

**Untersuchung des Einflusses von verschiedenen
Pfannenschlacken auf den Verschleiß der
Feuerfestauskleidung von Stahlgießpfannen und
RH-Anlage**

Dissertation am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde der
Montanuniversität Leoben zur Erlangung des Grades eines
Doktors der montanistischen Wissenschaften

Franz Melcher

Leoben, Oktober 2009

Eidesstattliche Erklärung

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

Leoben, Oktober 2009

Dedicated to Annemarie

For your support and encouragement during our years together.

Thanks for a great time and all the best for your future.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen meiner Tätigkeit am Institut für Gesteinshüttenkunde der Montanuniversität Leoben entstanden. Besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn O.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Harald Harmuth für seine Unterstützung und seine hilfreichen Anregungen, die zum Entstehen dieser Arbeit in der vorliegenden Form maßgeblich beigetragen haben.

Weiters bedanke ich mich ganz herzlich bei Ao.Univ.-Prof. Dr.phil. Oskar W. Thalhammer für die Begutachtung der Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Industriepartnern RHI AG und voestalpine Stahl Linz AG sowie der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft, die diese Arbeit unterstützt haben.

Mein Dank gilt natürlich auch meinen Kollegen und Kolleginnen am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde für ihre fachliche Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

Phasenverzeichnis

Phasenname	Chemische Formel	Kurzschreibweise
Brownmillerit	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	C_4AF
Calciumaluminat	CaAl_2O_4	CA
Calciumdialuminat	CaAl_4O_7	CA_2
Calciumaluminat-Ferrit	$\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{Fe}_4\text{O}_{15}$ bzw. $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{O}_{15}$	C_6AF_2 bzw. $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$
Calciumoxid	CaO	C
Calciumtitantat	CaTiO_3	
Chromit	FeCr_2O_4	
Cristobalit	SiO_2	S
Dicalciumsilikat	Ca_2SiO_4	C_2S
Dicalciumferrit	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	C_2F
Eskolait	Cr_2O_3	
Forsterit	Mg_2SiO_4	M_2S
Hämatit	Fe_2O_3	F
Hercynit	FeAl_2O_4	fA
Hibonit	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	CA_6
Korund	Al_2O_3	A
Magnesiowüstit	$(\text{Mg,Fe,Ca,Al})\text{O}$	
MA Spinell	MgAl_2O_4	MA
Magnesia-Chromit	MgCr_2O_4	
Magnetit	Fe_3O_4	
Mayenit	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	C_{12}A_7
Melilith	$\text{Ca}_2(\text{Al,Mg,Fe})(\text{Al,Fe,Si})_2\text{O}_7$	
Merwinit	$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	C_3MS_2
Monticellit	CaMgSiO_4	CMS
Periklas	MgO	M
Phase Q	$\text{Ca}_{20}\text{A}_{32-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x\text{O}_{60}$	
Spinell	$(\text{Mg,Zn,Fe})(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_4$	
Wüstit	FeO	f

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassung	1
2	Problemstellung	3
3	Stand der Technik	4
3.1	Bemerkungen zum Stand und zur Entwicklung der metallurgischen Verfahrenstechnik der voestalpine Stahl Linz AG	4
3.2	Korrosion feuerfester Baustoffe durch Stahlwerksschlacken	7
3.2.1	Magnesia-Carbon Steine	12
3.2.2	Alumina-Spinellmassen	14
3.2.3	Magnesia-Chromit Steine	16
3.3	Möglichkeiten zur Beschreibung von Mehrphasengleichgewichten in der Feuerfesttechnologie	17
4	Beschreibung der Methodik	18
4.1	Experimenteller Teil	19
4.1.1	Charakterisierung der Schlacken	19
4.1.2	Charakterisierung der Feuerfestmaterialien	20
4.2	Thermochemische Charakterisierung	22
5	Ergebnisse der Untersuchungen der Schlacken	23
5.1.1	Darstellung des Schlackenbildungswegs	23
5.1.2	Auflichtmikroskopische und röntgenmikroanalytische Untersuchungen	25
5.1.3	Thermodynamische Beschreibung der Schlacken	29
6	Untersuchungsergebnisse zur Korrosion feuerfester Baustoffe durch Stahlwerksschlacken	34
6.1	Magnesia-Carbon Steine	34
6.1.1	Ausbauprobe nach Angriff durch Eldukt-Schlacke	34
6.1.2	Ausbauprobe nach Angriff durch Sauer gas schlacke	36
6.1.3	Magnesia-Carbon Steine nach Induktionstiegelofentest mit ULC-Schlacke	39
6.2	Magnesia-Chromit Steine	42
6.2.1	Ausbauprobe aus der RH-Anlage nach Angriff durch Eldukt-Schlacke	43
6.2.2	Ausbauprobe aus der RH-Anlage nach Angriff durch Sauer gas schlacke	47
6.2.3	Ausbauprobe nach Rotorverschlackungstest mit Sauer gas schlacke:	51
6.2.4	Thermodynamische Beschreibung der Korrosion von Magnesia-Chromit Steinen	54
6.3	Alumina-Spinellmassen	58
6.3.1	Angriff durch ULC-Schlacke	58
6.3.2	Angriff durch Sauer gas schlacke	60
6.3.3	Thermodynamische Beschreibung der Korrosion von Alumina-Spinellmassen	63
7	Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen	67
7.1	Magnesia-Carbon Steine	67
7.2	Magnesia-Chromit Steine	68
7.3	Alumina-Spinellmassen	70
8	Ausblick	71
9	Literatur	73

1 Kurzfassung

Die Kenntnisse der Lösungskorrosion feuerfester Baustoffe durch Schlacken beruhen zu einem großen Teil auf empirischen Ergebnissen. Dabei handelt es sich einerseits um Erfahrungen mit der Haltbarkeit von Aggregaten der Stahlindustrie, andererseits um Ergebnisse praxisnaher Verschlackungsprüfungen (Rotorverschlackungstests, Induktionstiegelofentests). Für das grundlegende Verständnis von Haltbarkeitsunterschieden in Abhängigkeit von der Paarung Feuerfestmaterial/Schlacke sowie für Neuentwicklungen zur Verbesserung der Haltbarkeit fehlt damit vielfach die wissenschaftliche Basis. Mit dieser Arbeit soll ein wesentlicher Betrag dazu geleistet werden, diese zu schaffen. Die Ergebnisse sollen es zum einen ermöglichen, den Anteil der Lösungskorrosion am Gesamtverschleiß in Abhängigkeit der Stahlsorte bzw. der im Zusammenhang damit zugehörigen Schlacke sowie des Feuerfestmaterials zu beurteilen. Zum anderen sollen damit die Grundlagen geschaffen werden, Haltbarkeitsverbesserungen durch Beeinflussung der Prozessführung, der Auswahl von Feuerfestmaterialien bzw. der Entwicklung oder Weiterentwicklung feuerfester Baustoffe zu erzielen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung der Lösungskorrosion von Feuerfestmaterialien durch Stahlwerksschlacken. Die untersuchten Schlacken und Feuerfestmaterialien stammen vom österreichischen Stahlerzeuger voestalpine Stahl Linz AG bzw. dem Feuerfestproduzenten RHI AG. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf der Bestimmung des Aufschmelzverhaltens unterschiedlicher Typen von Stahlwerksschlacken, der Untersuchung der gebildeten Reaktionsprodukte an der Grenzfläche Feuerfestmaterial/Schlacke sowie der Bestimmung der Löslichkeit von verschiedenen Feuