text{O}$ positiv korreliert. Dasselbe gilt für die SEN-Unterseiten-Ablagerungen, die entlang einer Geraden liegen. Das bedeutet, dass die Ablagerungen in beiden Strängen durch denselben Prozess entstanden und/oder aus demselben Reservoir stammen (siehe Abbildung 39).

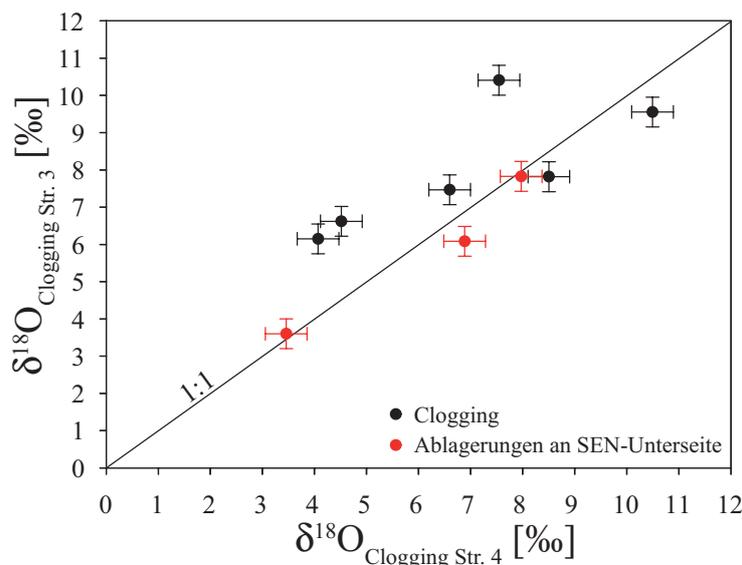


Abbildung 39: Zusammenhang zwischen der Isotopie von oxidischen Ablagerungen beim Stranggießen von Strang 3 und 4.

Trägt man die Gehalte der Elementoxide der analysierten oxidischen Ablagerungen von Strang 3 gegen die von Strang 4 auf, zeigt sich die gleiche Korrelation (siehe Abbildung 40).

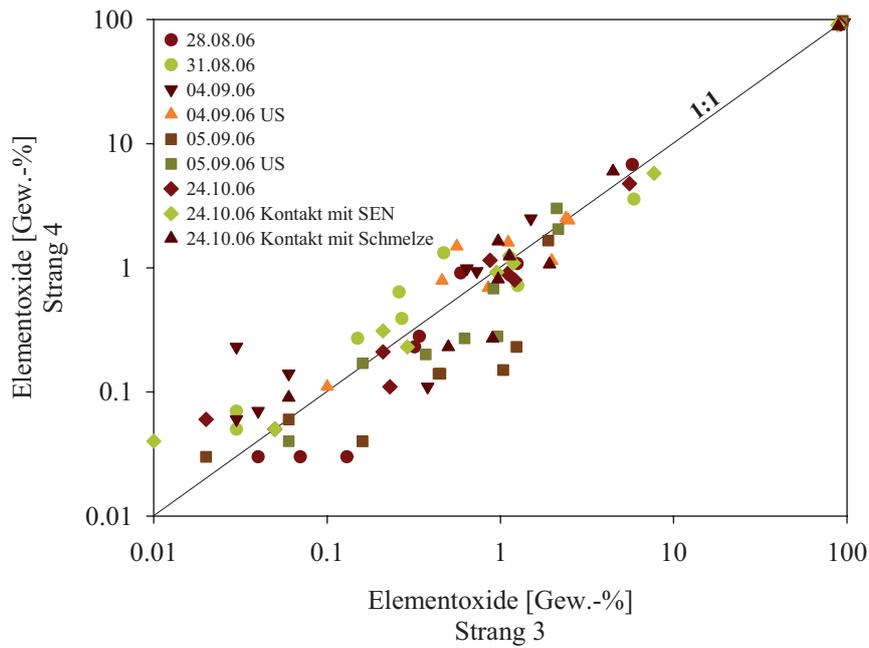


Abbildung 40: Zusammenhang zwischen der Chemie oxidischer Ablagerungen von Strang 3 und 4.

Oxidische Ablagerungen aus Tauchrohren eines Verteilers haben die gleiche Isotopie und Chemie und sind daher vermutlich durch den gleichen Prozess, aus dem gleichen Reservoir entstanden.

Trägt man den $\delta^{18}\text{O}$ von Clogging gegen dessen Al_2O_3 -Gehalt auf, zeigt sich eine negative Korrelation (siehe Abbildung 41).

Clogging mit den größten Anteilen an Al_2O_3 (>94 Gew.-%) hat mit $\delta^{18}\text{O} \approx +5\text{‰}$ die niedrigsten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte.

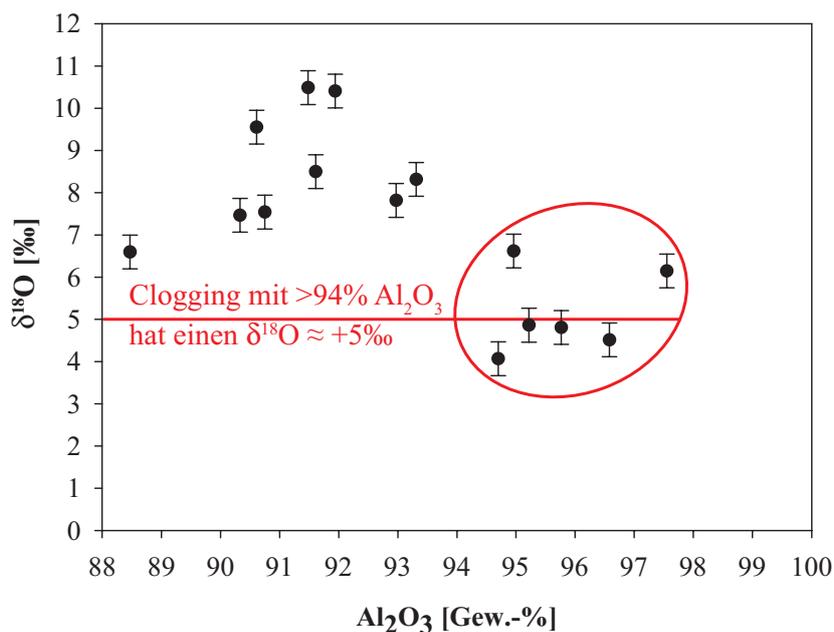


Abbildung 41: Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und Al_2O_3 -Gehalt von Clogging.

Clogging mit >94 Gew.-% Al_2O_3 hat im Mittel einen $\delta^{18}\text{O}$ von ungefähr +5‰ (siehe Abbildung 41).

3.4.1.2 Versuch mit offenem Stopfen

Am 26.10.06 wurde bei einer 2er-Sequenz (IF-Stahl mit 0,095 bis 0,124% Ti) am Strang 4 die Argonspülung abgestellt und der Stopfen offen gelassen, so dass Luft eingesogen werden sollte. Ziel war es, zu überprüfen, ob das Clogging die Isotopie des Luftsauerstoffs übernimmt.

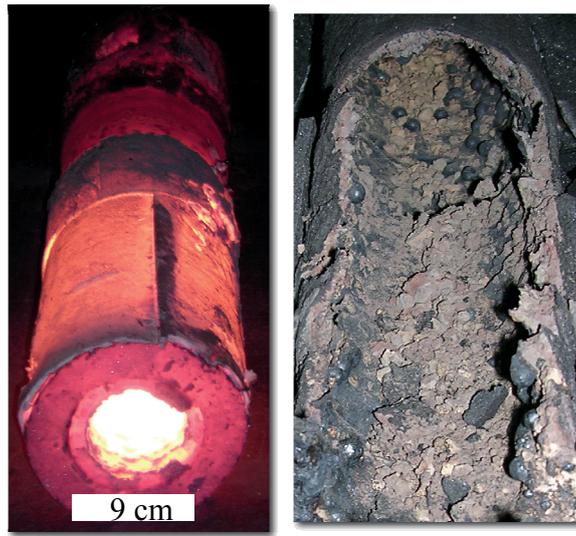


Abbildung 42: Photos des Tauchrohres nach dem Versuch mit offenem Stopfen. Links sind etwa 1 cm mächtige Anfrierungen von Stahl unmittelbar nach dem Gießen zu sehen. Rechts ist Clogging aus dem oberen SEN-Bereich (Richtung Stopfen) abgebildet. Die Anfrierung besteht aus Stahl mit einem Netzwerk aus Clogging.

Bei dem Versuch waren erhebliche Mengen an Stahl im Tauchrohr auffällig. Die Anfrierungen von Stahl waren mit einem Netzwerk von Clogging agglomeriert (siehe Abbildung 42). Es wurden nur an diesem Tag zwei Schmelzen vergossen, so dass keine direkten Vergleiche der Cloggingmenge gegenüber anderen Tagen gemacht werden können. Das Clogging erstreckte sich fast über die gesamte Tauchrohlänge. Auffallend war, dass auch im oberen SEN-Bereich, das heißt in Richtung des offenen Stopfens, viele Präzipitate auftraten. Der Strang 3, bei dem die Argonspülung regulär betrieben wurde, hatte kein Clogging und keine Anfrierungen. Ebenso auffallend ist bei diesem Versuch der um 55% höhere Gehalt von TiO_2 gegenüber dem Mittelwert von Clogging (siehe Tabelle 18).

In Abbildung 43 sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Clogging bei offenem Stopfen und die des Luftsauerstoffs dargestellt. Abbildung 44 zeigt die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Clogging am 26.10.06 von Strang 4 in den verschiedenen Probennahmebereichen. Diese variieren zwischen $\delta^{18}\text{O} = +3,6\text{‰}$ und $\delta^{18}\text{O} = +6,0\text{‰}$.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Clogging bei offenem Stopfen liegen mit +4 bis +6‰ durchschnittlich 18‰ tiefer als die des Luftsauerstoffs ($\delta^{18}\text{O}=+23,5\text{‰}$). Damit wurde die Isotopie des Luftsauerstoffs nicht übernommen.

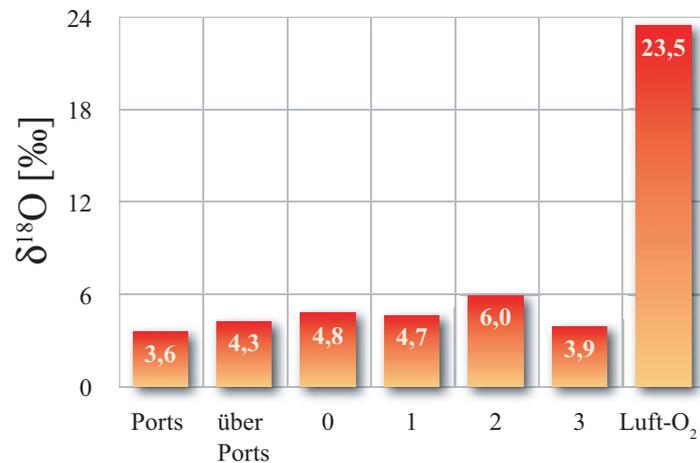


Abbildung 43: Isotopie von Clogging und von Luft-O₂ beim Versuch mit offenem Stopfen.

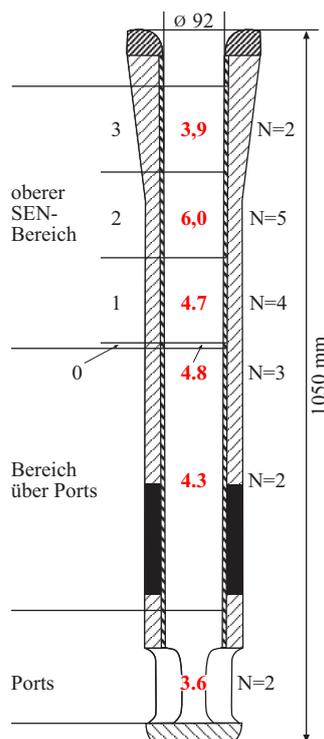


Abbildung 44: Zeichnung des Tauchrohres, das beim Versuch mit offenem Stopfen zum Einsatz kam. In rot sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Clogging in Promille angegeben.

3.4.2 Prozess-O₂

3.4.2.1 Korrelation zwischen Clogging und Prozess-O₂

Ein Hauptziel von Teil II war es, herauszufinden, ob es einen Zusammenhang zwischen der Isotopie von Clogging und von Frischsauerstoff gibt. Falls sich eine eindeutige Korrelation

feststellen ließe, könnte man die O-Quelle für Clogging dem Blassauerstoff zuordnen. Wie in Abbildung 36 gezeigt, kann Clogging im $\delta^{18}\text{O}$ um mehrere Promille von einem auf den anderen Tag variieren. Falls sich dies beim Prozess- O_2 auch nachweisen ließe, könnte ein Zusammenhang überprüft werden.

In Teil I wurden im Dezember 2005 und Januar 2006 Proben von Frischsauerstoff im Stahlwerk B genommen (siehe Kapitel 2.4.1.4). Diese beiden Proben aus Duisburg waren mit einem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von +0,9‰ sehr leicht. Bei PACK (2000) findet sich ein $\delta^{18}\text{O}$ von Blassauerstoff von +24,3‰. Damit variierte der Prozess- O_2 zwischen den Daten aus Dortmund und denen aus Duisburg um mehr als zwei Zehner Promille. Nun war die Frage zu klären, ob die Isotopie des Prozess- O_2 aus Duisburg immer solch niedrige Werte hat, oder ob es eine Variation im $\delta^{18}\text{O}$ -Wert gibt.

Um den Prozess der Sauerstoffherstellung besser verstehen und damit mögliche Schwankungen in der Isotopie abschätzen zu können, wurde Kontakt zu Linde in Duisburg-Ruhrort hergestellt. Es fand ein Treffen bei Linde statt, bei dem das Lindeverfahren, die Luftzerlegung und die Anlagentechnik zur Sauerstoffherstellung von Linde-Mitarbeitern eingehend erläutert wurden. Bei einem weiteren Treffen wurden zwei Gasproben, eine von LOX (flüssiges O_2) und eine von GOX (gasförmiges O_2), auf dem Werksgelände von Linde aus den Versorgungsleitungen für die ThyssenKrupp Steel AG genommen (siehe Abbildung 45). Aufgrund beschränkter technischer Möglichkeiten konnte LOX nur gasförmig beprobt werden. Bei der Probennahme des GOX wurde sichergestellt, dass zu diesem Zeitpunkt kein LOX ins Netz eingespeist wurde.

Linde liefert etwa zwei Drittel des Prozesssauerstoffs, ein Drittel kommt von Air Liquide, wobei rd. 80% des O_2 von Linde GOX sind und rd. 20% erst flüssig in zwei Tanks gelagert werden und bei Bedarf über einen Verdampfer zusätzlich in die Leitungen eingespeist werden können (siehe Abbildung 45).

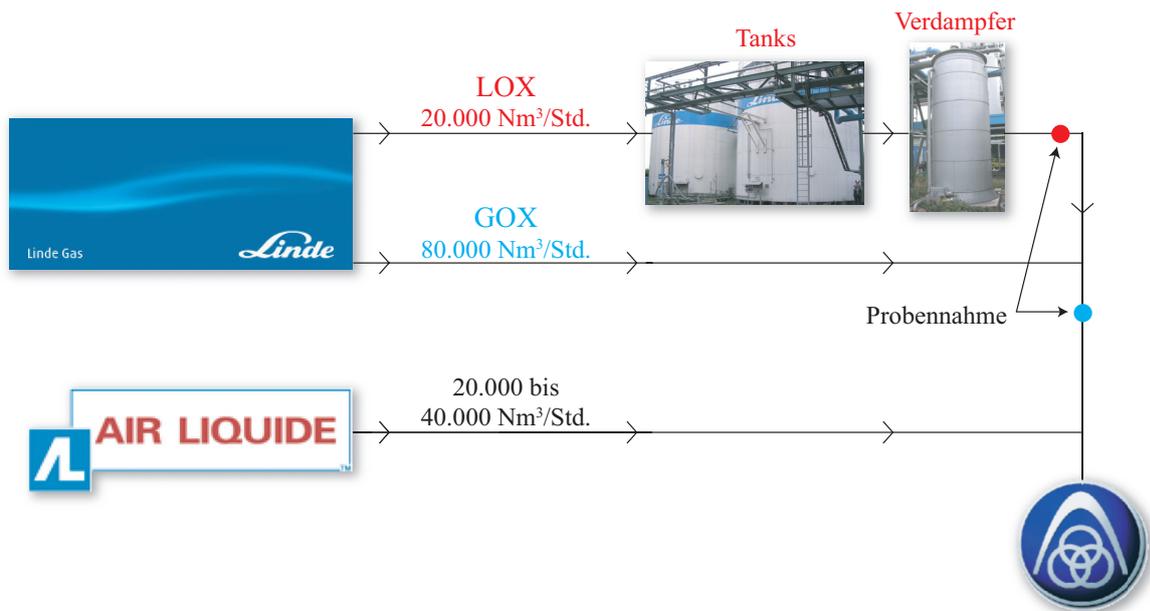


Abbildung 45: Organigramm über die Blassauerstofflieferung von Linde und Air Liquide an die ThyssenKrupp Steel AG. Zwei Drittel des O₂ kommen von Linde, ein Drittel stammt von Air Liquide.

3.4.2.2 Lindeverfahren und Rektifikation

Beim Lindeverfahren wird Luft mittels Kühlung fast isotherm verdichtet. Unter Ausnutzung des Joule-Thomson-Effektes erfolgt eine Abkühlung und Verflüssigung. Der Effekt beruht auf der Tatsache, dass ein komprimiertes Gas bei Expansion abkühlt. Beim Entspannen wird Arbeit gegen die intermolekularen Anziehungskräfte geleistet. Die Energie hierfür stammt aus der kinetischen Energie der Gase, was zur Folge hat, dass die Gase abkühlen. Eine weitere Möglichkeit der Entspannung ist die durch eine Expansionsmaschine, bei der die Luft ebenfalls weiter abgekühlt wird. Mit diesen Möglichkeiten der Luftentspannung allein wird eine Luftverflüssigung allerdings nicht erreicht, da sie nicht ausreichen, das Gas unterhalb seines kritischen Punktes⁸ zu bringen, wo es flüssig wird. Mit Hilfe des von Carl von Linde entwickelten Gegenstrom-Wärmeübertragers wird der Abkühlungseffekt auf tiefere Temperaturniveaus übertragen und es werden die für eine Verflüssigung notwendigen Temperaturen erreicht. Die verflüssigte Luft wird in einen Luftzerleger eingebracht, in dem Stickstoff von Sauerstoff getrennt wird (siehe Abbildung 46).

⁸ Kritischer Punkt: Zustand eines Stoffes, der sich durch Angleichen der Dichten von flüssiger Phase und Gasphase kennzeichnet.

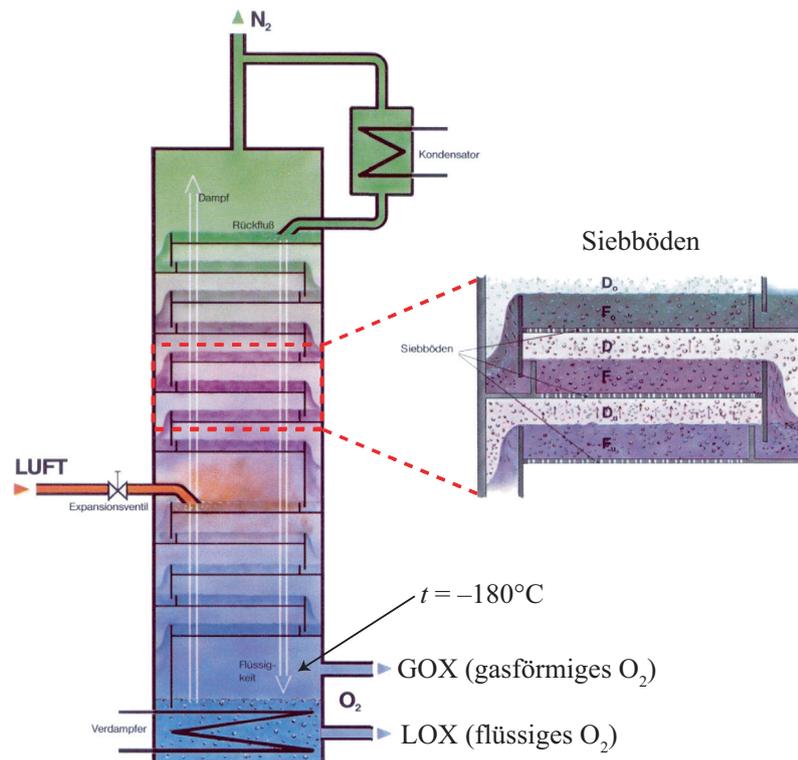


Abbildung 46: Luftzerleger (links) mit den Produkten GOX und LOX am Boden und N₂ am Kopf der Säule und ein Ausschnitt (rechts), der den prinzipiellen Aufbau einer Rektifikationssäule zeigt (verändert nach LINDE).

Das Prinzip der Rektifikation⁹ ist die Gegenstromführung von Flüssigkeit und Gas, wobei beide in engen Kontakt miteinander kommen.

Bei der Rektifikation fließt die verflüssigte Luft über Siebböden in der Säule abwärts und wird dabei von Wehren aufgehalten (siehe Abbildung 46). Am Boden des Luftzerlegers sammelt sich reiner, flüssiger Sauerstoff, darüber befindet sich reines, gasförmiges O₂. Im Kopfbereich der Säule ist reines N₂. Betrachtet man einen beliebigen Siebboden aus der Rektifikationssäule, so ist die O₂-Konzentration im N₂/O₂-Flüssigkeitsgemisch höher als die in der darüber befindlichen Gasphase, da Stickstoff einen höheren Dampfdruck als Sauerstoff hat. Die Gasphase steigt durch die Siebböden in die darüberliegende Flüssigphase auf und kondensiert. Dabei wird Kondensationswärme frei, die zu einer weiteren Verdampfung der Flüssigphase führt. Auf diese Weise entsteht eine Gegenstromdestillation, die zur Trennung von Stickstoff (oben) und Sauerstoff (unten) führt.

⁹ Rektifikation: Zerlegung flüssiger und dampfförmiger Gemische.

3.4.2.3 Experiment zur Bestimmung der Fraktionierung zwischen GOX und LOX

Wie in Abbildung 46 dargestellt, werden bei einer Temperatur von -180°C die Produkte GOX und LOX voneinander getrennt. Die Frage war, ob es eine Fraktionierung zwischen den im Gleichgewicht stehenden Phasen GOX und LOX gibt. Wasser hat z. B. im Gleichgewicht mit Wasserdampf bei $+20^{\circ}\text{C}$ eine Fraktionierung von $\Delta^{18}\text{O}_{\text{flüssig-gasförmig}} = 9,8\text{‰}$. Bei 0°C hat Wasser im Gleichgewicht mit Wasserdampf bereits eine Fraktionierung von $\Delta^{18}\text{O}_{\text{flüssig-gasförmig}} = 11,6\text{‰}$ (siehe Abbildung 47).

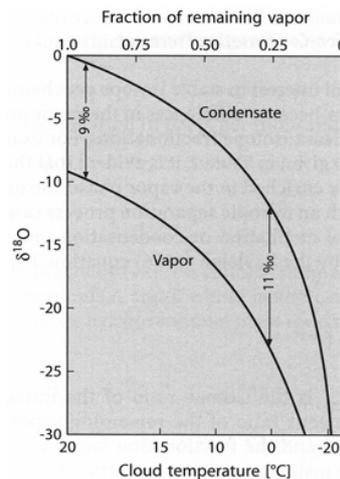


Abbildung 47: Fraktionierung zwischen Dampf und Wasser bei Kondensation aus einer Wolke nach dem Rayleighschen Destillationsgesetz (siehe auch Kapitel 2.3.4) (HOEFS 2004).

Die Gleichgewichtsfraktionierung ist also temperaturabhängig und nimmt in der Regel mit sinkender Temperatur zu. Daher könnte man erwarten, dass bei Temperaturen von -180°C eine große Fraktionierung zwischen GOX und LOX auftritt und somit auch große Variationen im $\delta^{18}\text{O}$ von Prozesssauerstoff erklärt werden können.

Um die Fraktionierung zwischen GOX und LOX bestimmen zu können, wurden Experimente durchgeführt, bei denen Sauerstoff bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff in einem Edelstahlrohr verflüssigt wurde (=LOX). Der Dampfdruck des O_2 beträgt bei dieser Temperatur 0,2 bar (=GOX). Mehrere Inkremente von GOX wurden in ein Teilstück der Edlestahllinie expandiert und dort unterschiedlich lange bei geöffnetem Ventil zum LOX stehengelassen. Nach den jeweiligen Equilibrierungszeiten wurde das Ventil zum LOX wieder geschlossen und die Portionen in das Massenspektrometer eingelassen (siehe Abbildung 48).

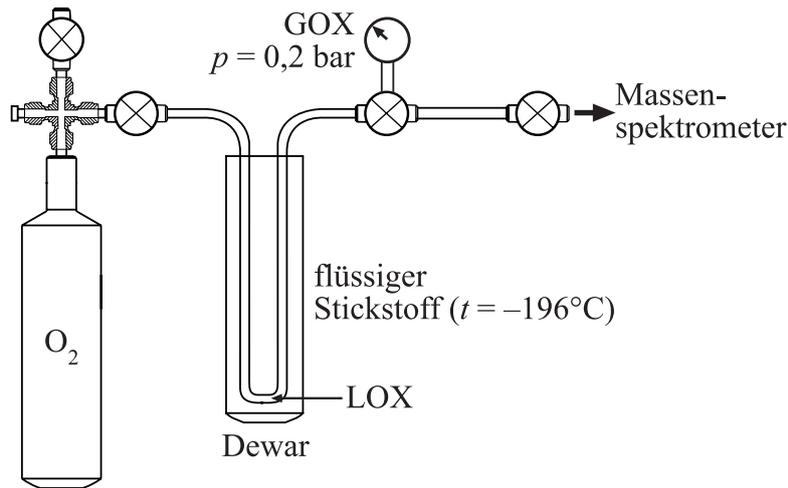


Abbildung 48: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Fraktionierung zwischen GOX und LOX.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 49 dargestellt. Die gemessene Fraktionierung zwischen LOX und GOX liegt bei 5 – 7‰, der Mittelwert beträgt $\Delta^{18}O_{\text{LOX-GOX}} = +5,9 \pm 0,2\text{‰}$. Die Daten für $\Delta^{18}O_{\text{LOX-GOX}}$ zeigen bei diesen Experimenten keine Zeitabhängigkeit und streuen mit $\pm 0,7\text{‰}$ um den Mittelwert. Nach CHIALVOA and HORITA (2006) liegt die Gleichgewichtsfractionierung bei $-196^\circ C$ bei 9,5‰ (siehe Abbildung 50).

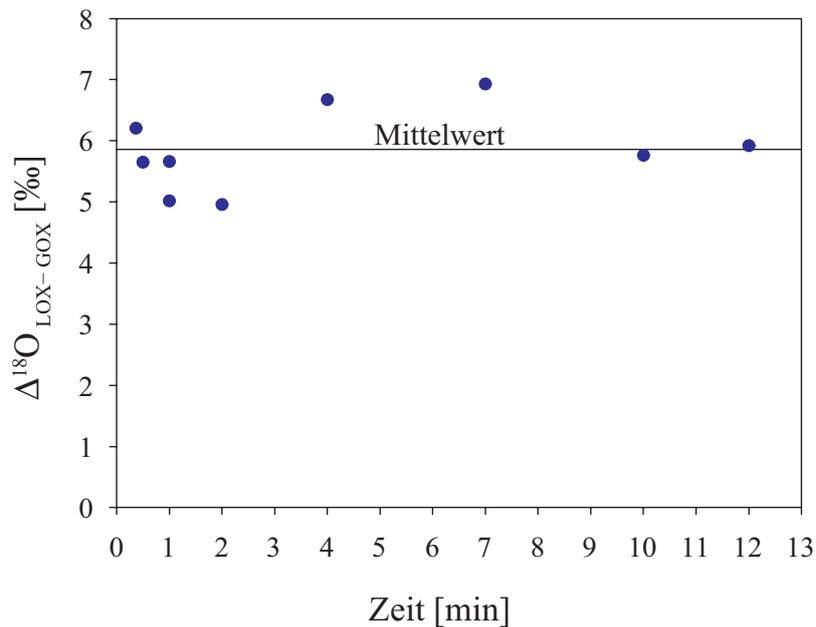


Abbildung 49: Aufgetragen ist der $\Delta^{18}O_{\text{LOX-GOX}}$ gegen unterschiedliche Equilibrierungszeiten ($\Delta^{18}O_{\text{LOX-GOX}} = \delta^{18}O_{\text{LOX}} - \delta^{18}O_{\text{GOX}}$).

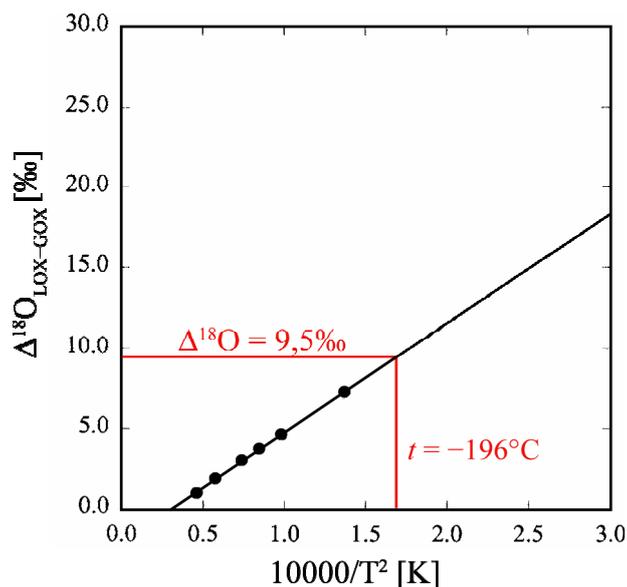


Abbildung 50: Aufgetragen ist der $\Delta^{18}\text{O}_{\text{LOX-GOX}}$ gegen die Temperatur (verändert nach CHIALVOA and HORITA 2006).

Bei einer Temperatur von -180°C liegt die Gleichgewichtsfractionierung zwischen GOX und LOX nach CHIALVOA and HORITA (2006) bei 5,5‰.

3.4.2.4 Isotopie Prozess-O₂

In Abbildung 51 sind die Ergebnisse aller Isotopenmessungen der aktuellen Untersuchung dargestellt. Über einen Zeitraum von drei Monaten (August, September und Oktober 2006) ist keine Variation im $\delta^{18}\text{O}$ des Blassauerstoffs festzustellen. Diese Proben haben mit einem Mittelwert von +24,3‰ die gleiche Isotopie wie der Prozess-O₂ von 1998 aus dem Stahlwerk in Dortmund-Hörde (PACK 2000). Der beprobte GOX hatte einen $\delta^{18}\text{O}$ von $+24,0 \pm 0,1$ ‰, der LOX einen $\delta^{18}\text{O}$ von $+24,7 \pm 0,1$ ‰. Damit gab es zwischen dem beprobten Prozess-O₂ im Stahlwerk B und den genommenen Gasproben auf dem Werksgelände bei Linde keine signifikanten Unterschiede in der Isotopie.

In Teil II wurde keine isotopische Variation des Prozess-O₂ festgestellt. Damit war für diesen Zeitraum keine Korrelation zwischen Clogging und Prozess-O₂ möglich. Prozess-O₂ hat ein $\delta^{18}\text{O}$ von +24,3‰ und ist somit ähnlich wie Luft (+23,5‰).

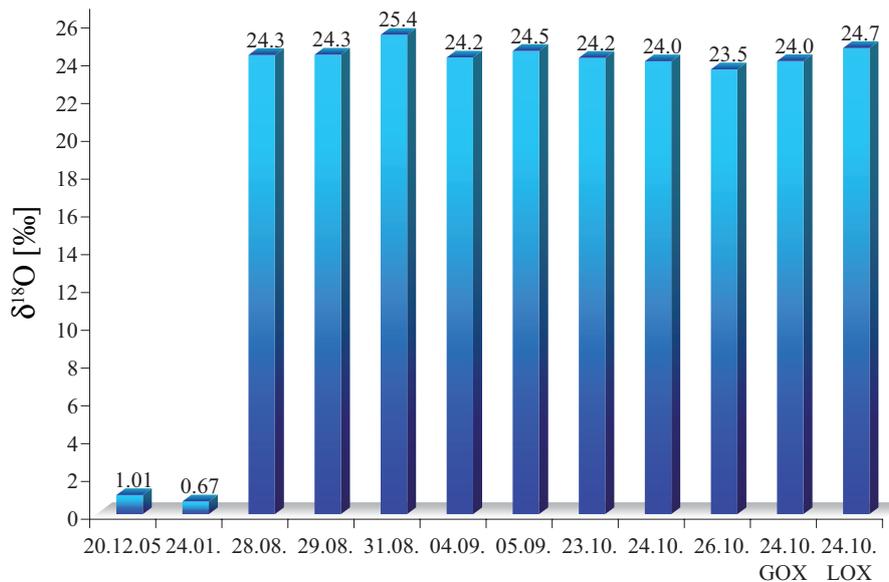


Abbildung 51: $\delta^{18}\text{O}$ des Prozess- O_2 von Teil I und II inkl. der Proben von GOX und LOX (alle Proben außer GOX und LOX wurden im Stahlwerk B genommen).

3.4.3 Rückstandsisolat

Von drei Lollyproben (23.10.06, 24.10.06, 26.10.06), die jeweils am Ende des Frischens vor Zugabe des Desoxidationsmittels aus dem Konverter gezogen wurden, wurden Rückstandsisolat angefertigt. Dabei wird ein lollyähnliches Probengefäß, das im Überschuss Aluminium enthält, in die Schmelze getaucht. Der in das Gefäß eindringende Stahl wird dabei durch das Aluminium beruhigt. Mit Hilfe potentiostatischer Isolierung wird das gebildete Al_2O_3 aus dem Stahl extrahiert. Ziel war es, die Isotopie des gelösten Sauerstoffs im Stahl zu bestimmen und damit auf die Isotopie von Desoxidationsprodukten in der Pfanne schließen zu können. Dieser Schluss ist deswegen zulässig, da in der Pfanne ein annähernd quantitativer Umsatz des O erfolgt und damit Reservoireffekte ausgeschlossen werden können. Nach DEKKERS (2002) liegt der Gesamtsauerstoffgehalt nach dem Desoxidieren bei 30 ppm. Bei angenommenem 1000 ppm gelöstem O im Stahl nach dem Frischen werden damit 97% des Sauerstoffs beim Beruhigen umgesetzt.

Lollyproben können aus dem Konverter weder inertisiert noch unter Vakuum gezogen werden. Daher enthält das Probengefäß Luft- O_2 , der mit der flüssigen Stahlschmelze in Kontakt kommt. In Tabelle 11 ist der Anteil von Luft- O_2 bei einer Lollyprobe aus dem Konverter dargestellt. Die Isotopie der Rückstandsisolat ist zu ca. 6,7% durch die Isotopie des Luft- O_2 ($\delta^{18}\text{O} = +23,5\text{‰}$) geprägt. Die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Rückstandsisolat sind deshalb ca. 0,1% niedriger als die um den Luftanteil korrigierten Werte. Da dieser Anteil vernachlässigbar klein ist, ist die Isotopie der Rückstandsisolat die des im Stahl gelösten Sauerstoffs.

Tabelle 11: Einfluss von Luft-O₂ am Gesamt-O bei nicht inertisiert gezogenen Lollyproben aus dem Konverter.

Proben- gefäßgröße [l]	n _{O₂} in Luft [mol]	m _O im Stahl [g]	n _O im Stahl [mol]	n _{O₂} aus Stahl [mol]	n _{O₂} gesamt [mol]	Anteil O ₂ aus Stahl [%]	Anteil O ₂ aus Luft [%]
0.10	0.00	0.42	0.03	0.01	0.01	93.35	6.65

Die Isotopenanalyse von Rückstandsisolaten ist aufgrund der geringen Partikelgröße der Isolate extrem schwierig. Bei der Voruntersuchung war deswegen eine Analyse von Rückstandsisolaten nicht möglich. Daraufhin wurde eine Methode entwickelt, bei der die Proben vor der Fluorinierung im Vakuum angeschmolzen werden, wodurch eine Analyse erst ermöglicht wird. Dennoch lassen sich die Rückstandsisolate nur schwer aufschließen und erfordern überdies eine erfahrene Hand am Laser. Die Tonerde koppelt schlecht in die infrarote Strahlung des CO₂-Lasers ein und reagiert bei Energiezugabe sehr spontan und unkontrolliert.

In Abbildung 52 sind die Ergebnisse der Isotopenmessung der Rückstandsisolate relativ zum Frisch-O₂ dargestellt.

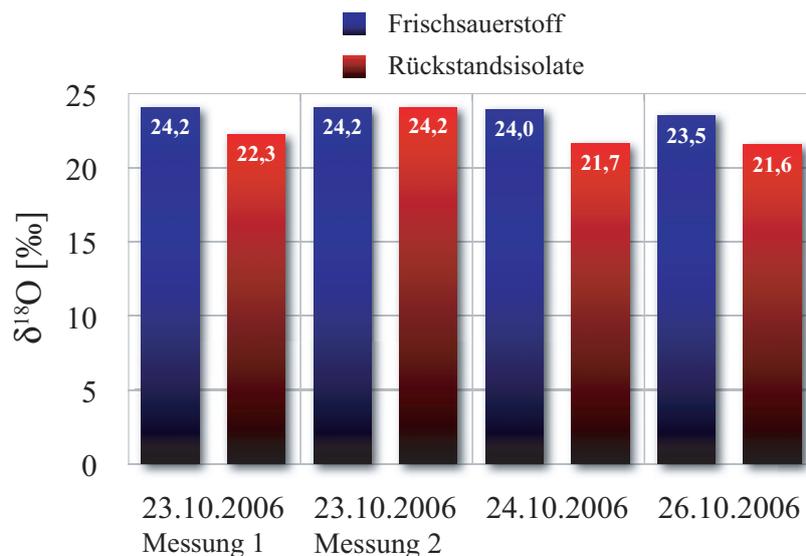


Abbildung 52: Isotopie von Frisch-O₂ und Rückstandsisolaten aus dem Konverter an drei Tagen.

Die δ¹⁸O-Werte der Rückstandsisolate liegen mit +21,6‰ bis +24,2‰ im Mittel um 2‰ niedriger als die des Prozess-O₂. Nur die Messung 2 vom 23.10.2006 hat die gleiche Isotopie wie der Prozess-O₂. Diese Probe war die Einzige, bei der ausreichend Probengas zur Verfügung stand, um den Fehler der Messung im Bereich von ±1‰ zu halten. Bei den anderen Messungen war nicht ausreichend Probengas vorhanden, so dass ein größerer Fehler von +3‰ und -1‰ anzusetzen ist.

Der große Fehler bei diesen Proben zu höheren δ¹⁸O-Werten hin liegt an folgenden Zusammenhängen: Je geringer der Probenumsatz bei thermischen Reaktionen ist, das heißt hier, je

weniger Probengas frei wird, desto größer ist der mögliche Anteil kinetischer Fraktionierung. Bei Aufschluss der Tonerde werden durch kinetische Fraktionierung die schweren Isotope/Moleküle tendenziell im Reaktionsprodukt (O_2) angereichert. Dies liegt an der geringeren Mobilität schwerer Isotope/Moleküle, die niedrigere thermische Geschwindigkeiten und Diffusivitäten besitzen (siehe auch Kapitel 2.3.4). Die gegenüber dem Prozess- O_2 um 2‰ niedrigeren $\delta^{18}O$ -Werte der Rückstands isolate sind damit möglicherweise präparationsbedingt.

Der gelöste Sauerstoff im Stahl nach dem Frischen in der Pflanze hat die Isotopie des Blausauerstoffs. Die Rückstands isolate geben Aufschluss über dessen Isotopie.

3.4.4 Schlacken und FF-Material

In Abbildung 53 ist die Lage der beprobten Tundischschlacken im Dreistoffsystem $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ dargestellt. Die Schlacken liegen in den Primärausscheidungsfeldern von Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$) und Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$) (flüssig). Zwei Proben liegen im Stabilitätsfeld des Mullits und weisen die niedrigsten $\delta^{18}O$ -Werte auf.

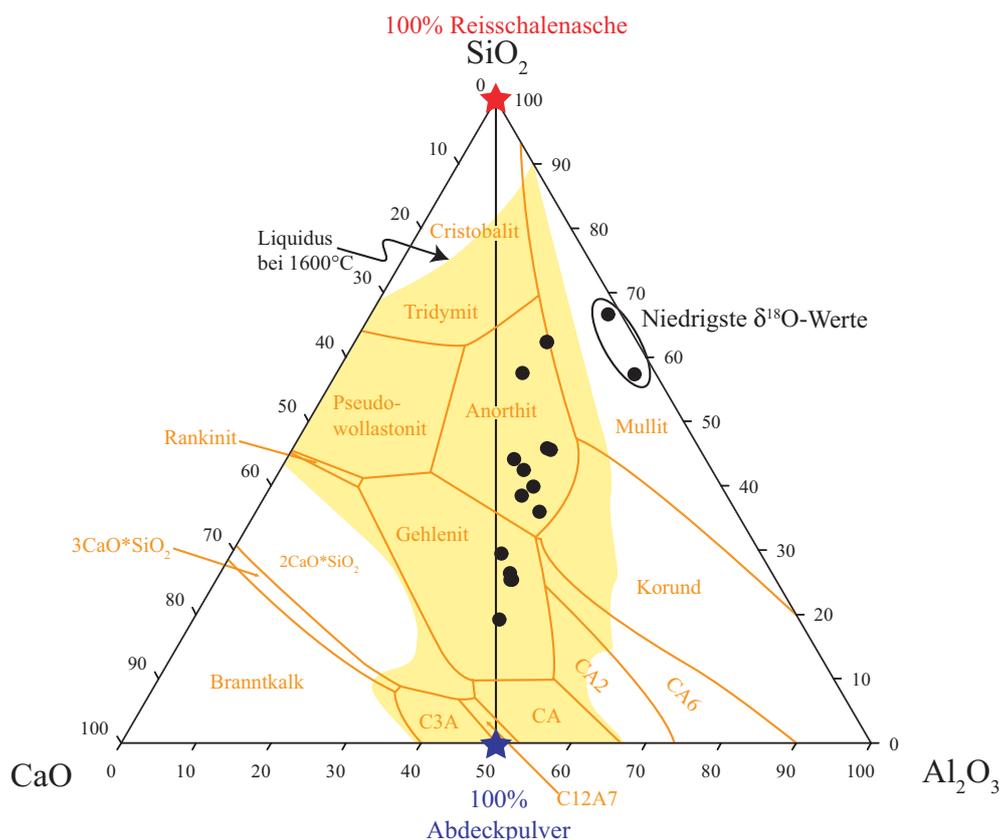


Abbildung 53: Dargestellt sind Tundischschlackenanalysen als Ergebnis der chemischen Analyse im System $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Bis auf zwei Proben liegen alle im Liquidusfeld ($1600^\circ C$).

In Abbildung 54 wurde die Tundischschlacke als Dreikomponentenmodell bestehend aus Tonerde, Reisschalenasche und Abdeckpulver angenommen. Unter Tonerde sind hier Tonerdeein-

schlüsse zu verstehen, die aus dem Stahl in die Schlacke aufgestiegen sind und in der Schlacke gelöst wurden. Die Kontamination der Tundishschlacke durch Tonerde liegt im Mittel bei 10% ihrer Masse. Allein die Proben vom 29.08.06 sind mit 30 und 37 Gew.-% extrem reich an Tonerde, die aus dem Stahl in die Tundishschlacke aufgestiegen ist. Dies sind die Proben, die auch die niedrigsten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweisen.

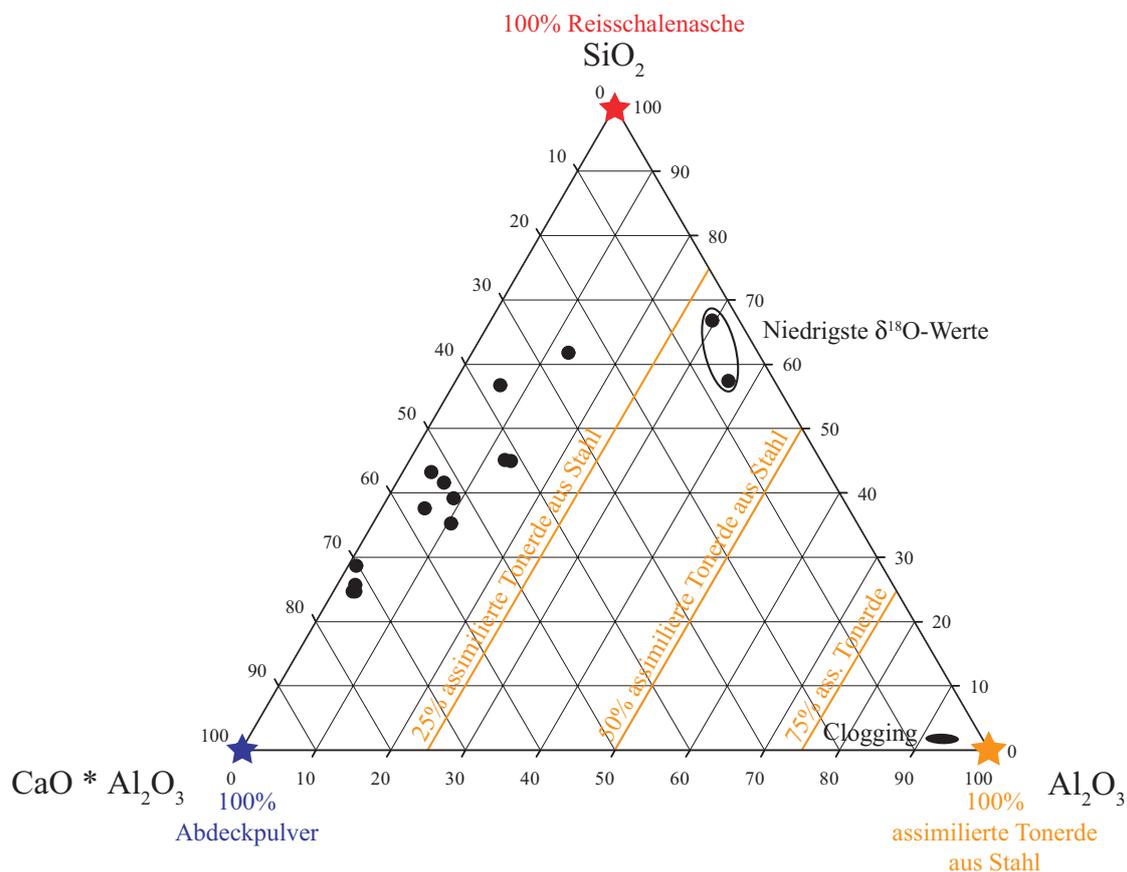


Abbildung 54: Dreikomponentenmodell von Tundishschlacke bestehend aus assimilierter Tonerde aus dem Stahl, Reisschalenasche und Abdeckpulver.

Durch Aufstellen eines Vierkomponentenmodells konnte zusätzlich der Anteil von VTR-Masse aus dem Tundish an der Tundishschlacke bestimmt werden. Dazu wurde pro Schlackenanalyse ein lineares Gleichungssystem mit vier Gleichungen und vier Unbekannten mit Hilfe des Gaußverfahrens gelöst (siehe Abbildung 55). Der Lösungsvektor diente abgesehen von der jeweiligen Anteilsangabe der Komponenten zur Berechnung der Gesamtisotopie der Tundishschlacke. In Abbildung 56 sind die Ergebnisse der Berechnungen dargestellt. Die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte beschreiben einen ähnlichen Verlauf wie die gemessenen. Damit lässt sich die Konsistenz des Modells überprüfen. Die Probe vom 29.08.06 fällt mit 57 Gew.-% Reisschalenasche, 34 Gew.-% assimilierte Tonerde und den niedrigsten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf. Die VTR-Masse des Tundishs liegt an allen Tagen unter 10 Gew.-%. Die massenmäßig bedeu-

tendsten Komponenten sind die Schlackenbildner Abdeckpulver und Reisschalenasche mit durchschnittlich 48 Gew.-% bzw. 37 Gew.-% (siehe Abbildung 56).

$$\begin{aligned} \chi_{(RA)} \cdot \%CaO_{(RA)} + \chi_{(AP)} \cdot \%CaO_{(AP)} + \chi_{(To)} \cdot \%CaO_{(To)} + \chi_{(VTR)} \cdot \%CaO_{(VTR)} &= \%CaO_{(TS)} \\ \chi_{(RA)} \cdot \%Al_2O_3_{(RA)} + \chi_{(AP)} \cdot \%Al_2O_3_{(AP)} + \chi_{(To)} \cdot \%Al_2O_3_{(To)} + \chi_{(VTR)} \cdot \%Al_2O_3_{(VTR)} &= \%Al_2O_3_{(TS)} \\ \chi_{(RA)} \cdot \%SiO_2_{(RA)} + \chi_{(AP)} \cdot \%SiO_2_{(AP)} + \chi_{(To)} \cdot \%SiO_2_{(To)} + \chi_{(VTR)} \cdot \%SiO_2_{(VTR)} &= \%SiO_2_{(TS)} \\ \chi_{(RA)} \cdot \%MgO_{(RA)} + \chi_{(AP)} \cdot \%MgO_{(AP)} + \chi_{(To)} \cdot \%MgO_{(To)} + \chi_{(VTR)} \cdot \%MgO_{(VTR)} &= \%MgO_{(TS)} \end{aligned}$$

- RA = Reisschalenasche
- AP = Abdeckpulver
- To = Tonerde, die aus dem Stahl in die Schlacke aufgestiegen ist
- VTR = VTR-Masse
- TS = Tundischschlacke

Abbildung 55: Lineares Gleichungssystem mit vier Gleichungen und vier Unbekannten zur Berechnung der Anteile von RA, AP, To und VTR an der Tundischschlacke.

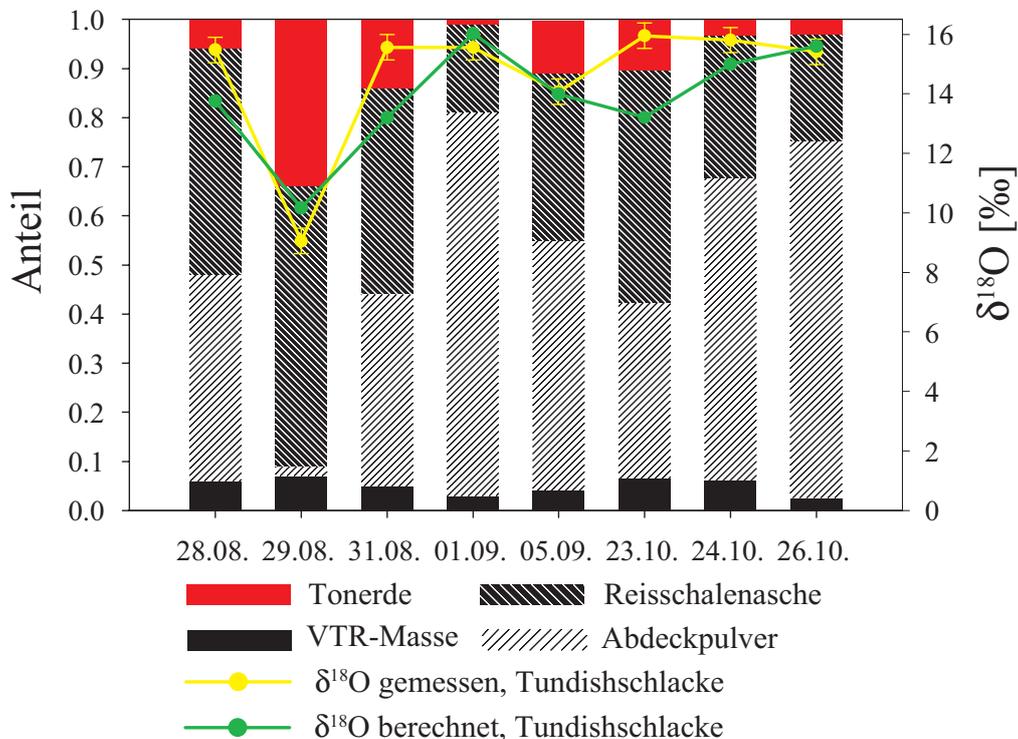


Abbildung 56: Berechnete Zusammensetzung der Tundischschlacke und ihre $\delta^{18}O$ -Werte (gemessen und berechnet).

Vierkomponentenmodell: Je höher der Gehalt an assimilierter Tonerde aus dem Stahl in der Tundischschlacke ist, desto niedriger ist der $\delta^{18}O$ der Tundischschlacke. Daraus folgt, dass Tonerdeeinschlüsse im Stahl im Tundish niedrige $\delta^{18}O$ -Werte aufweisen. Bei diesem Modell wird der Einfluss von Chromit auf den $\delta^{18}O$ der Tundischschlacke nicht berücksichtigt (siehe hierzu Kapitel 4.4).

Mitlaufschlacken aus Pfanne und Verteiler haben je nach Menge einen mehr oder weniger großen Anteil an oxidischen Ablagerungen im Tauchrohr. In Abbildung 57 ist die Isotopenzu-

sammensetzung der Schlacken relativ zum Clogging dargestellt. Die Tundishschlacke hat etwas höhere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als das Clogging. Der Mittelwert der Tundishschlacke liegt bei +13,7%. Ohne die zwei sehr leichten Proben vom 29.08.06 liegt er bei +14,5%. Die Pfannen- und Konverterschlacken sind mit einem Mittelwert von +17,5% bzw. +19,3% schwerer als die Tundishschlacke.

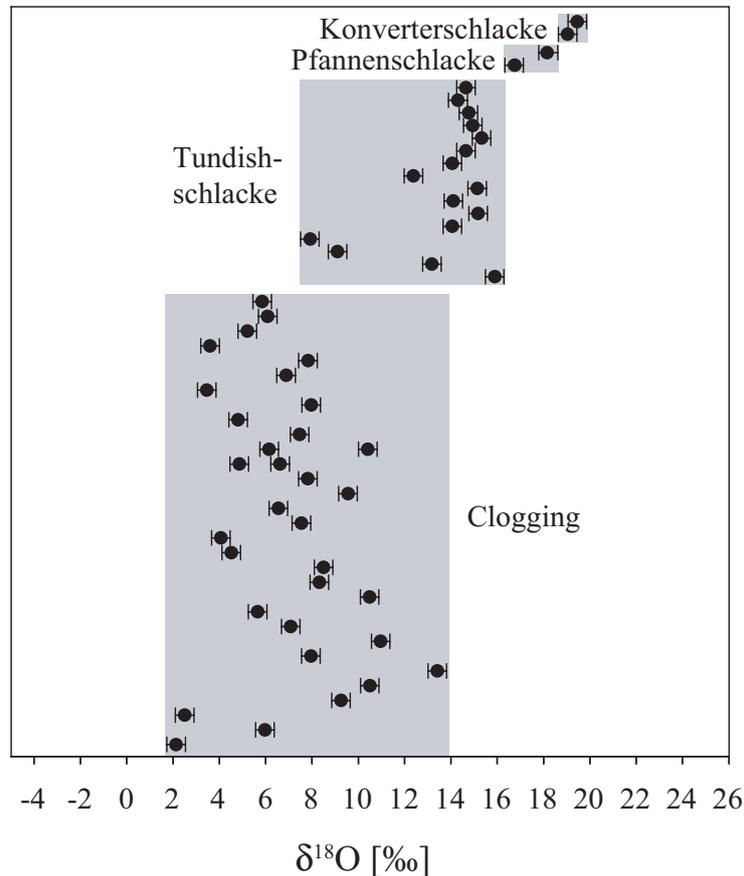


Abbildung 57: Isotopie der Schlacken relativ zum Clogging.

In Abbildung 58 ist die Isotopenzusammensetzung von FF-Materialien und von Prozess- O_2 in einem $\delta^{18}\text{O}$ -Variationsdiagramm dargestellt. Die Einsatzstoffe der Tundishschlacke, Abdeckpulver ($\delta^{18}\text{O} = +17\%$) und Reisschalenasche aus Dortmund-Hörde ($\delta^{18}\text{O} = +20,3\%$, PACK 2000), sind etwas schwerer als die Tundishschlacke. Erst mit Kontamination der Tundishschlacke durch aufgestiegene Tonerdeinschlüsse aus dem Stahl wird der $\delta^{18}\text{O}$ der Tundishschlacke zu niedrigeren Werten hin verschoben (siehe Abbildung 56). Nach TOULOUSE et al. (in press) haben aufsteigende Chromite und Spinelle ebenfalls einen Einfluss auf die Isotopie der Tundishschlacke. Die Konverter- und Pfannenschlacke werden isotopisch durch aufgestiegene FeO- bzw. Al_2O_3 -Partikel geprägt. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Pfannensteine liegen zwischen +7,0 und +9,4‰, die der VTR-Masse zwischen +11,5 und +13,3‰. Da MgO auch unter stark reduzierenden Bedingungen wie beim Gießen nur schwer reduziert werden kann,

sind Pfannensteine und VTR-Masse wahrscheinlich keine bedeutenden O-Donatoren für Clogging. Zur näheren Beschreibung der Pfannensteine siehe auch Kapitel 4.2.4 und 4.3.3.

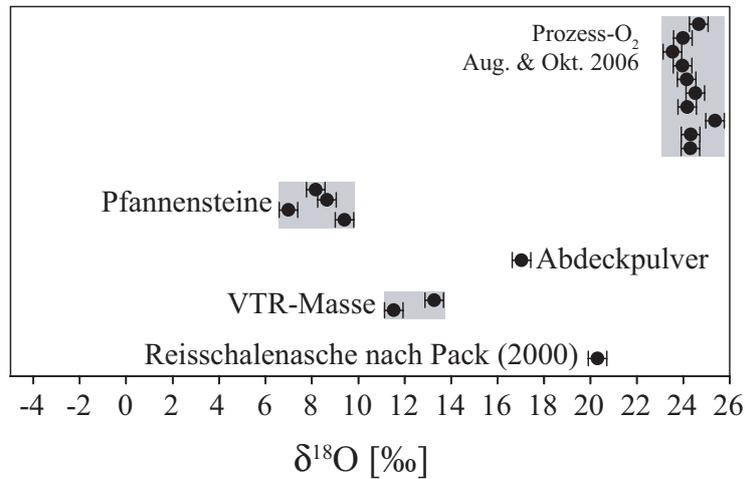


Abbildung 58: Isotopie von FF-Materialien und relativ dazu die Lage von Blassauerstoff aus Teil II.

3.4.5 Schiebersand

Der Schiebersand wird nach Öffnen der Schieberplatten mit der Schmelze in den Tundish eingebracht, wo er als dispergierte Phase in der Schmelze aufsteigt. Durch die feine Verteilung des Schiebersandes in der Schmelze im Tundish besitzt er eine große Oberfläche, wodurch er leichter reduziert wird als in der Pfanne und damit ein bedeutender O-Donator für die Bildung von Einschlüssen im Stahl sein kann.

Bei der isotopischen Charakterisierung der Prozessmaterialien fehlt bis zu diesem Zeitpunkt eine leichte O-Quelle, mit der auch Clogging von $\delta^{18}\text{O} = +3,5\text{‰}$ erklärt werden kann. Als eine bedeutende O-Quelle kann ein Teil des Schiebersandes angesehen werden, nämlich die reduzierbare Komponente des Schiebersandes, der Chromit.

Der Schiebersand aller untersuchten Hersteller besteht aus drei Phasen, wobei Chromit mit rd. 70 Gew.-% die dominierende Phase ist. Die untersuchten Chromite haben mit einem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $-4,1$ bis $-3,0\text{‰}$ im Vergleich zu anderen FF-Materialien eine extrem niedrige Isotopie (siehe Abbildung 59). Der Quarzanteil beträgt rd. 30 Gew.-%, Enstatit kommt nur in sehr geringen Anteilen unter 3 Gew.-% vor.

Schiebersand besteht zu ~70 Gew.-% aus Chromit und zu ~30 Gew.-% aus Quarz. Chromit ist isotopisch mit einem Mittelwert von $\delta^{18}\text{O} = -3,5\text{‰}$ das einzige extrem leichte Prozessmaterial.

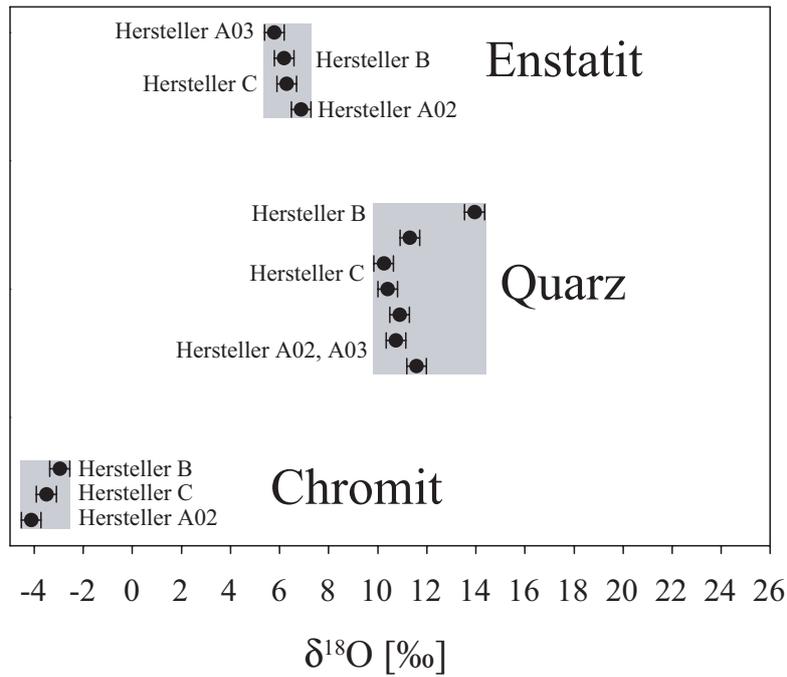


Abbildung 59: Isotopie der verschiedenen Phasen von Schiebersanden unterschiedlicher Hersteller.

In Abbildung 60 ist ein Enstatitkorn mit Verwachsungen von Chromit und Klinopyroxen des Schiebersandes A03 dargestellt. Der Enstatit der Schiebersande kommt als geringe Verunreinigung im Chromitrohstoff vor.

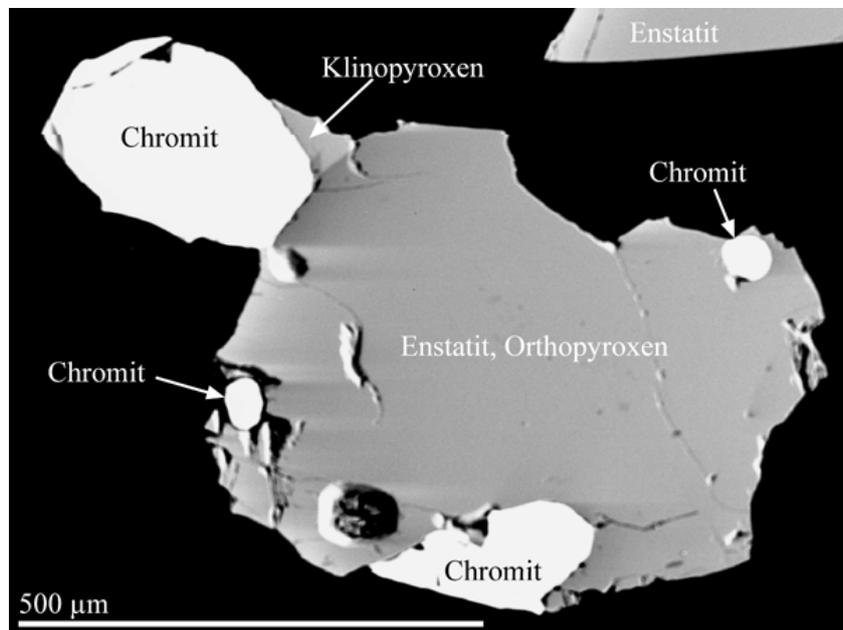


Abbildung 60: Rückstreuелеktronenbild eines Enstatitkorns mit Verwachsungen von Chromit und Klinopyroxen (Schiebersand Hersteller A03).

Zur näheren Beschreibung des Schiebersandes siehe Kapitel 4.2.3 und 4.3.2.

3.5 Diskussion

Prozess-O₂

Die niedrige Isotopie von Prozess-O₂ vom Dezember 2005/Januar 2006 ($\delta^{18}\text{O} = +1\text{‰}$) kann nicht mit der Gleichgewichtsfractionierung zwischen GOX und LOX erklärt werden, diese beträgt nur $\sim 5,5\text{‰}$.

Für die niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Blassauerstoffs vom Dezember 2005/Januar 2006 wurde keine hinreichende Erklärung gefunden. Der mittlere $\delta^{18}\text{O}$ von Prozess-O₂ zwischen August und Oktober 2006 hat mit $+24,3\text{‰}$ die gleiche Isotopie wie der Prozess-O₂ aus Dortmund von 1998. Bei einer Gleichgewichtsfractionierung zwischen GOX und LOX von rd. $5,5\text{‰}$ bedeutet dies, dass LOX in den Tanks bei Linde einen $\delta^{18}\text{O}$ von rd. $+29,5\text{‰}$ hat, wenn GOX einen $\delta^{18}\text{O}$ von $+24\text{‰}$ aufweist.

Eine mögliche Erklärung ist kinetische Fraktionierung zwischen GOX und LOX in diesem Zeitraum. Im November 2005 wurde ein Luftzerleger bei Linde zwecks Wartung außer Betrieb genommen, Mitte Dezember wurde dieser dann wieder betrieben. Falls in diesem Zeitraum GOX und LOX nicht im Gleichgewicht miteinander standen, könnte kinetische Fraktionierung wie bei den Hochtemperaturexperimenten den Unterschied in der Isotopie erklären. Bei kinetischer Fraktionierung zwischen GOX und LOX würden im GOX vermehrt die leichteren (¹⁶O-haltigen) Moleküle angereichert und im LOX die schwereren (¹⁸O-haltigen) Moleküle. In Tabelle 6 sind Geschwindigkeitsquotienten und Fraktionierungen zwischen Gasspezies dargestellt. Die Geschwindigkeit von ¹⁶O¹⁶O ist danach um 3,1% höher als die von ¹⁶O¹⁸O, damit ergibt sich eine Fraktionierung zwischen den Spezies von maximal 30,3%. Dies zeigt, dass durch kinetische Fraktionierung erheblich leichter GOX gegenüber LOX zu erwarten ist.

Rückstands isolate

Wie in Kapitel 3.4.3 gezeigt, gibt es beim Frischen keine Fraktionierung zwischen Blassauerstoff und im Stahl gelöstem Sauerstoff. Damit gilt: Desoxidationsprodukte haben die Isotopie des gelösten Sauerstoffs im Stahl nach dem Frischen, da beim Beruhigen der Sauerstoff annähernd quantitativ umgesetzt wird (siehe Kapitel 2.4.3.) Auch ist die Isotopie der Desoxidationsprodukte gleich der des Blassauerstoffs. Das bedeutet:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Blassauerstoff}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{gelöster O nach Frischen}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{Desoxidationsprodukte}} \approx +24\text{‰}$$

Schiebersand

Die niedrige Isotopie des Chromits ist ungewöhnlich; für magmatische Oxide sind $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen +2 und +4‰ typisch. Bei TAYLOR (1968) findet sich ein $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für Chromit aus Dunit von +4,5‰. Nach dem Richardson-Jeffes-Diagramm (TURKDOGAN 1996) wird Chromit leichter reduziert als Quarz. Zudem weist Quarz ($\rho = 2,65 \text{ g/cm}^3$) gegenüber Chromit ($\rho = 4,8 \text{ g/cm}^3$) einen größeren Dichteunterschied zu flüssigen Stahlschmelzen auf, so dass auf Quarz eine größere Auftriebskraft wirkt und dieser schneller aus der Stahlschmelze im Tundish in die Schlacke aufsteigt. Daher ist der Quarz als O-Donator wahrscheinlich nur von untergeordneter Bedeutung.

Chromit aus dem Schiebersand ist mit einem Mittelwert von $\delta^{18}\text{O} = -3,5\text{‰}$ die einzige extrem leichte O-Quelle beim Stranggussverfahren. Alle untersuchten Schiebersande verwenden den gleichen Chromitrohstoff.

Clogging

In Abbildung 37 ist dargestellt, dass Einschlüsse, die zuletzt aus dem Stahl ausgeschieden werden, die isotopisch leichtesten sind. Zudem ist die Isotopie des Cloggings eine Funktion des Al_2O_3 -Gehalts (siehe Abbildung 41).

Je länger Stahl vergossen wird, desto niedriger sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und desto höher sind die Al_2O_3 -Gehalte oxidischer Präzipitate. Bisher wird dies nicht für einzelne Schmelzen aufgelöst, sondern nur sequenzweise¹⁰ beobachtet.

Clogging, das zu >94 Gew.-% aus Al_2O_3 besteht, hat mit $\delta^{18}\text{O} \approx +5\text{‰}$ die niedrigste Isotopie (siehe Abbildung 41). Solche annähernd monomineralischen Ablagerungen sind zum überwiegenden Teil Produkt der Ausscheidung von reinen Tonerdeinschlüssen aus dem Stahl. (siehe auch Kapitel 4.2.1).

$\delta^{18}\text{O}_{\text{sehr Al}_2\text{O}_3\text{-reiches Clogging}} \approx +5\text{‰}$

Wie in Kapitel 3.4.2.4 gezeigt, hat Prozess- O_2 als eine mögliche O-Quelle für Clogging einen $\delta^{18}\text{O}$ von ungefähr +24‰. Damit hat Blassauerstoff einen ähnlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert wie Luft- O_2 ($\delta^{18}\text{O} = +23,5\text{‰}$). Wenn man annimmt, Desoxidationsprodukte seien die alleinige Ursache für Clogging und dass die O-Isotope nicht fraktioniert werden, müsste Clogging einen $\delta^{18}\text{O}$ von +24‰ aufweisen. Dies wurde weder in dieser Studie noch in denen von PACK (2000) und

¹⁰ Eine Gießsequenz besteht aus mehreren Schmelzen. Durch die Tauchrohre, aus denen Clogging entnommen wurde, sind zwischen zwei und sieben Schmelzen vergossen worden.

PACK et al. (2005) beobachtet. Unter dieser Annahme kann die Isotopie von Clogging allein durch Tonerdeeinschlüsse aus der Pfanne nicht erklärt werden. Es wird ein leichter O-Donator benötigt, um $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von +5‰ zu erreichen. Daher wird Chromit als einziges isotopisch extrem leichtes Prozessmaterial neben Desoxidationsprodukten aus der Pfanne der folgenden Modellvorstellung zugrunde gelegt.

Bei der Stahlherstellung wird der Al-Gehalt nach der Desoxidation in der Regel auf 0,03 Gew.-% eingestellt. Bei angenommenen 265 Tonnen Stahl pro Pfanne könnten damit maximal 150 kg Al_2O_3 gebildet werden, wenn ausreichend O zur Verfügung stünde (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12: Menge an Tonerde, die pro Pfanne maximal aus Al gebildet werden könnte, wenn ausreichend Sauerstoff zur Verfügung stünde.

Al_{Stahl} [%]	Pfanne [t]	Al_{Stahl} [g]	Al_{Stahl} [mol]	Al_2O_3 Stahl [mol]	Al_2O_3 Stahl [kg]
0.03	265	79500	2947	1473	150

Nach dem Beruhigen der Schmelze liegt der Gesamtsauerstoffgehalt für ULC-Güten bei rd. 27 ppm (DEKKERS et al. 2004a, DEKKERS et al. 2004b). Damit können maximal 15 kg Al_2O_3 pro Pfanne aus Frisch- O_2 gebildet werden (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Menge an Tonerde, die pro Pfanne bei gegebenem Sauerstoffgehalt maximal gebildet werden kann.

$\text{O}_{\text{Stahl nach Desox.}}$ [%]	Pfanne [t]	O_{Stahl} [g]	O_{Stahl} [mol]	Al_2O_3 Stahl [mol]	Al_2O_3 Stahl [kg]
0.00270	265	7155	447	149	15

Somit ist genügend Al in der Schmelze vorhanden und O ist der limitierende Faktor bei der Bildung von Tonerdeeinschlüssen im Stahl.

Pro Pfanne werden etwa 80 kg Schiebersand eingesetzt. Bei einem Anteil von 70 Gew.-% Chromit im Schiebersand ergeben sich 56 kg Chromit pro Pfanne. Damit lassen sich pro Pfanne 36 kg Al_2O_3 aus Chromit bilden (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Maximale Menge an Tonerde, die pro Pfanne aus Chromit gebildet werden kann.

$\text{O}_{\text{Chromit}}$ [%]	Chromit [kg]	$\text{O}_{\text{Chromit}}$ [g]	$\text{O}_{\text{Chromit}}$ [mol]	Al_2O_3 Stahl [mol]	Al_2O_3 Stahl [kg]
30	56	16800	1050	350	36

Somit können durch Chromit und Prozess- O_2 51 kg Al_2O_3 pro Pfanne gebildet werden, von denen angenommen wird, dass sie zusammen einen $\delta^{18}\text{O}$ von Clogging von rd. +5‰ verursachen. Es ergeben sich Anteile von rd. 70% Chromit und 30% Prozess- O_2 .

$$-3,5\text{‰} \times 0,7_{\text{Chromit}} + +24\text{‰} \times 0,3_{\text{Prozess-O}_2} \approx +5\text{‰}_{\text{sehr Al}_2\text{O}_3\text{-reiches Clogging}}$$

Hypothese: Clogging ist eine „Färbung“ von Chromit und Prozess-O₂ (siehe Abbildung 61).

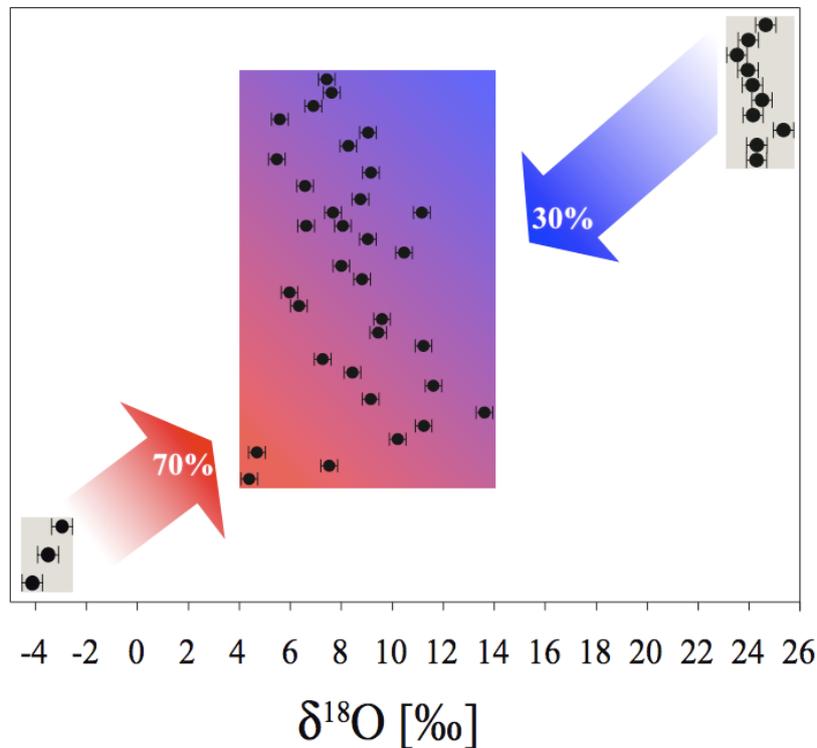


Abbildung 61: Illustration des Zweikomponentenmodells für die Herkunft von Clogging.

Bei dieser Modellvorstellung wird angenommen, dass weder bei der Reduktion des Chromits noch bei der Bildung von Al₂O₃ aus Frisch-O₂ Fraktionierung auftritt. Falls die Tonerde, die aus dem frei werdenden Sauerstoff bei der Chromitreduktion hervorgegangen ist, kinetisch fraktioniert wäre, müsste der Anteil von Prozess-O₂ am Clogging größer sein, um die beobachteten δ¹⁸O-Werte der oxidischen Ablagerungen zu erreichen. δ¹⁸O-Werte von Clogging bis zu +1‰ können zum einen durch einen Anteil von kinetischer Fraktionierung des Blassauerstoffs erklärt werden oder zum anderen durch höhere Anteile von Chromit am Clogging. Durch kinetische Fraktionierung zwischen ¹⁸O und ¹⁶O von Prozess-O₂ könnten δ¹⁸O-Werte von +5‰ erreicht werden. Um Clogging von bis zu +14‰ erklären zu können, muss der Anteil anderer Verursacher, wie z. B. der Spritzmasse aus dem Tundish mit einem δ¹⁸O = +11‰ bis +13‰, im Clogging quantifiziert werden.

Wie in Kapitel 2.3.4 gezeigt, spielen Gleichgewichts- und Rayleighfraktionierung wahrscheinlich keine bedeutende Rolle beim Desoxidieren. Erstere liegt bei $\Delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} = +0,4\text{‰}$. Nach PACK et al. (2005) ist der Fraktionierungsfaktor $\alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} > 1$. Damit müsste die sich bei Rayleighfraktionierung bildende Tonerde δ¹⁸O-Werte größer als +24‰ aufwei-

sen. Solch hohe $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wurden nie beobachtet. Für $\alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} < 1$ könnte $\delta^{18}\text{O} = +5\text{‰}$ erreicht werden. Vor dem Hintergrund eines annähernd vollständigen Umsatzes des gelösten Sauerstoffs in der Pfanne erscheint Rayleighfraktionierung jedoch als vernachlässigbar (siehe Kapitel 2.3.4).

Versuch mit offenem Stopfen

Wie in Kapitel 3.4.1.2 gezeigt, waren die ausgeprägten Anfrierungen von Stahl nach lediglich zwei Schmelzen besonders auffällig bei diesem Versuch. BASU et al. (2004) berichten, dass Ti-legierte ULC-Stähle mit 0,050 Gew.-% Ti gegenüber Ti-freien Stählen verstärkt zum Zusetzen der Tauchrohre mit Anfrierungen von Stahl neigen. Danach erfolgt ein Einbau von Stahl in $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Einschlusscluster aufgrund ihrer Benetzungscharakteristik. Bei pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Präzipitate vom 26.10.2006 wurden jedoch keine Ti-haltigen Phasen identifiziert (siehe Kapitel 4.2.1). Allein bei zwei anderen Proben wurde bis zu 1 Gew.-% Rutil (TiO_2) in den Ablagerungen gefunden. EMS-Untersuchungen der Cloggingprobe vom 04.09.06 (Strang 3) ergaben die Substitution von Al durch Ti und Mg in der Kristallstruktur von Korund mit der Mineralformel $\text{Mg}_{0,027}\text{Ti}_{0,028}\text{Al}_{1,938}\text{O}_3$. THOMAS and BAI (2001) und RACKERS and THOMAS (1995) beschreiben den Mechanismus von Stahlanfrierungen im Tauchrohr zu Beginn des Gießens bei nicht ausreichender Vorheizung der Tauchrohre oder zu geringer Gießgeschwindigkeit. Da bei dem Versuch lediglich zwei Schmelzen vergossen wurden und es sich dabei um eine Ti-legierte ULC-Güte handelte, erscheinen beide Prozesse auf den ersten Blick als Ursache für die mächtigen Stahlanfrierungen denkbar. Das Tauchrohr von Strang 3 wies an diesem Tag jedoch keine Stahlanfrierungen auf. Daher sind die beschriebenen Prozesse als Ursache für die Anfrierungen und das Clogging unwahrscheinlich bzw. auszuschließen.

Nachfolgend werden drei mögliche Prozesse diskutiert, welche die stark abweichende Isotopie des Cloggings vom Luft- O_2 erklären sollen:

1. Bei diesem Versuch sollte Clogging durch den offenen Stopfen provoziert werden. Die Isotopie des Luftsauerstoffes wurde jedoch nicht übernommen. Falls die Versuchsbedingungen wie geplant funktionierten und Luft- O_2 über den Stopfen an den Stahl geleitet würde, wäre kinetische Fraktionierung der Sauerstoffisotope wie bei den Hochtemperaturexperimenten (siehe Kapitel 3.3) eine mögliche Erklärung für die niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Cloggings.

2. Eine andere Möglichkeit wäre, dass auch bei offenem Stopfen der Einfluss von Luft-O₂ nicht entscheidend für die Bildung von Clogging ist, weil die Tonerde, die hauptsächlich zum Clogging beiträgt, bereits im Tundish gebildet wird. Nach THOMAS and BAI (2001) und TOULOUSE et al. (in press) sind Einschlüsse, die bereits vor dem Erreichen des Tauchrohres im Stahl vorliegen, die bedeutendste Ursache für Clogging. Das würde bedeuten, dass Aluminium, das erst im Tauchrohr durch eingesogene Luft oxidiert wird, nicht oder nur untergeordnet im Tauchrohr abgelagert und zum überwiegenden Teil in die Kokille transportiert wird.
3. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass der ferrostatische Druck beim Gießen so hoch war, dass Stahl im Stopfen stand und daher kein Luft-O₂ an den Stahl kam. Bei dieser Überlegung wird ebenfalls davon ausgegangen, dass die Herkunft von Clogging auf die Bildung und spätere Ablagerung von Tonerde aus dem Tundish zurückgeht. Der Bildungsprozess wäre also der gleiche wie bei Punkt 2. Daher müssten die Cloggingmengen im Tauchrohr bei diesem Szenario denen von Punkt 2 entsprechen. Der einzige Unterschied wäre, dass hierbei keine Luft über den Stopfen an den Stahl kommen könnte und damit weniger Tonerde in die Kokille und die Bramme transportiert würde.

Da bei Abstellung der Argonspülung beim Gießen ein Unterdruck am Stopfenende festzustellen ist, erscheint die dritte Möglichkeit unwahrscheinlich. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es bei dem Versuch keine Messung eines etwaigen Unterdrucks gab. Sowohl Punkt 1 als auch Punkt 2 erscheinen möglich, wobei die genaue Ursache für die niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Cloggings anhand dieses Versuches nicht eindeutig geklärt werden kann. Hilfreich wäre die Messung des Stickstoffgehaltes im Stahl gewesen, diese würde bei hohen Gehalten auf Luftzufuhr deuten. Auch hätte der beim Versuch eingesetzte Stopfen Auskunft darüber geben können, ob Stahl im Stopfen stand. Zudem hätten am Stopfenende abgelagerte oxidische Ausscheidungen beprobt werden können.

4 Teil III

4.1 Zielsetzung

Im zurückliegenden Teil II lag der Schwerpunkt auf $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen mit einer umfassenden isotopischen Charakterisierung von Clogging, Prozess- O_2 und Prozessmaterialien. Auf dieser Basis und mit Hilfe chemischer Analysen erfolgte eine erste Modellierung des Prozesses zur Entstehung von Clogging.

In Teil III wurde ein Schwerpunkt auf die Mineralogie gelegt. Mit Hilfe quantitativer Phasenanalyse sollte z. B. der Anteil von Spinell am Clogging bestimmt werden. Eine Quelle für MgO im Spinell ist z. B. die Spritzmasse des Verteilers, die mit einem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von +11‰ bis +13‰ ein deutlich schwererer O-Donator als Chromit ist. Des Weiteren wurden anhand petrographischer Untersuchungen die verschiedenen Lithologien von Clogging beschrieben sowie eine Charakterisierung einiger Prozessmaterialien vorgenommen.

4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Phasenidentifizierung und quantitativen Phasenanalyse wurden von den untersuchten Cloggingproben und von Prozessmaterialien röntgenpulverdiffraktometrische Aufnahmen gemacht.

Die Grundlage der Röntgenpulverdiffraktometrie beruht auf der von Max von Laue Anfang des letzten Jahrhunderts entdeckten Reflexion von Röntgenlicht, das an Netzebenen gebeugt wird (ALLMANN 2003). Letztere werden aus Atomen des Kristallgitters aufgebaut, die eine beliebig orientierte Ebene im Kristall aufspannen. Die Periodizität der Kristallstruktur bedingt ihre Zuordnung zu einer Netzebenenschar, die mit Hilfe der Millerschen Indizes (hkl) indiziert wird (KLUG and ALEXANDER 1974, KRISCHNER 1990). Die Besetzungsdichten der Netzebenen und der Netzebenenabstand d beschreiben die Kristallgitter (FIX 2004). Für einen an einer Netzebene reflektierten Röntgenstrahl gilt Einfallswinkel $\theta_0 =$ Ausfallswinkel θ . Dabei kommt es zu Interferenzen des an verschiedenen Netzebenen reflektierten Röntgenlichtes. Diese können sich nur dann zu einem messbaren Effekt addieren, wenn die Gangunterschiede von Röntgenstrahlen an benachbarten Netzebenen gleich der Wellenlänge λ der eingesetzten Strahlung ist oder ein ganzzahliges Vielfaches davon ($\lambda \times n$). Nach der Braggschen Gleichung können nur in Phase schwingende Röntgenstrahlen mit dem Gangunterschied $2d \times \sin \theta$ zu einem Reflex führen für:

$$n \times \lambda = 2d \times \sin \theta$$

In Abbildung 62 ist der Beugungsvorgang an einer Netzebenenenschar dargestellt. Der untere Strahl legt einen längeren Weg zurück, die Wegdifferenz entspricht der rechten Seite der Braggschen Gleichung.

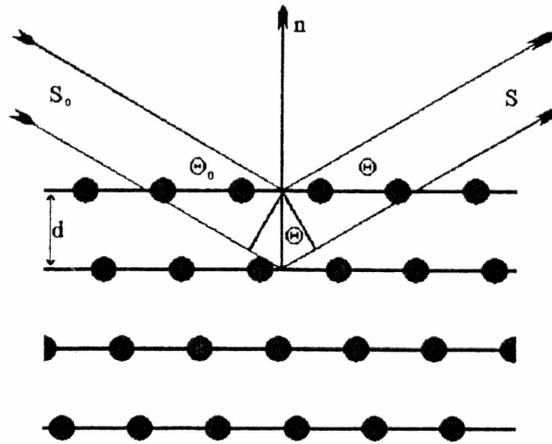


Abbildung 62: Prinzip der Braggschen Röntgenbeugung an einer Netzebenenenschar. d ist der Netzebenenabstand, θ ist der Glanz- oder Braggwinkel.

Die Diffraktogramme wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Stahlung ($1,54060 \text{ \AA}$) von 5 bis 85 Grad 2θ mit einer Schrittweite von 0,02 Grad 2θ aufgenommen. Pro Schritt wurde 1,6 Sekunden lang gemessen. Die Proben wurden in Achat-Reibschalen zu Pulvern gemörsert. Bei ausreichender Probenmenge wurden Presspräparate, bei geringen Probenmengen Schwemmpräparate angefertigt. Letztere erhöhen durch ihre unregelmäßige Oberfläche den Präparathöhenfehler der Messung. Die polykristallinen Materialien wurden in Reflexion mit einem PHILIPS PW 1800 Diffraktometer mit sekundärem Graphitmonochromator in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen (siehe Abbildung 63). Bei einem Bragg-Brentano-Diffraktometer wird die monochromatische Röntgenstrahlung beim Durchtritt einer Sollerblende axial und durch eine variable Divergenzblende vertikal fokussiert. Dies ermöglicht es, die bestrahlte Fläche während der Messung konstant zu halten. Anschließend trifft das Röntgenlicht auf die Proben, wo es gebeugt wird. Der reflektierte Strahl passiert erneut ein System von Blenden, bevor er auf den Detektor trifft. Bei einigen Diffraktometern ist ein sekundärer Monochromator zwischengeschaltet, der wie im Falle des PHILIPS PW 1800 die Unterbindung von Fluoreszenzstrahlung z. B. durch eisenhaltige Cloggingproben ermöglicht. Allerdings geht bei der Absorption Intensität verloren, wodurch die Qualität der Messergebnisse erniedrigt werden kann.

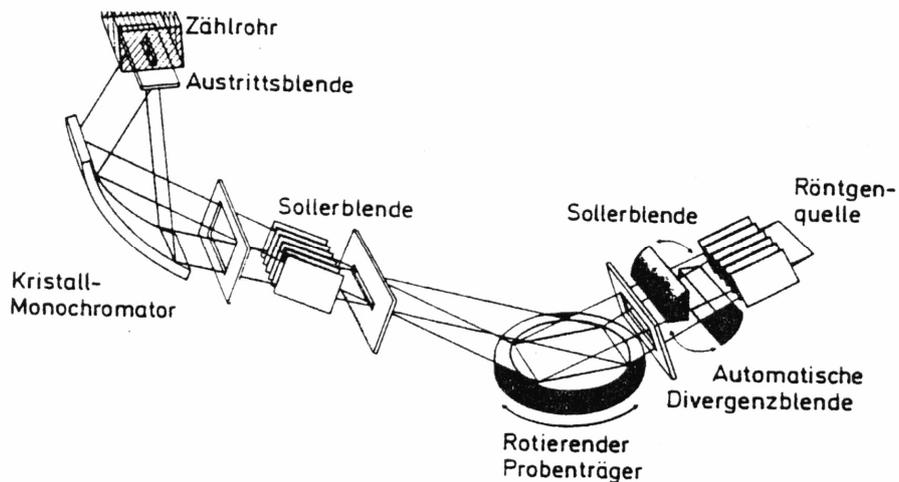


Abbildung 63: Strahlengang eines Pulverdiffraktometers mit Bragg-Brentano-Geometrie mit Blenden-system und sekundärem Monochromator (ALLMANN 2003).

Die qualitative und eine erste quantitative Untersuchung erfolgte mit dem Programm Win XPOW der Firma STOE & Cie GmbH. Um den Fehler der quantitativen Analyse mittels Win XPOW abschätzen zu können, wurden fünf Pulver mit unterschiedlichen Anteilen von Korund und Spinell hergestellt (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Einwaagen der fünf Korund-Spinell-Mischungen und die jeweiligen prozentualen Gewichtsanteile von Korund und Spinell.

Mischung	Spinell [g]	Korund [g]	Summe [g]	Spinell [Gew.-%]	Korund [Gew.-%]
1	0.04	0.11	0.14	25.00	75.00
2	0.05	0.09	0.14	32.97	67.03
3	0.05	0.05	0.10	50.24	49.76
4	0.05	0.13	0.18	28.76	71.24
5	0.06	0.09	0.15	39.59	60.41

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse und die Fehler der Analysen dargestellt. Der mittlere Fehler der quantitativen Phasenanalyse liegt bei rd. $\pm 2\%$.

Tabelle 16: Ergebnisse der quantitativen Phasenbestimmung mit Win XPOW.

Mischung	Spinell [Gew.-%]	Korund [Gew.-%]	Fehler [%]
1	25	75	0.00
2	29	71	5.92
3	51	49	1.52
4	30	70	1.74
5	40	60	0.68
Mittelwert			1.97

In Abbildung 64 sind die Ergebnisse graphisch zu sehen. Für Korund-Spinell-Mischungen können mit Hilfe von Win XPOW gute Gehaltsangaben ermittelt werden. Der Fehler bei der quantitativen Analyse von Clogging und/oder Prozessmaterialien wird mit ± 20 Gew.-% abgeschätzt und liegt an nachfolgend erläuterten Zusammenhängen.

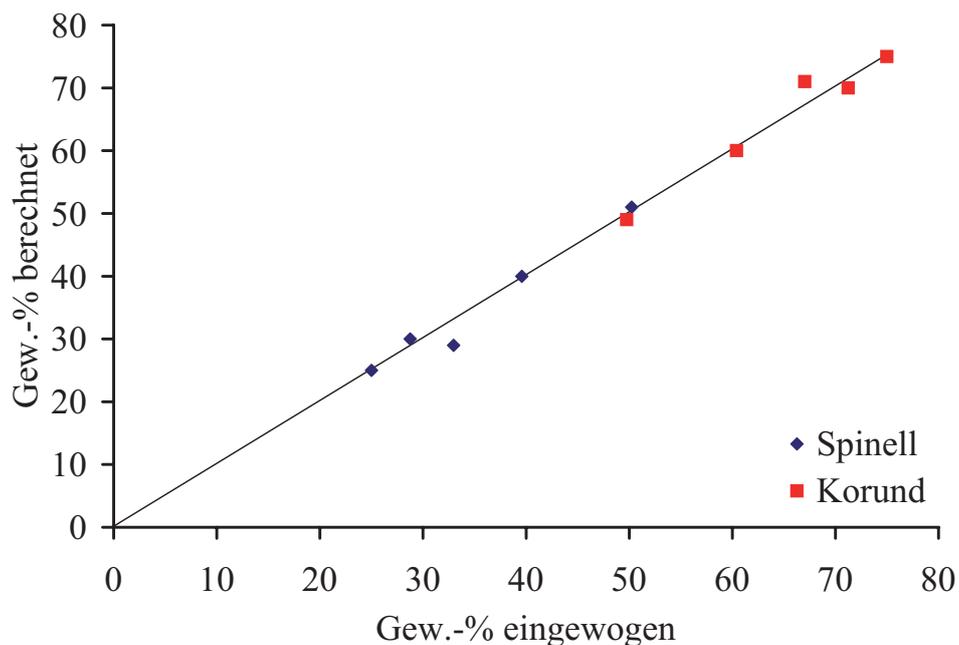


Abbildung 64: Dargestellt sind die Gehalte in Gew.-% der eingewogenen Korund-Spinell-Mischungen gegen die berechneten Gehalte. Das Diagramm zeigt nur geringe Abweichungen (bis rd. 6%) zwischen eingewogenen und berechneten Gehalten bei der quantitativen Analyse der untersuchten Korund-Spinell-Mischungen mittels Win XPOW.

Die quantitative Analyse bei Win XPOW beruht auf der RIR-Methode (Reference Intensity Ratio Method). Hierbei werden alle Beugungsreflexe einer zu untersuchenden Phase auf einen Standard normiert. Als internationaler Standard dient Korund, auf den alle Phasen für die quantitative Analyse mit dem Verhältnis I/I_{cor} referenziert sein sollten. In der Powder Diffrac-

tion File (PDF) sind die I/I_{cor} -Werte referenzierter Phasen enthalten. Nach HALWAX (1998) errechnet sich das RIR-Verhältnis einer Phase j zu:

$$\text{RIR}_j = \frac{x_{\text{cor}}}{x_j} \times \frac{I_j(\text{max})}{I_{\text{cor}}(\text{max})}$$

$I_j(\text{max})$ und $I_{\text{cor}}(\text{max})$ sind die Netto-Intensitäten des höchsten Reflexes der Phase j und die von Korund in einer Pulvermischung mit Gewichtsanteilen von $x_j = x_{\text{cor}} = 0.5$. Für Spinell ist das I/I_{cor} -Verhältnis im PDF enthalten. Deswegen ist der Fehler der quantitativen Phasenanalyse der Mischungen relativ klein (Abbildung 64). Für nicht referenzierte Phasen sind in den PDFs I/I_{cor} -Werte von 1 tabelliert. Daher sind quantitative Aussagen über den Phasenbestand für solche Gemische mit Win XPOW nicht möglich.

Mit Hilfe der Rietveldmethode lässt sich standardlos der quantitative Phasenbestand bestimmen. Die Rietveldanalyse wurde mit dem Programm TOPAS der Firma Bruker AXS durchgeführt. Die Methode geht auf die von RIETVELD (1967) eingeführte Strukturverfeinerung von Neutronenbeugungsdaten zurück. Das Prinzip der Methode beruht auf der Beschreibung aller Messpunkte eines Beugungsdiagramms mit Hilfe analytischer Funktionen (ALLMANN 2003). Die Funktionsparameter werden dabei mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an ein beobachtetes Beugungsdiagramm angepasst. In einem iterativen Prozess wird versucht, eine möglichst gute Anpassung des gefitteten Pulverdiagramms an das gemessene zu erreichen. Damit ist das Ziel der Rietveldmethode die Minimierung der Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Daten (YOUNG 1993). Nach ALLMANN (2003) ergeben sich die gemessenen Intensitäten y an einer Stützstelle i zu:

$$y_i(\text{obs}) = y_{s_i}(\text{obs}) + y_{b_i}(\text{obs})$$

mit $y_i(\text{obs})$ = Gesamtintensität an der Stelle i , $y_{s_i}(\text{obs})$ = Strukturanteile an der Stelle i und $y_{b_i}(\text{obs})$ = Untergrundsanteil an der Stelle i .

Bei jedem Schritt der Verfeinerung werden neue Struktur- und Profilparameter berechnet, die wiederum als Ausgangswerte für den nächsten Verfeinerungsschritt in die zu minimierende Funktion des Least-Square-Algorithmus eingesetzt werden. Bei letzterem ist die Summe S der gewichteten Abweichungsquadrate der berechneten von den beobachteten Intensitäten zu minimieren:

$$S = \sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2 \rightarrow \min$$

Der Gewichtungsfaktor w_i an der Stelle i ist die reziproke Varianz der gemessenen Intensität am Punkt i :

$$w_i = 1/\sigma_i^2 = 1/y_i(\text{obs}) = Z \times t$$

mit $Z = \text{Zählrate [Impulse/Sekunde]}$ und $t = \text{Messzeit am Punkt } i \text{ in Sekunden}$ (ALLMANN 2003). Die Güte einer Rietveldverfeinerung lässt sich zum einen graphisch mittels einer Differenzkurve von gemessenen minus berechneten Intensitäten beurteilen und zum anderen numerisch durch einige Kenngrößen. Bei letzteren handelt es sich um R-Werte oder Residuen, von denen grundsätzlich zwei verschiedene Typen zu unterscheiden sind. Profil-R-Werte beschreiben die Anpassung an den gemessenen Stützpunkt y_i , Struktur-R-Werte berücksichtigen die integrale Intensität der Reflexe. Erstere beschreiben die Qualität der Anpassung an das gesamte Profil, letztere geben Aufschluss über die Anpassungsgüte der einzelnen Phasen. Die wichtigsten R-Werte zur Beurteilung des Verfeinerungsprozesses sind die Größen, die die zu minimierende gewichtete Fehlerquadratsumme im Zähler enthalten. Das ist zum einen der gewichtete Profil-R_{wp}-Wert:

$$R_{\text{wp}} = \left[\frac{\sum_i (w_i \times \Delta_i^2)}{\sum_i (w_i \times y_{oi})^2} \right]^{1/2}$$

mit $\Delta_i = y_{oi} - y_{ci}$, o für beobachtet und c für berechnet, zum anderen der GOF-Wert (goodness of fit):

$$\text{GOF} = \left[\frac{\sum_i (w_i \times \Delta_i^2)}{(N - n)} \right]^{1/2}$$

mit $N = \text{Intensitätswert}$ und $n = \text{Parameter der Modellfunktion}$. Am Ende einer Verfeinerung streuen im Idealfall die Abweichungen $\Delta_i = y_{oi} - y_{ci}$ um null.

Grundlage einer jeden Rietveldanalyse ist das Vorhandensein eines Startmodells für die Strukturverfeinerung, das bereits sehr nahe an der wirklichen Struktur liegt. Neben Kenntnis der Phasen und ihrer Gitterparameter müssen die Atompositionen in der Elementarzelle bekannt sein. Für Phasen, von denen keine Strukturparameter bekannt sind, kann weder deren Kristallstruktur verfeinert noch können deren quantitative Anteile in Pulvergemischen bestimmt werden. Im Verfeinerungsprozess können globale wie lokale Parameter verändert (=verfeinert) werden. Erstere sind z. B. die Nullpunktskorrektur, die Präparathöhe und die Eindringtiefe. Lokal, das heißt für jede einzelne Phase, können z. B. die Vorzugsorientierung von Mineralen, die Gitterparameter, der Halbhöhenparameter, die Flankenform, die Asymmetrie, die relative Atomkoordination und der Besetzungsfaktor verfeinert werden (ALLMANN 2003).

In Abbildung 65 sind übereinander zwei Rietveldverfeinerungen derselben Probe unterschiedlicher Güte und ihre Differenzkurven dargestellt. Bei Fit B hat ein verfeinerter Gitterparameter einer Phase zu große Werte angenommen, was in einer schlechten Anpassung resultiert. Der GOF von Fit A liegt bei 2,38, der R_{wp} bei 19,72. Fit B weist einen GOF von 4,36 und einen R_{wp} von 36,15 auf.

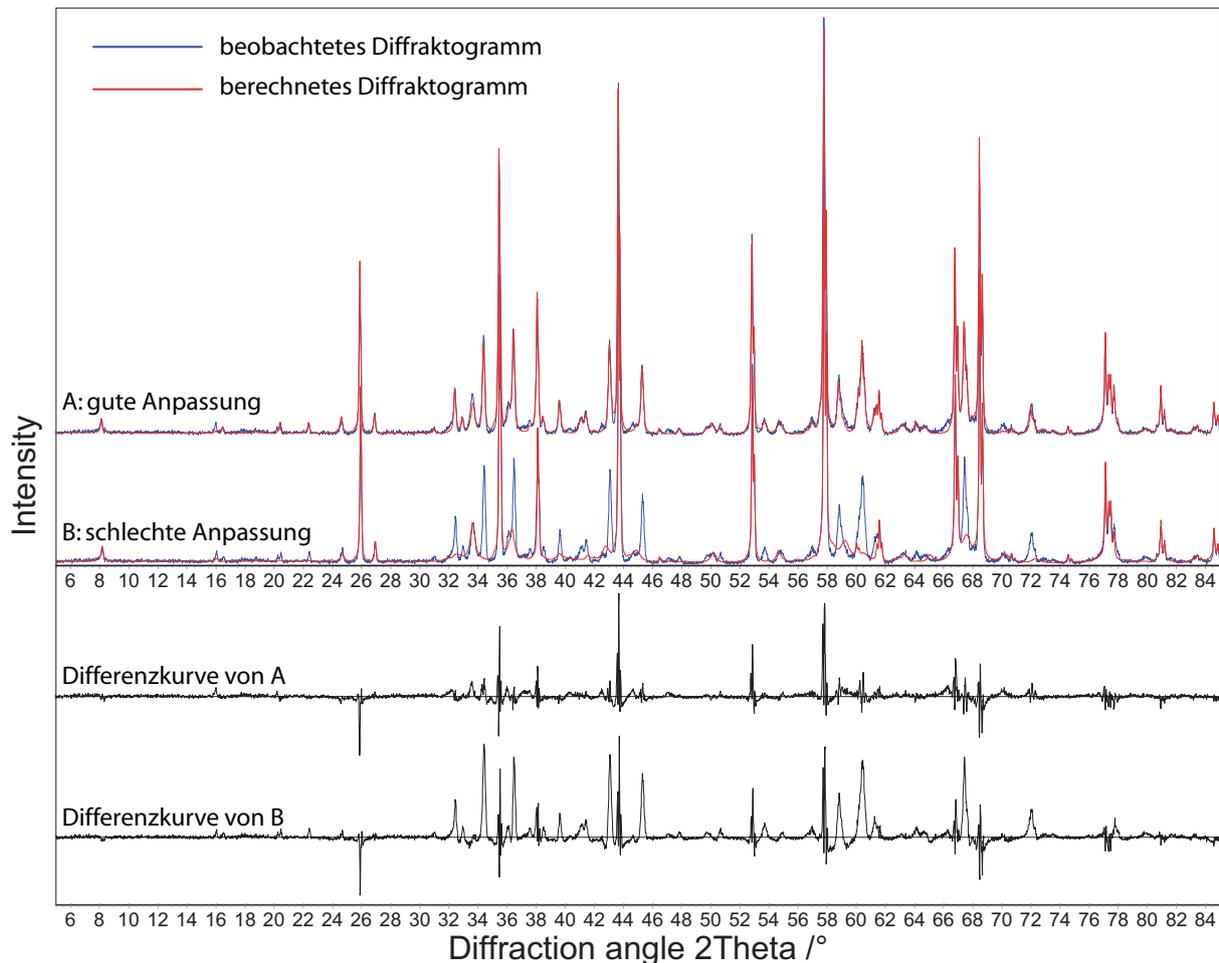


Abbildung 65: Vergleichendes Beispiel einer Rietveldverfeinerung der SEN-Unterseiten-Ablagerung vom 05.09.06, Strang 4. Der obere Fit zeigt eine deutlich bessere Anpassung an das beobachtete Diffraktogramm. Beim unteren Fit werden deutlich mehr Peaks nicht abgedeckt, die Restintensität schlägt sich in einer nach oben abweichenden Differenzkurve nieder.

4.2.1 Clogging

In 15 Cloggingproben und 8 SEN-Unterseiten-Präzipitaten, die zwischen August und Oktober 2006 im Stahlwerk B in Duisburg genommen wurden, wurden neun verschiedene Phasen identifiziert: Korund/Tonerde (Al_2O_3), Hibonit (CaAl_2O_9), Spinell (MgAl_2O_4), Diaoyudaoit ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$), Na- β -Aluminat ($\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$), Hämatit (Fe_2O_3), Na-Mg-Aluminat ($\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$), Graphit (C) und Rutil (TiO_2). In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der Rietveldanalyse von Clogging und von SEN-Unterseiten-Präzipitaten zusammenfassend dargestellt. Die Hauptphase in Al_2O_3 -reichen oxidischen Ausscheidungen ist Tonerde, die in den

untersuchten Proben Anteile zwischen 10 und 95 Gew.-% ausmacht. Tonerde ist die einzige Phase, die sowohl im Clogging als auch in den SEN-Unterseiten-Ablagerungen in jeder Probe vorkommt. Hibonit liegt zwischen 5 und 90 Gew.-%. Spinell hat einen Anteil von 2 bis 33 Gew.-%. Diaoyudaoit besitzt Anteile von 9 bis 30 Gew.-%. Die Gehalte für Na- β -Aluminat liegen zwischen 1 und 4 Gew.-%. Hämatit erreicht Gehalte bis zu 6 Gew.-%, Na-Mg-Aluminat bis zu 3 Gew.-%, Graphit und Rutil erreichen bis zu 1 Gew.-%.

Im Clogging macht Tonerde einen Anteil von 10 bis 95 Gew.-% aus. Hibonit liegt zwischen 5 und 90 Gew.-%, Spinell bei 4 bis 33 Gew.-%. Hämatit erreicht 3 bis 6 Gew.-%, Na-Mg-Aluminat bis zu 3 Gew.-% und Na- β -Aluminat bis zu 2 Gew.-%. Diaoyudaoit, Graphit und Rutil wurden nicht identifiziert.

Die Ablagerungen an der Tauchrohrunterseite haben Tonerdegehalte von 10 bis 81 Gew.-%. Der Hibonitanteil liegt zwischen 12 und 78 Gew.-%, der des Spinells zwischen 2 und 10 Gew.-%. Diaoyudaoit trägt mit 9 bis 30 Gew.-% zu der Mächtigkeit der Ablagerungen bei. Der Anteil von Na- β -Aluminat wurde auf 2 bis 4 Gew.-% quantifiziert. Hämatit kommt in Gehalten zwischen 2 und 6 Gew.-% vor. Graphit und Rutil erreichen bis zu 1 Gew.-%.

In Abbildung 66 ist das Diffraktogramm der Probe vom 04.09.06, Strang 3 zu sehen. Das hochkristalline Pulver ist annähernd monomineralisch und besteht zu ≥ 95 Gew.-% aus Tonerde. Mindestens eine Phase wurde nicht identifiziert (Peak bei 45 Grad 2θ). Das Beugungsdiagramm der SEN-Unterseiten-Ablagerung vom 24.10.06, Strang 3 hat mit Diaoyudaoit die typische Phase der Ablagerungen an der SEN-Unterseite (siehe Abbildung 67). Diese Präzipitate weisen mit bis zu 30 Gew.-% im Vergleich zum eigentlichen Clogging im Tauchrohr mit maximal 2 Gew.-% deutlich höhere Gehalte an Diaoyudaoit bzw. Na- β -Aluminat auf.

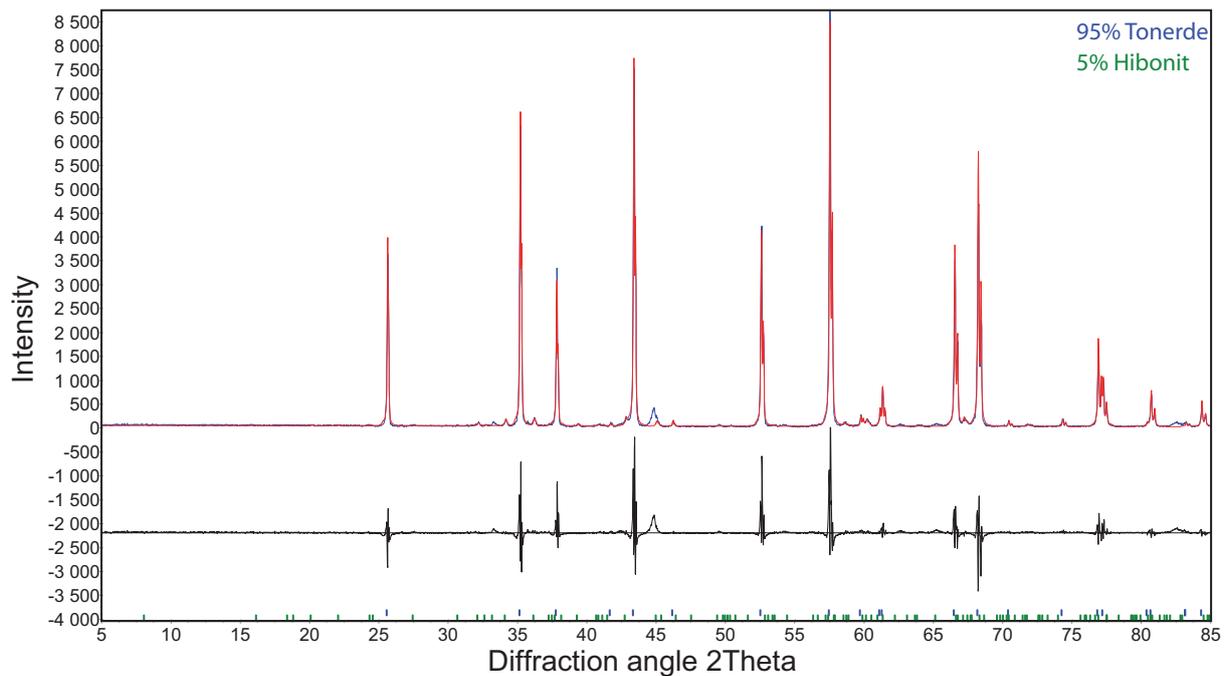


Abbildung 66: Beugungsdiagramm und Rietveldplot von Clogging vom 04.09.06, Strang 3. Die Probe hat einen Tonerdegehalt von ≥ 95 Gew.-%. Bei 45 Grad 2θ ist ein unidentifizierter Peak, der möglicherweise zu elementarem Eisen gehört.

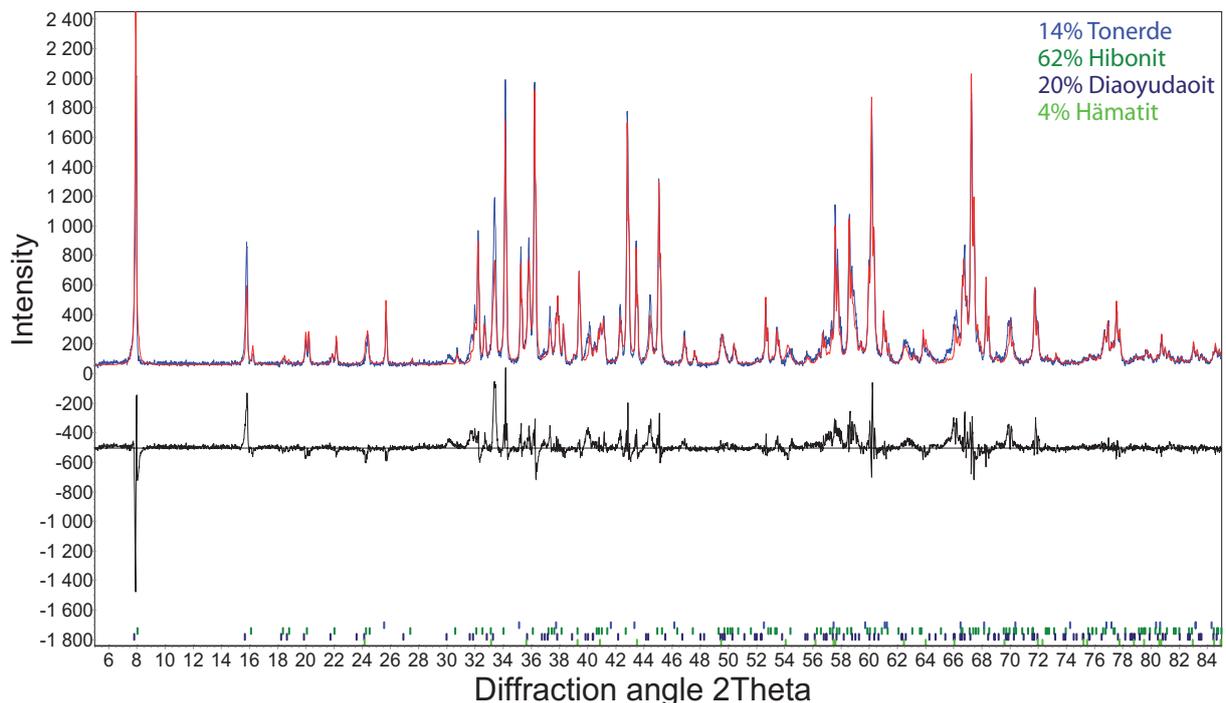


Abbildung 67: Beugungsdiagramm und Rietveldplot der SEN-Unterseiten-Ablagerung vom 24.10.06, Strang 3.

Die Maßzahl r^2 zeigt einen Zusammenhang zwischen dem Spinell- und dem MgO-Gehalt von Clogging von 0,96 an (siehe Abbildung 68). Die Spinellgehalte streuen mit $\pm 2,9$ Gew.-% um die Regressionsgerade.

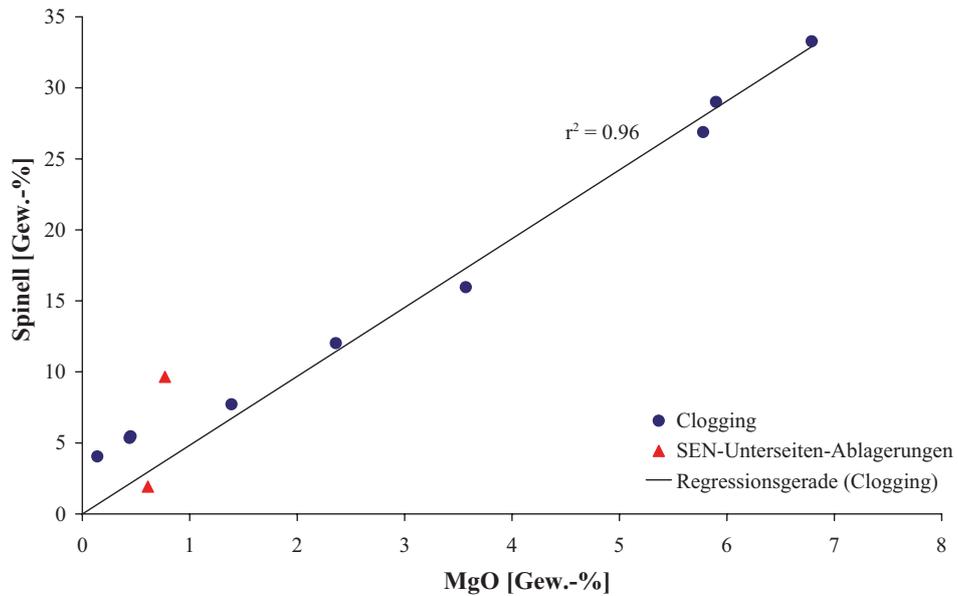


Abbildung 68: Spinell- gegen MgO-Gehalt von Clogging und SEN-Unterseiten-Ablagerungen.

In Abbildung 69 ist der Gitterparameter a_0 von Spinellen der untersuchten oxidischen Ablagerungen (schwarze Punkte) und relativ dazu Daten aus der Literatur dargestellt. Der Gitterparameter a_0 liegt zwischen $8,0240 \text{ \AA}$ und $8,1058 \text{ \AA}$ mit einem Mittelwert von $8,0695 \text{ \AA}$.

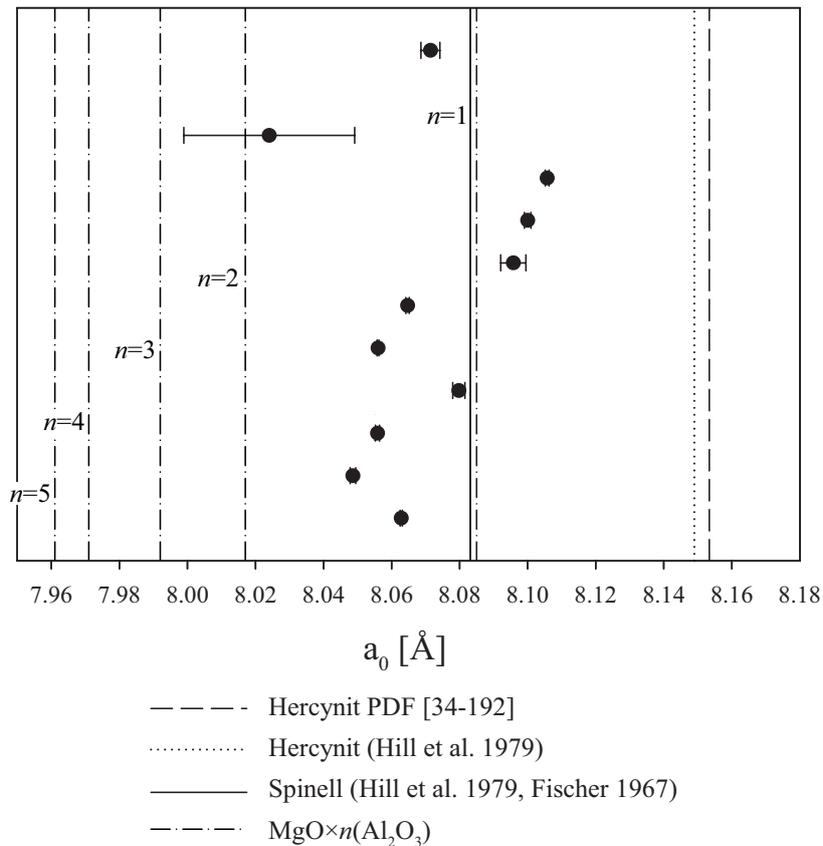


Abbildung 69: Gitterparameter a_0 von Spinellen ($MgAl_2O_4$) der oxidischen Ablagerungen im Tauchrohr und an dessen Unterseite (schwarze Punkte). Relativ dazu ist die Lage von Hercynit ($FeAl_2O_4$), Spinell ($MgAl_2O_4$) und nichtstöchiometrischen Spinellen [$MgO \times n(Al_2O_3)$] aus Literaturdaten dargestellt. Für $n > 1$ sitzt Al^{3+} auf der Mg^{2+} -Position im Spinell.

Stellt man die massenmäßigen Gehalte von Hibonit gegen die von CaO in Cloggingproben dar, ergibt sich ein Zusammenhang von $r^2 = 0.92$ (Abbildung 70). Die mittlere Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Gehalten liegt bei $\pm 7,4$ Gew.-%.

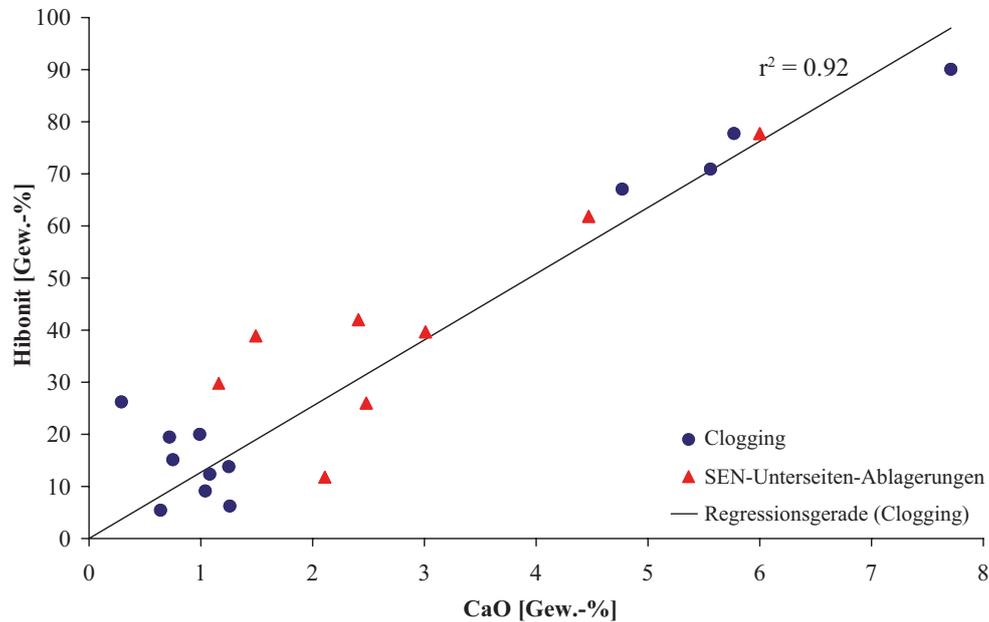


Abbildung 70: Hibonit- gegen CaO-Gehalt von Clogging und SEN-Unterseiten-Ablagerungen.

Trägt man Tonerdegehalt und Netto- Al_2O_3 -Gehalt von Clogging gegeneinander auf, ergibt sich mit $r^2 = 0,99$ eine sehr gute Korrelation (Abbildung 71). Der Netto- Al_2O_3 -Gehalt berechnet sich aus der Differenz vom Gesamt- Al_2O_3 -Gehalt der Proben abzüglich der Al_2O_3 -Gehalte der aluminiumhaltigen Phasen. Die Regressionsgerade hat allerdings bei $y = 0$ einen x-Wert von 13 (Abbildung 71).

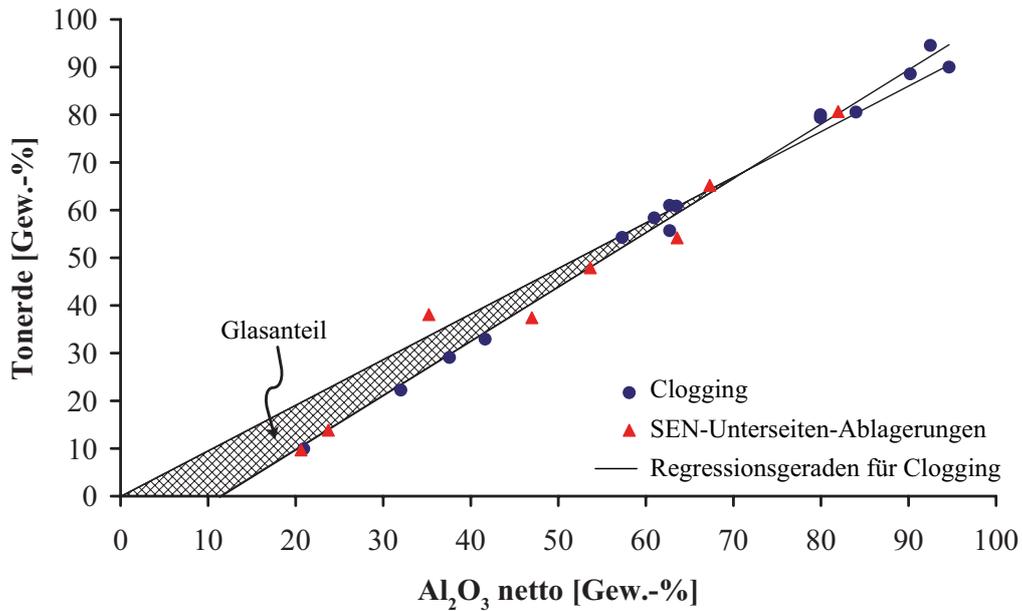


Abbildung 71: Tonerdegehalt gegen Netto-Al₂O₃-Gehalt von Clogging. Die Lage von SEN-Unterseiten-Präzipitaten ist ebenfalls dargestellt.

Trägt man $\delta^{18}\text{O}$ gegen den Tonerdegehalt von Clogging auf, ergibt sich für Proben mit >80 Gew.-% Tonerde ein durchschnittlicher $\delta^{18}\text{O}$ von +5‰ (siehe Abbildung 72).

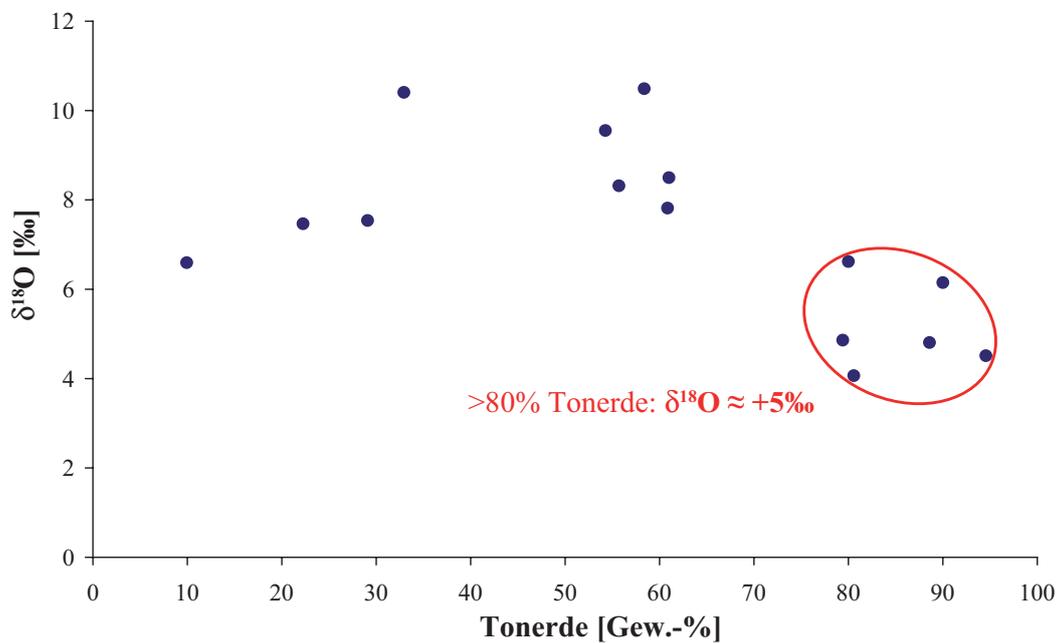


Abbildung 72: $\delta^{18}\text{O}$ gegen Tonerdegehalte von Clogging.

Der $\delta^{18}\text{O}$ von Clogging korreliert mit dem Spinellgehalt der Proben mit $r^2 = 0,74$ (Abbildung 73).

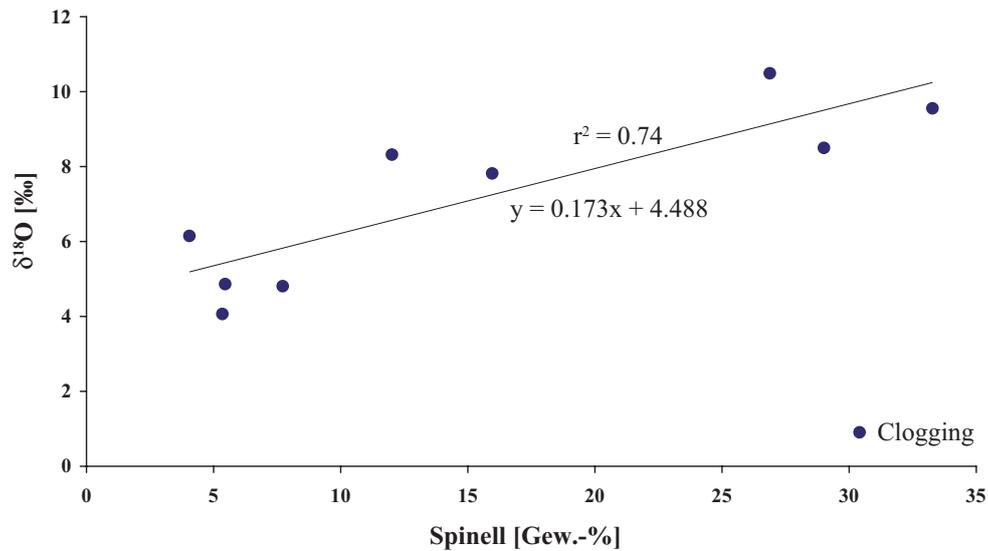


Abbildung 73: $\delta^{18}\text{O}$ gegen Spinnelgehalt von Clogging.

4.2.2 Tundishschlacke

16 Tundishschlackenproben wurden röntgenographisch untersucht. Tundishschlacken sind sehr heterogen und meist von glasiger Struktur (Abbildung 74).

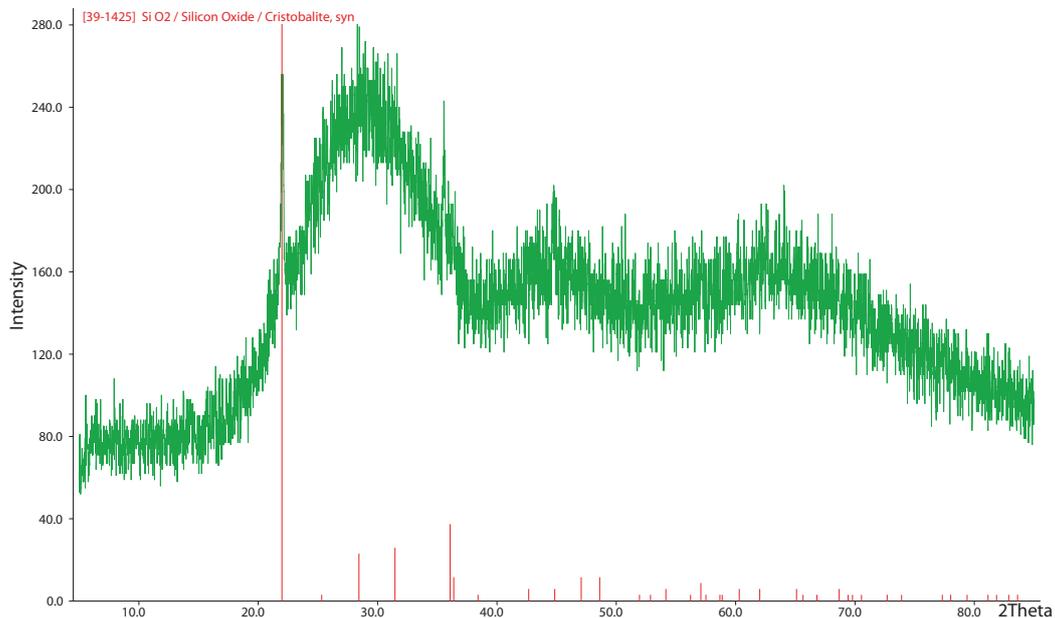


Abbildung 74: Tundishschlackenprobe vom 28.08.06, Strang 3. Das Diffraktogramm zeigt einen hohen Glasanteil im Pulver. Als einzige kristalline Phase wurde Cristobalit (SiO_2) identifiziert.

Zehn der untersuchten Proben weisen einen deutlichen Glasanteil entsprechend Abbildung 74 auf. Bei diesen Proben konnten daher keine Phasen identifiziert werden. Allein Cristobalit (SiO_2) bzw. Coesit (SiO_2) wurde in einigen Diffraktogrammen gefunden. Die Proben vom 24.10.06, Strang 3 und vom 01.09.06, Strang 3 und 4 weisen geringere Glasanteile auf und als dominierende Phase Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) (siehe Abbildung 75).

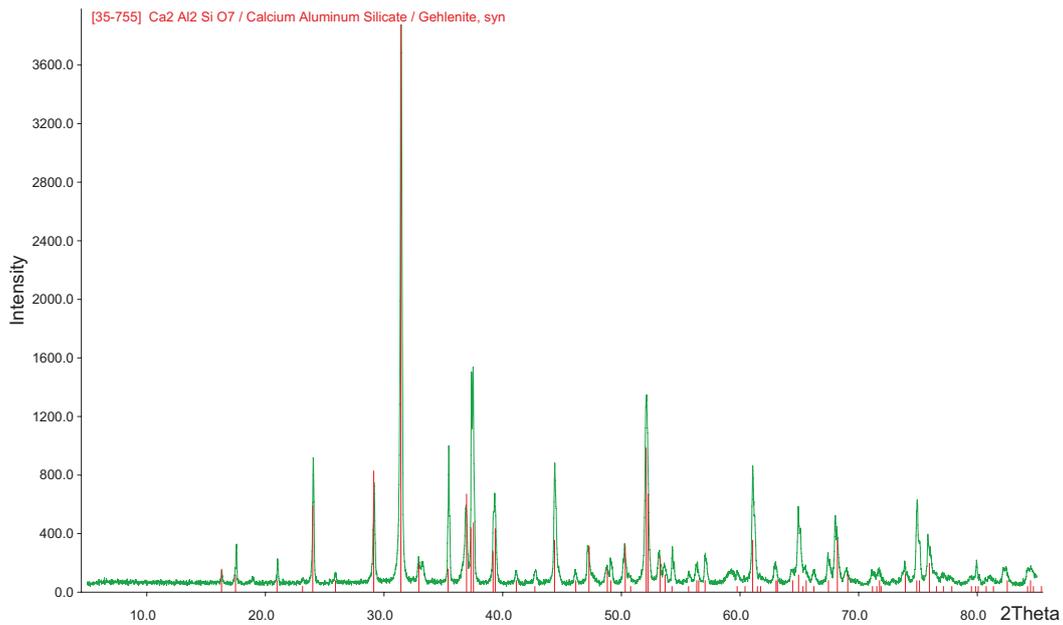


Abbildung 75: Tundischschlackenprobe vom 01.09.06, Strang 3. Als einzige Phase wurde Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) identifiziert.

Am 29.08.06, Strang 3 wurden in der Schlackenprobe Chromit ($(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$), Hercynit (FeAl_2O_4), Cristobalit und Quarz gefunden.

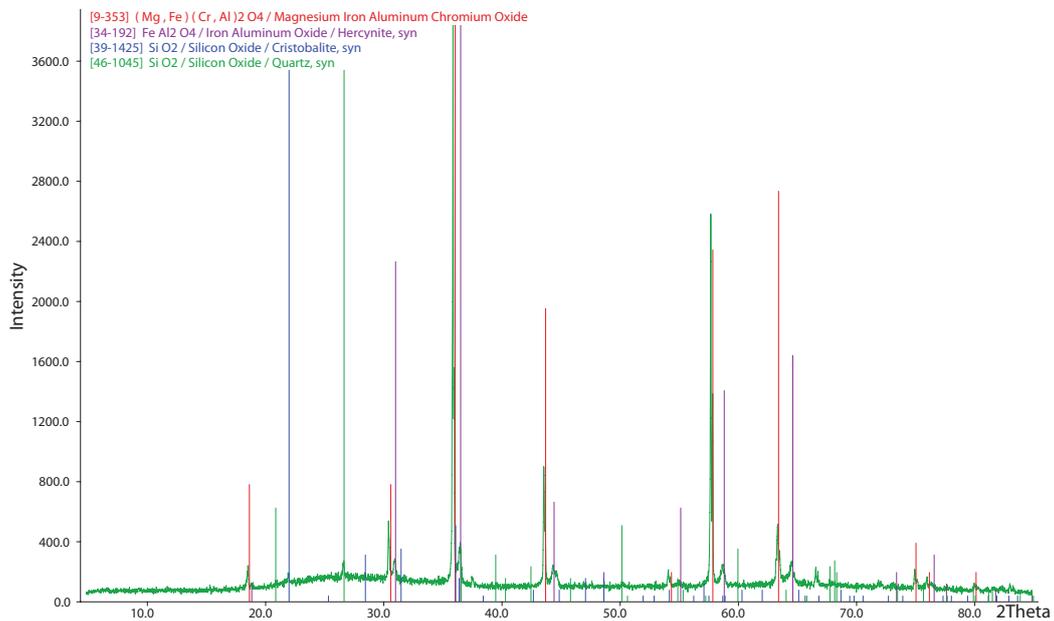


Abbildung 76: Tundischschlackenprobe vom 29.08.06, Strang 3. Auffallend ist der Chromit, der insgesamt nur in drei Proben beobachtet wurde.

Am Strang 4 wurde an diesem Tag die gleiche Zusammensetzung gefunden. Hier wurde allein Hercynit nicht identifiziert. Diese Probe weist gegenüber der von Strang 3 einen deutlich höheren Glasanteil auf (Abbildung 77).

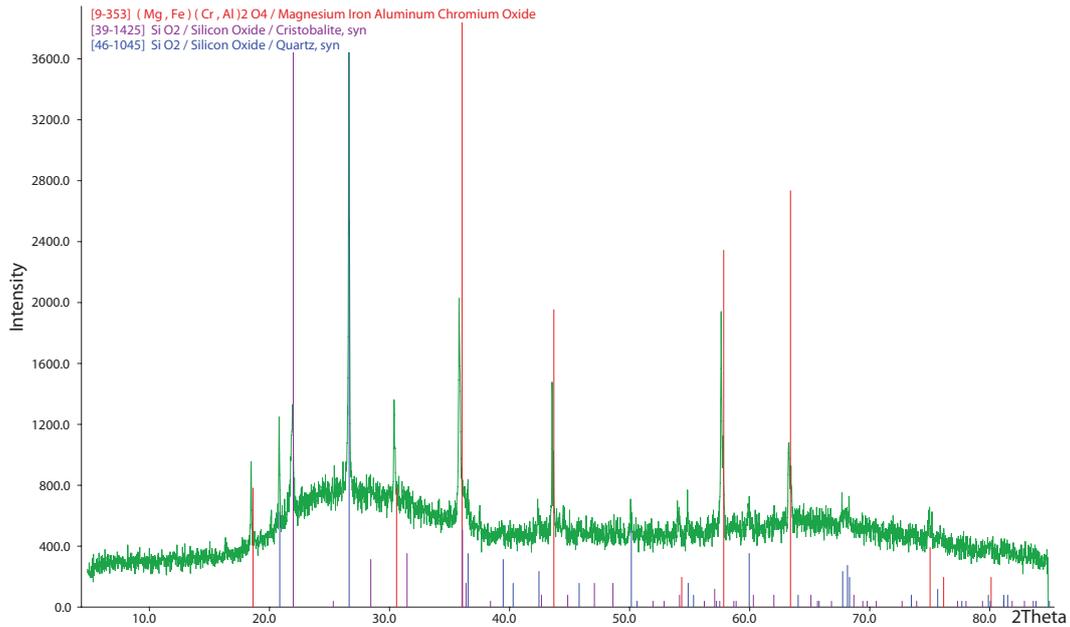


Abbildung 77: Tundishschlackenprobe vom 29.08.06, Strang 4.

Am 23.10.06 wurde am Strang 3 erneut Chromit gefunden. Die Probenzusammensetzung ähnelt der vom 29.08.06, allein elementares Eisen wurde hier als weitere Phase identifiziert (Abbildung 78).

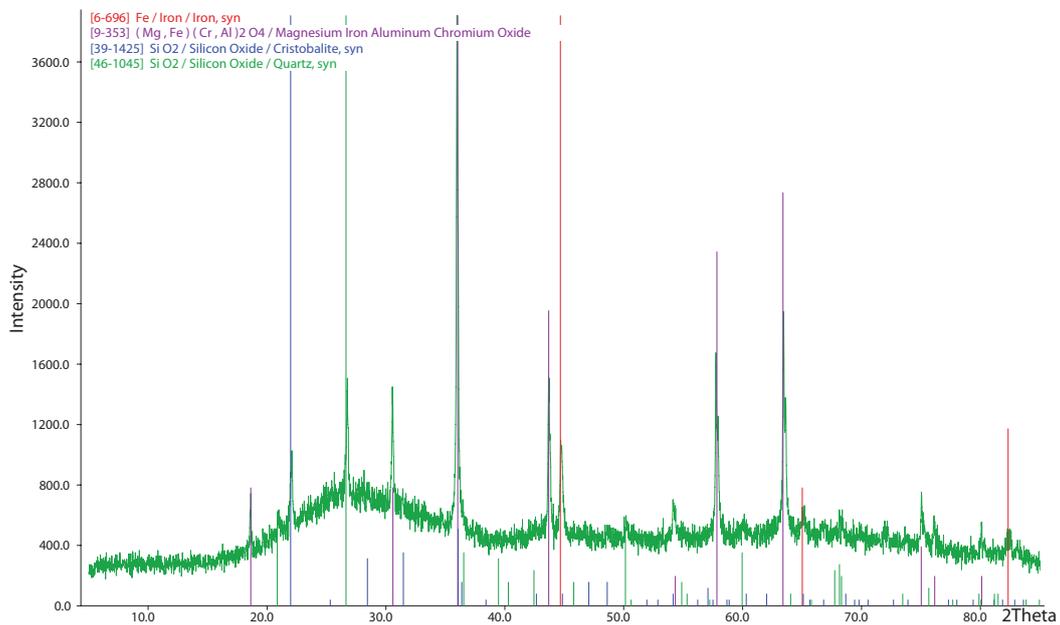


Abbildung 78: Tundishschlackenprobe vom 23.10.06, Strang 3.

4.2.3 Schiebersand

An den Schiebersanden wurden sowohl Gesamtanalysen durchgeführt als auch Mineralseparate geröntgt. Erstere zeigten bei allen analysierten Schiebersanden Chromit und

Quarz als dominierende Phasen. Die quantitative Analyse des Schiebersandes von Hersteller B mittels Win XPOW ergab 74 Gew.-% Chromit und 26 Gew.-% Quarz. Beim Schiebersand des Herstellers A02 waren es 85 Gew.-% Chromit und 15 Gew.-% Quarz.

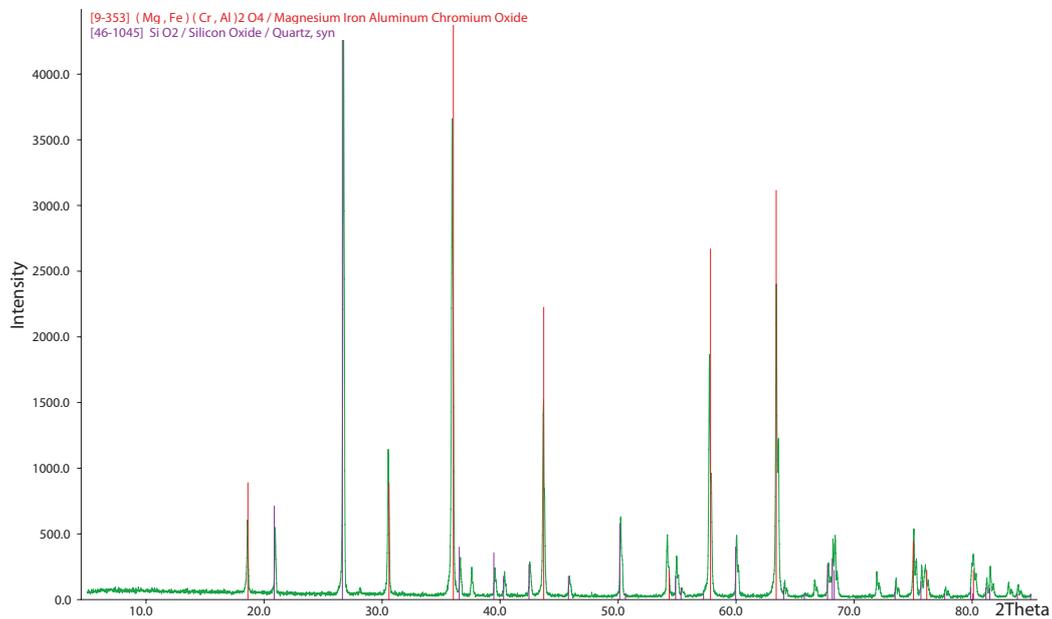


Abbildung 79: Das Beugungsdiagramm des Schiebersandes von Hersteller B (Gesamtanalyse) hat den stärksten Reflex bei 27 Grad 2 θ (Chromit). Der zweitstärkste Reflex liegt bei 36 Grad 2 θ und gehört zum Quarz.

Unter einem Binokular wurden die Schiebersande für die Röntgenpulverdiffraktometrie und für eine detaillierte isotonchemische Charakterisierung separiert. Erstere ergab als dritte, weitere Phase das orthorhombisch kristallisierte Inosilikat Enstatit ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$). Es gehört zur Gruppe der Orthopyroxene und enthält rd. 40 Gew.-% MgO.

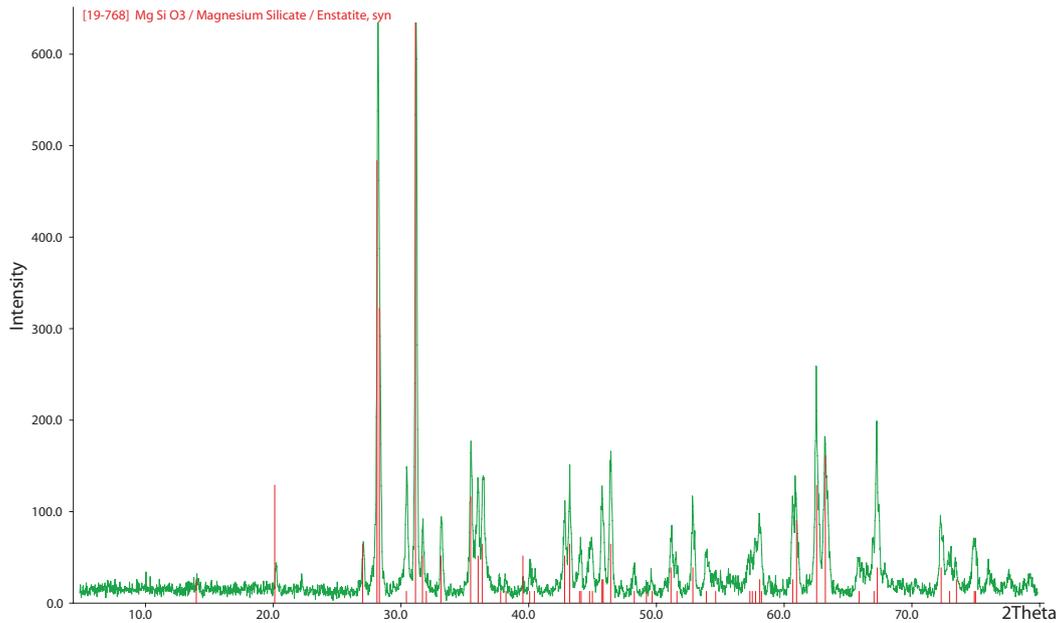


Abbildung 80: Dargestellt ist das Beugungsdiagramm des separierten Enstatit. Der Untergrund ist durch amorphe Anteile im Pulver erhöht. Das Pulver wurde aufgrund geringer Probenmenge als Schwemmpräparat gemessen.

4.2.4 Pfannensteine

Bei den untersuchten Feuerfestzustellungen der Pfannen handelt es sich um pechgebundene und getemperte Schmelzmagnesia. Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben bei allen Steinen Periklas und Graphit als alleinige Phasen. In Abbildung 81 ist beispielhaft das Beugungsdiagramm des Pfannensteins C zu sehen.

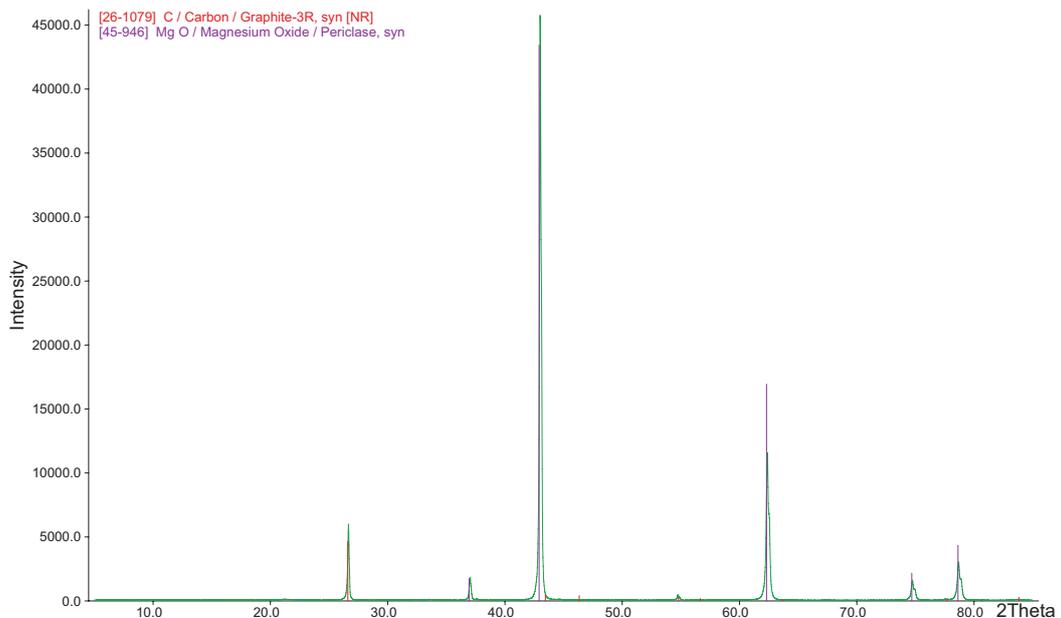


Abbildung 81: Das Beugungsdiagramm zeigt den hochsymmetrischen Periklas des Pfannensteins C, der nur vier Reflexe aufweist. Bei 26 Grad 2θ liegt der stärkste Peak des Graphits. Ein nennbarer Untergrund ist nicht zu erkennen, was auf einen sehr hohen kristallinen Anteil im Pulver schließen lässt.

Die quantitative Analyse ergab Periklasanteile zwischen 83 und 96 Gew.-%. Die Graphitanteile lagen entsprechend von 4 bis 17 Gew.-% (siehe Tabelle 17). Eine Diffraktometeraufnahme der Spritzmasse des Tundishs ergab ebenfalls Periklas als Hauptphase.

Tabelle 17: Übersicht über die röntgenographisch untersuchten feuerfesten Erzeugnisse der Pfanne.

Pfannensteine	Periklas Gew.-%	Graphit Gew.-%	Bindungsart	Klassifikation	Rohstoffbasis	Anwendung
A	96	4	getempert, arom. Kohlenwasserst.	Magnesia-kohlenstoffstein	Schmelzmagnesia	Boden + Wände
B	90	10	getempert, pechgebunden	Magnesia-kohlenstoffstein	Schmelzmagnesia, Graphit	Schlackenzone
C	89	11	-	Magnesia-Carbonstein	Schmelzmagnesia	Boden + Wände
D	83	17	getempert, pechgebunden	Magnesia-kohlenstoffstein	hochwertige Schmelzmagnesia	Schlackenzone
E	95	5	getempert, pechgebunden	Magnesiastein	Schmelzmagnesia	Boden + Wände
F	83	17	-	Magnesia-Carbonstein	Schmelzmagnesia	Schlackenzone

4.2.5 Tauchrohr

Das FF-Material eines gebrauchten Tauchrohres, das Kontakt zur Stahlschmelze hatte, wurde nach dem Gießen beprobt. Im Beugungsdiagramm in Abbildung 82 wurden Tonerde, Siliziumcarbid und Graphit identifiziert.

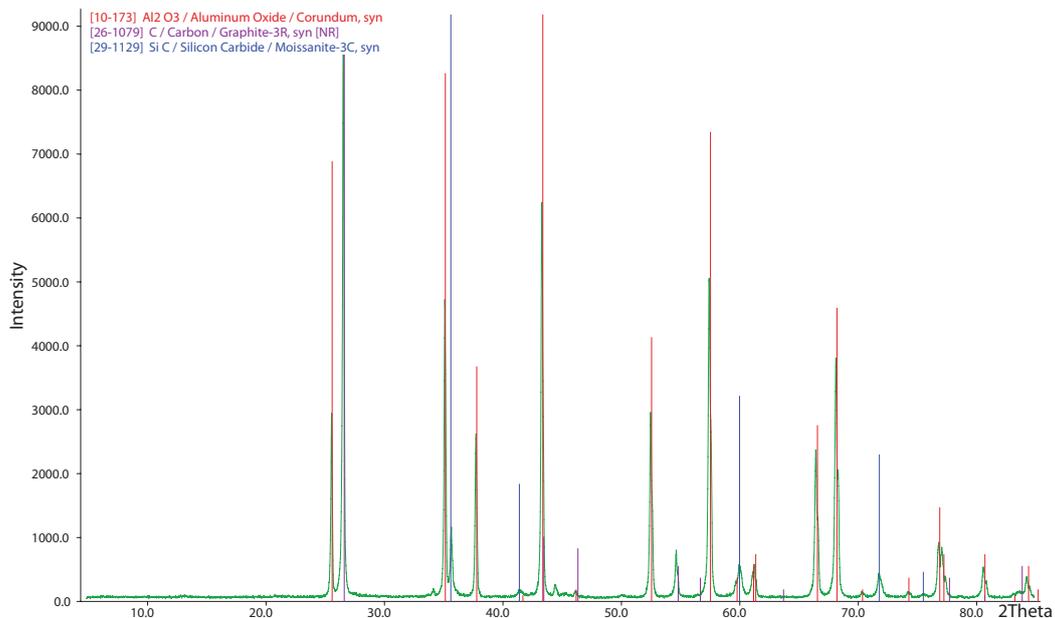


Abbildung 82: Diffraktogramm des FF-Materials eines Tauchrohres, das direkten Kontakt zur Schmelze hatte (nach dem Gießen).

4.3 Petrographie und Mineralchemie

4.3.1 Clogging

Die Cloggingproben wurden im Aufsicht (Leica-Polarisationsmikroskop) und mittels EMS (JEOL JXA 8900 RL) elektronenoptisch untersucht. Bei den untersuchten Proben lassen sich drei verschiedene Hauptlithologien unterscheiden.

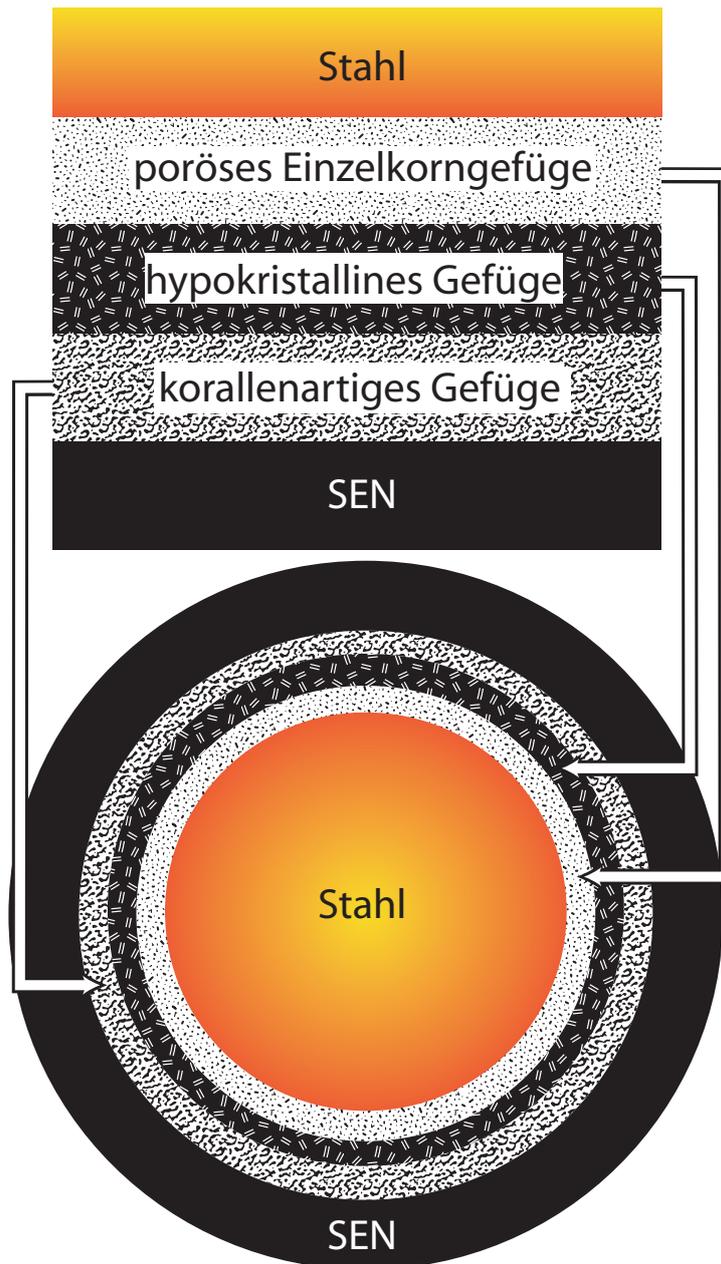


Abbildung 83: Unterteilung von Clogging in drei Hauptlithologien (Aufsichtsschnitt senkrecht zur Längsachse des Tauchrohres). Am Kontakt zur Stahlschmelze treten die Körner meist in einem losen Verband auf. In einem Zwischenbereich sind meist isometrische bis leistenförmige Einsprenglinge in einer glasigen Matrix zu beobachten. Am Kontakt zum FF-Material des SEN bildet das Clogging typischerweise ein korallenartiges Netzwerk aus.

Am Kontakt zur Schmelze hat Clogging eine poröse Struktur. Die mittlere Korngröße liegt bei einigen Mikrometern, die Körner sind von hyp- bis idiomorpher Ausprägung. Der Habitus reicht von rundlichen bis zu nadelig kristallisierten Formen, letztere sind meist kryptokörnig (Korndurchmesser <2 µm). Die Körner liegen vorwiegend einzeln oder z. T. als Verwachsungsgefüge heterogranular vor. Das Clogging ist in diesen Bereichen korundreich (Abbildung 84). In den Tonerdeinschlüssen sind bis zu rd. 2 Gew.-% TiO₂ gelöst.

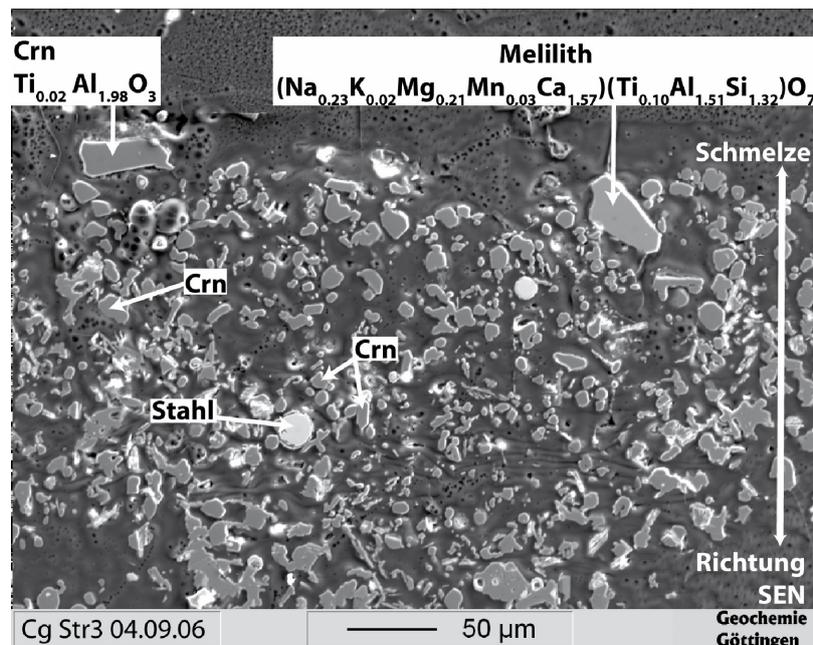


Abbildung 84: Sekundärelektronenbild von porösem, korundreichem Clogging am Kontakt zur Stahlschmelze (Probe vom 04.09.06, Strang 3). Auffallend ist hier ein relativ großes Melilithkorn.

In einem weiteren Hauptbereich, der eine „Sandwichposition“ zwischen dem Clogging mit Schmelzkontakt und dem mit SEN-Kontakt einnimmt, treten Kristalle und Glas nebeneinander auf (hypokristalline Gefügeelemente). Beim Glas handelt es sich durchweg um eine Al-, Si-, Ca-reiche Matrix (~30 Gew.-% Al₂O₃, ~30 Gew.-% SiO₂, ~30 Gew.-% CaO). Abbildung 85 zeigt einen typischen Ausschnitt aus diesem Lithologiebereich. Das Gefüge reicht von porphyrisch bei einer bimodalen Korngrößenverteilung zwischen feinkörniger Grundmasse und größeren Einsprenglingen über glomerophyrisch bei mehreren kleinen Agglomeraten aus halbidiomorphen Einsprenglingen und intersertal bei leistenförmigen Hibonitkristallen (siehe Abbildung 86) bis zum panidiomorphen Gefüge bei überwiegend idiomorphen Körnern mit wenig Zwickelmasse (Abbildung 87). Letztere werden vorwiegend durch Spinell- und Wüstitphasen gebildet. In diesem Hauptbereich und weiter Richtung Tauchrohrwandung wurden mehrfach Na-β-Aluminat-Körner beobachtet mit der durchschnittlichen Mineralformel: (Na_{0,79}K_{0,73}Ca_{0,02}Mg_{0,33}Mn_{0,05}Fe_{0,12})(Al_{21,37}Ti_{0,29}Si_{0,30})O₃₄.

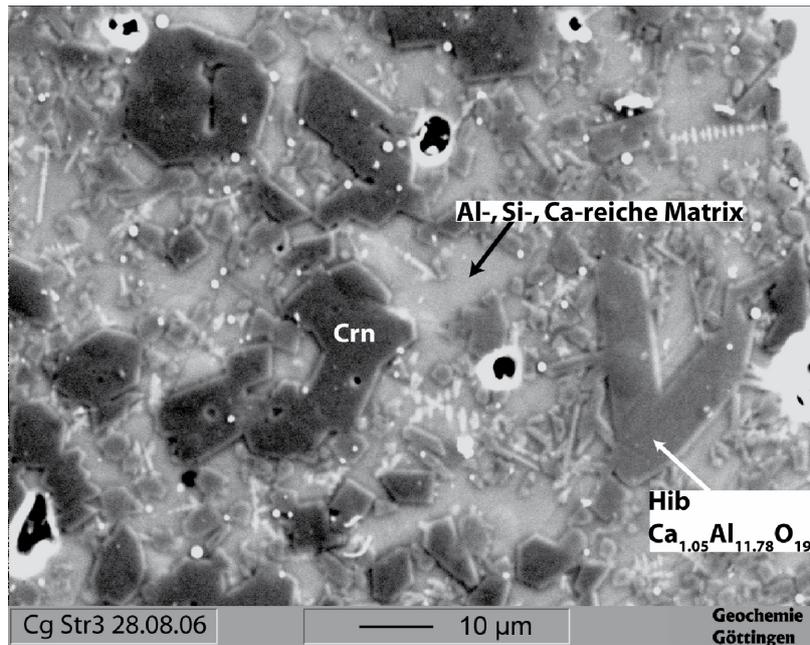


Abbildung 85: Sekundärelektronenbild von Clogging (28.08.06, Strang 3) mit idiomorphen Korund- und Hibonitkristallen in einer glasigen Al-, Si-, Ca-Matrix. Aufgrund seiner größeren mittleren Ordnungszahl erscheint der Hibonit relativ zum Korund heller im elektronenoptischen Bild.

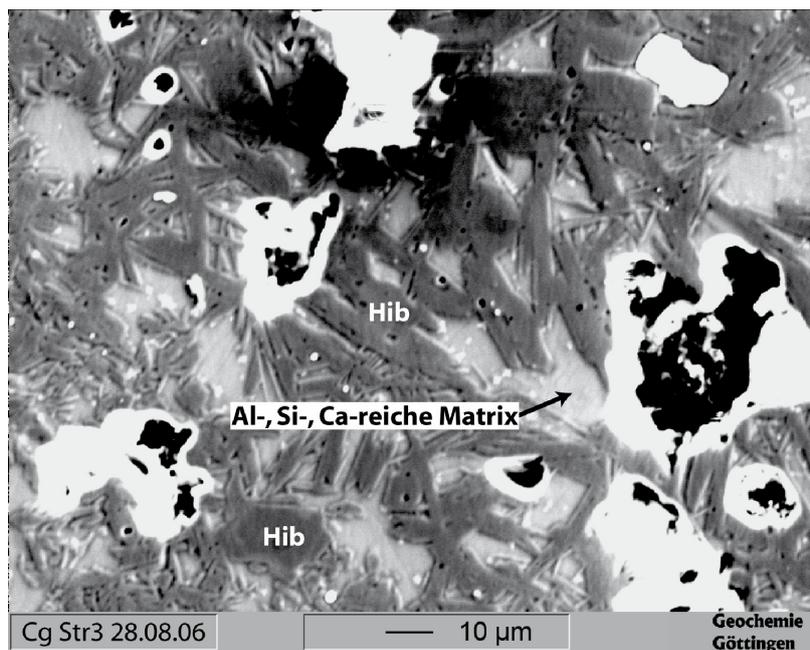


Abbildung 86: Sekundärelektronenbild von Clogging (28.08.06, Strang 3). Die leistenartigen Hiboniteinsprenglinge bilden ein sperriges intersertales Gefüge in glasiger Grundmasse.

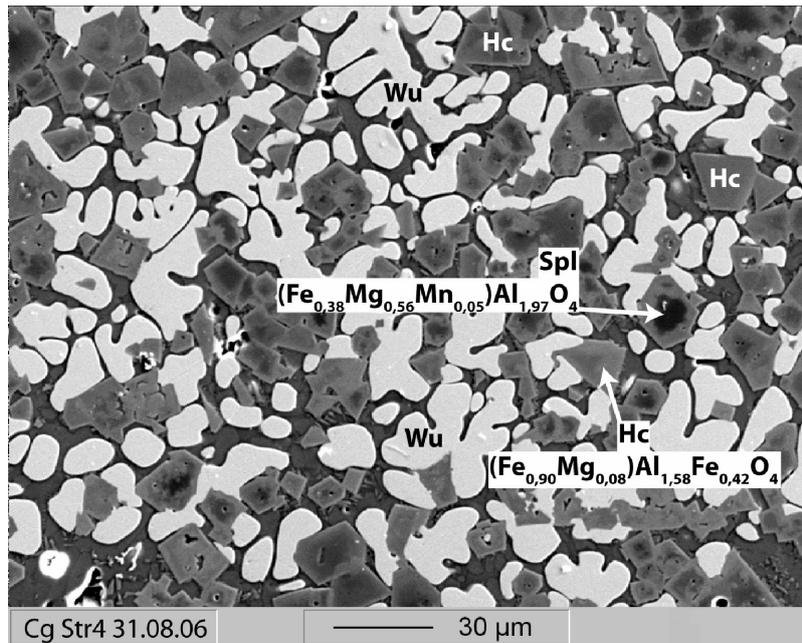


Abbildung 87: Sekundärelektronenbild von Clogging (31.08.06, Strang 4). Hypidiomorphe Hercynitkörner in einer dichten Anordnung mit rundlichen Wüstitkristallen.

Der dritte Hauptlithologiebereich hat direkten Kontakt zum FF-Material des Tauchrohres. Das Clogging bildet hier ein korallenartiges Netzwerk aus (Abbildung 88).

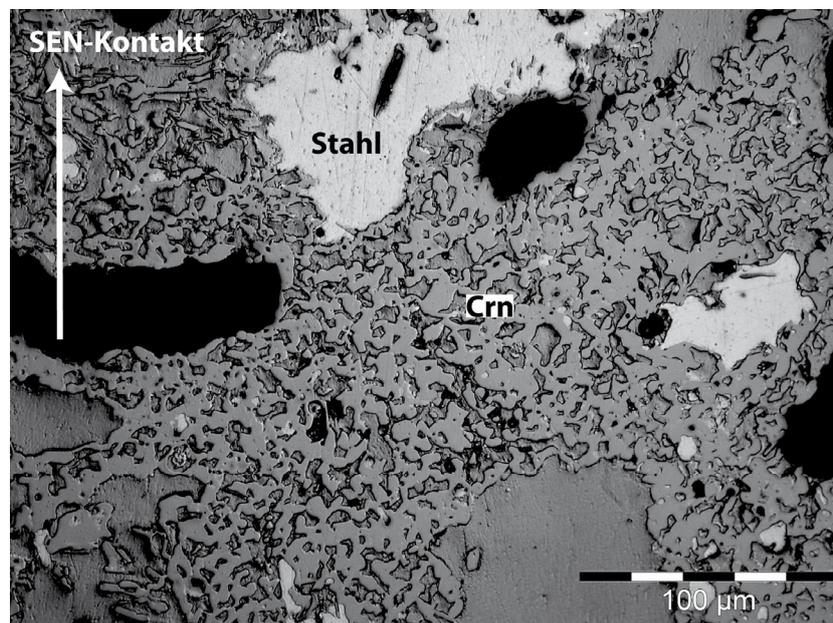


Abbildung 88: Auflichtmikrophotographie von Clogging am Kontakt zum Tauchrohr (Probe vom 29.08.06, Strang 3).

In Abbildung 89 ist ein Überblick über den Grenzbereich von Clogging zum FF-Material des Tauchrohres dargestellt.

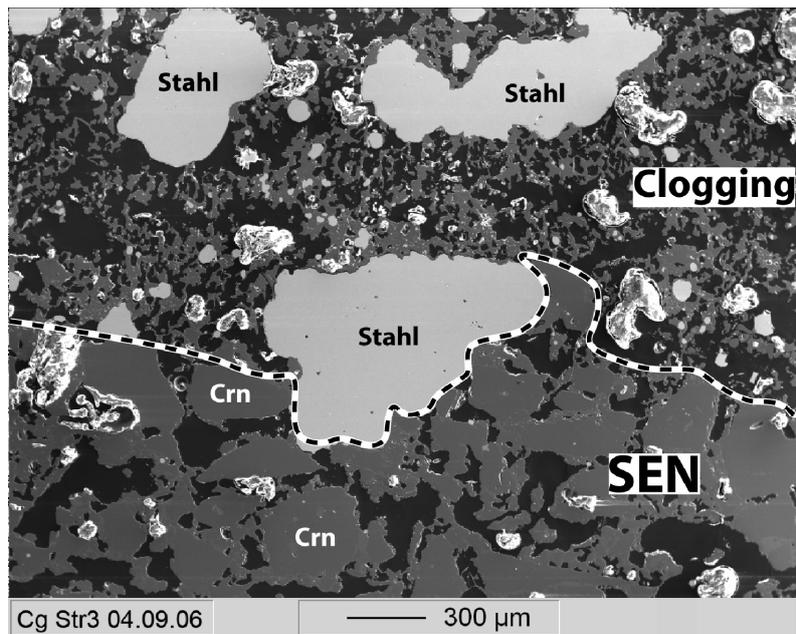


Abbildung 89: Übersicht über den Kontaktbereich von Clogging zum FF-Material des Tauchrohres. Die schwarzweiß gestrichelte Linie zeigt die Grenze an. Die Tonerdekörner des Tauchrohres unterscheiden sich vor allen Dingen in ihrer Größe von denen des Cloggings.

4.3.2 Schiebersand

Es wurden vier Schiebersande mikroskopisch und mit Hilfe von Rückstreuerelektronenbildern untersucht. Nach einer Rasterbildanalyse besteht der Schiebersand des Herstellers B zu 35 Vol.-% aus Quarz und 59 Vol.-% aus Chromit (siehe Abbildung 90). Die Chromit- und Quarzkörner sind z. T. hyp- bis idiomorph ausgebildet.

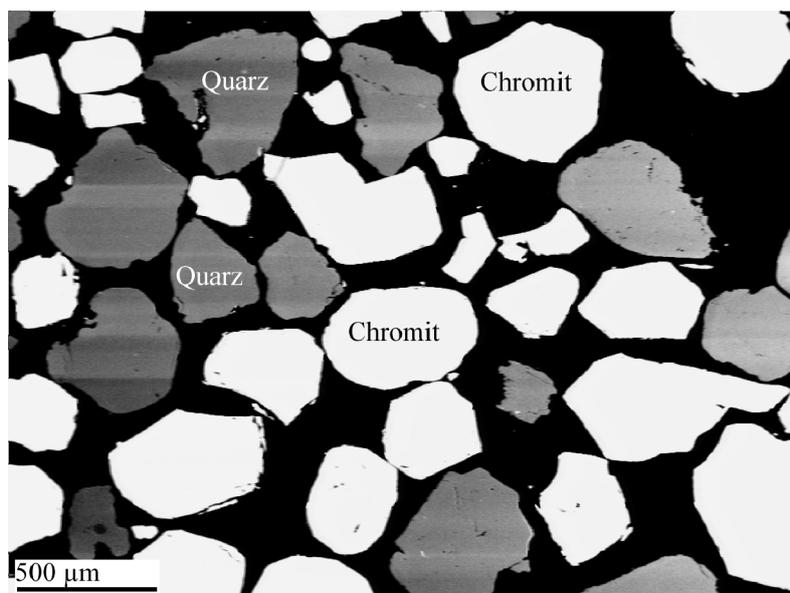


Abbildung 90: Rückstreuerelektronenbild des Schiebersandes von Hersteller B.

Ebenfalls kommen im Schiebersand des Herstellers A03 Quarz und feinkörniger, schlecht kristallisierter Mikroklin vor (siehe Abbildung 91 und Abbildung 92). Beide Phasen sind eng

miteinander verwachsen. Bei den Untersuchungen wurde jeweils nur ein Korn von Klinopyroxen und Mikroklin gefunden.

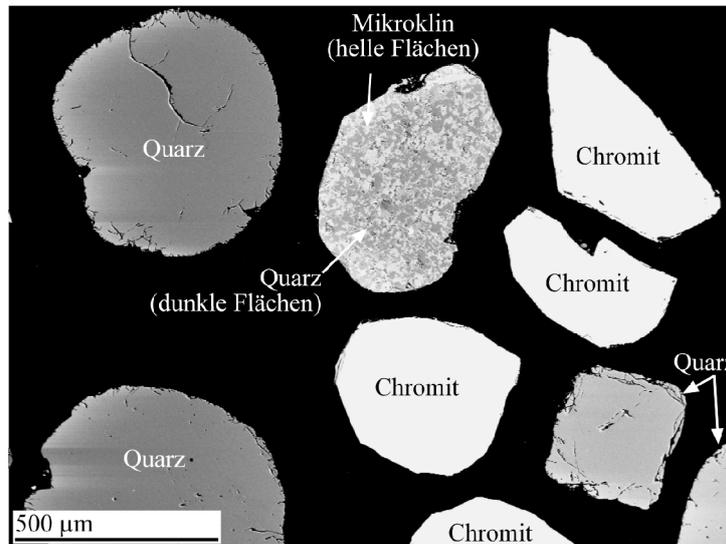


Abbildung 91: Rückstreuelektronenbild gerundeter Quarzkörner und kubischer Chromitkörner (Hersteller A03).

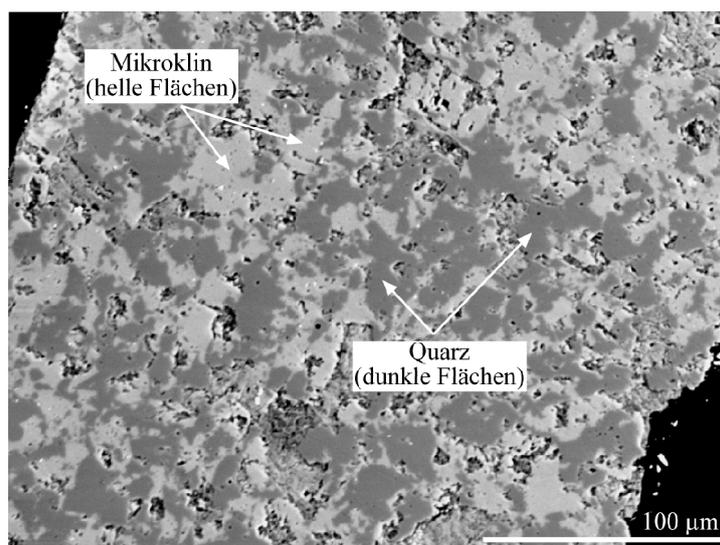


Abbildung 92: Rückstreuelektronenbild des mikrokristallinen triklinen Mikroklin (Kalifeldspat) in Verbindung mit feinkörnigem Quarz (Hersteller A03).

4.3.3 Pfannensteine

Das Gefüge der Pfannensteine besteht aus Periklas in mikrokristalliner Kohlenstoffmatrix. Einige Körner erscheinen im Durchlicht weiß und bilden große Einkristalle. Der kubische Periklas zeigt in $\{100\}$ eine Spaltbarkeit (siehe Abbildung 93). Diese großen Minerale steigern mit ihrer hohen Kornrohichte die Qualität der Schmelzmagnesia, sie werden in der besonders korrosiven Schlackenzone eingesetzt. Andere Körner sind rundlich, kleiner und von rotbräunlicher Farbe. Sie sind korrodiert; an den Korngrenzen sind ausgeprägte Reaktionssäume aus-

gebildet. Diese Minerale sind zu größeren Periklasfragmenten aggregiert, ähnlich einem sphärolithischen Gefüge (siehe Abbildung 93 und Abbildung 94).

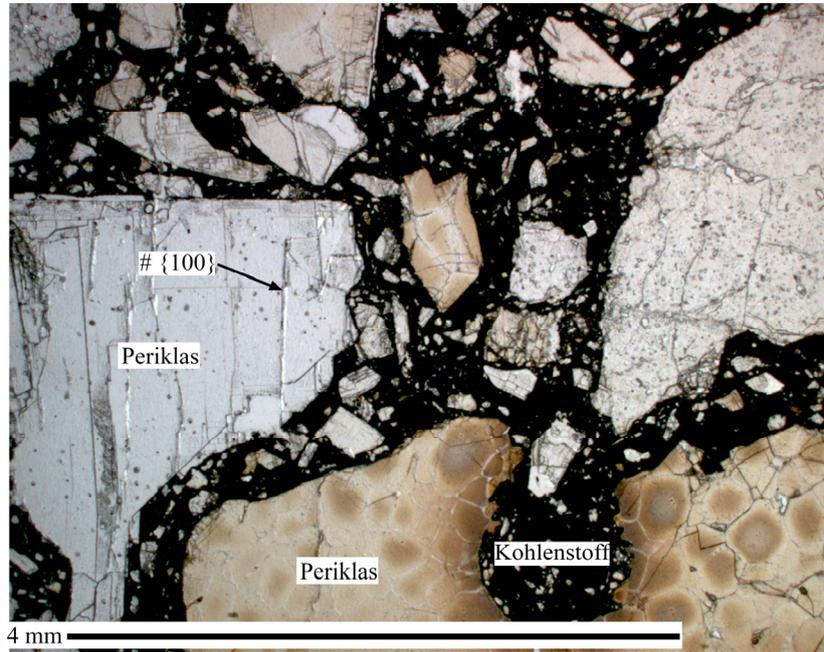


Abbildung 93: Durchlichtmikrophotographie des Pfannensteins D mit rotbräunlichem, korrodiertem Periklas und weißem, höherwertigen Periklas in feinkörniger Kohlenstoffmatrix.

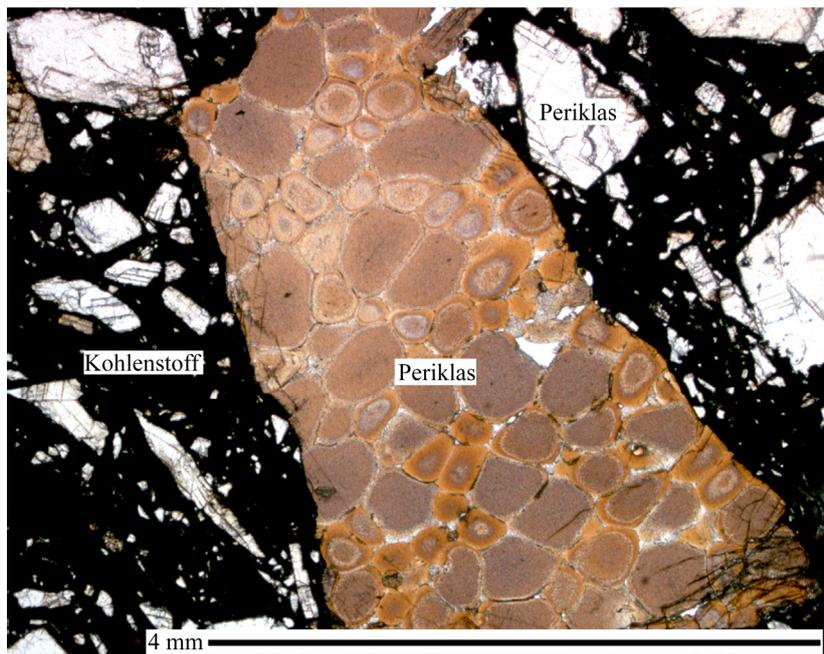


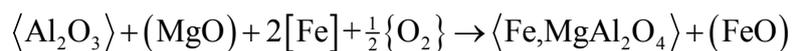
Abbildung 94: Durchlichtmikrophotographie eines getemperten, pechgebundenen Magnesia-Kohlenstoffsteins (Pfannenstein B) mit einem großen, rotbräunlichen Periklasfragment neben weißen Periklaskristallen in feinkörniger Kohlenstoffmatrix.

4.4 Diskussion

Die untersuchten oxidischen Ausscheidungen bestehen vorwiegend aus Tonerde und Hibonit. Ein Charakteristikum von Clogging im Vergleich zu SEN-Unterseiten-Präzipitaten ist dessen im Mittel rd. dreimal höherer Spinellgehalt.

Clogging und SEN-Unterseiten-Präzipitate besitzen mit Tonerde und Hibonit zwei dominierende Phasen. Dazu kommen für Ersteres Spinell, für Letztere Na-β-Aluminat bzw. Diaoyudaoit.

Bei den beobachteten Spinellen handelte es sich um eisenreichen Spinell und Hercynit (siehe Abbildung 87), die wahrscheinlich sekundär gebildet wurden. Beim Herausziehen des Tauchrohres aus der Kokille am Ende einer Gießsequenz werden möglicherweise Al_2O_3 (z. B. Desoxidationsprodukte), MgO (z. B. von Mitlaufschlacke oder FF-Material) und Fe bei Luftkontakt oxidiert nach:



Spinell wird durch eine kubisch-flächenzentrierte Zelle von O^{2-} -Ionen mit dem Gitterparameter $a_0 = 0,808$ nm aufgebaut (SHOU-YONG et al. 2000). In stöchiometrischem Spinell besetzen die Mg^{2+} -Ionen acht Tetraederlücken in der Elementarzelle, in den Oktaederlücken sitzen 16 Al^{3+} -Ionen. Wird Mg^{2+} durch Al^{3+} auf der Tetraederposition substituiert, werden überstöchiometrische Spinelle des Typs $\text{MgO} \times n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ gebildet. Der diadoche Einbau von Al^{3+} reicht dabei von $n = 1$ bis $n = 7,3$ (SHOU-YONG et al. 2000 und Referenzen darin). Dies führt zu einer Verkleinerung des Gitterparameter a_0 , da der Ionenradius von Al^{3+} (53 pm) kleiner ist als der des Mg^{2+} (72 pm). Die Rietveldanalyse ergab für die Spinelle der untersuchten oxidischen Ablagerungen einen Gitterparameter von im Mittel $a_0 = 8,0695$ Å. Nach HILL et al. (1979) und FISCHER (1967) hat Spinell ein a_0 von 8,0832 Å (siehe Abbildung 69). Damit handelt es sich bei diesen Phasen um überstöchiometrische Spinelle, bei denen Mg^{2+} durch Al^{3+} substituiert ist.

SEN-Unterseiten-Präzipitate unterscheiden sich vom Clogging insbesondere durch einen im Mittel rd. elfmal höheren Na-β-Aluminat- bzw. Diaoyudaoitgehalt. Die Ursache für die erhöhten Na_2O - und K_2O -Gehalte in SEN-Unterseiten-Ablagerungen ist noch nicht geklärt. Gießpulver ist eine Quelle für Alkalien, besitzt aber ein deutlich höheres Na/K-Verhältnis. Reisschalenasche weist im Vergleich zu den oxidischen Ablagerungen ein stark erhöhtes K/Na-Verhältnis auf (Abbildung 95).

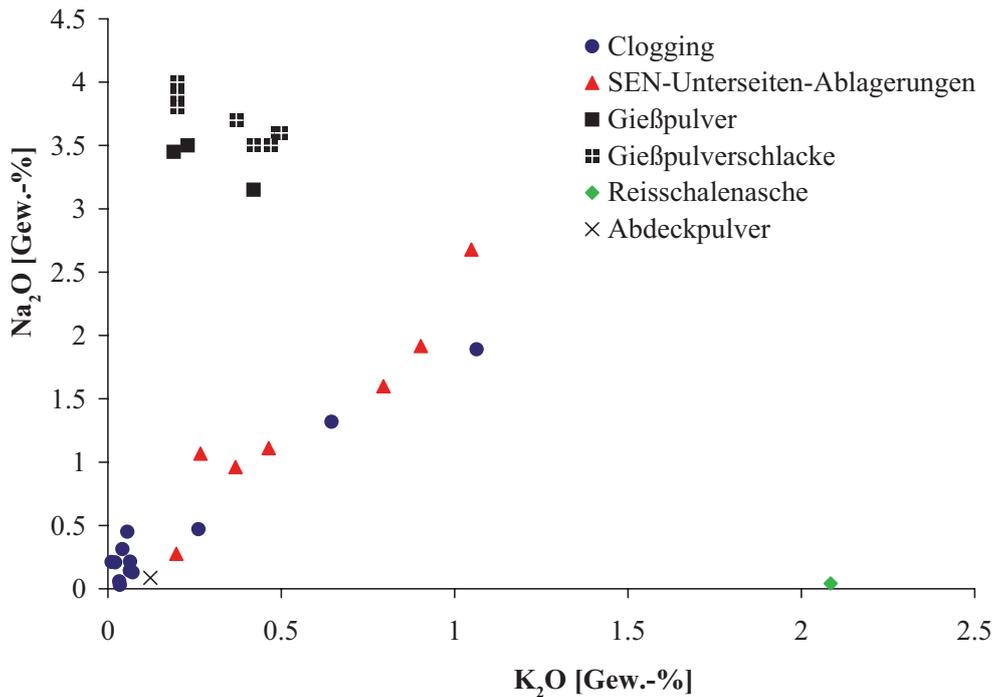
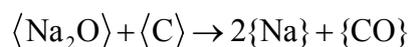
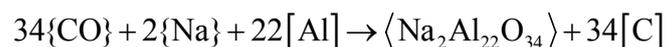


Abbildung 95: Na₂O gegen K₂O von oxidischen Ablagerungen und möglichen Alkalienquellen.

Gingen die Gehalte der Alkalien allein auf Gießpulver und Reisschalenasche zurück, müssten die Proben mit den höchsten Na- und K-Gehalten zu etwa 50 Gew.-% aus Reisschalenasche bestehen. Das würde zu SiO₂-Gehalten von über 50 Gew.-% führen, die bei oxidischen Ausscheidungen im Tauchrohr und an dessen Unterseite nie beobachtet wurden. Dass die Gießpulverschlacke mehr Na₂O enthält als das Gießpulver selbst, deutete entweder darauf hin, dass es noch eine weitere Alkalienquelle gibt oder dass andere Elemente/Verbindungen aus dem Gießpulver entfernt werden (Abbildung 95). Mikrochemische Untersuchungen ergaben, dass Clogging am Kontakt zum Stahl meist aus reinen Korundkörnern besteht (Abbildung 84); in Richtung der Tauchrohrwandung wurden zunehmend Na-β-Aluminatphasen beobachtet. Dies kann darauf hindeuten, dass Alkalien während des Gießens aus dem SEN herausgebrannt werden. Die Reduktion von Na₂O und K₂O aus dem FF-Material des Tauchrohres könnte zur Bildung von Na-β-Aluminat beitragen. Dabei würde der Bindungskohlenstoff des FF-Materials mit den Oxiden des Tauchrohres über Redoxreaktionen zu gasförmigem Natrium führen nach:



Die mobilen Gasphasen würden durch den Unterdruck im Tauchrohr Richtung Stahl transportiert und beim Kontakt mit der Schmelze nach folgender Gleichung wieder oxidiert werden:



Die Korrelation zwischen Spinell- und MgO-Gehalt (siehe Abbildung 68) zeigt einen stark positiven Zusammenhang. Der Fehler der Rietveldanalyse liegt hierfür bei rd. $\pm 3\%$. Damit zeigt die Rietveldanalyse, dass Magnesium im Clogging fast ausschließlich im Spinell vorkommt. Die ebenfalls gute Korrelation zwischen Hibonit- und CaO-Gehalt zeigt Entsprechendes für das Calcium (siehe Abbildung 70).

Der Tonerdegehalt von Clogging korreliert in einem fast perfekt positiven Zusammenhang mit dem Netto- Al_2O_3 -Gehalt von Clogging (Abbildung 71). Bei null Prozent Tonerde liegt der Al_2O_3 -Gehalt bei 13 Gew.-%, er müsste jedoch bei null liegen. Dieser Versatz im Al_2O_3 -Gehalt deutet entweder auf eine fehlende Phase oder auf einen fehlenden Glasanteil hin. In den Diffraktogrammen wurden alle Hauptphasen identifiziert, allerdings wurde bei der Rietveldrechnung nicht der Glasanteil quantifiziert. Tonerdearme Proben weisen die höchsten Hibonit- und Glasgehalte auf. Das Calcium stammt entweder aus dem CaO-reichen Abdeckpulver der Tundishschlacke oder aus der Pfannenschlacke und wird wahrscheinlich als flüssige Mitlaufschlacke in das Clogging eingetragen. Legt man in Abbildung 71 durch die Cloggingdatenpunkte eine Regressionsgerade, die durch den Ursprung geht, öffnet sich mit abnehmenden Tonerde- und Al_2O_3 -Gehalten eine „Scherre“. Dieser Bereich kann einem fehlenden Glasanteil zugeordnet werden und den Versatz im Al_2O_3 -Gehalt erklären.

Abbildung 73 zeigt eine gute Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und dem Spinellgehalt von Clogging. Nach der Regressionsgeraden müsste Clogging, das zu 100 Gew.-% aus Spinell besteht, einen $\delta^{18}\text{O}$ von $\sim +22\text{‰}$ aufweisen. Die MgO-Quellen im Prozess haben $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von $+7$ bis $+13\text{‰}$ (VTR-Masse und Pfannensteine). MgO-Quellen mit solch hohen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten wurden nicht gemessen. In diesem Fall können auch über die Kopplung von Isotopie mit quantitativer Mineralogie die Anteile von VTR-Masse und/oder Pfannensteinen am Clogging nicht bestimmt werden.

In Kapitel 3.4.1.1 wurde gezeigt, dass Cloggingproben mit einem Al_2O_3 -Gehalt $>94\%$ im Mittel einen $\delta^{18}\text{O}$ von ungefähr $+5\text{‰}$ haben. Entsprechendes zeigt sich bei der Darstellung von $\delta^{18}\text{O}$ gegen den Tonerdegehalt von Clogging (Abbildung 72). Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert nimmt mit dem Tonerdegehalt ab. Bei über 80 Gew.-% Tonerde liegt der Mittelwert für Clogging bei rd. $+5\text{‰}$. Damit kommen Chemie und Mineralogie zum gleichen Ergebnis.

Die Beugungsdiagramme der Tundishschlacken zeigen bei drei Proben erhöhte Gehalte von Chromit (siehe Kapitel 4.2.2). Dabei handelt es sich um Chromit aus dem Schiebersand, der von der Schlacke absorbiert wurde. Die niedrige Isotopie des Chromits hat einen Einfluss auf den $\delta^{18}\text{O}$ der Tundishschlacke. Bei dem in Kapitel 3.4.4 aufgestellten Vierkomponentenmo-

dell wird allein von assimilierten Tonerdeeingeschlüssen in der Tundishschlacke ausgegangen. Die neueren Untersuchungen zeigen, dass aufsteigender Chromit hierbei auch zu berücksichtigen ist. Die anderen Tundishschlackenproben enthielten überwiegend Glas, was die Identifizierung kristalliner Phasen verhinderte. Der beobachtete Gehlenit in der Tundishschlacke geht auf die Bildung niedrigschmelzender Eutektika von CaO und Al_2O_3 aus dem Abdeckpulver mit SiO_2 aus der Reisschalenasche zurück. Der kristalline Anteil dieser Proben besteht aus rd. 80 Gew.-% Abdeckpulver und rd. 20 Gew.-% Reisschalenasche.

5 Diskussion

Wozu können Sauerstoffisotope im Zusammenhang mit Clogging nützlich sein?

In dieser Studie wurden Sauerstoffisotope als Marker genutzt, um die Herkunft nichtmetallischer Ablagerungen in Tauchrohren und an deren Unterseiten beim Stranggießen von Stahl zu klären.

Welche Zusammensetzung hat Clogging?

Nichtmetallische Ablagerungen gehen hauptsächlich auf die Oxidation des im Stahl gelösten Aluminiums zurück (siehe Kapitel 2.1 und 12.1) (BANNENBERG 1995, PLESCHIUTSCHNIGG 1989, ZIMMERMANN 1974). Die analysierten Ausscheidungen variieren im $\delta^{18}\text{O}$ von +2 bis +13‰ (siehe Kapitel 2.4.1.4 und 3.4.1.1). Die Sauerstoffisotopie von Clogging im Tauchrohr ist vergleichbar mit der von SEN-Unterseiten-Präzipitaten (siehe Abbildung 36). Die chemische Zusammensetzung nichtmetallischer Ausscheidungen wird mit 89 bis 98 Gew.-% durch Al_2O_3 dominiert, was für aluminiumberuhigte Stähle typisch ist (PACK et al. 2005). Die hohen Al_2O_3 -Gehalte spiegeln sich in hohen Gehalten von Tonerde (10 bis 95 Gew.-%) und Hibonit (5 bis 90 Gew.-%) wider (siehe Kapitel 4.2.1). Aus der isotopischen, chemischen und mineralogischen Zusammensetzung wird geschlussfolgert, dass es sich bei Clogging und SEN-Unterseiten-Präzipitaten um genetisch gleiche Materialien handelt.

Gibt es Isotopenfraktionierung bei der Oxidation von Aluminium aus Stahlschmelzen?

Eine Grundlage, um Sauerstoffisotope zu nutzen, ist, dass bei der Oxidation gelösten Aluminiums keine Fraktionierung zwischen O-Quelle und gebildeter Tonerde auftritt. In Teil I und II sowie in einer Voruntersuchung wurden Hochtemperaturexperimente durchgeführt, mit denen überprüft werden sollte, ob Isotopenfraktionierung bei der Oxidation von Al aus flüssigen Stahlschmelzen auftritt. Es wurden Fe,Al-Legierungen mit 0,28, 0,68, und 0,87 Gew.-% sowie reines Al bei einer Sauerstoff fugazität von $\log f\text{O}_2 = -14,8$ bis $-10,5$ in einem H_2/CO_2 -Gasstrom bei 1600°C eine Stunde lang kontrolliert partiell oxidiert (siehe Kapitel 2.3 und 3.3). Eine Stahlschmelze mit 0,03 Gew.-% Al puffert einen $\log f\text{O}_2$ von $-14,9$ (1550°C) und gleicht im $f\text{O}_2$ den reduziertesten Experimenten. Durch die reduzierenden Bedingungen bei den Experimenten dieser Studie wurde lediglich Tonerde, aber nicht wie in den Vorversuchen ($\log f\text{O}_2 = -4,0$) Hercynit oder Wüstit gebildet. Der $\delta^{18}\text{O}$ der synthetisierten Tonerde und der der Ofenatmosphäre wurden gasmassenspektrometrisch bestimmt. Die Fraktionierung zwischen Ofenatmosphäre und Al_2O_3 variierte zwischen $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Ofenatmosphäre} - \text{gebildeter Tonerde}} =$

+13,8‰ ($\log f_{\text{O}_2} = -14,8$) und $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Ofenatmosphäre} - \text{gebildeter Tonerde}} = +10,6\text{‰}$ ($\log f_{\text{O}_2} = -10,5$).

Bei den Vorversuchen wurde bei $\log f_{\text{O}_2} = -4,0$ eine Fraktionierung von $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Ofenatmosphäre} - \text{gebildeter Tonerde}} = +3,4\text{‰}$ festgestellt. Je höher f_{O_2} war, desto niedriger war die Fraktionierung zwischen der gebildeten Tonerde und der Ofenatmosphäre (siehe Abbildung 33). Der Al-Oxidationsgrad der Legierungen liegt zwischen 35 und 99%. Es ließ sich kein Zusammenhang zwischen dem Oxidationsgrad der Legierung und dem $\delta^{18}\text{O}$ der gebildeten Tonerde feststellen (siehe Abbildung 23). Auch zeigte sich keine Korrelation zwischen dem Al-Ausgangsgehalt der Legierungen und dem $\delta^{18}\text{O}$ der gebildeten Tonerde (siehe Abbildung 23).

Bei Temperaturen von 1600°C liegen in einem H_2/CO_2 -Gasstrom neben den Einsatzgasen vorwiegend CO und H_2O als oxidierende Spezies vor. Nach Berechnungen von RICHET et al. (1977) beträgt die Gleichgewichtsfractionierung bei 1300°C zwischen O_2 und CO 3,7‰ und zwischen O_2 und H_2O 2,4‰. Es wird angenommen, dass die Gleichgewichtsfractionierung zwischen CO bzw. H_2O und Tonerde so ähnlich ist wie die zwischen O_2 und Tonerde ($\Delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2 - \text{Tonerde}} = +0,4\text{‰}$, PACK et al. 2005) (siehe Kapitel 2.3.4). Obwohl dieser Wert mit einiger Unsicherheit behaftet ist, zeigt die Größenordnung, dass die beobachtete Fraktionierung mit der Gleichgewichtsfractionierung allein nicht erklärt werden kann. Bedingungen für einen Rayleighprozess waren nicht gegeben, da das Sauerstoffangebot im Gasstrom bei den Experimenten immer gleich war.

Kinetische Fraktionierung wäre eine mögliche Ursache für die beobachtete große Fraktionierung. In Gasen ist die mittlere kinetische Energie E_{kin} aller Teilchen gleich groß mit:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2$$

für alle Massen m und Geschwindigkeiten v . CO ist ein Sauerstoffträger in der Ofenatmosphäre. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten v von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ zu $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ist:

$$\frac{v(^{12}\text{C}^{16}\text{O})}{v(^{12}\text{C}^{18}\text{O})} = \sqrt{\frac{30}{28}} = 1,035 = \alpha$$

Die Geschwindigkeit von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ist um 3,5% höher als die von $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Für CO_2 ist $\alpha = 1,022$, für H_2O ist $\alpha = 1,054$ (siehe Tabelle 6). Leichte Isotopologe bewegen sich schneller als schwere und kollidieren häufiger mit der Legierung (siehe Abbildung 25). Nach einer Modellvorstellung wird die Bildung von Al_2O_3 in eine Hin- und eine Rückreaktion eingeteilt. Bei der Hinreaktion wird durch kinetische Fraktionierung isotopisch leichte Tonerde gebildet. Für

die Experimente mit $\log fO_2 = -14,8$ und einem mittleren $\Delta^{18}O_{\text{Ofenatmosphäre} - \text{gebildeter Tonerde}}$ von $+12,9\text{‰}$ kann die durch CO gebildete Tonerde maximal $34,5\text{‰}$ leichter sein als das CO. Diese Oxidation des Al durch CO wird hier als Hinreaktion bezeichnet. Durch die Rückreaktion wird eine Equilibrierung der gebildeten Tonerde mit dem Ofengas angestrebt. Für CO als oxidierende Spezies findet diese zu rd. 50% statt (siehe auch Abbildung 26).

Die Ergebnisse der Experimente zeigen, dass es bei der Oxidation von Al aus flüssigen Stahlschmelzen bei Temperaturen von 1600°C zu einer erheblichen O-Isotopenfraktionierung kommen kann. Die beobachteten Zusammenhänge sind völlig neu, bisher wurde angenommen, dass bei solch hohen Temperaturen, wie sie bei der Stahlherstellung herrschen, keine Fraktionierung bei der Oxidation legierten Aluminiums auftritt (PACK 2000, PACK et al. 2005).

Bei der Stahlherstellung enthält die Schmelze nach dem Frischen in der Regel zwischen 600 und 1000 ppm O, der beim Desoxidieren durch die Zugabe von Al abgesättigt wird (siehe TOULOUSE et al. in press und Referenzen dort, sowie Kapitel 1.4 und 2.3.4). Der O-Gehalt der Schmelze sinkt dabei auf 37 ppm (DEKKERS 2003, VERMEULEN et al. 2000) bzw. bei ULC-Güten auf 27 ppm (DEKKERS et al. 2004a, DEKKERS et al. 2004b) ab. Damit werden beim Desoxidieren zwischen 94 und 97% des gelösten Sauerstoffs umgesetzt. Daher sind die Experimente nicht auf das Desoxidieren anzuwenden, da kinetische Fraktionierung bei einem quantitativen Umsatz keine Rolle spielt.

Welche Isotopie hat Luft-O₂ im Vergleich zu Clogging? Spielt kinetische Fraktionierung hier eine Rolle?

Die untersuchten oxidischen Präzipitate in und unter Tauchrohren weichen im $\delta^{18}O$ stark von dem des Luft-O₂ ab, daher erscheint ihre Bildung durch einfache Reoxidation des Stahls an Luft unwahrscheinlich (TOULOUSE et al. in press). Ein potentieller Prozess, der zur Reoxidation des Stahls führen könnte, wäre die Diffusion von Luft-O₂ durch das Tauchrohr. Nach TUTTLE et al. (2004) wird die Bildung von Clogging durch eine etwaige Permeabilität von Tauchrohren nicht beeinflusst, was darauf hindeutet, dass Clogging nicht auf Partikel zurückgeht, die erst im Tauchrohr gebildet wurden. Ein solcher Diffusionsprozess entspricht durch den kontinuierlichen Gasfluss eher den experimentellen Bedingungen als dem Desoxidieren in der Pfanne und würde also niedrige $\delta^{18}O$ -Werte oxidischer Ablagerungen ergeben. Bei der Diffusion von Luft durch das Tauchrohr würde bevorzugt isotopisch leichter Sauerstoff das Aluminium im Stahl oxidieren. Auf diese Weise könnten kinetisch fraktionierte Tonerdepartikel einen niedrigeren $\delta^{18}O$ als Luft-O₂ aufweisen. Bei diesem Prozess wäre fO_2 wahrschein-

lich deutlich unter dem der Luft mit $\log fO_2 = 0,21$. Bei den Vorversuchen wurde bei $\log fO_2 = -4,0$ eine Fraktionierung von rd. 3‰ festgestellt. Daraus wird abgeleitet, dass Tonerdeinschlüsse, die jedoch durch direkten Kontakt des Stahls mit Luft z. B. beim Angießen im Tundish gebildet wurden, um weniger als 3‰ von der Isotopie des Luft- O_2 abweichen müssten. Dies setzt voraus, dass O_2 gleichermaßen reaktiv ist wie die oxidierenden Spezies bei den Experimenten, da sonst die Equilibrierung durch das reaktionsträge O_2 herabgesetzt wird und trotz hohem fO_2 eine große Fraktionierung zwischen gebildeter Tonerde und O_2 auftreten kann. Nichtmetallische Ablagerungen mit $\delta^{18}O$ -Werten ähnlich dem von Luft- O_2 wurden weder in dieser Studie noch in denen von PACK (2000) und PACK et al. (2005) beobachtet (siehe Kapitel 3.4.1).

Somit konnte aus sauerstoffisotopischer Sicht kinetische Fraktionierung von Luft- O_2 als Quelle für die Bildung von Clogging und SEN-Unterseiten-Präzipitaten nicht völlig ausgeschlossen werden.

Welche Isotopie hat Prozess- O_2 im Vergleich zu Clogging?

Basierend auf den beobachteten $\delta^{18}O$ -Werten der abgelagerten Oxide wird angenommen, dass es sich dabei nicht um *In-Situ*-Bildungen im Tauchrohr handelt, sondern dass die Präzipitate aus Partikeln aufgebaut sind, die bei der Desoxidation in der Pfanne und bei der Reoxidation des Stahls im Schattenrohr und/oder dem Tundish entstehen. Auch THOMAS and BAI (2001) gehen davon aus, dass Tauchrohrclogging auf die Ablagerung von Oxiden zurückgeht, die bereits vor dem Erreichen des Tauchrohres im Stahl vorlagen.

Um die Isotopie von Desoxidationsprodukten zu analysieren, wurde der $\delta^{18}O$ von Rückstandsisolaten untersucht. Diese wurden aus Lollyproben gewonnen, die am Ende des Frischens vor Zugabe des Desoxidationsmittels aus dem Konverter gezogen wurden. Die $\delta^{18}O$ -Werte der Rückstandsisolate liegen zwischen +22 und +24±1‰ (siehe Kapitel 3.4.3 und 3.5). Obwohl der Fehler bei der Messung von Rückstandsisolaten aufgrund ihrer extrem feinkörnigen Struktur größer ist als bei der Messung von makroskopischen Mineralkörnern, ist der $\delta^{18}O$ der Rückstandsisolate mit dem des korrespondierenden Prozess- O_2 vergleichbar (siehe Abbildung 52). Somit tritt keine oder nur eine kleine Fraktionierung von 0 bis 2‰ sowohl bei der Lösung von O im Stahl als auch bei der Bildung von Desoxidationsprodukten in der Pfanne auf. Daraus wird abgeleitet, dass oxidische Präzipitate, die ausschließlich aus Desoxidationsprodukten zusammengesetzt sind, einen $\delta^{18}O$ von +22 bis +24‰ aufweisen sollten (TOULOUSE et al. in press).

Es wurde gezeigt, dass der $\delta^{18}\text{O}$ von Frisch- O_2 aus dem Stahlwerk in Duisburg zwischen +23,5 und +25,4‰ variiert und im Mittel mit +24,3‰ den gleichen $\delta^{18}\text{O}$ wie Frisch- O_2 aus Dortmund hat (PACK 2000). Bei PACK et al. (2005) findet sich ein weiterer $\delta^{18}\text{O}$ von Frisch- O_2 aus einem anderen Stahlwerk mit +25,5‰. Frisch- O_2 wird durch Luftverflüssigung und Trennung von N_2 und O_2 gewonnen (siehe Kapitel 3.4.2.2). Bei dem Prozess tritt lediglich eine kleine Fraktionierung auf, obwohl flüssiger Sauerstoff im Gleichgewicht mit gasförmigem O_2 bei -180°C um 5,5‰ relativ zur Gasphase in ^{18}O angereichert ist (siehe Kapitel 3.4.2.3 und Abbildung 50). Der hohe Durchsatz von O_2 bei der Luftverflüssigung und -zerlegung bedingt einen $\delta^{18}\text{O}$ nahe dem von atmosphärischem O_2 (TOULOUSE et al. in press). An zwei Tagen im Dezember 2005 und Januar 2006 lag der $\delta^{18}\text{O}$ von Frisch- O_2 bei bis zu +0,7‰. Es ist bisher nicht geklärt worden, wie solch ungewöhnlich niedrige $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Prozess- O_2 entstehen konnten. Eine Möglichkeit sind Wartungsarbeiten an einem Luftzerleger Ende 2005, bei denen die O_2 -Produktion unterbrochen wurde. Da während dieser Zeit mit niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Frisch- O_2 weder Rückstands isolate beprobt noch Cloggingproben genommen wurden, wird die Bildung von oxidischen Ablagerungen in Bezug auf Prozess- O_2 mit einem $\delta^{18}\text{O}$ von im Mittel +24,3‰ diskutiert.

Aus dem deutlich niedrigeren $\delta^{18}\text{O}$ oxidischer Präzipitate wird geschlussfolgert, dass Desoxidationsprodukte nicht die alleinige Ursache für Clogging und SEN-Unterseiten-Ablagerungen sein können; ein Reservoir mit niedrigem $\delta^{18}\text{O}$ wird hierfür benötigt.

Welche Isotopie haben Schlacken und FF-Materialien im Vergleich zu Clogging?

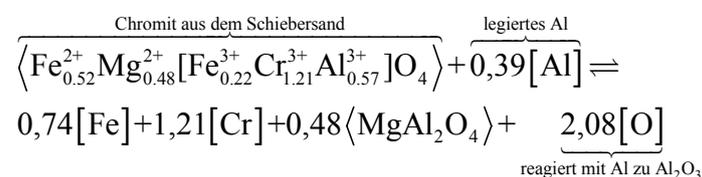
Von PACK (2000) und PACK et al. (2005) wurde die Reduktion der Fayalitkomponente des Olivins aus der feuerfesten Auskleidung des Tundishs als O-Donator mit einem $\delta^{18}\text{O}$ von rd. +5‰ vorgeschlagen. Die Reduktion von Olivin wurde beobachtet und ist thermodynamisch möglich (PACK et al. 2003). In dieser Studie wurde kein Olivin in der feuerfesten Auskleidung von Pfanne und Tundish verwendet, sondern ausschließlich kohlenstoffgebundener Periklas (siehe Kapitel 4.2.4). Daher kann Olivin als O-Quelle ausgeschlossen werden.

Andere FF-Materialien und Schlacken können potentielle O-Quellen mit niedrigem $\delta^{18}\text{O}$ sein. In dieser Studie wurden eine Reihe von FF-Materialien und Schlacken auf ihren $\delta^{18}\text{O}$ hin untersucht (siehe Kapitel 3.4.4). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Periklas aus Pfanne und Tundish liegen zwischen +7 und +13‰. PACK et al. (2005) berichten von $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Spritzmasse des Verteilers zwischen +13,3 und +14,2‰, die dort untersuchten $\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{C}$ -Steine der Pfannen weisen einen $\delta^{18}\text{O}$ von +12,6 bis +17,3‰ auf. Periklas ist nur schwer zu reduzieren und

ist daher als Sauerstoffquelle zu vernachlässigen. Andere Materialien wie Konverter-, Pfannen- und Tundishschlacke weisen höhere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als Clogging und SEN-Unterseiten-Ablagerungen auf (siehe Abbildung 57). Der CaO-Gehalt oxidischer Ablagerungen variiert zwischen 0,1 und 7,7 Gew.-%, der MgO-Gehalt von 0,1 bis 6,8 Gew.-% (siehe Tabelle 18). Bei PACK (2000) finden sich maximale Gehalte für CaO und MgO von bis zu 14 bzw. 13 Gew.-%. Damit ist der Anteil von Mitlaufschlacken bzw. FF-Materialien aus Pfanne und Tundish an den oxidischen Präzipitaten von untergeordneter Bedeutung für die Diskussion der Isotopendaten, weil ihr Anteil in jedem Fall <16 Gew.-% beträgt (TOULOUSE et al. in press). Dieser Prozentsatz ergibt sich aus den CaO- und MgO-Anteilen der oxidischen Ablagerungen.

Welche Isotopie hat Chromit im Vergleich zu Clogging?

Das einzige FF-Material unter den analysierten Prozessmaterialien mit einem niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ ist der Chromit aus dem Schiebersand mit einem durchschnittlichen $\delta^{18}\text{O}$ von $-3,5\%$ (siehe Abbildung 59). Vier verschiedene Chromitprodukte dreier unterschiedlicher Schiebersandhersteller weisen den gleichen niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ auf. Allein bei TAYLOR (1968) wurde ein veröffentlichter $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von Chromit gefunden. Danach hat Chromit aus dem ultramafischen Union Bay-Komplex (südöstliches Alaska) einen $\delta^{18}\text{O}$ von $+4,5\%$. Die ähnlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der untersuchten Chromite lassen annehmen, dass alle Chromite von derselben Lagerstätte stammen. Diese Schlussfolgerung wird durch mikrochemische Untersuchungen mittels EMS unterstützt. Quarz im Schiebersand ist isotopisch variabler, da er als Quarzsand aus unterschiedlichen Reservoirs stammt, die bei fluviatilen Transport gemischt wurden (TOULOUSE et al. in press). Nach dem Öffnen der Schieberplatten gelangt der Schiebersand in den Tundish. Ein Teil des Schiebersandes steigt in der Schmelze im Tundish auf und wird von der Schlacke absorbiert. Ein anderer Teil wird durch das legierte Al im Stahl reduziert. Die Netto-Chromitreduktion erfolgt nach (siehe TOULOUSE et al. in press):



Die Reaktion zeigt, dass bei der Reduktion von 1 kg Chromit 0,17 kg O frei werden, die für die Bildung von freiem Al_2O_3 mit dem gelösten Al im Stahl zur Verfügung stehen. Bei der nachfolgend beschriebenen Modellierung wird vorausgesetzt, dass diese Tonerde den gleichen $\delta^{18}\text{O}$ wie Chromit besitzt. Daher ist Chromit aus dem Schiebersand die einzige beobach-

tete O-Quelle im Prozess, die direkt zu einem niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert oxidischer Ablagerungen beitragen kann.

Da der $\delta^{18}\text{O}$ von Clogging und SEN-Unterseiten-Präzipitaten deutlich höher ist als der $\delta^{18}\text{O}$ von Chromit, wird angenommen, dass Chromit nicht die einzige O-Quelle für diese Ablagerungen sein kann, sondern dass Clogging und SEN-Unterseiten-Präzipitate aus einer Mischung von Tonerde unterschiedlicher Reservoirs aufgebaut sind.

Welchen Anteil haben Chromit, Prozess-O₂ und Luft-O₂ am Clogging?

Das Mischen von Tonerde verschiedener Reservoirs soll zunächst als Zweikomponentenmodell vgl. Kapitel 3.5 diskutiert werden. Ein Endglied soll dabei Tonerde sein, die auf die Reduktion des Chromits aus dem Schiebersand zurückgeht. Pro Pfanne wird rd. 80 kg Schiebersand eingesetzt, der rd. 56 kg Chromit enthält. Die mittlere molare Masse des untersuchten Chromits ist 195 g/mol. Bei der Reduktion von einem Mol Chromit werden 2,08 Mol O frei, die für die Bildung freier Tonerde zur Verfügung stehen (siehe oben). Dies führt pro Pfanne zu maximal 20 kg Tonerde, die durch Oxidation von Al entstehen und auf die Reduktion des Chromits aus dem Schiebersand zurückgehen.

Das andere Endglied soll Tonerde sein, bei der es sich um Desoxidationsprodukte aus der Pfanne handelt. Nach DEKKERS (2002) liegt der Gesamtsauerstoffgehalt im Stahl nach dem Desoxidieren bei 30 ppm, wobei 25 ppm als Oxid und 5 ppm gelöst im Stahl sind. Dies entspricht einer Löslichkeit von 5 ppm O in der Stahlschmelze bei 0,03 Gew.% Al (TURKDOGAN 1996). Bei DEKKERS (2003) findet sich ein Gesamtsauerstoffgehalt im Stahl nach dem Desoxidieren von 28 bis 46 ppm. Abzüglich des gelösten Sauerstoffanteils im Stahl von 5 ppm O (dieser steht nicht für die Bildung von Tonerde zur Verfügung) ergibt sich ein O-Gehalt von 23 bis 41 ppm in Form von Tonerdeinschlüssen, die von der Pfanne in den Tundish transferiert werden (TOULOUSE et al. in press). In dem Stahlwerk, aus dem die beprobten nichtmetallischen Ablagerungen stammen, beträgt die Pfannenkapazität 265 t, was zu maximal 13 bis 23 kg Tonerde pro Pfanne führt. Es wurde gezeigt, dass Desoxidationsprodukte aus der Pfanne einen $\delta^{18}\text{O}$ von rd. +24‰ aufweisen.

Werden Tonerdepartikel in den angegebenen Proportionen aus der Chromitreduktion mit Desoxidationsprodukten aus der Pfanne gemischt, ergeben sich $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für oxidische Ablagerungen von +7,3 bis +11,3‰ mit einem Mittelwert von +9,5‰. Nach dem Zweikomponentenmodell führt dies zu einem Anteil von 39 bis 53 Gew.-% Al_2O_3 aus Desoxidationsprodukten und 47 bis 61 Gew.-% Al_2O_3 aus der Chromitreduktion in nichtmetallischen Ablagerungen.

Der mittlere $\delta^{18}\text{O}$ von Clogging aus Duisburg liegt bei +6,8‰, d. h. die Isotopie ist um rd. 3‰ niedriger als der nach dem Zweikomponentenmodell berechnete mittlere $\delta^{18}\text{O}$.

Atmosphärischer Sauerstoff ist eine omnipräsente O-Quelle für oxidische Ablagerungen. Die minimale Beteiligung von Luft-O₂ kann anhand des Stickstoffgehaltes des Stahls bestimmt werden. Hierbei ist zu beachten, dass sich Sauerstoff schneller im Stahl löst als Stickstoff (DEKKERS 2003). Die Differenz zwischen dem Stickstoffgehalt des Stahls im Tundish und dem in der Pfanne ist ein Maß für die Reoxidation der Schmelze durch Luft-O₂ bei dieser Transferoperation (ZHANG and THOMAS 2003b). Die Aufstickung des Stahls zwischen Pfanne und Tundish liegt in Duisburg bei 1 bis 2 ppm. Das N₂/O₂-Massenverhältnis troposphärischer Luft ist 78/21 = 3,7. Bei einem Stickstoffanstieg von 1 bis 2 ppm errechnet sich damit eine Beteiligung von mindestens 0,3 bis 0,5 ppm atmosphärischen Sauerstoffs, die zur Oxidation von legiertem Al bereitstehen (TOULOUSE et al. in press). Basierend auf einer Pfannenkapazität von 265 t ergibt sich durch Reoxidation des Luft-O₂ ein Minimum an gebildeter Tonerde pro Pfanne von 0,2 bis 0,3 kg. Letztere hat einen $\delta^{18}\text{O}$ von +23,5‰ (DOLE et al. 1954) und ist damit isotopisch nicht von Prozess-O₂ als Verursacher nichtmetallischer Präzipitate zu unterscheiden.

Wird Tonerde, die durch Oxidation mittels Luft-O₂ entstanden ist, mit Tonerde aus Prozess-O₂ und Tonerde aus der Chromitreduktion in den beschriebenen Proportionen gemischt, ergibt sich ein $\delta^{18}\text{O}$ für oxidische Ablagerungen von +7,4 bis 11,4‰ und eine Beteiligung von 46 bis 61 Gew.-% Schiebersand, 39 bis 53 Gew.-% Desoxidationsprodukten und 0,3 bis 0,9 Gew.-% Luft-O₂ (siehe Abbildung 6 in Kapitel 12.5). Die Sauerstoffisotopenzusammensetzung oxidischer Ablagerungen ist im Mittel um 0,6‰ niedriger als das Minimum des nach dem Dreikomponentenmodell berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Bereichs.

Das Modell hat jedoch eine Schwachstelle, die in weiteren Arbeiten zu untersuchen ist. Die Reduktion von Chromit führt nicht nur zur Bildung von Tonerde, sondern auch zu der von Spinell (siehe oben). Das aus der Reduktionsgleichung abgeleitete Spinell/Tonerde-Massenverhältnis ist 0,97, d. h. die Reduktion von Chromit produziert Tonerde und Spinell in annähernd gleichen Proportionen. Bei der Reduktion von Chromit aus 80 kg Schiebersand werden neben maximal 20 kg Tonerde maximal 20 kg Spinell gebildet. Werden 20 kg Tonerde und 20 kg Spinell aus der Chromitreduktion mit 13 bis 23 kg Tonerde aus Desoxidationsprodukten und 0,2 bis 0,3 kg Tonerde aus der Reoxidation durch Luft-O₂ gemischt, ergibt sich ein $\delta^{18}\text{O}$ -Bereich von +3,4 bis +6,8‰ mit einem Mittelwert von +5,2‰ für oxidische Ablagerungen. Dieser ist rd. 2‰ niedriger als der Mittelwert von Clogging aus Duisburg. Der

Einfluss von Spinell aus der Chromitreduktion ist im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung oxidischer Ablagerungen jedoch problematisch.

Bei angenommenen 46 bis 61 Gew.-% Chromit als O-Quelle führt der gebildete Spinell zu MgO-Gehalten in den Oxiden von 6 bis 8 Gew.-%. Die niedrigsten MgO-Gehalte oxidischer Ablagerungen liegen bei 0,1 Gew.-% (siehe Kapitel 3.4.1.1). Nach dem Modell würde die Beteiligung von Spinell und Tonerde aus der Chromitreduktion in diesem Fall bei maximal rd. 1 Gew.-% liegen. Derart geringe Mengen Sauerstoff aus der Chromitreduktion würden $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Clogging und SEN-Unterseiten-Ablagerungen von bis zu +24‰ ergeben, die weder in dieser Studie noch in denen von PACK (2000) und PACK et al. (2005) beobachtet wurden. Daraus wird geschlossen, dass frei werdendes MgAl_2O_4 nicht zur Ansatzbildung in und unter Tauchrohren beiträgt.

Um die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und die niedrigen MgO-Gehalte von Clogging und SEN-Unterseiten-Präzipitaten erklären zu können, ist eine mechanische Separation der freien Tonerde vom Spinell erforderlich. Ein denkbarer Prozess wäre, dass bei der Chromitreduktion im Tundish frei werdender Sauerstoff vorübergehend im Stahl gelöst würde und erst nach einem gewissen Schmelztransport bei möglicherweise niedrigeren Temperaturen in Richtung Tauchrohr mit dem gelösten Al zu Al_2O_3 reagieren würde. Ein Teil dieser Partikel würde zu Tauchrohrclogging beitragen. Der residuale Spinell von der Chromitreduktion würde in die Tundishschlacke abgeschieden werden (siehe Abbildung 7 in Kapitel 12.5).

Höhere Gehalte von FeO und Cr_2O_3 sowie die röntgenographische Identifizierung von Chromit in einigen Tundishschlackenproben zeigen, dass ein Teil des Chromits bereits vor einer möglichen Reduktion absorbiert wird (siehe Kapitel 4.2.2). Neben reduzierbarem Chromit besteht Schiebersand vorwiegend aus Quarzsand. SiO_2 ist nach dem Richardson-Jeffes-Diagramm stabiler als Fe- und Cr-Oxide (TURKDOGAN 1996) und wird daher als weniger bedeutend für die Oxidation des legierten Al angenommen. Überdies besitzt Quarz eine geringere Dichte als Chromit, wodurch er schneller in die Tundishschlacke abgeschieden wird (siehe Kapitel 3.5). Deswegen wurde Quarz bei den Massenbilanzierungen nicht berücksichtigt.

6 Zusammenfassung

In den letzten Dekaden hat die Sekundärmetallurgie aufgrund wachsenden Druckes auf die Stahlhersteller nach wirtschaftlicher Erzeugung immer mehr belastbarer Stähle für neue Anwendungszwecke stetig an Bedeutung zugenommen. Die Ansprüche an den Reinheitsgrad der Stähle steigen dabei von Jahr zu Jahr, dieser wird maßgeblich durch nichtmetallische Einschlüsse bestimmt. Bei Ablagerung dieser meist oxidischen Ausscheidungen z. B. in Tauchrohren verstopfen die Ansätze die Fließkanäle, es entsteht Clogging. Letzteres kann sich neben schädlichen Einflüssen auf das Produkt auch prozessschädigend auswirken. Mit Hilfe von Sauerstoffisotopen kann ein Beitrag zur Ursachenklärung von Clogging geleistet werden.

Sauerstoffisotope wurden als Marker benutzt, um die O-Quelle für die Bildung nichtmetallischer Einschlüsse/Ablagerungen beim Stranggießen von Stahl zu erforschen und damit Verursacher des Problems festzustellen. Auf der Basis von Massenbilanzierungen wurde ein quantitatives Modell zur Herkunft oxidischer Ablagerungen entwickelt. Die Studie kommt zu dem Ergebnis, dass die Entstehung nichtmetallischer Ablagerungen in Tauchrohren und an deren Unterseiten mit der Reduktion von Chromit aus dem Schiebersand zusammenhängt. Sein Anteil wird auf rd. 50 bis 60 Gew.-% quantifiziert. Als weitere O-Quellen für die Oxidation von Al wurden Prozess- und Luft-O₂ festgestellt. Letzterer macht mindestens einen Anteil von 1% aus.

Um die ermittelten O-Quellen zu minimieren, müssen der Prozess selbst und die verwendeten Prozessmaterialien wie die feuerfesten Auskleidungen der metallurgischen Gefäße, die Schlackenbildner und insbesondere der Schiebersand möglichst chemisch inert gehalten werden. Dafür sind wegen reduzierender Prozessbedingungen bereits stark reduzierte Phasen Voraussetzung. Im Schiebersand ist nach Möglichkeiten der Substitution des Chromits durch weniger leicht reduzierbare Minerale mit gleichen physikalischen Eigenschaften zu suchen. Der Anteil von Prozess-O₂ kann möglicherweise durch weiter verbesserte Abscheidebedingungen von Desoxidationsprodukten in Pfanne und Tundish verringert werden. Die Reoxidation des Stahls durch Luft-O₂ tritt vor allen Dingen beim Angießen auf, wenn die Schmelze noch nicht durch eine schützende Schlackenschicht bedeckt ist. Durch Flutung des Tundishs mit Argon vor dem Angießen könnte die ohnehin schon sehr geringe Reoxidation potentiell weiter erniedrigt werden, wobei jedoch die Kosten für eine etwaige Argonflutung den Nutzen übersteigen dürften.

7 Ausblick

7.1 ¹⁷O-Messung als Marker für Clogging

Das in dem vorherigen Kapitel beschriebene Dreikomponentenmodell wurde auf Basis von konventioneller Sauerstoffisotopenanalytik und Massenbilanzierungen aufgestellt. Durch Messung des dritten stabilen Sauerstoffisotops ¹⁷O kann die Modellvorstellung überprüft werden. ¹⁷O-Messungen an refraktären Phasen wie Tonerde sind sowohl die Präparation der Proben als auch die Messung im Massenspektrometer betreffend aufwendig und schwierig, aber in Göttingen möglich. Das Hauptproblem sind Stickstoff-Fluor-Verbindungen, die auf dem Verhältnis von Masse/Ladung des Isotopologs ¹⁷O¹⁶O interferieren. Dies stellt hohe Reinheitsansprüche an das eingesetzte Fluorgas und erfordert eine weitestgehende Reinigung des Sauerstoffs. Darüber hinaus sind Korrekturrechnungen der interferierenden Schmutzgase notwendig. PACK et al. (2007) haben ein Verfahren entwickelt, mit dem fehlerhafte ¹⁷O-Messungen auch ohne Abtrennung überlagernder Schmutzgase korrigiert werden können (siehe Kapitel 13).

Die Fraktionierung des ¹⁷O/¹⁶O-Verhältnisses ist etwa halb so groß wie die des ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnisses (PACK et al. 2007, SHARP 2007). Dieser Zusammenhang wird als massenabhängige Fraktionierung bezeichnet und lässt alle irdischen Gesteine im Dreisotopendiagramm des Sauerstoffs ($\delta^{17}\text{O}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$) entlang einer Geraden mit der Steigung $\beta \approx 0,52$ liegen. In Abbildung 96 ist $\delta^{17}\text{O}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ von terrestrischen Gesteinen und relativ dazu die Lage von Mondgesteinen und Meteoriten dargestellt. Der Mond ist genetisch betrachtet ein Teil der Erde und hat deswegen die gleiche Lage wie die Gesteine. δ' -Werte sind linearisierte Formen der δ -Notation (siehe hierzu MILLER 2002) und berechnen sich nach:

$$1000 \ln \left(\frac{\delta^x \text{O}_{\text{SMOW}}}{1000} + 1 \right) = \delta'^x \text{O}_{\text{SMOW}} \quad \text{mit } x = 17, 18$$

Mit dieser Form wird ein vollständig linearer Zusammenhang zwischen $\delta^{17}\text{O}$ und $\delta^{18}\text{O}$ hergestellt, wodurch experimentelle Daten linear gefittet werden können. Die rote Gerade in Abbildung 96 wird als terrestrische Fraktionierungslinie (TFL) bezeichnet und illustriert Variationen von ¹⁷O/¹⁶O als Funktion von ¹⁸O/¹⁶O. Dieser Zusammenhang ist die Konsequenz massenabhängiger Fraktionierung zwischen Mineralen, Wasser und Magmen während chemischer Reaktionen (RUMBLE et al. 2006). Die Steigung der TFL hängt mit dem relativen Verhältnis der Differenzen der Isotopenmassen zusammen:

$$\frac{(m_{17O} - m_{16O})}{(m_{18O} - m_{16O})} = 0,50 \quad \text{mit } m_i \text{ für die Masse der jeweiligen Isotope}$$

Alle feuerfesten Erzeugnisse wie z. B. der Schiebersand liegen auf der TFL, da sie alle „von der Erde abstammen“.

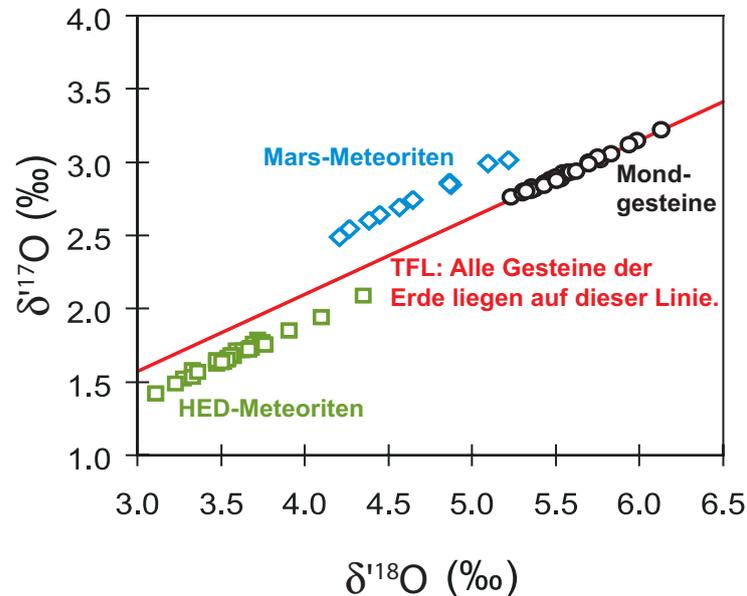


Abbildung 96: Dreisisotopendiagramm von irdischen Gesteinen (rote Linie) und relativ dazu die Lage von Mondgesteinen und Meteoriten (verändert nach WIECHERT et al. 2004).

Die Steigung der TFL variiert zwischen 0,5240 und 0,5266 (RUMBLE et al. 2007). Nach MILLER (2002) beträgt sie 0,5247, PACK et al. (2007) geben eine von 0,5237 an. Die Steigung stellt eine Mischung aus kinetischer und Gleichgewichtsfraktionierung dar, wobei letztere im Falle von Gesteinen und Mineralen überwiegt. Alle Materialien, die von dieser Geraden abweichen, werden als isotopisch anomal bezeichnet. Eine O-Isotopenanomalie kann durch sogenannte massenunabhängige Fraktionierung (CLAYTON et al. 1973, THIEMENS and HEIDENREICH 1983) oder durch massenabhängige, kinetische Fraktionierung entstehen, deren Fraktionierungslinie eine etwas flachere Steigung als die TFL hat (YOUNG et al. 2002). Die Größe der O-Isotopenanomalie wird als $\Delta^{17}O_{TFL}$ angegeben mit:

$$\Delta^{17}O_{TFL} = \delta^{17}O_{SMOW} - \beta_{TFL} * \delta^{18}O_{SMOW}$$

Luftsauerstoff hat einen weltweit konstanten $\delta^{18}O$ von +23,5‰ (DOLE et al. 1954). YOUNG et al. (2002) schreiben, dass Meerwasser im Gleichgewicht mit Luft- O_2 einen $\delta^{18}O_{SMOW}$ von annähernd null haben müsste. Nach UREY (1947) liegt der $\delta^{18}O$ von Meerwasser bei 25°C bei +6‰. Die Erhöhung des $\delta^{18}O$ von troposphärischem O_2 gegenüber Meerwasser ($\delta^{18}O_{SMOW} = 0‰$) liegt an einem stationären Zustand zwischen der Produktion von O_2 durch Photosynthese

von Land- und Meerpflanzen und der Respiration, d. h. O₂-Aufnahme. Bei der Photosynthese wird O₂ mit einem δ¹⁸O-Wert von 0‰ bis +4‰ produziert. Der Gasaustausch findet bei Pflanzen über deren Stomata statt. Das sind kleine Spaltöffnungen, die von zwei bohnenförmigen Schließzellen gebildet werden. Bei der Respiration wird der Sauerstoff kinetisch fraktioniert und es werden bevorzugt ¹⁶O-haltige Moleküle von den Pflanzen aufgenommen, was zu einer Verschiebung im δ¹⁸O von rd. 20‰ gegenüber dem des Luft-O₂ führt. Der residuale Sauerstoff wird dabei an ¹⁸O angereichert. Dieser Prozess wird als Dole-Effekt bezeichnet (DOLE 1935).

Es ist nun beobachtet worden, dass Luft-O₂ eine Isotopenanomalie von Δ¹⁷O = -0,344‰ hat (PACK et al. 2007). YOUNG et al. (2002) führen diese Isotopenanomalie allein auf kinetische Fraktionierung während der Respiration zurück. LUZ et al. (1999) dagegen schreiben, dass isotopisch anomaler Sauerstoff aus der Stratosphäre in die Troposphäre gelangt, wo er sich mit isotopisch normalem O₂ mischt. Auch ANGERT et al. (2003) sehen den Grund für den negativen Δ¹⁷O_{TFL} von Luft-O₂ in der Zumischung von stratosphärischem O₂ (siehe Abbildung 97).

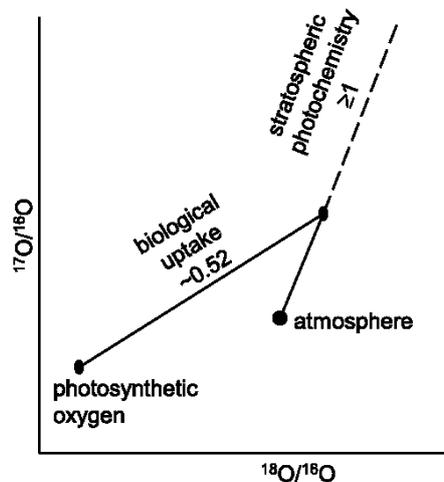


Abbildung 97: Schematisches Dreisotopendiagramm zur Illustration der Anomalie von Luft-O₂. Troposphärisches O₂ entsteht bei der Photosynthese und wird massenabhängig bei der Respiration und massenunabhängig durch photochemische Reaktionen in der Stratosphäre fraktioniert. Die Balance zwischen beiden Prozessen bestimmt die Dreisotopenzusammensetzung (ANGERT et al. 2003).

MILLER (2002) und PACK et al. (2007) sagen, dass der negative Δ¹⁷O von Luft-O₂ eine Mischung aus kinetisch fraktioniertem Sauerstoff (durch die Respiration) und dem Eintrag von isotopisch anomalem stratosphärischem O₂ ist (siehe Abbildung 98).

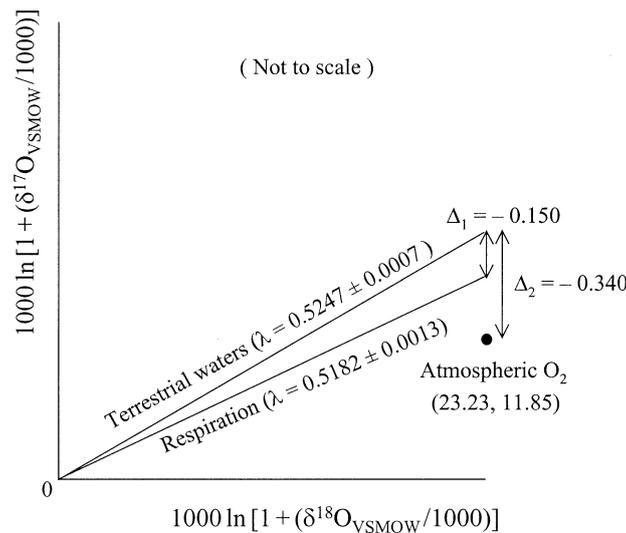


Abbildung 98: $\delta^{17}\text{O}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ von Luft- O_2 als Produkt von kinetischer Fraktionierung während der Respiration und Eintrag von anomalem stratosphärischem O_2 (MILLER 2002).

Angewandt auf die Stahlherstellung würde das bedeuten, dass nichtmetallische Präzipitate im Tauchrohr, die zu 100% durch Oxidation mittels Luft- O_2 gebildet wurden und bei deren Bildung kinetische Fraktionierung keine Rolle spielt, den gleichen $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ wie troposphärisches O_2 besitzen. Damit müsste das $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ ein effizientes Werkzeug zur Identifizierung und Quantifizierung atmosphärischer O-Quellen sein.

An dieser Stelle soll die Bildung von Clogging allein durch kinetisch fraktionierten Luft- oder Prozess- O_2 diskutiert werden. Die Betrachtung bezieht sich hierbei auf die kinetische Fraktionierung des Verhältnisses von ^{17}O zu ^{16}O zum Verhältnis von ^{18}O zu ^{16}O . Jene zwischen ^{18}O und ^{16}O wurde in Kapitel 2.3.4 besprochen. Nach YOUNG et al. (2002) und SHAHEEN (2005) ist bei massenabhängiger Fraktionierung der Fraktionierungsfaktor α für zwei Isotopenverhältnisse:

$$\alpha_{^{17}\text{O}/^{16}\text{O}} = \alpha_{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}^\beta$$

Für kinetische Fraktionierung ist

$$\beta = \ln(M_1 / M_2) / \ln(M_1 / M_3)$$

mit M_i für atomare oder molekulare Spezies. Danach errechnet sich im Dreisotopendiagramm für atomaren Sauerstoff eine Gerade mit der Steigung $\beta = 0,5147$ und für molekularen Sauerstoff eine Gerade mit $\beta = 0,5076$ (siehe Abbildung 99). Die Geraden sind so dargestellt, dass sie durch den $\delta^{17}\text{O}$ und $\delta^{18}\text{O}$ von Luft- O_2 verlaufen.

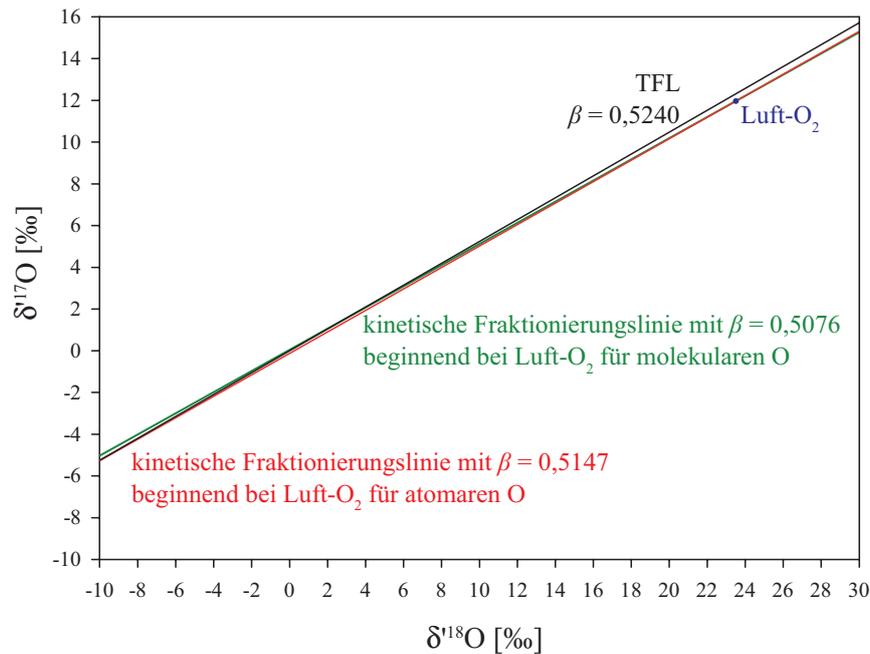


Abbildung 99: $\delta^{17}\text{O}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ von irdischen Gesteinen mit $\beta = 0,5240$ (schwarze Gerade = TFL). Die rote Gerade ist die theoretisch berechnete kinetische Fraktionierungslinie für atomaren Sauerstoff ($\beta = 0,5147$), die grüne Gerade ist jene für molekularen Sauerstoff ($\beta = 0,5076$).

Trägt man $\Delta^{17}\text{O}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ auf, wird der Unterschied zwischen der TFL und den kinetischen Fraktionierungslinien deutlicher (siehe Abbildung 100).

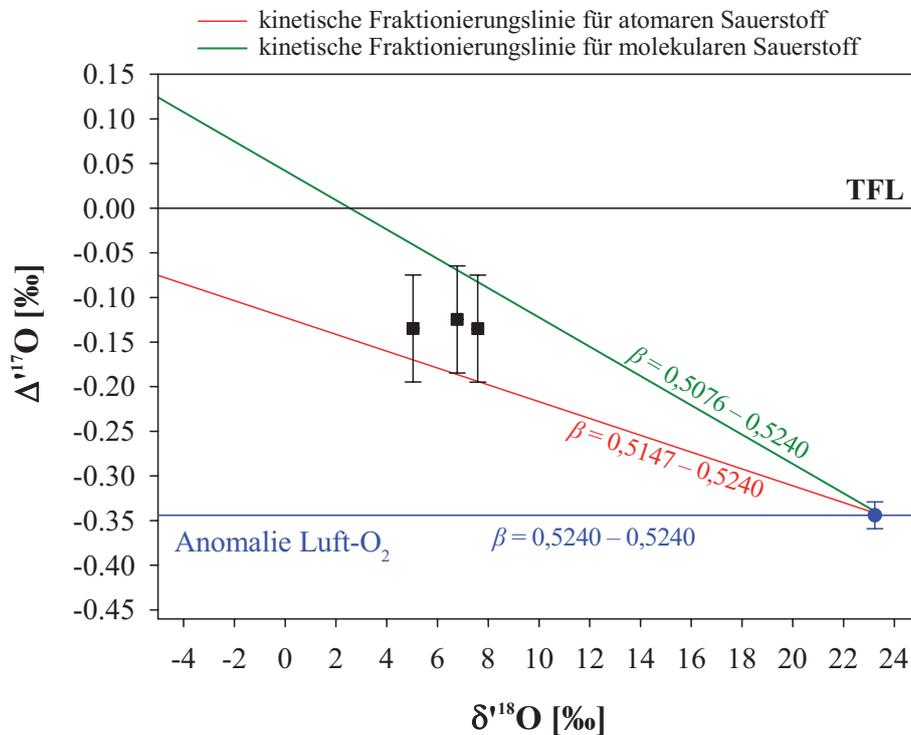


Abbildung 100: $\Delta^{17}\text{O}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ von Luft- O_2 (blauer Punkt) und davon ausgehend zwei theoretisch berechnete kinetische Fraktionierungslinien für atomaren und molekularen Sauerstoff. Die schwarzen Quadrate zeigen die Lage dreier Cloggingproben an.

Die Analyse dreier Cloggingproben ergab im Mittel ein $\Delta^{17}\text{O}$ von $-0,13\%$. Einzelanalysen haben einen Fehler im $\Delta^{17}\text{O}$ von $\pm 0,06\%$. Damit liegt Clogging geringfügig oberhalb der theoretisch berechneten kinetischen Fraktionierungslinie für atomaren und etwas unterhalb der für molekularen Sauerstoff (siehe Abbildung 100). Die Proben liegen im Fehler der Messung auf beiden Fraktionierungslinien. Bezogen auf Prozess- O_2 erscheint die Fraktionierungslinie für atomaren Sauerstoff von größerer Relevanz, da der Prozess- O_2 in atomarer Form (O^0) im Stahl gelöst ist (TURKDOGAN 1996). Für Luft- O_2 muss möglicherweise auch die Fraktionierungslinie für molekularen Sauerstoff betrachtet werden, wenn Luft- O_2 den Stahl direkt oxidiert, ohne vorher gelöst zu werden. Es müssen mehr Messungen durchgeführt werden, um den Messfehler zu verkleinern und die Lage von Clogging im Dreisotopendiagramm eindeutiger darstellen zu können. Dadurch könnte die Bildung von Clogging durch kinetische Fraktionierung von Prozess- oder Luft- O_2 überprüft werden.

In Abbildung 101 ist $\delta^{17}\text{O}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ terrestrischer Gesteine dargestellt und relativ dazu die Lage des Prozess- O_2 . Zwölf Prozess- O_2 -Proben ($N = 19$) ergaben im Mittel eine Anomalie im $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ von $-0,36 \pm 0,02\%$. Der Prozess- O_2 liegt entlang einer parallel zur TFL verlaufenden Linie. Dies zeigt an, dass beim Lindeverfahren auch bei einer sehr großen Fraktionierung zwischen ^{18}O und ^{16}O von $>20\%$ keine Fraktionierung im $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ auftritt, und ermöglicht damit erst die Verwendung von $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ als Marker.

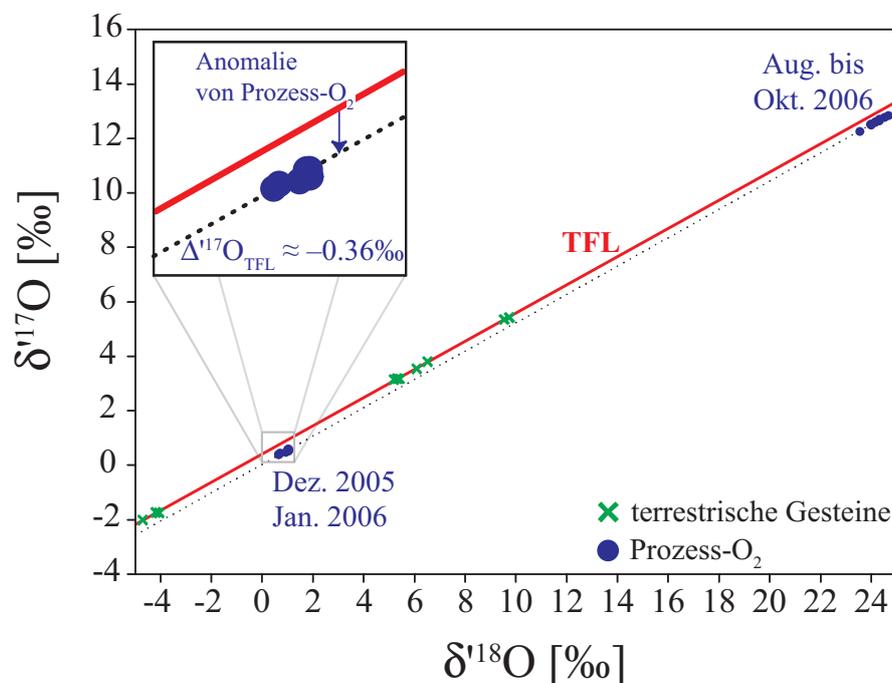


Abbildung 101: Dreisotopendiagramm von irdischen Gesteinen (rote Linie) und relativ dazu die Lage des Prozess- O_2 (gestrichelte Linie).

Wie in Kapitel 3.4.3 dargestellt, haben Rückstandsisolat aus dem Konverter die Isotopie von Prozess-O₂. Daher müssten Rückstandsisolat aus dem Konverter, vorausgesetzt, dass keine Fraktionierung auftritt, die gleiche Anomalie wie Prozess-O₂ besitzen. Bisher wurden an zwei Rückstandsisolaten ¹⁷O-Messungen durchgeführt, die mit $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = -0,21\text{‰}$ und $-0,43\text{‰}$, im Mittel mit $-0,32\text{‰}$ die gleiche Anomalie wie Luft-O₂ haben. Das heißt, dass beim Frischen im Konverter und Desoxidieren in der Pfanne keine Fraktionierung im $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ auftritt.

In Abbildung 102 ist der $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ von drei Chromiten aus dem Schiebersand, drei Cloggingproben und der von Prozess-O₂ dargestellt. Der Chromit liegt bei $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = 0\text{‰}$ auf der Geraden, auf der alle terrestrischen Gesteine liegen (horizontale schwarze Linie). Der Prozess-O₂ liegt auf einer horizontalen Linie bei $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} \approx -0,36\text{‰}$. Clogging liegt zwischen diesen beiden horizontalen Linien bei $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} \approx -0,13\text{‰}$. Danach hat Clogging einen Anteil von rd. 36% Prozess-O₂ und rd. 64% Chromit. Der 64%ige terrestrische Anteil lässt sich auch entlang der schräg verlaufenden Mischungslinie (gestrichelte Linie) ablesen (siehe Abbildung 102).

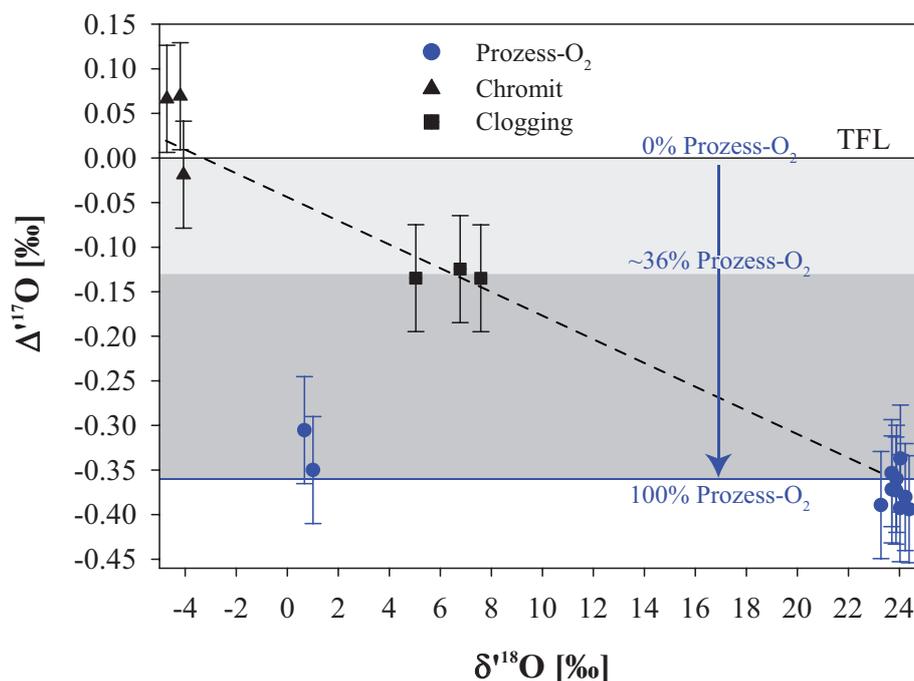


Abbildung 102: $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ von Chromit, Clogging und Prozess-O₂. Die gestrichelte Linie ist eine Mischungslinie.

Das zeigt, dass durch ¹⁷O-Messungen direkt Aussagen über die Anteile von verschiedenen O-Quellen gemacht werden können. Damit sind diese Messungen konventioneller O-Isotopenanalytik überlegen, bei der lediglich einzelne Isotopen miteinander verglichen werden

können. Bei der Anwendung von $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ als Marker muss ein potentieller Anteil kinetischer Fraktionierung bei der Bildung von Clogging stets berücksichtigt werden.

Mit ^{17}O -Messungen kann der Werkzeugkasten zur Klärung der Herkunft nichtmetallischer Ausscheidungen beim Stranggießen von Stahl um ein bedeutendes Tool erweitert werden. Das $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ ermöglicht direkt qualitative und quantitative Aussagen über den Anteil atmosphärischer wie terrestrischer O-Quellen.

Um die aufgestellte Modellvorstellung zu überprüfen, müssen Rückstands isolate aus dem Tundish genommen werden. Ihr $\delta^{18}\text{O}$ und $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ können Aufschluss darüber geben, ob der Restsauerstoff im Stahl nach dem Desoxidieren kinetisch fraktioniert wird und dadurch niedrige $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Clogging erzeugt werden können. Falls dies nicht der Fall sein sollte, könnte kinetische Fraktionierung möglicherweise ausgeschlossen und das Modell bestätigt werden.

7.2 Weitere Möglichkeiten der Untersuchung von Clogging

In-Situ-O-Isotopenmessungen von Phasen des Cloggings mittels Ionensonde können benutzt werden, um zu klären, welche Phase was für eine Isotopie mitbringt, und schließlich können über die quantitative Mineralogie die Anteile der einzelnen Cloggingverursacher benannt werden.

Die Messung von Stickstoffisotopen ($\delta^{15}\text{N}$) im Stahl kann Aufschluss über mögliche Fraktionierungen zwischen Luft- und/oder Prozess- N_2 und im Stahl beobachtete TiN-Einschlüsse geben (siehe Abbildung 103).

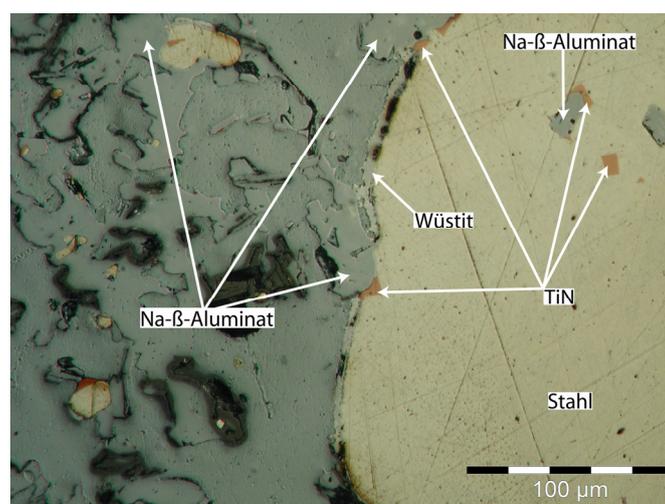


Abbildung 103: Auflichtmikrophotographie der Cloggingprobe vom 04.09.06, Strang 3 mit TiN- und Na-β-Aluminateinschlüssen im Stahl. Das große Stahlkorn ist von einem Wüstitsaum umgeben. Bei den sich gegenüber dem Einbettungsmedium erhebenden Phasen handelt es sich ebenfalls um Na-β-Aluminate.

Dies könnte einen Hinweis auf die Fraktionierung von O-Isotopen geben, da Stickstoff damit auch an Reaktionen beteiligt ist. Eine etwaige Fraktionierung von Stickstoffisotopen im Prozess würde auf eine mögliche Fraktionierung von Sauerstoffisotopen hinweisen.

Spurenelementanalytik inklusive der Messung von Seltenerden mittels Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry kann genutzt werden, um potentielle Verursacher von Clogging z. B. anhand ihrer spezifischen Seltenerduster zu identifizieren und anschließend mittels Massenbilanzierungen entsprechend Kapitel 3.4.4 zu quantifizieren.

8 Literatur

- Ahlborg, K., Fruehan, R. J., Potter, M. S., Badger, S. R., and Casuccio, G. S. (2003): Inclusions in Aluminum-Killed Steel with Varying Calcium Additions. *Conference Proceedings: ISSTech*, 177-194.
- Allmann, R. (2003): *Röntgenpulverdiffraktometrie. Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. Springer-Verlag, Berlin, 275.
- Angert, A., Rachmilevitch, S., Barkan, E., and Luz, B. (2003): *Global biogeochemical cycles* **17** (1), 1030.
- Asprey, L. B. (1976): *Journal of Fluorine Chemistry* **7**, 359-361.
- Bannenberg, N. (1995): Demands on refractory material for clean steel production. In: *Global Development of Refractories*. Technical Association of Refractories, 36–59.
- Basu, S., Choudhary, S. K., and Girase, N. U. (2004): *ISIJ International* **44** (10), 1653-1660.
- Berns, H. (1999): *Was ist Stahl? Eine Stahlkunde für jedermann*. Springer-Verlag, Berlin, 122.
- Binns, R., Lyons, A. R. A., Peyton, A. J., and Pritchard, W. D. N. (2001): *Meas. Sci. Technol.* **12**, 132-1138.
- Chialvoa, A. A. and Horita, J. (2006): *The Journal of Chemical Physics* **125**, 034510.
- Clayton, R. N., Grossman, L., and Mayeda, T. K. (1973): *Science* **182** (4111), 485-488.
- Coplen, T.B., Hopple, J.A., Böhlke, J.K., Peiser, H.S., Rieder, S.E., Krouse, H.R., Rosman, K.J.R., Ding, T., Vocke, R.D., Jr., K.M. Révész, Lamberty, A., Taylor, P., and Bièvre, P. De (2002): *Compilation of Minimum and Maximum Isotope Ratios of Selected Elements in Naturally Occurring Terrestrial Materials and Reagents*. United States Geological Survey, 98.
- Dawson, S. (1990): *Iron & Steelmaker* **4**, 33-42.
- Deines, P., Nafziger, R. H., Ulmer, G. C., and Woermann, E. (1976): *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy* **7** (1), 143.
- Dekkers, R. (2002): Non-metallic inclusions in liquid steel. *Dissertation*, Katholieke Universiteit Leuven, 195.
- Dekkers, R. (2003): *Aardkundige Mededelingen* **13**, 109-120.
- Dekkers, R., Blanpain, B., Plessers, J., and Wollants, P. (2004a): Does hydrogen affect the oxide cleanliness of liquid steel? *Conference Proceedings: Non-metallic Inclusions Control and Continuous Improvement of Processes based on Objective Measurement*, 24.
- Dekkers, R., Blanpain, B., Plessers, J., and Wollants, P. (2004b): Steel cleanliness and hydrogen in liquid steel. *Conference Proceedings: 7th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*, 753-762.

- Dekkers, R., Blanpain, B., and Wollants, P. (2002): Reoxidation: The Cause of Nozzle Clogging. *Conference Proceedings: Electric Furnace Conference Proceedings*, 287-294.
- Dekkers, R., Blanpain, B., and Wollants, P. (2004c): *AIST Transactions, Iron and Steel Technology*, 93-98.
- Dekkers, R., Blanpain, B., Wollants, P., Haers, F., Gommers, B., and Vercruyssen, C. (2003): *Steel Research International* **74** (6), 351-355.
- Dekkers, R., Blanpain, B., Wollants, P., Haers, F., Vercruyssen, C., and Peeters, L. (1999): Evolution of non-metallic inclusions in liquid low alloyed aluminium killed steels. *Conference Proceedings: Proceedings of the Extraction and Processing Division of the Minerals, Metals and Materials Society, Pittsburgh*, 269-277
- Dekkers, R., Wollants, P., Blanpain, B., Haers, F., Vercruyssen, C., and Gommers, B. (2001): Deoxidation Mechanism in Low Carbon Steel Killed with Aluminium. *Conference Proceedings: 2nd Int. Congress on the Science & Technology of Steelmaking*, 655-665.
- DIN, Hrsg. (2000): DIN EN 10020: Begriffbestimmungen für die Einteilung der Stähle. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN, Hrsg. (2005): DIN Taschenbuch 402: Stahl und Eisen - Gütenormen 2. Betonstahl, Stähle für den Stahlbau, Flacherzeugnisse für Kaltumformung ohne Überzüge, Flacherzeugnisse mit Überzügen, Kaltprofile, Verpackungsblech und -band. Normen und Werkstoffblätter. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 776.
- Dole, M. (1935): *Journal of the American Chemical Society* **57** (12), 2731.
- Dole, M., Lane, G. A., Rudd, D. P., and Zaukelies, D. A. (1954): *Geochimica et Cosmochimica Acta* **6**, 65-78.
- Elfsberg, J. (2003): Oscillation Mark Formation in Continuous Casting Processes. *Dissertation*, Royal Institute of Technology, Stockholm, 56.
- Fischer, P. (1967): *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **124**, 275-302.
- Fix, I. (2004): Anwendungen der quantitativen Röntgendiffraktometrie (QXRD) in der pharmazeutischen Analytik. *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 214.
- Fuhr, F. and Cicutti, C. (2003): Relationship Between Nozzle Deposits and Inclusion Composition in the Continuous Casting of Steel *Conference Proceedings: ISSTech*, 165-175.
- Fujita, K. and Abe, O. (2006): *Geophysical Research Letters* **33** (18), L18503.
- Gudenau, H. W. (1989a): *Eisenhüttenmännische Verfahrenstechnik. Hochofen. Materialsammlung zur Vorlesung*. Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, 274.

- Gudenau, H. W. (1989b): *Eisenhüttenmännische Verfahrenstechnik. Vom Erz zum Stahl. Materialsammlung zum Praktikum "Eisenhüttenmännische Verfahrenstechnik"*. Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, 497.
- Gudenau, H. W. (2002): *Metallurgie. Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie*. Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, 561.
- Hagen, B. (2002): Rekonstruktion von Metamorphosepfaden mit stabilen Isotopen: Möglichkeiten der Laserfluorinierung am Beispiel des Sächsischen Granulitgebirges. *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 179.
- Halwax, E. (1998): *Materials Science Forum* **278-281**, 93-98.
- Hill, R. J., Craig, J. R., and Gibbs, G. V. (1979): *Phys. Chem. Minerals* **4**, 317-339.
- Hilty, D. C. and Kay, D. A. R. (1985): *Conference Proceedings: Electric Furnace Steelmaking*, 237.
- Hiraga, Y., Yashima, Y., and Fujii, K. (1995): *Journal of the Technical Association of Refractories* **15** (1), 22-27.
- Hoefs, J. (2004): *Stable isotope geochemistry*. Springer Verlag, Berlin, 244.
- Höller, H. (1999): *Veitsch-Radex Rundschau*, 30-39.
- International Atomic Energy Agency, Hrsg. (2007): <http://www-pub.iaea.org/MTC/publications/PDF/Newsletters/WE-NL-20.pdf>, 08.10.2007, 13:42 Uhr.
- International Iron and Steel Institute, Hrsg. (2007): <http://steeluniversity.org>, 04.10.2007, 21:45 Uhr.
- Jönsson, P., Andersson, M., Nakajima, K., Appelberg, A., Tilliander, A., Shibata, H., and Kitamura, S. (2005): *Current Advances in Materials and Processes (CAMP-ISIJ)* **18** (4), 849-852.
- Juvonen, P. (2004): Effects of Non-Metallic Inclusions on Fatigue Properties of Calcium Treated Steels. *Dissertation*, University of Technology, Helsinki, 103.
- Kemey, F. L. (1998): Tundish Nozzle Clogging - Measurements and Prevention. *Conference Proceedings: McLean Symposium Proceedings (ISS, Warrendale, PA)*, 103-110.
- Kiessling, R. (1997): *Non-metallic Inclusions in Steel*. Part I-IV, The Institute of Materials, London, 400.
- Kleber, I., Bausch, H.-J., and Bohm, J. (1990): *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik GmbH, Berlin, 416.
- Klug, H. P. and Alexander, L. E. (1974): *X-Ray Diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous materials*. John Wiley & Sons New York, 966.

- Knüppel, H. (1970): *Desoxidation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen. Band I: Thermodynamische und kinetische Grundlagen*. Verlag Stahl und Eisen M.B.H., 69-70.
- Krischner, H. (1990): *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*. Vieweg Verlag, Braunschweig, 193.
- Lange, K. W. (1988): *Int. Mater. Rev.* **33** (2), 53.
- Leibfried, G. and Dietrich, H. (1951): *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **131** (1), 113-129.
- Linde (keine Angabe): *Prinzip der Luftzerlegung*. 13.
- Luo, C. (2001): *Modeling the Behavior of Inclusions in Plastic Deformation of Steels. Dissertation*, KTH, Stockholm, 64.
- Luz, B., Barkan, E., Bender, M. L., Thiemens, M. H., and Boering, K. A. (1999): *Nature* **400**, 547-550.
- McKinney, C. R., McCrea, J. M., Epstein, S., Allen, H. A., and Urey, H. C. (1950): *Review of Scientific Instruments* **21**, 724-730.
- Miller, M. F. (2002): *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66** (11), 1881-1889.
- Morrison, W. B. (1989): *Ironmaking Steelmaking* **16** (2), 123.
- Mukai, K. and Zeze, M. (2003): *Steel Research International* **74** (3), 131-138.
- Nicholson, A. and Gladman, T. (1986): *Ironmaking Steelmaking* **13**, 53-69.
- Oeters, F. (1989): *Metallurgie der Stahlherstellung*. Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 503.
- Ogibayashi, S. (1994): *Taikabutsu (Refractories)* **46** (4), 166-178.
- Ovtchinnikov, S. (2001): *Kontrollierte Erstarrung und Einschlußbildung bei der Desoxidation von hochreinen Stahlschmelzen. Dissertation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 193.
- Ovtchinnikov, S., Kazakov, S., and Janke, D. (2003): *Ironmaking & Steelmaking* **30** (6), 487-496.
- Pack, A. (2000): *Tracing the origin of oxide inclusions in continuously cast steel - An interdisciplinary approach. Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 164.
- Pack, A. (2006): *Über die Analyse stabiler Sauerstoffisotope und ihre Verwendung zur Lösung von Problemen aus den Bereichen Geo- und Kosmochemie sowie der angewandten Mineralogie. Habilitationsschrift*, Leibniz Universität Hannover
- Pack, A., Hoernes, S., Göbbels, M., Bross, R., and Buhr, A. (2005): *European Journal of Mineralogy* **17** (3), 483-493.

- Pack, A., Hoernes, S., Walther, T., and Bross, R. (2003): *European Journal of Mineralogy* **15** (1), 193-205.
- Pack, A., Toulouse, C., and Przybilla, R. (2007): *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **21**, 1-8.
- Pleschiutchnigg, F.-P. (1989): Das Verhalten oxidischer Einschlüsse sowie ihre Kontrolle in Al-beruhigtem Stahl während der Stahlerzeugung und des Stranggießens. *Habilitation*, RWTH Aachen, 182.
- Plöckinger, E. (1963): *Journal of The Iron and Steel Institute* **201** (7), 576.
- Poirier, J. and Thillou, B. (1994): *Stahl und Eisen* (Special issue, XXXVII), International Colloquium on Refractories, Aachen, 114-118.
- Rackers, K. G. and Thomas, B. G. (1995): Clogging in Continuous Casting Nozzles. *Conference Proceedings: Steelmaking Conference Proceedings*, 723-734.
- Richard, K. (1969): *Chemie Ingenieur Technik. Verfahrenstechnik, Technische Chemie, Apparatewesen* **41** (8), 485-490.
- Richet, P., Bottinga, Y., and Javoy, M. (1977): *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **5** 65-110.
- Rietveld, H. M. (1967): *Acta Crystallographica* **22**, 151-152.
- Robinson, S. W., Matrin, I. W., and Pickering, F. B. (1979): *Met. Technol.*, 157-169.
- Rumble, D., Miller, M. F., Franchi, I. A., and Greenwood, R. C. (2006): *Lunar and Planetary Science XXXVII*, 1.
- Rumble, D., Miller, M. F., Franchi, I. A., and Greenwood, R. C. (2007): *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** (14), 3592-3600.
- Sasai, K. and Mizukami, Y. (2002): *Journal of Technical Association of Refractories* **22** (3), 179-186.
- Sasai, K. and Mizukami, Y. (2003): *Journal of Technical Association of Refractories* **23** (3), 156-163.
- Savarino, J., Kaiser, J., Morin, S., Sigman, D. M., and Thiemens, M. H. (2007): *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**, 1925-1945.
- Shaheen, R. (2005): Investigation of the Oxygen Isotope Exchange Between Carbon Dioxide and Ozone via O(1D). *Dissertation*, Universität Heidelberg, 128.
- Shannon, G. N. and Sridhar, S. (2004): Separation of Al₂O₃ Inclusions Across Interfaces Between Molten Steel Ladle-, Tundish- and Mold-Slags. *Conference Proceedings: Metal Separation Technologies III*, 259-268.
- Sharp, Z. D. (1990): *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54** (5), 1353-1357.
- Sharp, Z. D. (2007): *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. 344.

- Shou-Yong, J., Li-Bin, L., Ning-Kang, H., Jin, Z., and Yong, L. (2000): *Journal of Materials Science Letters* **19**, 225-227.
- Taylor, H. P. Jr. (1968): *Contributions to Mineralogy and Petrology* **19**, 1-71.
- Thiemens, M. H. and Heidenreich, J. E. (1983): *Science* **219** (4588), 1073-1075.
- Thomas, B. G. and Bai, H. (2001): Tundish Nozzle Clogging – Application of Computational Models. *Conference Proceedings: 18rd Process Technology Division Conference Proceedings*, 895-912.
- Toulouse, C., Pack, A., Ender, A., and Petry, S. (in press): *Steel Research International*, 18.
- Turkdogan, E. T. (1996): *Fundamentals of Steelmaking*. The Institute of Materials, London, 331.
- Tuttle, R.B., Peaslee, K.D., and Smith, J.D. (2004): Effects of Nozzle Permeability on Clogging during Continuous Casting. *Conference Proceedings: AISTech 2004 Proceedings*, 669-680.
- Urey, H. C. (1947): *Journal of the Chemical Society*, 562-581.
- US Department of Energy, Hrsg. (2007): Cold Work Embrittlement of Interstitial Free Steel. www.p2pays.org/ref9/5C08/07460.pdf, 09.10.2007, 10:11 Uhr.
- van der Eijk, C., Grong, Ø., and Walmsley, J. (2000): Effects of Deoxidation Practice on the Inclusion Formation in Low Alloy Structural Steels. *Conference Proceedings: Sixth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, 23.
- Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Hrsg. (1989): *Stahlfibel*. Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 135.
- Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Hrsg. (1990): *Stahl-Eisen-Liste. Liste der in der Bundesrepublik Deutschland hergestellten Stähle*. Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 250.
- Vermeulen, Y., Coletti, B., Wollants, P., Blanpain, B., and Haers, F. (2000): *Steel Research International* **71** (10), 391-395.
- Weddige, H.-J. (2001): Stahl im Wettbewerb der Werkstoffe. *Dissertation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 188.
- Wiechert, U. H., Halliday, A. N., Palme, H., and Rumble, D. (2004): *Earth and Planetary Science Letters* **121**, 373-382.
- Wijk, O. (1995): Inclusion engineering. *Conference Proceedings: Scaninject VII, Part I, ME-FOS, 7th International Conference on Refining processes, Lulea, Schweden*, 35-67.
- Willi, A. V. (1983): *Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen*. Georg Thieme Verlag, 180.
- Young, A. (1993): The Rietveld method. In: *International Union of Crystallography monographs on crystallography*. 298.
- Young, E. D., Gally, A., and Nagahara, H. (2002): *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66** (6), 1095-1104.

- Zhang, L. and Thomas, B. G. (2002): Evaluation and Control of Steel Cleanliness - Review. *Conference Proceedings: 85th Steelmaking Conference Proceedings, ISS-AIME, Warrendale, PA*, 431-542.
- Zhang, L. and Thomas, B. G. (2003a): *XXIV National Steelmaking Symposium* 1, 38-183.
- Zhang, L. and Thomas, B. G. (2003b): *ISIJ International* **43** (3), 271-291.
- Zheng, Y. F. (1991): *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55** (8), 2299-2307.
- Zimmermann, A. (1974): Die Entstehung oxidische Einschlüsse im Stahl unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses feuerfester Materialien des Systems SiO₂-Al₂O₃. Technische Universität Clausthal, 50.

9 Abbildungen

Abbildung 1: Kubisch-innenzentriertes Gitter des Ferrits (KLEBER et al. 1990)	5
Abbildung 2: Photo eines Karosseriebauteils für PKWs und dessen typische chemische Zusammensetzung (ULC-IF-Stahl) (INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE 2007).....	5
Abbildung 3: Der für die Stahlherstellung relevante Teil des Fe-C-Diagramms. Die gestrichelten Linien begrenzen Stabilitätsfelder des metastabilen Systems (Fe-Fe ₃ C), die durchgezogenen Linien die des stabilen Systems (Fe-C). Letzteres ist in der Praxis der Stahlherstellung weniger von Bedeutung (verändert nach TURKDOGAN 1996).....	6
Abbildung 4: Kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit <i>hkl</i> -Achsenindizierung. Beim Austenit ist Kohlenstoff im Zentrum der Kristallstruktur gelöst (LEIBFRIED and DIETRICH 1951).....	6
Abbildung 5: Variation des Gitterparameters <i>a</i> von reinem Eisen als Funktion der Temperatur (modifiziert nach TURKDOGAN 1996).....	7
Abbildung 6: Dargestellt sind die beiden wichtigsten Verfahrensrouten: Hochofen - Konverter - Pfannenbehandlung - Gießen - Walzen und Lichtbogenofen - Konverter - Pfannenbehandlung - Gießen - Walzen (PLESCHIUTSCHNIGG 1989).....	8
Abbildung 7: Einsatzstoffe und Produkte des Hochofens (GUDENAU 1989a).....	9
Abbildung 8: Temperatur- und Druckabhängigkeit der Aktivität von Kohlenstoff in CO/CO ₂ -Gasgemischen (GUDENAU 2002).....	10
Abbildung 9: Skizze des LD-Konverters während der Hauptphase der Entkohlung (GUDENAU 2002).....	12
Abbildung 10: Abbrandverlauf der Elemente beim Konverterprozess (GUDENAU 2002).....	13
Abbildung 11: O-Gehalt in Fe-Schmelzen in Abhängigkeit vom Al-Gehalt (KNÜPPEL 1970).....	15
Abbildung 12: RH-Vakuumanlage mit feuerfesten Einlaufstutzen zur Überführung der Schmelze aus der Pfanne in den Unterteil des Vakuumbehandlungsgefäßes (verändert nach INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE 2007).....	16
Abbildung 13: Skizze eines Querschnitts einer Stranggussanlage (verändert nach BINNS et al. 2001).....	17
Abbildung 14: Form von Einschlüssen im Stahl vor (links) und nach dem Walzen (rechts). (a) duktile Einschlüsse, (b) spröde Einschlüsse und (c) nicht verformbare, sphärische Einschlüsse mit einem duktilen Rand (DEKKERS 2003).....	20
Abbildung 15: Asymmetrische Einschlusskontamination eines Strangs, verursacht durch asymmetrischen Gießstrahl aufgrund von Clogging im Tauchrohr (ZHANG and THOMAS 2003b).....	21
Abbildung 16: Versuchsaufbau zur Oxidation der Fe,Al-Legierungen in einem vertikalen Gasmischungs-ofen. Die Proben wurden in einem Korundtiegel unter reduzierender Atmosphäre partiell oxidiert (rechts Photo des Probenhalters im Rohrofen).....	27
Abbildung 17: Vertikaler Gasmischungs-ofen (links), Kieselglasbehälter zum Quenchen des Tonerdetiegels nach Beendigung des Experimentes (rechts).....	28
Abbildung 18: IR-Laserfluorinierungsanlage am Mineralogisch-Petrologischen Institut der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (verändert nach PACK 2000).....	30
Abbildung 19: IR-Laserfluorinierungsanlage mit CO ₂ -Laser, Hochvakuumline (Weg des Gases durch rote Linie vereinfacht angedeutet) und Gasmassenspektrometer am CNR in Pisa (Italien).....	30

Abbildung 20: Rasteraufnahme der synthetisierten Tonerde (REM, EDS).	31
Abbildung 21: Fe,Al-Legierungen mit 0,28, 0,68 und 0,87 Al [Gew. %] Ausgangszusammensetzung (blaue Säulen) und Al-Gehalte nach den Experimenten (grüne Säulen).	32
Abbildung 22: O-Isotopenanalyse der synthetisierten Tonerde unter H ₂ /CO ₂ -Gasstrom und die der Ofenatmosphäre (H ₂ /CO ₂ -Gasstrom).	33
Abbildung 23: Abgetragen ist δ ¹⁸ O von Ofenatmosphäre und Tonerde gegen die anteilig gebildete Tonerde <i>f</i> . ..	33
Abbildung 24: δ ¹⁸ O von Sauerstoff und Tonerde als Funktion des noch nicht reagierten Sauerstoffanteils (<i>f</i>) und des Fraktionierungsfaktors (α) zwischen Sauerstoff und Tonerde. (A) δ ¹⁸ O von O ₂ und Tonerde für unterschiedliche Fraktionierungsfaktoren ($\alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} > 1$). Die aktuell berechnete Fraktionierung zwischen O ₂ und Tonerde ist 0,4‰. (B) δ ¹⁸ O von O ₂ und Tonerde für unterschiedliche Fraktionierungsfaktoren ($\alpha_{\text{O}_2\text{-Tonerde}} < 1$) (aus PACK et al. 2005).	36
Abbildung 25: Modell der experimentellen Versuchsbedingungen mit leichten Molekülen mit hohen Geschwindigkeiten (lange Pfeile) und schweren Molekülen mit niedrigen Geschwindigkeiten (kurze Pfeile).	38
Abbildung 26: Fraktionierung zwischen Ofenatmosphäre und gebildeter Tonerde für unterschiedliches <i>f</i> O ₂ (semiquantitative Darstellung).	40
Abbildung 27: Sekundärelektronenbild der Cloggingprobe vom 05.09.05, Strang 2, Stahlwerk A.	41
Abbildung 28: Diffraktogramm und Rietveldanalyse von Tauchrohrclogging; blaue Linie = gemessenes Diffraktogramm, rote Linie = angepasstes Diffraktogramm (Rietveldanalyse), graue Linie = Differenzkurve, senkrechte Striche = Peaklagen der Phasen.....	42
Abbildung 29: Photo von Tauchrohr 2 mit Clogging. Der rote Kreis zeigt den Bereich der Probennahme (05.09.05, Strang 2, Stahlwerk A). Das Tauchrohr hat eine Länge von rd. einem Meter und einen Innendurchmesser von rd. 9 cm im Bereich D.	42
Abbildung 30: Zusammenfassendes Histogramm der O-Isotopie von Tauchrohrclogging und einige mögliche O-Quellen. Dargestellt sind alle bisher gemessenen Tauchrohrcloggingproben.	43
Abbildung 31: Zeichnung des Versuchsaufbaus zur Extraktion von O ₂ aus den Inertgasen Ar und N ₂	45
Abbildung 32: Photo der CO ₂ -Linie mit Probengasflasche (links), Ofen zur O ₂ -Konvertierung (Mitte rechts) und Drehschieberpumpe (hinten rechts) zur Evakuierung der Anlage.	45
Abbildung 33: Aufgetragen ist der δ ¹⁸ O-Wert der gebildeten Tonerde gegen log <i>f</i> O ₂ . Der δ ¹⁸ O-Wert der Ofenatmosphäre ist als horizontale Linie dargestellt.....	51
Abbildung 34: Zusammensetzung der Fe,Al-Legierungen vor (blaue Säulen) und nach (grüne Säulen) den Experimenten (die Legierungen wurden nach den Experimenten mikrochemisch analysiert).....	52
Abbildung 35: Zusammenfassendes Histogramm aller bisher gemessenen δ ¹⁸ O-Werte von nichtmetallischen Ablagerungen im Tauchrohr und an dessen Unterseite.	53
Abbildung 36: δ ¹⁸ O-Werte von Clogging und SEN-Unterseiten-Ablagerungen aus Teil II an acht Tagen.....	54
Abbildung 37: Aufgetragen ist der δ ¹⁸ O-Wert von SEN-Unterseiten-Ablagerungen gegen den Abstand vom FF-Material der SEN-Unterseite (Teil II) und Daten aus PACK et al. (2005).....	54
Abbildung 38: Dargestellt ist die SEN-Unterseiten-Ablagerung vom 24.10.06, Strang 4, Stahlwerk B.	55
Abbildung 39: Zusammenhang zwischen der Isotopie von oxidischen Ablagerungen beim Stranggießen von Strang 3 und 4.....	55

Abbildung 40: Zusammenhang zwischen der Chemie oxidischer Ablagerungen von Strang 3 und 4.....	56
Abbildung 41: Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und Al_2O_3 -Gehalt von Clogging.....	56
Abbildung 42: Photos des Tauchrohres nach dem Versuch mit offenem Stopfen. Links sind etwa 1 cm mächtige Anfrierungen von Stahl unmittelbar nach dem Gießen zu sehen. Rechts ist Clogging aus dem oberen SEN-Bereich (Richtung Stopfen) abgebildet. Die Anfrierung besteht aus Stahl mit einem Netzwerk aus Clogging.....	57
Abbildung 43: Isotopie von Clogging und von Luft- O_2 beim Versuch mit offenem Stopfen.....	58
Abbildung 44: Zeichnung des Tauchrohres, das beim Versuch mit offenem Stopfen zum Einsatz kam. In rot sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Clogging in Promille angegeben.....	58
Abbildung 45: Organigramm über die Blassauerstofflieferung von Linde und Air Liquide an die ThyssenKrupp Steel AG. Zwei Drittel des O_2 kommen von Linde, ein Drittel stammt von Air Liquide.....	60
Abbildung 46: Luftzerleger (links) mit den Produkten GOX und LOX am Boden und N_2 am Kopf der Säule und ein Ausschnitt (rechts), der den prinzipiellen Aufbau einer Rektifikationssäule zeigt (verändert nach LINDE).....	61
Abbildung 47: Fraktionierung zwischen Dampf und Wasser bei Kondensation aus einer Wolke nach dem Rayleighschen Destillationsgesetz (siehe auch Kapitel 2.3.4) (HOEFS 2004).	62
Abbildung 48: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Fraktionierung zwischen GOX und LOX.	63
Abbildung 49: Aufgetragen ist der $\Delta^{18}\text{O}_{\text{LOX-GOX}}$ gegen unterschiedliche Equilibrierungszeiten ($\Delta^{18}\text{O}_{\text{LOX-GOX}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{LOX}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{GOX}}$).	63
Abbildung 50: Aufgetragen ist der $\Delta^{18}\text{O}_{\text{LOX-GOX}}$ gegen die Temperatur (verändert nach CHIALVOA and HORITA 2006).....	64
Abbildung 51: $\delta^{18}\text{O}$ des Prozess- O_2 von Teil I und II inkl. der Proben von GOX und LOX (alle Proben außer GOX und LOX wurden im Stahlwerk B genommen).	65
Abbildung 52: Isotopie von Frisch- O_2 und Rückstandsisolaten aus dem Konverter an drei Tagen.....	66
Abbildung 53: Dargestellt sind Tundishschlackenanalysen als Ergebnis der chemischen Analyse im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Bis auf zwei Proben liegen alle im Liquidusfeld (1600°C).	67
Abbildung 54: Dreikomponentenmodell von Tundishschlacke bestehend aus assimilierter Tonerde aus dem Stahl, Reisschalenasche und Abdeckpulver.....	68
Abbildung 55: Lineares Gleichungssystem mit vier Gleichungen und vier Unbekannten zur Berechnung der Anteile von RA, AP, To und VTR an der Tundishschlacke.	69
Abbildung 56: Berechnete Zusammensetzung der Tundishschlacke und ihre $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (gemessen und berechnet).	69
Abbildung 57: Isotopie der Schlacken relativ zum Clogging.	70
Abbildung 58: Isotopie von FF-Materialien und relativ dazu die Lage von Blassauerstoff aus Teil II.	71
Abbildung 59: Isotopie der verschiedenen Phasen von Schiebersanden unterschiedlicher Hersteller.....	72
Abbildung 60: Rückstreuелеktronenbild eines Enstatitkorns mit Verwachsungen von Chromit und Klinopyroxen (Schiebersand Hersteller A03).....	72
Abbildung 61: Illustration des Zweikomponentenmodells für die Herkunft von Clogging.....	76
Abbildung 62: Prinzip der Bragg'schen Röntgenbeugung an einer Netzebenenchar. d ist der Netzebenenabstand, θ ist der Glanz- oder Braggwinkel.....	80

Abbildung 63: Strahlengang eines Pulverdiffraktometers mit Bragg-Brentano-Geometrie mit Blendensystem und sekundärem Monochromator (ALLMANN 2003).	81
Abbildung 64: Dargestellt sind die Gehalte in Gew.-% der eingewogenen Korund-Spinell-Mischungen gegen die berechneten Gehalte. Das Diagramm zeigt nur geringe Abweichungen (bis rd. 6%) zwischen eingewogenen und berechneten Gehalten bei der quantitativen Analyse der untersuchten Korund-Spinell-Mischungen mittels Win XPOW.	82
Abbildung 65: Vergleichendes Beispiel einer Rietveldverfeinerung der SEN-Unterseiten-Ablagerung vom 05.09.06, Strang 4. Der obere Fit zeigt eine deutlich bessere Anpassung an das beobachtete Diffraktogramm. Beim unteren Fit werden deutlich mehr Peaks nicht abgedeckt, die Restintensität schlägt sich in einer nach oben abweichenden Differenzkurve nieder.	85
Abbildung 66: Beugungsdiagramm und Rietveldplot von Clogging vom 04.09.06, Strang 3. Die Probe hat einen Tonerdegehalt von ≥ 95 Gew.-%. Bei 45 Grad 2θ ist ein unidentifizierter Peak, der möglicherweise zu elementarem Eisen gehört.	87
Abbildung 67: Beugungsdiagramm und Rietveldplot der SEN-Unterseiten-Ablagerung vom 24.10.06, Strang 3.	87
Abbildung 68: Spinell- gegen MgO-Gehalt von Clogging und SEN-Unterseiten-Ablagerungen.	88
Abbildung 69: Gitterparameter a_0 von Spinellen ($MgAl_2O_4$) der oxidischen Ablagerungen im Tauchrohr und an dessen Unterseite (schwarze Punkte). Relativ dazu ist die Lage von Hercynit ($FeAl_2O_4$), Spinell ($MgAl_2O_4$) und nichtstöchiometrischen Spinellen [$MgO \times n(Al_2O_3)$] aus Literaturdaten dargestellt. Für $n > 1$ sitzt Al^{3+} auf der Mg^{2+} -Position im Spinell.	88
Abbildung 70: Hibonit- gegen CaO-Gehalt von Clogging und SEN-Unterseiten-Ablagerungen.	89
Abbildung 71: Tonerdegehalt gegen Netto- Al_2O_3 -Gehalt von Clogging. Die Lage von SEN-Unterseiten-Präzipitaten ist ebenfalls dargestellt.	90
Abbildung 72: $\delta^{18}O$ gegen Tonerdegehalte von Clogging.	90
Abbildung 73: $\delta^{18}O$ gegen Spinellgehalt von Clogging.	91
Abbildung 74: Tundishschlackenprobe vom 28.08.06, Strang 3. Das Diffraktogramm zeigt einen hohen Glasanteil im Pulver. Als einzige kristalline Phase wurde Cristobalit (SiO_2) identifiziert.	91
Abbildung 75: Tundishschlackenprobe vom 01.09.06, Strang 3. Als einzige Phase wurde Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$) identifiziert.	92
Abbildung 76: Tundishschlackenprobe vom 29.08.06, Strang 3. Auffallend ist der Chromit, der insgesamt nur in drei Proben beobachtet wurde.	92
Abbildung 77: Tundishschlackenprobe vom 29.08.06, Strang 4.	93
Abbildung 78: Tundishschlackenprobe vom 23.10.06, Strang 3.	93
Abbildung 79: Das Beugungsdiagramm des Schiebersandes von Hersteller B (Gesamtanalyse) hat den stärksten Reflex bei 27 Grad 2θ (Chromit). Der zweitstärkste Reflex liegt bei 36 Grad 2θ und gehört zum Quarz.	94
Abbildung 80: Dargestellt ist das Beugungsdiagramm des separierten Enstatit. Der Untergrund ist durch amorphe Anteile im Pulver erhöht. Das Pulver wurde aufgrund geringer Probenmenge als Schwemmpräparat gemessen.	95
Abbildung 81: Das Beugungsdiagramm zeigt den hochsymmetrischen Periklas des Pfannensteins C, der nur vier Reflexe aufweist. Bei 26 Grad 2θ liegt der stärkste Peak des Graphits. Ein nennbarer Untergrund ist nicht zu erkennen, was auf einen sehr hohen kristallinen Anteil im Pulver schließen lässt.	95

Abbildung 82: Diffraktogramm des FF-Materials eines Tauchrohres, das direkten Kontakt zur Schmelze hatte (nach dem Gießen).	96
Abbildung 83: Unterteilung von Clogging in drei Hauptlithologien (Aufsichtsschnitt senkrecht zur Längsachse des Tauchrohres). Am Kontakt zur Stahlschmelze treten die Körner meist in einem losen Verband auf. In einem Zwischenbereich sind meist isometrische bis leistenförmige Einsprenglinge in einer glasigen Matrix zu beobachten. Am Kontakt zum FF-Material des SEN bildet das Clogging typischerweise ein korallenartiges Netzwerk aus.....	97
Abbildung 84: Sekundärelektronenbild von porösem, korundreichem Clogging am Kontakt zur Stahlschmelze (Probe vom 04.09.06, Strang 3). Auffallend ist hier ein relativ großes Melilithkorn.	98
Abbildung 85: Sekundärelektronenbild von Clogging (28.08.06, Strang 3) mit idiomorphen Korund- und Hibonitkristallen in einer glasigen Al-, Si-, Ca-Matrix. Aufgrund seiner größeren mittleren Ordnungszahl erscheint der Hibonit relativ zum Korund heller im elektronenoptischen Bild.	99
Abbildung 86: Sekundärelektronenbild von Clogging (28.08.06, Strang 3). Die leistenartigen Hibonit-einsprenglinge bilden ein sperriges intersertales Gefüge in glasiger Grundmasse.	99
Abbildung 87: Sekundärelektronenbild von Clogging (31.08.06, Strang 4). Hypidiomorphe Hercynitkörner in einer dichten Anordnung mit rundlichen Wüstitkristallen.....	100
Abbildung 88: Auflichtmikrophotographie von Clogging am Kontakt zum Tauchrohr (Probe vom 29.08.06, Strang 3).	100
Abbildung 89: Übersicht über den Kontaktbereich von Clogging zum FF-Material des Tauchrohres. Die schwarzweiß gestrichelte Linie zeigt die Grenze an. Die Tonerdekörner des Tauchrohres unterscheiden sich vor allen Dingen in ihrer Größe von denen des Cloggings.	101
Abbildung 90: Rückstreuelektronenbild des Schiebersandes von Hersteller B.	101
Abbildung 91: Rückstreuelektronenbild gerundeter Quarzkörner und kubischer Chromitkörner (Hersteller A03).	102
Abbildung 92: Rückstreuelektronenbild des mikrokristallinen triklinen Mikroklin (Kalifeldspat) in Verbindung mit feinkörnigem Quarz (Hersteller A03).	102
Abbildung 93: Durchlichtmikrophotographie des Pfannensteins D mit rotbräunlichem, korrodiertem Periklas und weißem, höherwertigen Periklas in feinkörniger Kohlenstoffmatrix.....	103
Abbildung 94: Durchlichtmikrophotographie eines getemperten, pechgebundenen Magnesia-Kohlenstoffsteins (Pfannenstein B) mit einem großen, rotbräunlichen Periklasfragment neben weißen Periklaskristallen in feinkörniger Kohlenstoffmatrix.	103
Abbildung 95: Na ₂ O gegen K ₂ O von oxidischen Ablagerungen und möglichen Alkalienquellen.....	105
Abbildung 96: Dreiiotopendiagramm von irdischen Gesteinen (rote Linie) und relativ dazu die Lage von Mondgesteinen und Meteoriten (verändert nach WIECHERT et al. 2004).	119
Abbildung 97: Schematisches Dreiiotopendiagramm zur Illustration der Anomalie von Luft-O ₂ . Troposphärisches O ₂ entsteht bei der Photosynthese und wird massenabhängig bei der Respiration und massenunabhängig durch photochemische Reaktionen in der Stratosphäre fraktioniert. Die Balance zwischen beiden Prozessen bestimmt die Dreiiotopenzusammensetzung (ANGERT et al. 2003).	120
Abbildung 98: δ ¹⁷ O gegen δ ¹⁸ O von Luft-O ₂ als Produkt von kinetischer Fraktionierung während der Respiration und Eintrag von anomalem stratosphärischem O ₂ (MILLER 2002).	121

Abbildung 99: $\delta^{17}\text{O}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ von irdischen Gesteinen mit $\beta = 0,5240$ (schwarze Gerade = TFL). Die rote Gerade ist die theoretisch berechnete kinetische Fraktionierungslinie für atomaren Sauerstoff ($\beta = 0,5147$), die grüne Gerade ist jene für molekularen Sauerstoff ($\beta = 0,5076$).....	122
Abbildung 100: $\Delta^{17}\text{O}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ von Luft- O_2 (blauer Punkt) und davon ausgehend zwei theoretisch berechnete kinetische Fraktionierungslinien für atomaren und molekularen Sauerstoff. Die schwarzen Quadrate zeigen die Lage dreier Cloggingproben an.	122
Abbildung 101: Dreisotopendiagramm von irdischen Gesteinen (rote Linie) und relativ dazu die Lage des Prozess- O_2 (gestrichelte Linie).	123
Abbildung 102: $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ von Chromit, Clogging und Prozess- O_2 . Die gestrichelte Linie ist eine Mischungslinie.	124
Abbildung 103: Auflichtmikrophotographie der Cloggingprobe vom 04.09.06, Strang 3 mit TiN- und Na- β -Aluminateinschlüssen im Stahl. Das große Stahlkorn ist von einem Wüstitsaum umgeben. Bei den sich gegenüber dem Einbettungsmedium erhebenden Phasen handelt es sich ebenfalls um Na- β -Aluminate.	125

10 Tabellen

Tabelle 1: Einteilung der Stähle nach chemischer Zusammensetzung und Hauptgüteklassen (DIN 2000).....	3
Tabelle 2: Grenzwerte zwischen legierten und unlegierten Stählen nach (DIN 2000).....	4
Tabelle 3: Typische Zusammensetzung von in Deutschland erzeugtem Roheisen in Gew.-% (GUDENAU 2002). 10	
Tabelle 4: Hochofenschlackenzusammensetzung in Gew.-% nach GUDENAU (1989a).....	11
Tabelle 5: Hochtemperaturrexperimente ($T= 1600^{\circ}\text{C}$)......	27
Tabelle 6: Geschwindigkeitsquotient (v_1/v_2) und Fraktionierung (Δ) zwischen Gasspezies und der zuerst gebildeten Tonerde	39
Tabelle 7: RFA von Tauchrohrclogging aus Stahlwerk A und B (Auszug der RFA).....	41
Tabelle 8: Übersicht über die genommenen Proben nichtmetallischer Ablagerungen in Tauchrohren und an deren Unterseiten im Stahlwerk B (US = Ablagerungen an der SEN-Unterseite).	49
Tabelle 9: Übersicht über die genommenen Schlackenproben im Stahlwerk B.	50
Tabelle 10: Übersicht über die im Mai 2006 durchgeführten Hochtemperaturrexperimente.	50
Tabelle 11: Einfluss von Luft-O ₂ am Gesamt-O bei nicht inertisiert gezogenen Lollyproben aus dem Konverter.	66
Tabelle 12: Menge an Tonerde, die pro Pfanne maximal aus Al gebildet werden könnte, wenn ausreichend Sauerstoff zur Verfügung stünde	75
Tabelle 13: Menge an Tonerde, die pro Pfanne bei gegebenem Sauerstoffgehalt maximal gebildet werden kann.	75
Tabelle 14: Maximale Menge an Tonerde, die pro Pfanne aus Chromit gebildet werden kann.....	75
Tabelle 15: Einwaagen der fünf Korund-Spinell-Mischungen und die jeweiligen prozentualen Gewichtsanteile von Korund und Spinell.....	81
Tabelle 16: Ergebnisse der quantitativen Phasenbestimmung mit Win XPOW.....	82
Tabelle 17: Übersicht über die röntgenographisch untersuchten feuerfesten Erzeugnisse der Pfanne.....	96
Tabelle 18: RFA in Gew.-% von Clogging (Cg) und Ablagerungen an der SEN-Unterseite (Cg US) aus Teil II.	141
Tabelle 19: RFA in Gew.-% von Tundishschlackenproben (Tu) aus Teil II.....	142
Tabelle 20: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte oxidischer Ausscheidungen aus der Voruntersuchung, aus Teil I und aus Teil II. Alle Proben wurden im <i>continuous-flow</i> Modus gemessen.....	143
Tabelle 21: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Prozessmaterialien. Alle Proben wurden im <i>continuous-flow</i> Modus gemessen. ...	144
Tabelle 22: $\delta^{18}\text{O}$ -, $\delta^{17}\text{O}$ - und $\Delta^{17}\text{O}$ -Werte von Prozess-O ₂ , Chromit aus dem Schiebersand und von drei Cloggingproben. Alle Daten wurden <i>dual-inlet</i> Modus gemessen.	145
Tabelle 23: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveldanalyse von Clogging (Cg) und SEN-Unterseiten-Präzipitaten (Cg US) aus Teil II. Crn = Korund, Spl = Spinell, Hem = Hämatit, NaMg-Al = Na-Mg-Aluminat, β -Al = Na- β -Aluminat, Dia = Diaoyudaoit, Gra = Graphit, Ru = Rutil.....	146

11 Anhang

11.1 Chemische Analyse

11.1.1 Oxidische Ausscheidungen

Tabelle 18: RFA in Gew.-% von Clogging (Cg) und Ablagerungen an der SEN-Unterseite (Cg US) aus Teil II.

Probe	MnO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
Cg Str3 060828	0.3	0.6	0.3	91.5	1.3	5.8	0.0	0.1	0.1
Cg Str3 060829	0.2	0.5	0.3	93.3	0.3	2.4	0.0	1.1	1.9
Cg Str3 060831	0.2	0.3	0.0	91.6	1.3	5.9	0.0	0.3	0.5
Cg Str3 060904	0.0	0.7	1.5	96.6	0.6	0.4	0.0	0.0	0.1
Cg Str3 060905	0.2	1.2	1.9	94.7	1.0	0.4	0.0	0.1	0.5
Cg Str3 061024 Kontakt m. SEN	0.2	0.1	1.2	90.7	5.6	0.9	1.1	0.0	0.2
Cg Str3 061024 Kontakt m. Schmelze	0.3	0.1	1.1	88.5	7.7	0.9	1.2	0.0	0.2
Cg Str4 060828	0.3	0.9	0.2	90.6	1.1	6.8	0.0	0.0	0.0
Cg Str4 060831	0.3	0.4	0.0	93.0	0.7	3.6	0.1	0.6	1.3
Cg Str4 060904	0.1	0.9	2.5	95.0	1.0	0.1	0.2	0.1	0.1
Cg Str4 060905	0.0	0.2	1.7	97.6	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1
Cg Str4 061023	0.1	0.6	1.9	95.2	0.7	0.4	1.0		
Cg Str4 061024 Kontakt m. SEN	0.1	0.1	0.8	91.9	4.8	1.2	0.9	0.1	0.2
Cg Str4 061024 Kontakt m. Schmelze	0.2	0.1	1.3	90.3	5.8	0.9	1.1	0.0	0.3
Cg Str4 061026	0.1	0.1	1.7	95.8	0.3	1.4	0.5	0.0	0.2
Min	0.0	0.1	0.0	88.5	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
Max	0.3	1.2	2.5	97.6	7.7	6.8	1.2	1.1	1.9
Mittelwert	0.2	0.4	1.1	93.1	2.2	2.1	0.4	0.2	0.4
Cg US Str3 060904	0.1	2.0	2.4	90.1	2.5	0.8	0.6	0.5	1.1
Cg US Str3 060905	0.1	0.9	2.2	92.6	2.1	0.6	0.2	0.4	1.0
Cg US Str3 061024	0.5	0.1	1.1	89.1	4.5	1.0	1.0	0.9	1.9
Cg US Str4 060904	0.1	1.1	2.5	89.3	2.4	0.7	1.5	0.8	1.6
Cg US Str4 060905	0.0	0.7	2.0	93.3	3.0	0.3	0.2	0.2	0.3
Cg US Str4 061023	0.2	0.2	2.0	91.6	1.2	0.6	0.6	1.0	2.7
Cg US Str4 061024 Kontakt m. Schmelze	0.2	0.1	1.2	88.7	6.0	1.6	0.8	0.3	1.1
Cg US Str4 061026	0.1	0.6	4.8	91.4	1.5	0.8	0.8		
Min	0.0	0.1	1.1	88.7	1.2	0.3	0.2	0.2	0.3
Max	0.5	2.0	4.8	93.3	6.0	1.6	1.5	1.0	2.7
Mittelwert	0.2	0.7	2.3	90.7	2.9	0.8	0.7	0.6	1.4
Mittelwert Gesamt	0.2	0.5	1.5	92.3	2.4	1.6	0.5	0.3	0.7

11.1.2 Tundishschlacken

Tabelle 19: RFA in Gew.-% von Tundishschlackenproben (Tu) aus Teil II.

	FeO	MnO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
Tu Str3 060828	3.28	7.88	45.70	2.11	19.70	14.10	5.34	0.03	0.99	0.09
Tu Str3 060829	12.86	4.64	34.80	1.02	24.20	1.77	6.23	0.03	0.47	0.04
Tu Str3 060831	2.62	3.13	39.80	0.74	29.50	17.60	4.82	0.03	0.60	0.09
Tu Str3 060901	0.80	0.62	17.70	2.55	37.70	36.90	2.91	0.05	0.32	0.09
Tu Str3 060905	3.85	1.30	32.40	5.21	28.50	20.40	4.24	0.04	0.60	0.26
Tu Str3 061023	9.58	1.81	44.70	4.74	18.40	8.68	4.82	0.06	1.04	0.10
Tu Str3 061024	0.69	2.38	25.40	3.02	31.00	29.80	5.14	0.12	0.44	0.10
Tu Str3 061026	1.54	1.81	21.60	7.02	33.60	30.00	2.52	0.10	0.42	0.10
Tu Str4 060828	2.34	6.74	35.90	2.27	24.70	20.80	5.39	0.07	0.74	0.12
Tu Str4 060829	10.39	4.38	47.00	1.07	22.30	1.22	4.71	0.03	0.78	0.04
Tu Str4 060831	2.69	3.15	39.60	0.72	30.00	17.30	4.77	0.03	0.61	0.07
Tu Str4 060901	2.87	0.70	23.00	2.44	35.60	32.10	2.77	0.06	0.47	0.07
Tu Str4 060905	3.74	1.44	29.70	5.77	31.60	21.60	3.62	0.04	0.63	0.18
Tu Str4 061023	6.25	2.01	33.40	5.14	25.60	19.80	6.04	0.08	0.86	0.10
Tu Str4 061024	3.14	6.33	30.30	3.68	27.00	21.60	5.90	0.12	0.58	0.10
Tu Str4 061026	2.57	1.70	21.60	6.72	31.60	28.60	2.78	0.10	0.52	0.10
Min	0.7	0.6	17.7	0.7	18.4	1.2	2.5	0.0	0.3	0.0
Max	12.9	7.9	47.0	7.0	37.7	36.9	6.2	0.1	1.0	0.3
Mittelwert	4.3	3.1	32.7	3.4	28.2	20.1	4.5	0.1	0.6	0.1

11.2 Sauerstoffisotopenanalyse

11.2.1 Oxidische Ausscheidungen

Tabelle 20: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte oxidischer Ausscheidungen aus der Voruntersuchung, aus Teil I und aus Teil II. Alle Proben wurden im *continuous flow*-Modus gemessen.

Voruntersuchung	$\delta^{18}\text{O}$	N
706-710, VT1, Strang 1	2.13	3
724-728, VT4, Strang 1	5.97	2
445-450, Strang 1	2.50	2
Teil I		
2 D innen Wandung	9.25	1
2 D innen Zone 2	10.50	1
2 D innen Zone 1	13.42	1
1 E innen	7.95	1
2 C innen	10.97	1
Probe 7 innen	7.08	1
Probe 7 außen	5.65	1
Teil II		
Cg Str3 060828	10.49	2
Cg Str3 060829	8.32	2
Cg Str3 060831	8.50	3
Cg Str3 060904	4.51	2
Cg Str3 060905	4.07	2
Cg Str3 061024 Kontakt m. SEN	7.54	1
Cg Str3 061024 Kontakt m. Schmelze	6.55	1
Cg Str4 060828	9.55	2
Cg Str4 060831	7.82	2
Cg Str4 060904	6.62	2
Cg Str4 060905	6.15	2
Cg Str4 061023	4.86	1
Cg Str4 061024 Kontakt m. SEN	10.41	1
Cg Str4 061024 Kontakt m. Schmelze	7.47	1
Cg Str4 061026	4.81	18
Cg US Str3 060904	7.97	2
Cg US Str3 060905	3.45	2
Cg US Str3 061024	6.88	2
Cg US Str4 060904	7.83	2
Cg US Str4 060905	3.60	2
Cg US Str4 061023	5.21	1
Cg US Str4 061024 Kontakt m. Schmelze	6.09	2
Cg US Str4 061026	5.85	1

11.2.2 Schlacken und Prozessmaterialien

Tabelle 21: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Prozessmaterialien. Alle Proben wurden im *continuous flow*-Modus gemessen.

Probe	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	N
Tu Str3 060828	15.89	1
Tu Str4 060828	13.18	1
Tu Str3 060829	9.10	1
Tu Str4 060829	7.91	1
Tu Str3 060831	14.06	1
Tu Str4 060831	15.17	1
Tu Str3 060901	14.11	1
Tu Str4 060901	15.14	1
Tu Str3 060905	12.38	1
Tu Str4 060905	14.06	1
Tu Str3 061023	14.64	1
Tu Str4 061023	15.33	1
Tu Str3 061024	14.94	1
Tu Str4 061024	14.76	1
Tu Str3 061026	14.30	1
Tu Str4 061026	14.65	1
Pfannenschlacke 060905	16.74	1
Pfannenschlacke 061023	18.16	1
Konverter Schlacke 061023	19.04	1
Konverter Schlacke 061024	19.46	2
Chromit Schiebersand Hersteller A02	-4.12	1
Chromit Schiebersand Hersteller C	-3.51	1
Chromit Schiebersand Hersteller B	-2.96	1
Quarz Schiebersand Hersteller A03	11.58	1
Quarz Schiebersand Hersteller A02	10.74	1
Quarz Schiebersand Hersteller A02	10.90	1
Quarz Schiebersand Hersteller C	10.41	1
Quarz Schiebersand Hersteller C	10.25	1
Quarz Schiebersand Hersteller B	11.31	1
Quarz Schiebersand Hersteller B	13.95	1
Enstatit Schiebersand Hersteller A02	6.87	1
Enstatit Schiebersand Hersteller C	6.29	1
Enstatit Schiebersand Hersteller B	6.18	1
Enstatit Schiebersand Hersteller A03	5.78	1
VTR-Masse Ox2 060905	11.52	1
VTR-Masse Ox2 060905	13.25	1
Abdeckpulver	17.03	1
Pfannenstein A	9.40	1
Pfannenstein B	6.99	1
Pfannenstein C	8.64	1
Pfannenstein D	8.15	1

11.2.3 ^{17}O -Messung von Prozess- O_2 , Chromit und Clogging

Tabelle 22: $\delta^{18}\text{O}$ -, $\delta^{17}\text{O}$ - und $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ -Werte von Prozess- O_2 , Chromit aus dem Schiebersand und von drei Cloggingproben. Alle Daten wurden im *dual inlet*-Modus gemessen.

Probe	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{17}\text{O}$	$\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$	N
Prozess- O_2 20.12.2005	1.01	0.54	-0.35	4
Prozess- O_2 24.01.2006	0.67	0.40	-0.31	3
Prozess- O_2 28.08.2006	24.02	12.57	-0.39	2
Prozess- O_2 29.08.2006	24.03	12.63	-0.34	1
Prozess- O_2 31.08.2006	25.06	13.23	-0.28	1
Prozess- O_2 04.09.2006	23.88	12.53	-0.36	1
Prozess- O_2 05.09.2006	24.22	12.69	-0.38	1
Prozess- O_2 23.10.2006	23.86	12.50	-0.37	1
Prozess- O_2 24.10.2006	23.69	12.43	-0.35	1
Prozess- O_2 26.10.2006	23.27	12.18	-0.39	1
24.10.06 GOX	23.70	12.42	-0.37	2
24.10.06 LOX	24.37	12.75	-0.39	1
Chromit Schiebersand Hersteller B	-4.19	-2.13	0.07	1
Chromit Schiebersand Hersteller C	-4.07	-2.15	-0.02	1
Chromit Schiebersand Hersteller A02	-4.72	-2.41	0.07	1
Cg Str4 31.08.06	7.59	3.85	-0.13	1
Cg oberer SEN-Bereich Str4 061026	5.04	2.51	-0.13	1
Cg Str4 24.10.06 Kontakt m. Schmelze	6.77	3.43	-0.12	1

11.3 Rietveldanalyse

Tabelle 23: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveldanalyse von Clogging (Cg) und SEN-Unterseiten-Präzipitaten (Cg US) aus Teil II. Crn = Korund, Spl = Spinell, Hem = Hämatit, NaMg-Al = Na-Mg-Aluminat, β -Al = Na- β -Aluminat, Dia = Diaoyudaoit, Gra = Graphit, Ru = Rutil.

Probe	Crn	Spl	Hib	Hem	NaMg-Al	β -Al	Dia	Gra	Ru
Cg Str3 060828	58.38	26.88	13.80		0.94				
Cg Str3 060829	55.70	12.02	26.22	3.48	2.61				
Cg Str3 060831	61.00	29.01	6.23		2.99	0.78			
Cg Str3 060904	94.56		5.44						
Cg Str3 060905	80.57	5.35	9.13	4.96					
Cg Str3 061024 Kontakt m. SEN	29.09		70.91						
Cg Str3 061024 Kontakt m. Schmelze	9.93		90.07						
Cg Str4 060828	54.27	33.28	12.35		0.10				
Cg Str4 060831	60.85	15.96	19.47		1.79	1.93			
Cg Str4 060904	80.00		20.01						
Cg Str4 060905	90.00	4.05		5.92				0.01	
Cg Str4 061023	79.40	5.46	15.14						
Cg Str4 061024 Kontakt m. SEN	32.93		67.07						
Cg Str4 061024 Kontakt m. Schmelze	22.25		77.75						
Cg Str4 061026	88.59	7.72		2.84					
Cg US Str3 060904	65.20		26.00	4.30		3.44			1.09
Cg US Str3 060905	80.69		11.77	5.58		1.95			
Cg US Str3 061024	13.84		61.83	4.34			19.99		
Cg US Str4 060904	47.90		42.00	4.55		4.32			1.27
Cg US Str4 060905	54.18		39.67	4.54				1.08	
Cg US Str4 061023	38.30	1.92	29.80				29.99		
Cg US Str4 061024 Kontakt m. Schmelze	9.68		77.73	2.33			10.26		
Cg US Str4 061026	37.43	9.65	38.90	5.33			8.69		

12 Manuskript TOULOUSE et al. (in press)

Stable Oxygen Isotopes for Tracing the Origin of Clogging in Continuous Casting Submerged Entry Nozzles

Christoph Toulouse^{1, 2)}, Andreas Pack²⁾, Alfred Ender¹⁾, Stefan Petry¹⁾

¹⁾ ThyssenKrupp Steel AG, Metallurgy Division, Steel Production, QC & Process Development, Kaiser-Wilhelm-Straße 100, 47166 Duisburg, Germany ²⁾ Georg-August-Universität Göttingen, Geowissenschaftliches Zentrum, Abteilung Isotopengeologie, Goldschmidtstraße 1, 37077 Göttingen, Germany

An approach for tracing the origin of submerged entry nozzle (SEN) clogging that occurs during continuous casting of Al-killed steel is presented. This approach consists of using stable oxygen isotope ratios. IR laser fluorination in combination with gas mass spectroscopy is performed to determine the oxygen isotope composition of alumina-rich precipitates (clogging) and possible oxygen sources like refractory materials, slags, process and atmospheric oxygen. Three oxygen sources for clogging are identified. A quantitative model is presented.

Keywords: Clogging, alumina, refractory, submerged entry nozzle, oxygen isotopes

12.1 Introduction

Since 30 years clogging in continuous casting SENs has been a production problem [1, 2]. Clogging reduces the flow passage diameter, which results in a decrease in net casting throughput up to stop casting [2]. This reduces productivity and increases costs because less heats can be cast and SENs have to be changed more frequently [3]. Furthermore, nozzle restriction leads to undesired flow pattern in the mold [3, 4]. Erosion of clogging can cause surface defects [5, 6] and deteriorates steel cleanness.

Clogging of Al-killed steel is predominantly composed of alumina [7-9], which forms by reaction of Al with oxygen Al_2O_3 :



In this reaction oxygen can be dissolved in the steel or may directly oxidize alloyed Al from an extrinsic oxygen source (e.g. air O_2 or refractory materials).

In the past, investigations concentrated on phenomenological analysis [2, 5, 10-13] like morphological studies [14]. In that study it was concluded from oxide particles shapes that reoxidation is the main cause of nozzle clogging, at least after ladle treatment and most probably in the SEN. The oxygen source for the formation of alumina-rich precipitates in SENs, however, remained unexplained [15].

Atmospheric O₂ and process O₂ are possible oxygen sources for clogging. All oxygen-bearing refractory materials and slags, which have melt contact, are potential oxygen sources for clogging. In addition, refractory materials and slags could be involved via erosion and carry-over, respectively.

In our approach we use the oxygen isotope composition of clogging in comparison with potential oxygen sources. This is expressed as δ¹⁸O which is a measure for the ¹⁸O/¹⁶O ratio in clogging relative to the ¹⁸O/¹⁶O ratio in seawater (**Equation 2**).

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{Sample}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{VSMOW}}} - 1 \right) \times 1000 [\text{‰}] \quad (2)$$

Seawater is the international reference standard and has per definition δ¹⁸O = 0‰ (Vienna Standard Mean Ocean Water = VSMOW). In this study isotope fractionation is used as term to express the variability of the ratio of ¹⁸O to ¹⁶O.

Pack et al. [16] were the first who carried out oxygen isotope analysis of clogging and refractory materials. They concluded that olivine from the basic tundish lining may be oxygen donor for the formation of non-metallic inclusions. This conclusion is confirmed by petrographic and thermodynamic studies by Pack et al. [17].

12.2 Sampling

Samples were taken in a steel plant of the ThyssenKrupp Steel AG in Duisburg (Germany). In spring 2004, 3 clogging samples were taken on 3 different days. In 2005, 7 clogging samples were taken from 3 different SENs on 3 different days. On 8 days between August and October 2006, 23 oxide deposition samples were taken from 13 SENs. Oxide precipitates were sampled inside the SEN (clogging) and at its bottom side (**Figure 1**).

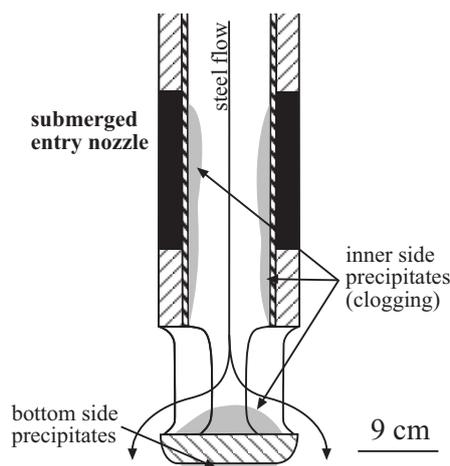


Figure 1. Sketch illustrating the occurrence of SEN oxide precipitates. Material was sampled from inside the SEN (clogging) and from its bottom side.

Two process O₂ samples were taken in December 2005 and January 2006. One process O₂ sample was taken on each of the 8 sampling days between August and October 2006.

Slag samples were taken from the converter (N = 3), the ladle (N = 3) and from the tundish (N = 16).

Furthermore the following samples were taken from unused refractories:

1. Basic refractory bricks from the ladle (N = 6), 3 different manufactures
2. Slide gate powder (N = 4), 3 manufacturers
3. Basic tundish lining (N = 2), 1 manufacturers

During October 2006, 3 lolly specimens were sampled on 3 days from the converter; each of them at the end of the blowing process. Isolate residues were made from these samples.

12.3 Analytical Methods

Bulk chemical analysis of clogging and process materials were performed using X-ray fluorescence spectrometry. The concentrations of Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn and Zr were analyzed. Samples were crushed and iron metal was removed using a magnet. Since clogging (oxide fraction) is nearly Fe-free, remaining Fe was subtracted from the analyses, which were then normalized to 100 wt.% of the oxides.

Micro chemical analyses were performed on polished sections using a CAMECA SX-100 electron probe micro analyzer (EPMA). Estimating Fe³⁺ concentrations from microprobe analyses using stoichiometric criteria were done after a method by Droop [18].

The mineralogical composition was determined by using a PHILIPS PW 1800 X-ray powder diffractometer in Bragg-Brentano geometry. Evaluation of diffraction patterns was performed using the program Win XPOW from STOE & Cie GmbH.

Lolly specimens were deoxidized with Al. To extract isolate residue of a steel sample, potentiostatic isolation was applied. With this technique, the steel is dissolved and fine-grained Al_2O_3 can be recovered for analysis.

Oxygen isotope ratios were measured by means of mass spectrometry with O_2 as analyte. $\delta^{18}\text{O}$ is calculated from the ratio of the $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ to $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ molecules in comparison with reference gas with known $\delta^{18}\text{O}$. Silicates and oxides were analyzed using IR laser fluorination. At this, a CO_2 laser heats the sample in a F_2 atmosphere to $\sim 2000^\circ\text{C}$. Oxygen extraction for alumina can be expressed as:



Excess F_2 reacts with NaCl to NaF and Cl_2 , which is separated from sample O_2 by freezing out at -196°C in an U-tube. Oxygen gas is trapped at -196°C on a 5\AA molecular sieve, from which it is injected into the source of SIRMS Finnigan Delta Plus gas mass spectrometer. One analysis takes about 20 minutes, but requires only 1 mg oxides or silicates.

Accuracy and precision of the solid sample measurements were determined by repeated measurement of garnet reference standard (University of Wisconsin Garnet-2, $\delta^{18}\text{O} = +5.8\text{‰}$ [19]) to $\pm 0.2\text{‰}$ (1σ). For powdered clogging samples we give an error in the range of $\pm 0.4\text{‰}$ (1σ).

For extremely fine-grained isolate residue an error in the range of $\pm 1\text{‰}$ (1σ) is estimated.

Process O_2 samples are directly injected via a dual-inlet system into the gas mass spectrometer, so that a possible preparation-caused error cannot appear. For these analyses an error in the range of $\pm 0.1\text{‰}$ (1σ) is given. For a more detailed descriptions of the IR laser fluorination it is referred to [16, 20-22].

12.4 Results

12.4.1 Clogging

Clogging samples that were taken from the steel plant in Duisburg between August and October 2006 ($N = 15$), were chemically analyzed. Main chemical components in clogging are Al_2O_3 , CaO , MgO and TiO_2 . The most significant element oxides with values less than 1 wt.% are Na_2O , SiO_2 and ZrO_2 (**Table 1**). The Cr_2O_3 content of clogging is < 0.1 wt.%.

Table 1. Average chemical composition of clogging and bottom side precipitates from ThyssenKrupp Steel AG in Duisburg (XRF data given in wt.% , N = 23).

	clogging	bottom side precipitates	average
MnO	0.2	0.2	0.2
SiO ₂	0.4	0.7	0.5
TiO ₂	1.1	2.3	1.5
Al ₂ O ₃	93.1	90.7	92.3
CaO	2.2	2.9	2.4
MgO	2.1	0.8	1.6
ZrO ₂	0.4	0.7	0.5
K ₂ O	0.2	0.6	0.3
Na ₂ O	0.4	1.4	0.7
Total	100	100	100

The Al₂O₃ contents of clogging vary between 89 and 98 wt.%. CaO contents vary between 0.1 and 7.7 wt.%, and that of MgO between 0.1 and 6.8 wt.%. The bottom side precipitates (N = 8) have Al₂O₃ contents between 89 and 93 wt.%. The CaO contents of bottom side precipitates range between 1.2 and 6.0 wt.%. MgO in bottom side precipitates varies between 0.3 and 1.6 wt.%. On an average, bottom side precipitates are richer in alkalis with values of 1.4 wt.% Na₂O and 0.6 wt.% K₂O compared to clogging with 0.4 wt.% Na₂O and 0.2 wt.% K₂O (**Table 1**).

In 15 clogging and 8 bottom side precipitate samples taken between August and October 2006 from the steel plant in Duisburg, ten different phases have been identified: corundum (Al₂O₃), hibonite (CaAl₁₂O₁₉), spinel (MgAl₂O₄), diaoyudaoite (NaAl₁₁O₁₇), Na-β-aluminate (Na₂Al₂₂O₃₄), hematite (Fe₂O₃), Na-Mg-aluminate (NaMg₂Al₁₅O₂₅), graphite (C) and rutile (TiO₂) and iron.

70 oxygen isotope analyses were obtained from 33 oxide precipitate samples from the steel plant in Duisburg. **Figure 2** shows δ¹⁸O values of oxide precipitates inside the SEN and those from the bottom side in comparison with literature data from Pack [21].

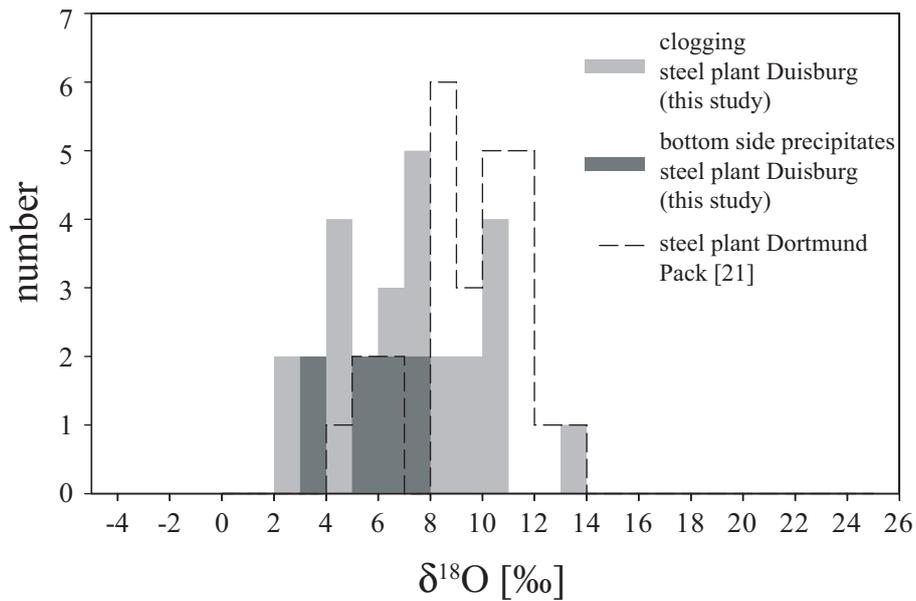


Figure 2. Recapitulatory histogram of $\delta^{18}\text{O}$ values of oxide precipitates inside the SEN (clogging) and those at bottom side (gray shaded areas). Data from Pack [21] are shown for comparison (dashed line).

$\delta^{18}\text{O}$ values of clogging from ThyssenKrupp Steel AG in Duisburg vary between +2.1 and +13.4‰. The bottom side precipitates from ThyssenKrupp Steel AG in Duisburg show $\delta^{18}\text{O}$ values from +3.5 to +8.0‰.

12.4.2 Process oxygen

Two process oxygen samples that were taken in December 2005 and January 2006 have $\delta^{18}\text{O}$ values of +0.7 and +1.0‰, respectively. In August and October 2006 (N = 8) the $\delta^{18}\text{O}$ of process oxygen in the same steel plant lay between +23.5 and +25.4‰. Atmospheric O_2 has a world-wide constant $\delta^{18}\text{O}$ of +23.5‰ [23].

12.4.3 Isolate residues

Isolate residues are composed of almost pure Al_2O_3 as corundum. The material is very fine-grained. **Figure 3** shows the results of oxygen isotope measurements of isolate residues and corresponding process O_2 during three days. The $\delta^{18}\text{O}$ values of isolate residues vary between +21.6 and +24.2‰. Process O_2 during these days has $\delta^{18}\text{O}$ values from +23.5 to +24.2‰.

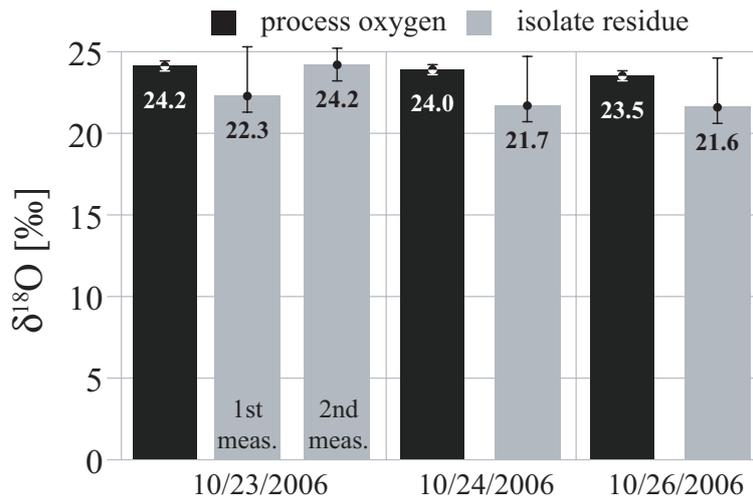


Figure 3. Oxygen isotope composition of process O₂ and isolate residue from the converter.

12.4.4 Refractory materials and slags

The basic tundish lining consists of 89 wt.% MgO as periclase, which has $\delta^{18}\text{O}$ values of +11 to +13‰ (N = 2). The oxide fraction of basic refractory bricks from the ladle consists of >96 wt.% MgO as periclase, which has $\delta^{18}\text{O}$ values of +7 to +9‰ (N = 4). The tundish slag is variable in composition with 18 – 47 wt.% SiO₂, 18 – 38 wt.% Al₂O₃, 1 – 37 wt.% CaO, 1 – 13 wt.% FeO and 3 – 6 wt.% MgO. The measured Cr₂O₃ content varies between 0.3 and 8 wt.% and is correlated with higher FeO concentrations. Three FeO-rich samples were analyzed by X-ray powder diffraction. They contain chromite as crystalline phase. $\delta^{18}\text{O}$ values of the tundish slags are between +8 and +16‰ (N = 16). The ladle slag consists of 28 – 43 CaO, 13 – 29 wt.% Al₂O₃, 12 – 25 wt.% FeO, 8 – 13 wt.% MgO and varies in $\delta^{18}\text{O}$ around +17 to +18‰ (N = 3). Converter slag consists of 53 wt.% CaO, 22 wt.% FeO, 14 wt.% SiO₂, 3 wt.% MnO, 2 wt.% MgO, TiO₂ and P₂O₅ and has a $\delta^{18}\text{O}$ value of +19‰ (N = 3). The Cr₂O₃ content of ladle and converter slag is below 1 wt.%. **Figure 4** shows the average chemical composition of the major element oxides and the $\delta^{18}\text{O}$ values of converter, ladle and tundish slag.

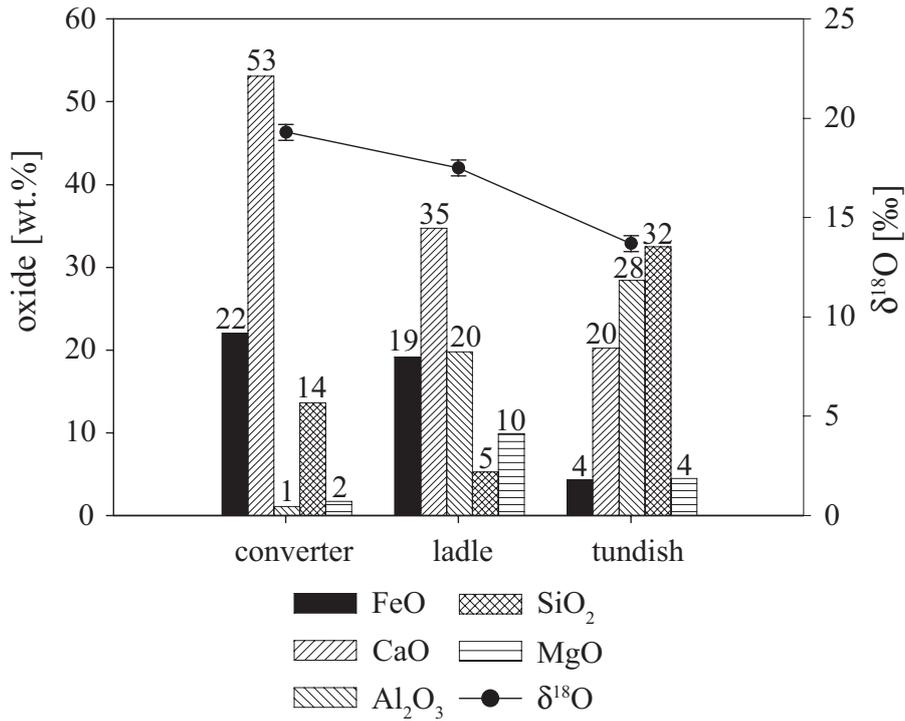


Figure 4. Average chemical and oxygen isotope composition of converter, ladle and tundish slag, respectively. The vertical columns show the contents of FeO, CaO, Al₂O₃, SiO₂ and MgO in wt.%. The black-filled circles show the δ¹⁸O-values of the corresponding slags.

12.4.5 Slide gate powder

Slide gate powder consists of 33 wt.% Cr₂O₃, 28 wt.% SiO₂, 21 wt.% Fe₂O₃, 11 wt.% Al₂O₃ and 7 wt.% MgO. Slide gate powder of all analyzed manufacturers contains of about 70 wt.% chromite, 30 wt.% quartz and <3 wt.% enstatite (Mg₂Si₂O₆). The micro chemical composition of chromite was determined by EPMA to fractions $Fe_{0.52}^{2+}Mg_{0.48}^{2+}[Fe_{0.22}^{3+}Cr_{1.21}^{3+}Al_{0.57}^{3+}]O_4$. The measured chromites have δ¹⁸O values of -4.1 to -3.0‰, while quartz values vary between +10.3 and +14.0‰. Enstatites lie between +6.2 and +6.9‰ (**Figure 5**).

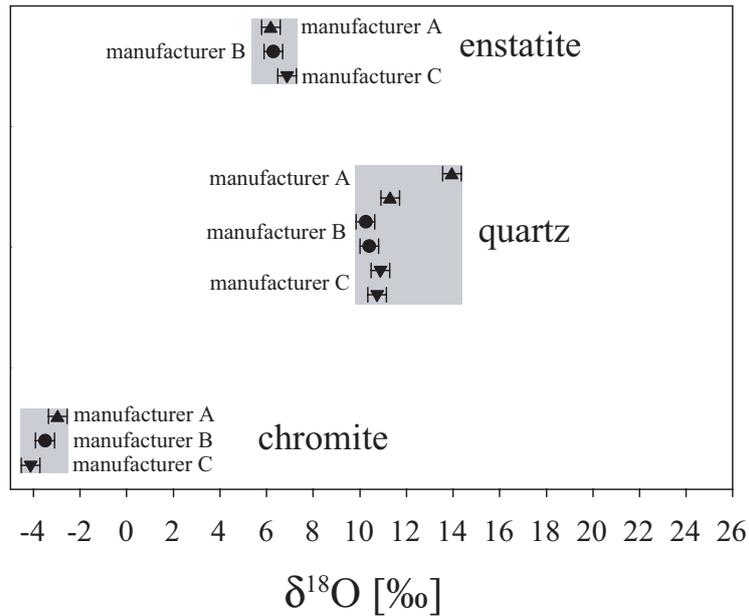


Figure 5. $\delta^{18}\text{O}$ values of phases of slide gate powder.

12.5 Discussion

The $\delta^{18}\text{O}$ values of oxide precipitations inside the SEN vary between +2 and +13‰. This range is comparable to $\delta^{18}\text{O}$ values measured on SEN clogging in Pack et al. [16], which varied between +5 and +14‰ (**Figure 2**). The isotope composition of bottom side precipitates is in the same range as $\delta^{18}\text{O}$ of clogging from inside the SEN.

The chemical composition of clogging is dominated by alumina (89 – 98 wt.%). This is typical of clogging in low alloyed Al-killed steel [7-9]. We suggest that minor contribution of slag carry-over and/or erosion of basic refractories from ladle and/or tundish contribute to the observed CaO and MgO contents of 0.1 – 7.7 wt.% and 0.1 – 6.8 wt.%, respectively. The CaO and MgO concentrations reported by Pack [21] span a range up to 14 and 13 wt.%, respectively.

The influence of minor amounts of slag and/or refractories to the $\delta^{18}\text{O}$ of clogging is, as first approximation, neglected in the following discussion since it is in any case <16 wt.%.

As in case of the study by Pack et al. [16], $\delta^{18}\text{O}$ values of clogging are significantly different from the $\delta^{18}\text{O}$ of air oxygen with +23.5‰ [23]. It is therefore excluded that alumina-rich clogging forms by simple reoxidation of the steel through air contact. In such a scenario, $\delta^{18}\text{O}$ of clogging is expected to be \sim +23.5‰, if fractionation during oxidation of alloyed Al is neglected.

One potential process of steel reoxidation is diffusion of O₂ through the SEN walls. Faster diffusion of light ¹⁶O¹⁶O relative to ¹⁶O¹⁸O could potentially explain formation of SEN alumina precipitates that have δ¹⁸O lower than air O₂. Diffusion, however, is a dynamic process in which also ¹⁶O¹⁸O molecules will eventually reach the steel leading to formation of alumina with δ¹⁸O equal to air O₂. Tuttle et al. [24] concluded that nozzle permeability has no effect on clogging. Based on the observed low δ¹⁸O-values, we conclude that SEN clogging does not form in-situ, but represents a deposit of pre-existing particles from ladle and/or tundish. These particles may source from deoxidation in the ladle (i.e. deoxidation particles) and/or by reoxidation in the shroud tube and/or in the tundish. Thomas & Bai [4] assume that the most important cause for clogs is the deposition of solid inclusions already present entering the tundish nozzle.

Carry-over of deoxidation particles may be a source of SEN clogging. In order to trace the isotope composition of deoxidation particles, we have analyzed isolate residues from lolly samples that were taken before steel is killed with Al. The samples were deoxidized by means of Al. The formed Al₂O₃ was isolated from the lolly samples and analyzed for its δ¹⁸O. Since, in the presence of excess Al, nearly 100% of formerly dissolved O reacts to Al₂O₃, δ¹⁸O of Al₂O₃ is representative for δ¹⁸O of dissolved O in the steel in the ladle.

The δ¹⁸O values of isolate residues vary between +22 and +24‰. For these samples a larger analytical uncertainty of ±1‰ is given due to the very fine-grained consistency. Within error, δ¹⁸O of alumina isolate residues resemble δ¹⁸O of corresponding process O₂ (**Figure 3**). It is therefore concluded that deoxidation particles, which have not directly been analyzed, largely mirror δ¹⁸O of dissolved O before killing, which in turn has δ¹⁸O of process O₂. Although our analyses of isolate residues have a large analytical uncertainty, it is reasonable to draw the conclusion that no or only a little fractionation of 0 – 2‰ exists between δ¹⁸O of process O₂ and deoxidation particles.

It has been demonstrated that process O₂ typically has δ¹⁸O values that vary in a narrow range between +23.5 and +25.4‰. Process O₂ that was published by Pack et al. [16] from two different steel plants has δ¹⁸O = +24.3‰ and +25.5‰, i.e. is within the range observed at ThyssenKrupp Steel AG in Duisburg. Process O₂ is produced by air liquefaction. It is apparent that only little fractionation accompanies this process, although liquid O₂ in equilibrium with gaseous O₂ (t = -180°C) is 5.5‰ enriched in ¹⁸O relative to the gas phase [25]. The slight enrichment of process O₂ relative to air O₂ may be related to liquid/gas fractionation at low temperatures. High throughput of O₂, however, maintains the δ¹⁸O close to the atmospheric value.

On 2 different days in December 2005 and January 2006, $\delta^{18}\text{O}$ of process O_2 as low as +0.7‰ have been measured. It is not clear, which process is responsible for such extraordinary low $\delta^{18}\text{O}$ of process O_2 . One possibility is maintenance work on one of the air liquefaction device during end of 2005. Since corresponding clogging or isolate residues samples have not been taken during the time of low $\delta^{18}\text{O}$ process O_2 , we will discuss the formation of clogging with respect to process O_2 with an average $\delta^{18}\text{O}$ of +24.3‰.

The O content of the steel in the ladle after refining decreases during killing due to formation of alumina from 600 – 800 ppm to 37 ppm [6, 13]. This corresponds to reaction of 94 – 95% dissolved O to solid alumina. Since that reaction is nearly quantitative, our conclusion that $\delta^{18}\text{O}$ of deoxidation particles reflects $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved O before killing seems reasonable.

We conclude that clogging made of pure deoxidation particles should exhibit $\delta^{18}\text{O}$ of +22 to +24‰. Since clogging has $\delta^{18}\text{O}$ values significantly lower, we exclude that clogging is only product of precipitation of ladle deoxidation particles; a source with low $\delta^{18}\text{O}$ is required.

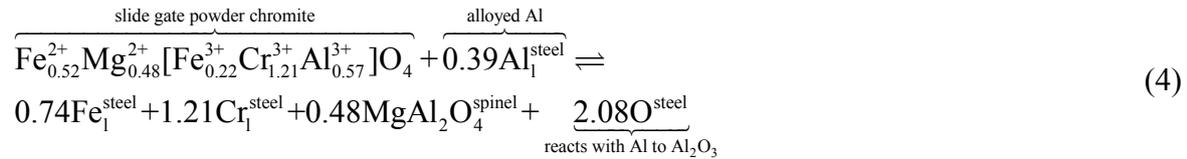
It was suggested by Pack et al. [16, 21] that reduction of the fayalite content of olivine in the tundish lining provides a source of O with $\delta^{18}\text{O} \approx +5\%$. Reduction of olivine has been observed and is thermodynamically reasonable [17]. During the sampling campaign, however, no olivine was used in the tundish lining, which excludes olivine as source of low $\delta^{18}\text{O}$ of clogging.

Other refractories and slags could potentially supply O with low $\delta^{18}\text{O}$. In course of this study, a number of refractories and slags from ladle and tundish have been analyzed for their $\delta^{18}\text{O}$. It is observed that periclase from ladle and tundish have $\delta^{18}\text{O}$ values that vary between +7 and +13‰, respectively. Pack et al. [16] report $\delta^{18}\text{O}$ of periclase of basic tundish lining of +13.3 – +14.2‰ and of $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{C}$ bricks of +12.6 – +17.3‰. Periclase, however, is not regarded as major source of O to the steel. Other materials like ladle and tundish slags have $\delta^{18}\text{O}$ -values exceeding those of clogging (**Figure 4**). We conclude that, apart of minor slag carry-over and/or erosion of refractories, slags and refractories do not play a major role as oxygen donators for the formation of clog build-ups in SENs.

The only refractory analyzed that has low $\delta^{18}\text{O}$ is chromite of the slide gate powder with an average $\delta^{18}\text{O}$ of –3.5‰. Chromite from 3 manufacturers has identical yet low $\delta^{18}\text{O}$ values. Only one O isotope analysis of chromite from Union Bay ultramafic complex, Cleveland Peninsula, Southeastern Alaska is published with $\delta^{18}\text{O} = +4.5\%$ [26]. The unusual low $\delta^{18}\text{O}$ of chromites leads us to the suggestion that all source from the same deposit. This conclusion is supported by an identical chemical composition as determined by EPMA. Slide gate powder

quartz is isotopically more variable and, most probably, made of quartz sand as indicated by the rounded grains. Quartz grains in sands are isotopically heterogenic since they source from different reservoirs and were mixed as river load. After opening the slide gates, the slide gate powder is transferred into the tundish. Following the opening of the slide gates, some material will be absorbed by the tundish slag and some will be reduced by Al in the steel melt.

The net chromite reduction reaction is expressed as:



Equation 4 illustrates that reduction of 1 kg chromite in the liquid steel releases 0.17 kg O that is available to react with Al to form free alumina. This alumina is expected of having $\delta^{18}\text{O}$ equal to that of chromite, i.e. -3.5% . Alumina from chromite reduction is hence a suitable source for alumina with low $\delta^{18}\text{O}$.

Since $\delta^{18}\text{O}$ of clogging is considerably higher than $\delta^{18}\text{O}$ of chromite, it is concluded that chromite can not be the only source of SEN clogging, but that clogging is a mixture of alumina from different reservoirs. Mixing of alumina from different sources shall first be discussed in terms of a 2-component model.

The one endmember shall be alumina that forms by reduction of chromite from slide gate powder. Per ladle ~ 80 kg slide gate powder is used, which translates to ~ 56 kg chromite. Chromite, as used in the slide gate powder has a molar mass of 195 g/mol. Reduction of one mol chromite liberates 2.08 mol O, which is available for the formation of free alumina (**Equation 4**). This is transformed to 20 kg alumina that can be formed by oxidation of Al through slide gate powder chromite per ladle. It is assumed that this alumina has $\delta^{18}\text{O} = -3.5\%$.

The second component is alumina from deoxidation. According to Dekkers [27], who gives a content of 30 ppm O after deoxidation, 5 ppm of that O occur dissolved in the melt and 25 ppm as solid alumina. This is in accordance to a solubility of 5 ppm O in a steel melt with 0.03 wt.% Al [28]. Dekkers [6] gives a total oxygen content of the steel at the end of ladle metallurgy of 28 – 46 ppm. Subtraction the amount of dissolved O (not available for Al oxidation) gives 23 – 41 ppm O which is transferred in form of alumina particles from ladle to the tundish. The ladle capacity is 265 t at ThyssenKrupp Steel AG in Duisburg, which results in ~ 13 to 23 kg alumina. We have shown that deoxidation particles have $\delta^{18}\text{O} \approx +24\%$.

Mixing of alumina from chromite reduction and deoxidation particles in the given proportions results in $\delta^{18}\text{O}$ of clogging between +7.3 and +11.3‰ with an average value of +9.5‰. According to the model, 39 – 53 wt.% of Al_2O_3 in clogging source from deoxidation and 47 – 61 wt.% Al_2O_3 in clogging derived from chromite reduction. The average $\delta^{18}\text{O}$ of clogging in the steel plant in Duisburg is +6.8‰, i.e. it is by 0.5‰ lower than the range discussed in terms of the 2-component mixing model.

Atmospheric oxygen is an omnipresent potential source of clogging. The minimum contribution of air O_2 can be estimated on base of the N-content of the steel (O_2 is dissolved more rapidly than N_2 [6]). The difference in nitrogen content of the steel between ladle and tundish indicates air entrapment during transfer operation [29]. The nitrogen pickup from ladle to tundish in the steel plant in Duisburg is in the range of 1 – 2 ppm. The N_2/O_2 mass-ratio of air is $78/21 = 3.7$. Given nitrogen pickup in the steel suggests a minimum of 0.3 – 0.5 ppm oxygen from air that is available for the oxidation of alloyed Al. On base of a ladle capacity of 265 t, this corresponds to a minimum of 0.2 – 0.3 kg alumina per ladle that can form by reoxidation through air. Air O_2 has $\delta^{18}\text{O} = +23.5$, i.e. is, with respect to the origin of clogging, isotopically indistinguishable from process O_2 .

Mixing of air O_2 derived alumina with alumina from chromite reduction and alumina from deoxidation at given proportions and $\delta^{18}\text{O}$ values, gives a $\delta^{18}\text{O}$ of clogging of +7.4 to +11.4‰ and a contribution of 46 – 61 wt.% slide gate powder, 39 – 53 wt.% deoxidation particles and 0.3 – 0.9 wt.% air O_2 (**Figure 6**).

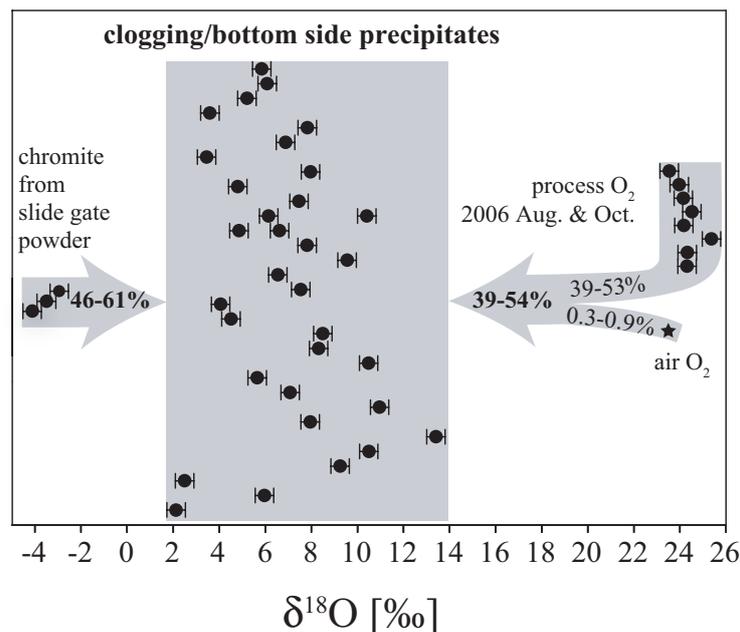


Figure 6. Sketch showing the 3-component model for the origin of clogging with its quantitative oxygen sources.

The isotope composition of clogging is, on average, by 0.6‰ lower than suggested by the 3-component model. The model, as demonstrated, has one major weakness, which has to be explored in further investigations. Reduction of chromite not only leads to formation of alumina, but also to formation of spinel (**Equation 4**). The spinel/alumina mass-ratio as derived from **equation 4** is 0.97, i.e. reduction of chromite produces alumina and spinel in approximately equal proportions. Reduction of chromite of 80 kg slide gate powder produces 20 kg spinel in addition to 20 kg alumina. Mixing of 20 kg alumina and 20 kg spinel from chromite reduction with 13 – 23 kg alumina from deoxidation and 0.2 – 0.3 kg alumina from air O₂ gives clogging with δ¹⁸O between +3.4 to 6.8‰ and an average δ¹⁸O value of +5.2‰. This δ¹⁸O is by ~2‰ lower than the observed average δ¹⁸O of clogging. It is, however, problematic with respect to the chemical composition of clogging.

Assuming between 46 – 61 wt.% chromite as oxygen source, the contribution of spinel from chromite reduction would lead to MgO concentrations of 6 – 8 wt.% in clogging. The lowest content of MgO in clogging is 0.1 wt.%. In terms of the model, this sets an upper limit of the contribution of free alumina and spinel from chromite reduction to ~1 wt.%. Such low amounts of O from chromite reduction in clogging would give δ¹⁸O of clogging up to +24‰, which has not been observed in clogging samples in this study and in the study of Pack et al. [16]. Therefore we conclude that liberated MgAl₂O₄ from chromite reduction (**Equation 4**) does not contribute to SEN clogging.

Mechanical separation of spinel from free alumina is required to explain observed δ¹⁸O and low MgO contents of clogging. A feasible process involves temporal dissolution of O and transport away from the site of chromite reduction. Residual spinel from chromite reduction (**Equation 4**) is absorbed by the tundish slag, whereas free alumina is formed with the steel melt by reaction with dissolved excess O (**Figure 7**). A fraction of these alumina particles contribute to SEN clogging.

Higher FeO and Cr₂O₃ concentrations in some tundish slag samples, along with the identification of chromite by X-ray powder diffraction, show that some chromite is absorbed by the slag before reduction. This chromite will not provide O for the formation of alumina precipitates. Low FeO and Cr₂O₃ concentrations in most tundish slag samples, however, indicate effective chromite reduction.

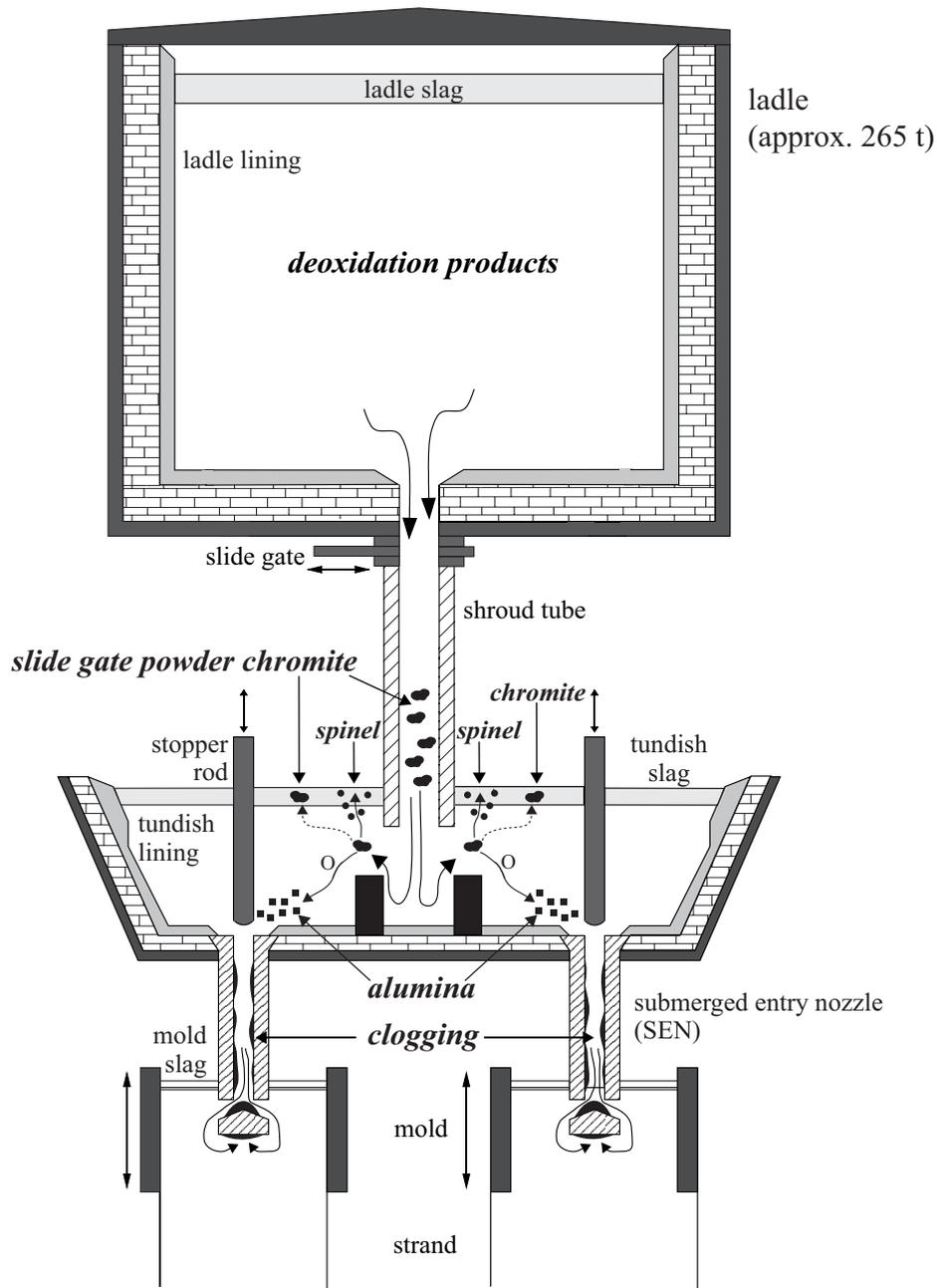


Figure 7. Sketch illustrating the reduction of slide gate powder chromite in the tundish of a continuous caster (modified after Pack [21]). Liberated O from the reaction will oxidize alloyed Al when O is spatially separated from chromite. A fraction of formed alumina (black-filled squares) is assumed to contribute to SEN clogging. The spinel (black-filled circles) from chromite reduction will also be absorbed by the tundish slag as minor amounts of chromite (indicated by the dashed line).

Slide gate powder is not only composed of reducible chromite, but also of quartz sand. Silica is harder to reduce compared to Fe- and Cr-oxide and thus expected to contribute less to SEN clogging through Al oxidation. Furthermore, silica is less dense than chromite, which leads to faster floating of quartz grains and absorption into the tundish slag. We have therefore not considered quartz in the mass balance calculations.

12.6 Conclusions

This paper demonstrates that oxygen isotopes analyses can be used as a tool to determine the origin of oxygen in clogging. Clogging as well as various potential sources of oxygen have been isotopically analyzed. Based on a mass balance calculation, we have developed a 3-component model for the source of SEN clogging with contribution through slide gate powder, deoxidation particles and air O₂.

According to this model, 46 – 61 wt.% of clogging originates from oxygen liberated during the reduction of chromite from the slide gate powder. 39 – 53 wt.% of clogging comes from carry-over of deoxidation particles from the ladle. The third component is air O₂, for which a minimum contribution to SEN clogging of 0.3 – 0.9 wt.% is estimated.

12.7 Acknowledgement

We thank the ThyssenKrupp Steel AG for funding this research project. Also we would like to thank all collaborating people whose support made this work possible.

Contact: Christoph Toulouse

*Georg-August-Universität
Geowissenschaftliches Zentrum
Abteilung Isotopengeologie
Goldschmidtstraße 1
37077 Göttingen, Germany*

*ThyssenKrupp Steel AG
Metallurgy Division, Steel Production, QC & Process Development
Kaiser-Wilhelm-Straße 100
47166 Duisburg, Germany*

12.8 References

- [1] Rajtora, O. J., Smith, J. D. and Van Aken, D. C.: Effect of Nozzle Permeability on Alumina Accretion During Continuous Steel Casting, (2006), American Iron and Steel Institute, Technology Roadmap Program Office, Pittsburgh, PA 15220, USA
- [2] Jönsson, P., Andersson, M., Nakajima, K., Appelberg, A., Tilliander, A., Shibata, H. and Kitamura, S.: Current Advances in Materials and Processes (CAMP-ISIJ), 18 (2005), 4, 849-852
- [3] Rackers, K. G. and Thomas, B. G.: Clogging in Continuous Casting Nozzles, Steelmaking Conference Proceedings, (1995), Nashville, TN, USA, 78, 723-734
- [4] Thomas, B. G. and Bai, H.: Tundish Nozzle Clogging – Application of Computational Models, 18rd Process Technology Division Conference Proceedings, (2001), Baltimore, MD, 18, 895-912

- [5] Dekkers, R., Blanpain, B. and Wollants, P.: Reoxidation: The Cause of Nozzle Clogging, Electric Furnace Conference Proceedings, (2002), 287-294
- [6] Dekkers, R.: Aardkundige Mededelingen, 13 (2003), 109-120
- [7] Bannenbergh, N.: Demands on refractory material for clean steel production, (1995), *In: Global Development of Refractories*, Technical Association of Refractories, 36–59
- [8] Pleschiutschnigg, F.-P.: Dr.-Thesis "Das Verhalten oxidischer Einschlüsse sowie ihre Kontrolle in Al-beruhigtem Stahl während der Stahlerzeugung und des Stranggießens", Aachen, (1989), p. 182
- [9] Zimmermann, A.: Dr.-Thesis "Die Entstehung oxidische Einschlüsse im Stahl unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses feuerfester Materialien des Systems SiO₂-Al₂O₃", Clausthal, (1974), p. 50
- [10] Basu, S., Choudhary, S. K. and Girase, N. U.: ISIJ International, 44 (2004), 10, 1653-1660
- [11] Dawson, S.: Iron & Steelmaker, (1990), 4, 33-42
- [12] Dekkers R., Blanpain, B. and Wollants, P.: AIST Transactions, Iron and Steel Technology, (2004), 93-98
- [13] Vermeulen, Y., Coletti, B., Wollants, P., Blanpain, B. and Haers, F.: Steel Research International, 71 (2000), 10, 391-395
- [14] Dekkers, R., Blanpain, B., Wollants, P., Haers, F., Gommers, B. and Vercruyssen, C.: Steel Research International, 74 (2003), 6, 351-355
- [15] Hiraga, Y., Yashima, Y. and Fujii, K.: Journal of the Technical Association of Refractories, 15 (1995), 1, 22-27
- [16] Pack, A., Hoernes, S., Göbbels, M., Bross, R. and Buhr, A.: European Journal of Mineralogy, 17 (2005), 3, 483-493
- [17] Pack, A., Hoernes, S., Walther, T. and Bross, R.: European Journal of Mineralogy, 15 (2003), 1, 193-205
- [18] Droop, G. T. R.: Mineralogical Magazine, 51 (1987), 431-435
- [19] Valley, J. W., Kitchen, N., Kohn, M. J., Niendorf, C. R. and Spicizza, M. J.: Geochimica et Cosmochimica Acta, 59 (1995), 24, 5523-5531
- [20] Sharp, Z. D.: Geochimica et Cosmochimica Acta, 54 (1990), 5, 1353-1357
- [21] Pack, A.: Dr.-Thesis "Tracing the origin of oxide inclusions in continuously cast steel—An interdisciplinary approach", (2000), p. 164
- [22] Hagen, B.: Dr.-Thesis "Rekonstruktion von Metamorphosepfaden mit stabilen Isotopen: Möglichkeiten der Laserfluorinierung am Beispiel des Sächsischen Granulitgebirges", (2002), p. 179

- [23] Dole, M., Lane, G. A., Rudd, D. P. and Zaukelies, D. A.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 6 (1954), 65-78
- [24] Tuttle, R., Peaslee, K. D. and Smith, J. D.: *Effect of Nozzle Permeability on Clogging*, (2006), American Iron and Steel Institute, Technology Roadmap Program Office, Pittsburgh, PA 15220, USA.
- [25] Chialvoa, A. A. and Horita, J.: *The Journal of Chemical Physics*, 125 (2006), 034510
- [26] Taylor, H. P. J.: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 19 (1968), 1-71
- [27] Dekkers, R.: *Dr.-Thesis "Non-metallic inclusions in liquid steel"*, Leuven, (2002), p. 195
- [28] Turkdogan, E. T.: *Fundamentals of Steelmaking*, (1996), p. 331
- [29] Zhang, L. and Thomas, B. G.: *ISIJ International*, 43 (2003), 3, 271–291

13 Manuskript PACK et al. (2007)

Determination of oxygen triple isotope ratios of silicates without cryogenic separation of NF_3 — technique with application to analyses of technical O_2 gas and meteorite classification

A. Pack^{*1}, C. Toulouse^{1,2}, R. Przybilla¹

¹Universität Göttingen, Geowissenschaftliches Zentrum, Goldschmidtstraße 1, D-37077 Göttingen, Germany

²ThyssenKrupp Steel AG, Metallurgy Division, Steel Production, QC & Process Development, Kaiser-Wilhelm-Straße 100, D-47166 Duisburg, Germany

*Correspondence author is Andreas Pack: apack@uni-goettingen.de

A novel technique is described to determine $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ with high accuracy and precision by using IR laser fluorination with F_2 as reaction gas. The technique includes precise monitoring of the intensity ratio of the $^{14}\text{NF}_2$ ($m/z = 52$) to O_2 signal. The correlation between intensity of $^{14}\text{NF}_2$ and positive error in $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ allows correction of measured data to obtain reliable $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ values. The resultant error in $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ of a single measurement after correction is in the range of $\pm 0.06\text{‰}$, i.e. sufficiently small to permit the technique to be useful for meteorite classification. Our data of technical O_2 , in combination with literature data, suggest a negative anomaly of tropospheric air O_2 with $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = -0.344 \pm 0.015\text{‰}$ (1σ).

13.1 Introduction

13.1.1 Stable oxygen isotopes

Oxygen is the third most abundant element in the solar system¹. Terrestrial oxygen (in natural minerals, liquids and gases) is a mixture of three stable isotopes comprising of $\sim 99.8\%$ ^{16}O , $\sim 0.04\%$ ^{17}O and $\sim 0.2\%$ ^{18}O . In rocks, natural fluids and atmospheric gases, the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -ratio varies in a range from -8% ² to $+10\%$ ³ compared to ratio of seawater⁴. Differences in oxygen isotope ratios are usually very small and therefore expressed in form of the δ -notation

$$\delta^x\text{O}_{\text{VSMOW}} = \left(\frac{\left(\frac{x\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{x\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{VSMOW}}} - 1 \right) \times 1000$$

with $x = 17, 18$. VSMOW denotes the oxygen isotope ratio of the international seawater standard, which has a $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ -ratio of 3.7990×10^{-4} and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -ratio of 2.00517×10^{-3} (5,6).

The first scientific application of stable oxygen isotope variations ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) was in geology, namely the determination of palaeotemperatures by means of the fractionation between marine carbonates and water^{7,8}. Today, stable oxygen isotope analyses are widely used in fields such as geology, cosmochemistry or life sciences.

13.1.2 Mechanisms of isotope fractionation

Mass-fractionation is used as general term to describe shifts in isotope ratios. In literature, mass-dependent fractionation is distinguished from so-called mass-independent isotope fractionation⁹.

Strictly speaking, all mechanisms related to fractionation among isotopes and isotopologues are mass-dependent.

Variations in isotope ratios may result from differences in isotopologue formation-rates during nucleosynthesis¹⁰, photochemical processes¹¹, or differences bond strength of coexisting phases^{8,12,13}. In kinetically-controlled reactions, isotopic fractionation results from the respective isotopologues reacting at slightly different rates. Kinetic fractionation is also important in processes where transport plays a role (e.g. diffusion)¹³. With few exceptions^{9,14} isotopic fractionation by physical or chemical processes results in changes of the $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ -ratio being approximately half the magnitude of the corresponding change to the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -ratio. This so-called “mass-dependent” fractionation results in terrestrial rocks fitting a line with slope ~ 0.52 in the $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ diagram. This line is often referred as the terrestrial fractionation line (TFL), with material that falls off the line as isotopically anomalous. An isotopic anomaly may be due to “mass-independent” fractionation processes^{15,16}, but also (to a limited extent) may derive from mass-dependent fractionation processes that are characterized by a slope, which is slightly different from that of the reference line¹³.

The magnitude of an isotopic anomaly is described by the $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$, which is the vertical distance of the respective sample from the TFL in $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ space, with

$$\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 10^3 \ln \left(\frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}}{10^3} + 1 \right)$$

and $x = 17, 18$. $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ denotes the linearized form of the δ -notation (see¹⁷ and¹⁸ for details). The isotope anomaly is defined as

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = \delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}} - \beta \times \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$$

β is the slope of the TFL in the $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ space. The value of β for the TFL shows small variations (0.5240 – 0.5266) that are, however, not related to differences in laboratory instrumentation¹⁹. Miller¹⁸ reported a β -value of 0.5247. Since terrestrial rocks^{18,19} and waters²⁰ fit on fractionation lines of similar (but not identical) slopes, little attention has been drawn to oxygen triple isotope analyses among geologists.

R. Clayton and his co-workers were the first to report chondritic components that fall far outside the TFL¹⁵ ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} \geq -25\text{‰}$). They concluded that chondrites sampled material from different nucleosynthetic reservoirs, i.e. different stellar sources. More recently, isotope self-shielding is favored to have caused variations in the $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}/\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ -ratio in planets, asteroids and meteorite components^{11,21,22}. Isotope analyses of solar wind that has been implanted in lunar metals show that asteroids and terrestrial planets differ in $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ from the bulk solar system (represented by the Sun)²³. This implies that asteroids and terrestrial planets have acquired their non-solar oxygen isotopic compositions during condensation and isotopic exchange in a gas irradiated by UV light, which places strong constraints on a few regions of the solar accretion disk where this is possible.

Since the observation of isotopically anomalous solar system and atmospheric components, a wealth of new information has been obtained through high precision determination of $\delta^{17}\text{O}$ along with $\delta^{18}\text{O}$ (see review article by M. H. Thiemens⁹).

13.2 Techniques and problems related to analysis of $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$

Precise analyses of $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ of rocks and minerals are obtained by mass spectrometry on O_2 that is liberated whilst heating the sample by means of a wire-bound tube furnace²⁴ or by means of an infra red laser^{18,19,25-31}. In short, samples are reacted with BrF_5 or F_2 gas to form fluorides and O_2 , which is analyzed in a multi-collector gas mass spectrometer for $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$. It has been shown that IR laser fluorination is generally superior to conventional fluorination in Ni-autoclaves, namely for refractory materials^{25,30}.

Small amounts of material required (~1 mg) are a further advantage of laser fluorination.

A common problem that is related to $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ determination by means of fluorination is an isobaric interference on $m/z = 33$ that gives $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ -values that range from correct (no interference) to erroneously high (up to >100‰).

The interfering species was suggested to be ^{14}NF , a fragment of the NF_3 molecule^{29,31-33}. The origin of nitrogen can be intrinsic (e.g. N-rich enstatite chondrites), due to incomplete F_2 cleaning or leaks.

Unless in case of isotope ratio monitoring gas mass spectrometry, analyses with a dual inlet system do not allow gas chromatographic separation of NF_3 from O_2 .

Clayton and Mayeda³² purified samples of O_2 by trapping at -196°C on 13X molecular sieve, from which it was released using ethanol slush at -115°C . At this temperature NF_3 is presumably kept on the molecular sieve and only O_2 is released. They report precision of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ of $\pm 0.17\text{‰}$ on the basis of a set of terrestrial samples. Other workers³¹ monitored the $m/z = 52$ signal after each measurement. In the event of a signal at $m/z = 52$ being detected, those authors adsorbed the O_2 back from the sample bellow of the mass spectrometer, onto 13X molecular sieve cooled to -196°C . The temperature of the molecular sieve was then raised to -115°C , at which temperature O_2 was released whilst NF_3 was retained. The purified O_2 was re-analyzed for isotopic composition. The precision of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ was reported to $\pm 0.024\text{‰}$ ³¹. Rumble III et al.³³ report that NF_3 can be trapped at 80°C on 5Å molecular sieve; a temperature at which O_2 is not trapped. Wiechert et al.²⁹ report that $m/z = 52$ was routinely monitored, but that no signal was observed. They report a precision of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ of $\pm 0.05\text{‰}$ for a single analysis.

13.3 Objective of this study

The fact that published high-precision $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ data (obtained by conventional dual inlet gas mass spectrometry) were exclusively reported from laboratories that use BrF_5 in combination with cryogenic trapping of NF_3 may suggest that NF_3 is less a problem with BrF_5 than with F_2 . BrF_5 , however, is practically unavailable on the market any more.

We are aware of three laboratories (University of Bonn, University of Göttingen, CNS Pisa) that used or use F_2 as reaction agent, in which large apparent excess $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ (up to $>100\text{‰}$) is measured, presumably due to massive isobaric interference through ^{14}NF . Due to the problem of availability of BrF_5 , F_2 is likely to be the preferred fluorination agent for many existing and certainly for new laboratories. These laboratories may all face the same problem with too high $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ values.

Our own laboratory experiments showed that purification with different types of 13X molecular sieve failed to remove the large quantities of NF_3 contamination in the laser line with F_2 as

reaction agent. Trapping of NF_3 on 5\AA molecular sieve has not been tested during this study, but has been shown by previous work³³ to be very slow.

Therefore a method has been developed to overcome the analytical problems related to isobaric interference on $m/z = 33$ without the necessity of differential cryogenic trapping of NF_3 . The goal is to obtain reliable and precise $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ measurements of silicate rocks and silicate and oxide minerals with an IR laser fluorination line and F_2 as reaction gas.

High-precision analyses of the oxygen triple isotope composition of rocks and minerals are essential for the oxygen isotope characterization of meteorites, to assist their classification.

A side issue was to show if technical O_2 could be used to trace the magnitude of the isotope anomaly of tropospheric O_2 . We have directly compared analyses of technical O_2 with analyses of terrestrial rocks and minerals, for which $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = 0\text{‰}$.

13.4 Experimental

13.4.1 Sampling

For the purpose of testing the technique, a set of 52 anhydrous minerals and rocks (San Carlos olivine, hematite, chromite, low-Ca pyroxene, corundum, chert, quartz, garnet, mid ocean ridge basalt) from igneous and low-grade metamorphic rocks has been analyzed in the time between January and June 2007. These minerals were assumed to fall on the TFL. We have not included any materials from ultra high-pressure rocks that were observed to fall on a fractionation line with a slightly different slope¹⁹. The minerals were handpicked single grains that were cleaned in ethanol and distilled water. Terrestrial samples were used as $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ reference for O_2 gas analyses and a meteorite specimen.

Technical O_2 (>99.99%) was sampled from our reference gas bottle ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 12.5\text{‰}$) and at the ThyssenKrupp Steel plant in Duisburg (Germany), respectively. A total of 5 gas samples were measured with 4 samples collected in the steel plant in a time interval of several months. The gas was used for decarburization of the carbon-rich raw iron.

13.4.2 Instrumentation

The fluorination line used is similar to that described by Z. D. Sharp²⁶. Major differences, however, are that F_2 is used instead of BrF_5 and that O_2 is not reacted to CO_2 .

1 – 2 mg silicate samples are loaded into a Ni sample holder and evacuated over night. Samples are fluorinated using a 50 W CO₂ laser ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) and purified³⁴ F₂ gas (~20 mbar). Excess F₂ is reacted with heated (~150°C) NaCl to NaF. Cl₂ is collected in a cold trap at –196°C. Sample O₂ is then trapped at –196°C on 5Å molecular sieve located close to the dual inlet system of a FINNIGAN DELTA+ mass spectrometer. The mass spectrometer is equipped with three Faraday cups (#1 – #3) with 3×10^8 , 3×10^{11} and $1 \times 10^{11} \Omega$ feedback resistors for simultaneous measurement of m/z 32, 33 and 34. After 6 – 10 min trapping, O₂ is expanded into the sample bellows of the mass spectrometer by means of heating the molecular sieve to ~80°C. The pressure in the bellows (sample and reference) was adjusted to obtain a signal between ~2.5 and ~5 V, respectively, on cup #1. This range is well within the linear range of the FINNIGAN DELTA+ mass spectrometer.

After equilibration, the sample is analyzed using the conventional dual inlet system and compared with bottled reference O₂ of known $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (+12.5‰). The $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ value of reference O₂ was chosen as +6.55‰. It will be demonstrated, however, that this value is incorrect. Therefore, data reported on base of the approximate assumption that bottle O₂ has $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}} = +6.55\text{‰}$, are expressed as $\delta'^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}^*}$ instead of $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$. $\Delta'^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ values that are calculated on base of $\delta'^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}^*}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ of reference O₂ of +6.55 and 12.5‰, respectively, are specified as $\Delta'^{17}\text{O}_{\text{TFL}^*}$.

Scans of the m/z = 52 signal were performed by using the most sensitive detector (cup #2).

O₂ gas was samples in pre-evacuated 700 ml steel flasks. The gas was expanded to the inlet system of the gas mass spectrometer by connecting the flasks using high-vacuum SWAGE-LOCK tube fittings and stainless steel bellow valves. No cryogenic trapping step was required.

13.5 Results

The uncorrected results of triple oxygen isotope analyses of terrestrial samples are displayed in the $\delta'^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}^*}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ space in Figure 1 (N = 52). The materials span a range in $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ from –4.7 to + 23.6‰. The data points displayed in Figure 1 source from two sets of experiments.

Those samples that are termed NF₂-free in Figure 1 (N = 20, open triangles) were selected from analytical sessions in the time between January and March 2007. The sample were chosen on base of their low $\Delta'^{17}\text{O}_{\text{TFL}^*}$ values and/or on base of absence of a signal at m/z = 52,

which has been proven by magnetic field scans of the sample gas after analysis. Regression analysis gives a line with

$$\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}^*} = 0.524 \pm 0.006 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} + 0.40 \pm 0.06\text{‰}.$$

The regression parameters were calculated using the ISOPLOT macro for EXCEL³⁵ ($R^2 > 0.999$). The intercept at $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}^*} > 0$ indicates that the bottle oxygen in use is isotopically anomalous, i.e. has an actual $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}} < 6.55\text{‰}$.

The majority of natural silicate samples that were run in the sessions between January and March 2007, however, show apparent excess in ^{17}O through erroneously high $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}^*}$ values. Because scans of the $m/z = 52$ signal were not carried out under the same conditions, we cannot include these samples to our correction procedure.

A second set of samples was analyzed between April and June 2007 (Figure 1, $N = 32$, open circles). Samples from this set were systematically scanned for a signal at $m/z = 52$. Samples fall on or above a slope ~ 0.5 line in the $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}^*}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ space with apparent ^{17}O -excess ranging from ~ 0 up to $\sim 40\text{‰}$. The presence of erroneously high $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}^*}$ values is not related to a specific sample material. A weak relation between the number of samples analyzed from a single holder and the apparent excess in ^{17}O is observed. The first samples usually showed the highest apparent excess in ^{17}O , whereas those run at the end of a batch of 19 samples often showed little or no apparent ^{17}O excess.

In order to trace the origin of erroneously high $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}^*}$ values, we have conducted magnetic field scans across the $^{14}\text{NF}_2^+$ peak ($m/z = 52$) after each run. NF_2 and the presumably interfering NF are fragments of the NF_3 molecule. Scanning data for gas that was extracted from a garnet are shown in Figure 2 (open circles). Reference O_2 was scanned for background subtraction (Figure 2, solid circles). Four parameters (I_a , I_b , $I_b^{\text{O}_2}$, $I_b^{\text{NF}_2}$) are indicated in Figure 2. I_a is the intensity of the O_2 background before the $m/z = 52$ peak. In order to correct erroneously high $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}^*}$ values, it is necessary that $I_a \propto I_{m/z=32}^{\text{O}_2}$. The data in Figure 3 show that this condition is fulfilled and that I_a can be used as measure for $I_{m/z=32}^{\text{O}_2}$, i.e. for the O_2 partial pressure in the source. Parameter $I_b^{\text{O}_2}$ is the contribution of the O_2 background to the intensity of the $m/z = 52$ peak. $I_b^{\text{O}_2}$ has to be subtracted from the total signal I_b in order to obtain the net intensity $I_b^{\text{NF}_2}$ of the $^{14}\text{NF}_2$ fragment. The net intensity $I_b^{\text{NF}_2}$, in relation to the O_2 partial pressure is a measure for the amount of ^{14}NF that interferes with $^{33}\text{O}_2$; it is assumed that $I_b^{\text{NF}_2} \propto I_{m/z=33}^{\text{NF}}$. The value of $I_b^{\text{O}_2}$, however, is inaccessible for samples that contain NF_2 .

Therefore, we have determined the relation between $I_b^{O_2}$ and I_a from scans of reference O_2 , which is assumed to be devoid of NF_2 and NF . A linear relation is observed for all samples, which allows determination of $I_b^{O_2}$ as function of I_a for samples with $I_b^{NF_2} > 0$ mV (Figure 4).

Knowing the relation between I_a and $I_b^{NF_2}$ and knowing the value of I_b allows calculation of the $I_b^{NF_2}$ net intensity by means of the relation $I_b^{NF_2} = I_b - I_b^{O_2}$. The contribution of $^{14}NF_3$ to the $^{17}O^{18}O$ signal is assumed to be proportional to the $I_b^{NF_2}/I_a$ -ratio with $I_a \propto I_{m/z=32}^{O_2}$ (Figure 3).

The relation between apparent ^{17}O excess and the $I_b^{NF_2}/I_a$ -ratio is shown in Figure 5. The ^{17}O excess is expressed in terms of $\Delta^{17}O_{TFL*} = \delta^{17}O_{VSMOW*, uncorrected} - 0.5237 \times \delta^{18}O_{VSMOW}$. Data for individual days fall on single lines that show small variations in slope (m) and intercept (k). The correct $\delta^{17}O_{VSMOW}$ values are calculated using the relation:

$$\delta^{17}O_{VSMOW} = \delta^{17}O_{VSMOW*, uncorrected} - m \times \frac{I_b^{NF_2}}{I_a} - k$$

with m and k being the regression parameters of the relation of apparent $\Delta^{17}O_{TFL*}$ vs $I_b^{NF_2}/I_a$.

The values for $\Delta^{17}O_{TFL}$ are generally a function of β , which was taken from the dataset of apparently NF_3 -free samples. The validity of this choice is illustrated in Figure 6, which shows $\delta^{17}O_{VSMOW}$ vs $\delta^{18}O_{VSMOW}$ (top) and $\Delta^{17}O_{TFL}$ as function of $\delta^{18}O_{VSMOW}$ (bottom). No systematic variation between $\Delta^{17}O_{TFL}$ and $\delta^{18}O_{VSMOW}$ is observed, which supports that β is 0.5237. In case of improper choice of β , a systematic increase or decrease of $\Delta^{17}O_{TFL}$ with $\delta^{18}O_{VSMOW}$ would be observed for terrestrial samples. The overall error in $\Delta^{17}O_{TFL}$ of a single measurement is in the range of $\pm 0.06\%$ (Figure 6, bottom).

The weighted average slope is $m_{average} = 5.25 \pm 0.05$ ($N = 7$, 1σ). The intercepts k range between +0.32 and +0.52‰, respectively. The weighted average intercept is $0.348 \pm 0.014\%$ ($N = 7$, 1σ). Including data of NF_3 free experiments ($k = -0.40 \pm 0.06\%$), an average intercept calculated to $k = 0.36 \pm 0.05\%$. This intercept is related to the anomaly of bottle O_2 with $\Delta^{17}O_{TFL} = -0.36 \pm 0.05\%$ (1σ).

We have analyzed 5 samples of high-purity ($>99.99\%$) technical O_2 with $\delta^{18}O_{VSMOW}$ values of +0.9, +12.5 and $\sim +24\%$ ($N = 3$), respectively. The corresponding $\Delta^{17}O_{TFL*}$ values are -0.33, -0.33 and -0.34 to -0.37‰, respectively (Figure 7). We used a β value of 5.237 for calculation of $\Delta^{17}O_{TFL}$. The error of $\Delta^{17}O_{TFL}$ for O_2 samples is typically in the range of $\pm 0.05\%$ (1σ).

In order to test the correction procedure, we have analyzed meteorite material that was provided by A. Bischoff (Münster, Germany). The first analysis gave $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = +3.6\text{‰}$, $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}} = +1.7\text{‰}$ and $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = -0.19\text{‰}$. No signal that was related to the presence of $^{14}\text{NF}_2$ in the sample gas was observed for this sample (i.e. $I_b^{\text{NF}_2} = 0$). The second analysis gave $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = +3.5$, $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}} = +1.6\text{‰}$, $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = -0.22\text{‰}$. The correct $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ value has been calculated on base of $I_b^{\text{NF}_2} = 50.1$ mV, which corresponded to an apparent excess in ^{17}O of $+5.1\text{‰}$. The meteorite was the basaltic eucrite Juvinas. Our results are shown along with published HED achondrite data from Wiechert et al.²⁷ in Figure 8.

13.6 Discussion

Our raw data, i.e. uncorrected for ^{14}NF show a similar scatter $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ space as data published in Rumble III et al.³³ with the only difference that we have analyzed materials with a wider range in $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$. Data either fall on or above the TFL (Figure 1). Absence of correlation between $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ indicates that photochemical reactions, such as observed by Thiemens and Heidenreich¹⁶ by interaction of O_2 with UV light, are not responsible for erroneously high $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ values. The same conclusion was drawn by Rumble III et al.³⁶ for their UV laser fluorination line.

The excellent correlation between the intensity $I_b^{\text{NF}_2}$ of $^{14}\text{NF}_2^+$ signal on $m/z = 52$ and the apparent deviation of terrestrial samples from the TFL is strong evidence that the ^{14}NF fragment is the only cause for erroneously high $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ values that are usually obtained in our laboratory. Although less well developed, a similar correlation between the $m/z = 52$ peak and the $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ has been observed by Rumble III et al.³³, who used an UV laser instead of a CO_2 laser. The quality of the data in their Figure 6 indicates that these data were not suitable for a correction. We have not analyzed material that contained carbon. Therefore, we can only conclude that components such as CF_4 , as discussed by Robert et al.²⁰ and Wiechert et al.^{27,29}, do probably not play a role with respect to measurement of $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ of carbon free silicates and oxides.

Our data show that $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ analyses with accuracy and precision in the range of $\pm 0.06\text{‰}$ are possible on NF_3 contaminated samples, as is typical for IR laser fluorination with F_2 as reaction agent. Cryogenic separation of NF_3 either on 13X or 5Å molecular sieve is not required. The NF-correction can be applied for samples that show apparent ^{17}O excess as high as $+40\text{‰}$. In order to avoid additional errors that are related to extrapolation, samples with un-

known $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}^*}$ should show $I_b^{\text{NF}_2}/I_a$ -ratios that are comparable to the ratios of the terrestrial samples that are used for the correction.

We have obtained a β value of 0.5237 for terrestrial rocks and minerals. This is identical to the β value of 0.5240 ± 0.0015 that has recently been reported by Rumble et al.¹⁹ for terrestrial rocks (excluding ultra high-pressure garnets).

Our data indicate that the bottle O_2 that is used as reference gas ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = +12.5\text{‰}$) is isotopically anomalous with $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = -0.36 \pm 0.05\text{‰}$. Bottle O_2 is produced by liquefaction from air and is thus likely to inherit the anomaly of tropospheric O_2 . Four samples of technical O_2 from a steel plant show, within error, identical $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ -values, although they show wide variation in $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$. Robert et al.²⁰ erroneously assumed that their industrial reference O_2 falls on the TFL. Recasting their data into the $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ notation gives $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = -0.342\text{‰}$ ($\beta = 0.5279$) for their reference O_2 . Miller et al.¹⁸ calculated a $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ value of tropospheric O_2 to -0.340‰ . He used published isotope data^{37,38}. In a recent abstract, Young and Zigeler³⁹ reported $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = -0.347\text{‰}$ for tropospheric O_2 relative to rocks and minerals. Within error, our analyses of technical O_2 , along with literature data²⁰, show the same $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ than tropospheric O_2 ^{18,39} (Figure 7). The fact that technical O_2 shows a wide variation in $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$, but no correlated variation in $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ (Figure 7) indicates that fractionation during air liquefaction and rectification does fall on a line with β equal to that defined by rocks and minerals.

We conclude that technical O_2 inherits the isotope anomaly of air O_2 , from which it is produced. The average $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ of tropospheric O_2 is $-0.344 \pm 0.015\text{‰}$. This value was calculated from our data of technical O_2 ($N = 5$) and from literature data on technical and tropospheric O_2 ^{18,20,39} ($N = 8$). If the anomaly results solely from kinetic fractionation during respiration, $\beta_{\text{respiration}}$ would be $-0.344\text{‰}/23.5\text{‰} = -0.015$ lower than the β_{TFL} . Assuming $\beta_{\text{TFL}} = 0.524$ ^{19, this study}, $\beta_{\text{respiration}}$ would be 0.509. Although such a value is feasible with respect to kinetic fractionation¹³, it was shown by experimental work by Luz et al.^{40 (and references therein)} that respiration fractionates oxygen along a line with $\beta_{\text{respiration}} = 0.518$. It was suggested by Miller et al.¹⁸ that this indicates that the $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ of tropospheric O_2 is caused by respiratory fractionation and influx of anomalous stratospheric O_2 . In view of our data, respiration accounts for an anomaly of $(0.518 - 0.524) \times 23.5\text{‰} = -0.141\text{‰}$, which is 41‰ of the total anomaly of tropospheric O_2 ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = -0.344\text{‰}$). The remaining 59% of the anomaly should be caused by influx of isotopically anomalous O_2 from the stratosphere. Photosynthetic O_2 is regarded to be isotopically normal⁴¹.

Wiechert et al.²⁷ reported a mean $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ for eucrites, howardites and diogenites (excluding Ibitira) of $-0.219 \pm 0.004\text{‰}$ (see their data in Figure 8). Our mean datum of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = -0.21 \pm 0.03\text{‰}$ for Juvinas is, within error, identical to the latter value showing that our technique is applicable to cosmochemical problems. Clayton et al.⁴² reported $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = +3.48\text{‰}$ and $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = -0.28\text{‰}$ for Juvinas. They gave an error for $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ of $\pm 0.1\text{‰}$. Our data of $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = +3.6$ and $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = -0.21\text{‰}$ are identical to data from the more recent determination by Wiechert et al.²⁷.

13.7 Conclusions

Interference of the ^{14}NF fragment on the $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ isotopologue is detrimental to precise $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ analyses of silicates and oxides by means of laser fluorination with F_2 as reagent. It is demonstrated that the contribution of $^{14}\text{NF}^+$ on $m/z = 33$ is proportional to the amount of the $^{14}\text{NF}_2$ fragment ($m/z = 52$) in the sample gas. Analyses of a small set of samples with known $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}/\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ -ratio (i.e. terrestrial rocks and minerals with $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = 0\text{‰}$) allow correction of the measured $\delta^{17}\text{O}$ values in order to obtain correct $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ data. The correction can be applied to analyses of samples with unknown $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$, like carbon free meteorites. The technique, however, has not yet been tested for carbon containing materials like carbonaceous chondrites or ureilites. For carbon free silicates and oxides, the overall uncertainty in $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ is in the range of $\pm 0.06\text{‰}$, i.e. comparable to results from laboratories that either have no NF_3 contamination or that can separate NF_3 from O_2 in the sample gas.

$\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ data of technical O_2 with wide variety in $\delta^{18}\text{O}$ are, within error, identical to analyses of tropospheric O_2 . We suggest that tropospheric has a $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}} = -0.344 \pm 0.015\text{‰}$ with 41% of this anomaly caused by respiratory fractionation and 59% caused by influx of stratospheric O_2 to the troposphere.

A shortcoming of the method that is described here is that a number of terrestrial rocks has to be measured before analyzing a sample with unknown $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$. This is time-consuming and leads to a considerable reduction of the sample throughput.

13.8 Acknowledgements

A. Bischoff (Münster) is thanked for providing meteorite material. Funding through the Deutsche Forschungsgemeinschaft (grant PA909/2-1, Emmy-Noether Program), ThyssenKrupp Steel AG (Duisburg, Germany) and the University of Göttingen (Germany) is acknowledged. Helpful and detailed comments by M. Miller and an anonymous reviewer helped improving the manuscript.

13.9 References

1. Lodders K. *Astrophys. J.* 2003; **591**: 1220.
2. Fujita K, Abe O. *Geophys. Res. Ltrrs.* 2006; **33**: L18503.
3. Savarino J, Kaiser J, Morin S, Sigman DM, Thiemens MH. *Atmos. Chem. Phys.* 2007; **7**: 1925.
4. Coplen TB, Hopple JA, Böhlke JK, Peiser HS, Rieder SE, Krouse HR, Rosman KJR, Ding T, Vocke RDJ, Révész KM, Lamberty A, Taylor P, DeBièvre P. *Compilation of Minimum and Maximum Isotope Ratios of Selected Elements in Naturally Occurring Terrestrial Materials and Reagents*. United States Geological Survey: Reston, 2002; 98.
5. Baertschi P. *Earth Planet. Sci. Ltrrs.* 1976; **31**: 341.
6. Li W, Ni B, Jin D, Chang TL. *Kexue Tongbao* 1988; **33**: 1610.
7. Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam H, Urey HC. *J. Geol.* 1951; **62**: 417.
8. Urey HC, Epstein S, McKinney CR. *Geol. Soc. Am. Bull.* 1951; **62**: 399.
9. Thiemens MH. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 2006; **34**: 217.
10. Nagashima K, Krot AN, Yurimoto H. *Nature* 2004; **428**: 921.
11. Clayton RN. *Nature* 2002; **415**: 860.
12. Urey HC. *J. Chem. Soc.* 1947; **40**: 562.
13. Young ED, Galy A, Nagahara H. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2002; **66**: 1095.
14. Bao HM, Thiemens MH, Farquhar J, Campbell DA, Lee CCW, Heine K, Loope DB. *Nature* 2000; **406**: 176.
15. Clayton RN, Grossman L, Mayeda TK. *Science* 1973; **182**: 485.
16. Thiemens MH, Heidenreich JEI. *Science* 1983; **219**: 1073.
17. Hulston JR, Thode HG. *J. Geophys. Res.* 1965; **70**: 3475.
18. Miller MF. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2002; **66**: 1881.
19. Rumble D, Miller MF, Franchi IA, Greenwood JP. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2007; **71**: 3592.
20. Robert F, Rejou MA, Javoy M. *Earth Planet. Sci. Ltrrs.* 1992; **108**: 1.
21. Navon O, Wasserburg GJ. *Earth Planet. Sci. Ltrrs.* 1985; **73**: 1.
22. Lyons JR, Young ED. *Nature* 2005; **435**: 317.
23. Hashizume K, Chaussidon M. *Nature* 2005; **434**: 619.
24. Taylor BE. in PA De Groot (ed.) *Handbook of Isotope Analytical Techniques*. Elsevier: 2004; 400.

25. Eiler JM. in JW Valley, DR Cole (eds.) *Stable Isotope Geochemistry*. Mineralogical Society of America: Washington, D.C., 2001; 319.
26. Sharp ZD. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1990; **54**: 1353.
27. Wiechert UH, Halliday AN, Palme H, Rumble D. *Earth Planet. Sci. Ltrrs.* 2004; **221**: 373.
28. Wiechert U, Halliday AN, Palme H, Rumble D. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2002; **66**: A834.
29. Wiechert U, Halliday AN, Lee DC, Snyder GA, Taylor LA, Rumble D. *Science* 2001; **294**: 345.
30. Pack A, Hoernes S, Göbbels M, Broß R, Buhr A. *Eur. J. Min.* 2005; **17**: 483.
31. Miller MF, Franchi IA, Sexton AS, Pillinger C, T. *Rap. Comm. Mass. Spectrom.* 1999; **13**: 1211.
32. Clayton RN, Mayeda TK. *Earth Planet. Sci. Ltrrs.* 1983; **62**: 1.
33. Rumble III D, Farquhar J, Young ED, Christensen CP. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1997; **61**: 4229.
34. Asprey LB. *J. Fluor. Chem.* 1976; **7**: 359.
35. Ludwig KR. *Berkeley Geochronology Center Special Publ.* 2003; **4**: 71 pp.
36. Rumble DI, Farquhar J, Young ED, Christensen CP. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1997; **61**: 4229.
37. Luz B, Barkan E, Bender ML, Thiemens MH, Boering KA. *Nature* 1999; **400**: 547.
38. Kroopnick P, Craig H. *Science* 1972; **175**: 54.
39. Young ED, Ziegler K. *Eos Transactions, AGU Joint Assembly* 2006; **87**: V43C.
40. Luz B, Barkan E. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2005; **69**: 1099.
41. Helman Y, Barkan E, Eisenstadt D, Luz B, Kaplan A. *Plant Physiol.* 2005; **138**: 2292.
42. Clayton RN, Onuma N, Mayeda TK. *Earth Planet. Sci. Ltrrs.* 1976; **30**: 10.

13.10 Figures

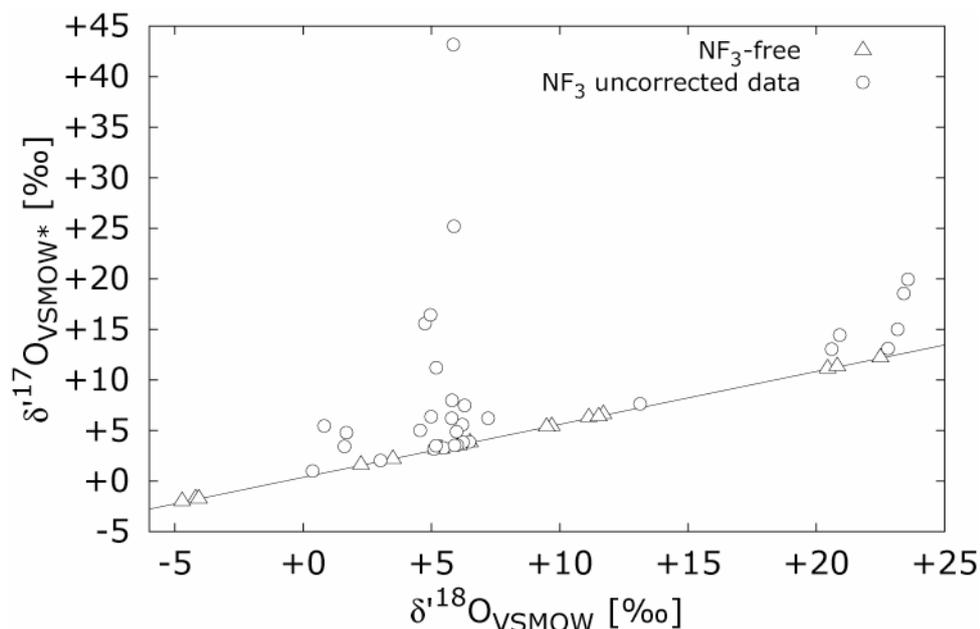


Figure 1. (top) Plot of $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}^*}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ of anhydrous minerals from terrestrial igneous rocks. The analyses displayed as solid circles were used for the regression analysis which gives $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}^*} = 0.524 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} + 0.40\text{‰}$.

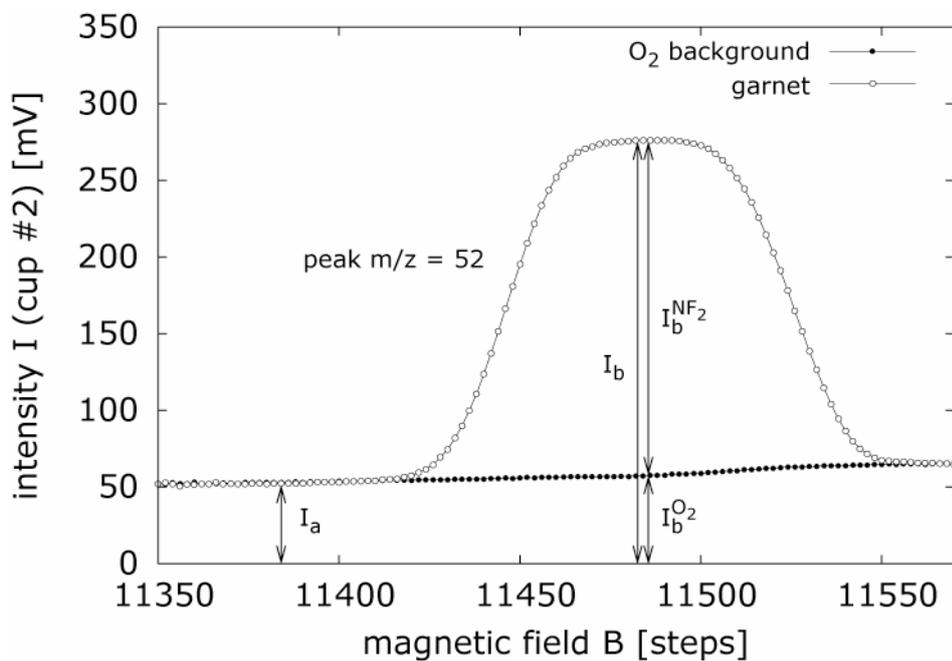


Figure 2. Plot of the intensity on detector cup #2 vs the magnetic field strength across the $m/z = 52$ peak. Shown are data for bottle O_2 and O_2 that was extracted from a terrestrial garnet.

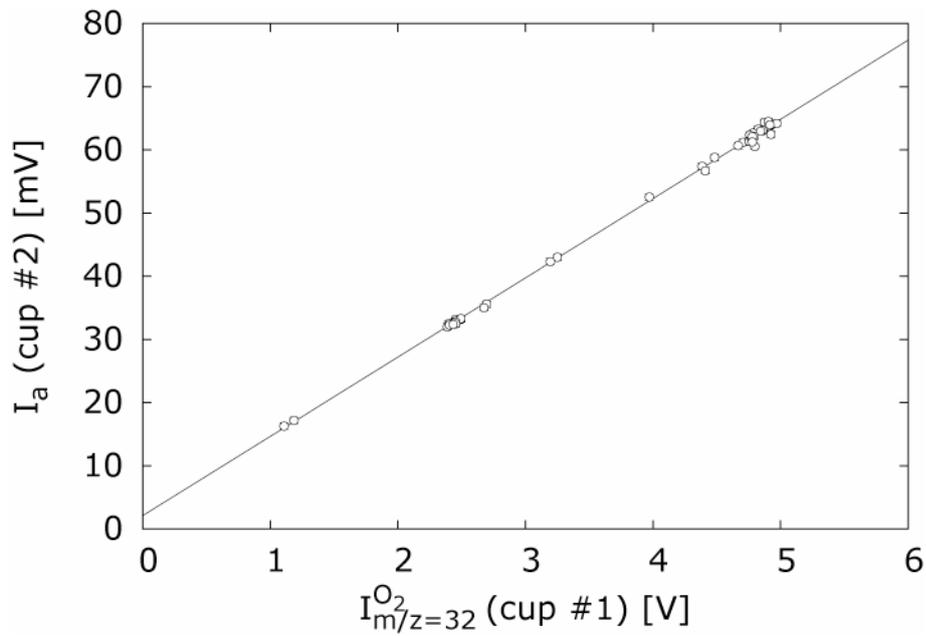


Figure 3: Plot of I_a vs $I_{m/z=32}^{O_2}$ of reference O_2 and minerals and rocks.

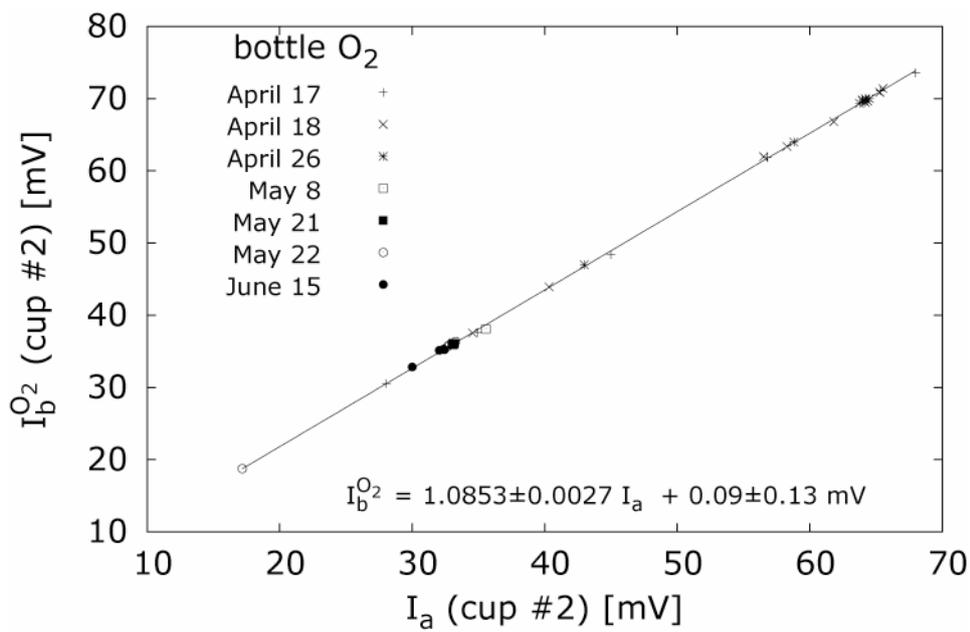


Figure 4: Plot of $I_b^{O_2}$ vs I_a for reference O_2 samples with the result of the linear regression calculation.

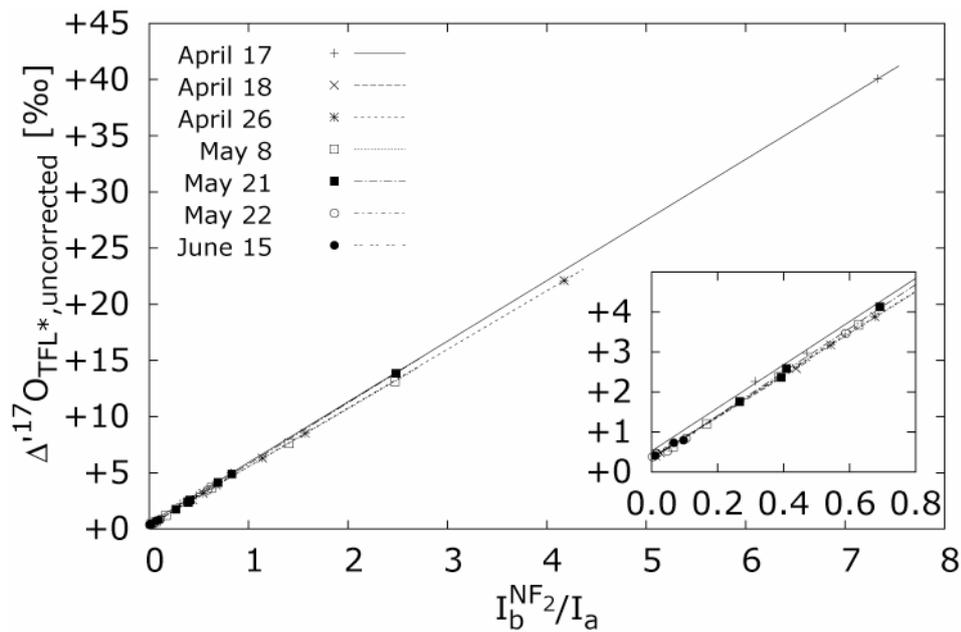


Figure 5. Plot of the uncorrected $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}^*}$ values vs the $I_b^{\text{NF}_2}/I_a$ intensity ratios. The linear regression lines are shown for the different days.

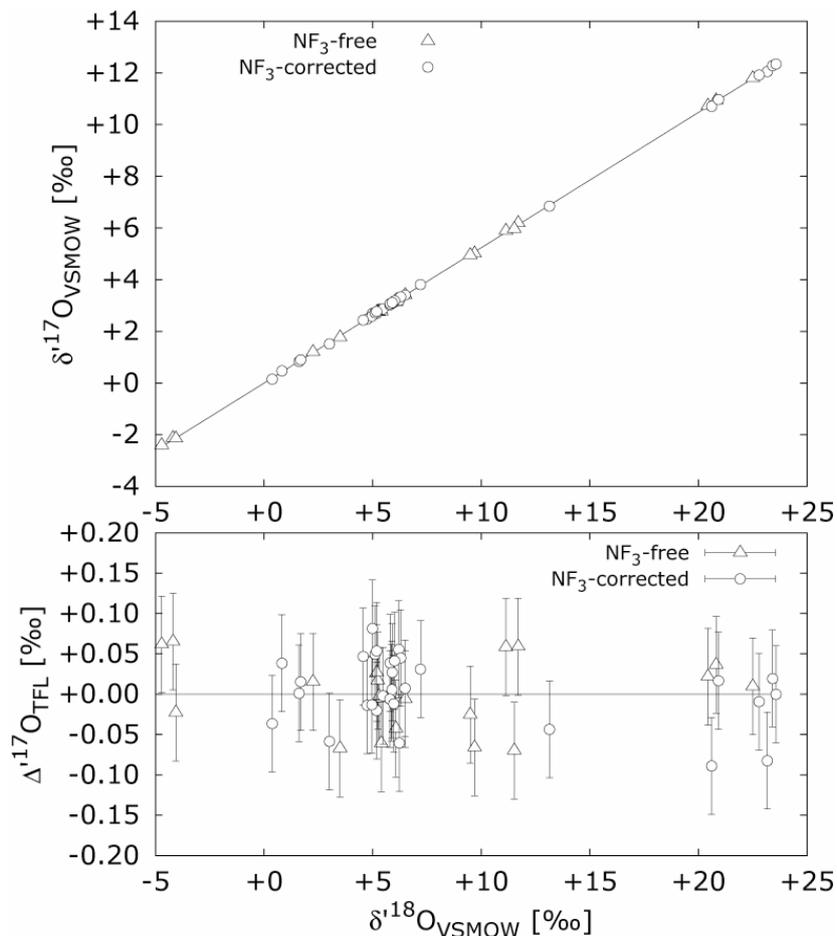


Figure 6. (top) Plot showing the corrected $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ of terrestrial mineral and rock samples ($N = 52$). The data fall on a single line with slope $\beta = 0.5237$. (bottom) Plot of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ of the same samples. The vertical error bars correspond to an uncertainty of $\pm 0.06\text{‰}$ in $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$.

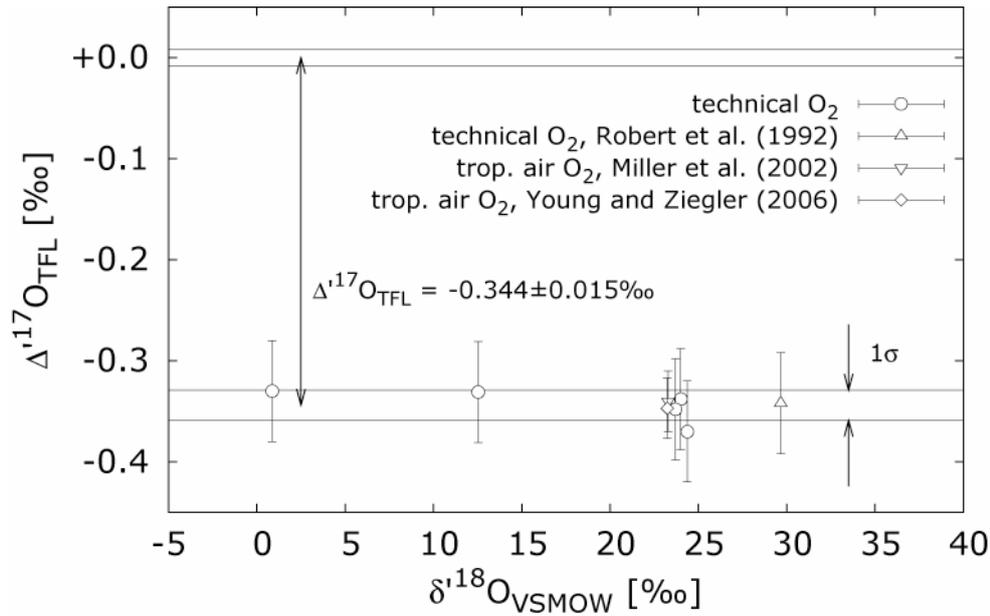


Figure 7. Plot of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{TFL}}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ of technical O_2 (this study; Robert et al.²⁰) and of tropospheric O_2 from Miller et al.¹⁸ and Young and Ziegler³⁹. The error for the mean value of rocks and minerals on the TFL was calculated using data from this study (N = 52) and data from Robert et al.²⁰ (excluding water analyses).

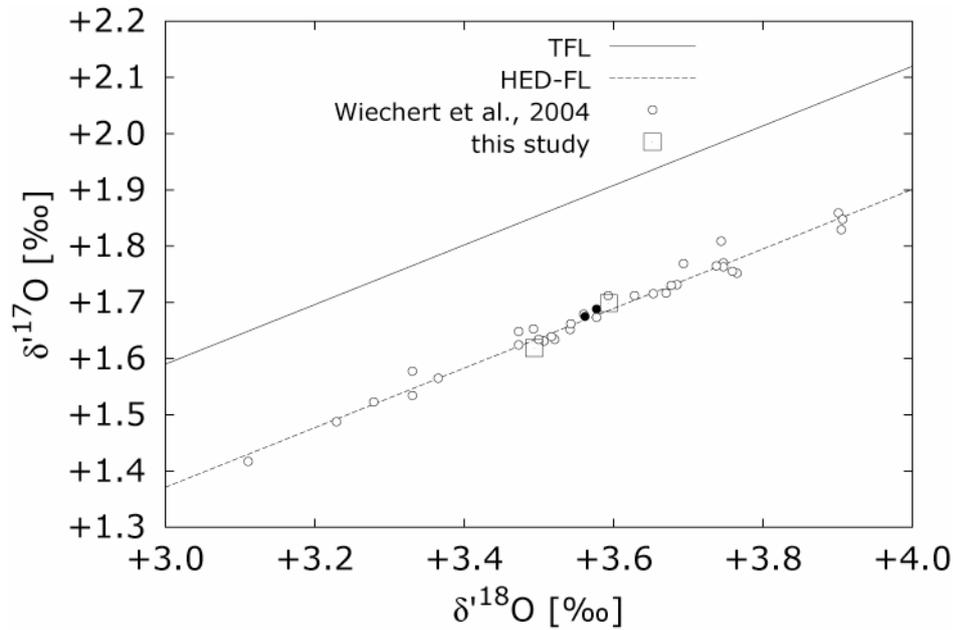


Figure 8. Oxygen three isotope diagram showing data from HED meteorites from Wiechert et al.²⁷ (open circles), including Juvinas (solid circles). Juvinas data from this study are shown as open squares. HED-FL denotes the HED parent body mass fractionation line.

14 Curriculum Vitae

Persönliche Daten	Christoph Toulouse Geburtsdatum/-ort: 21.11.1975 in Aachen Familienstand: ledig Nationalität: deutsch/französisch
Sprachen	Muttersprachen Deutsch und Französisch
Schulbildung	06.1997 Abitur am Maria-Wächtler-Gymnasium in Essen
Zivildienst	08.1997 – 08.1998 Schwerbehindertenfahrdienst beim Deutschen Roten Kreuz in Essen
Hochschulbildung	10.1998 – 12.2004 Studium der Geographie, Geologie und Kartographie/Fernerkundung an der Ruhr-Universität Bochum Diplom-Gesamtnote: „sehr gut“ 11.2005 – 12.2007 Promotion im Hauptfach Mineralogie mit den verwandten Fachgebieten Isotopengeologie und Kristallographie an der Leibniz Universität Hannover und der Georg-August-Universität Göttingen Note Dissertation: „sehr gut“ Note Disputation: „sehr gut“
Anstellungen	09.2004 – 09.2005 Zunächst Anstellung als studentische Hilfskraft, später als Dipl.-Geogr. in der Arbeitsgruppe Geotechnik der Emscher und Lippe Gesellschaft für Wassertechnik mbH in Essen 11.2005 – 03.2007 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mineralogie an der Leibniz Universität Hannover 04.2007 – 14.09.2007 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Geowissenschaftlichen Zentrum, Abteilung Isotopengeologie der Georg-August-Universität Göttingen seit 15.09.2007 Anstellung als Fachkoordinator Metallurgie im Direktionsbereich Rohstahl der ThyssenKrupp Steel AG in Duisburg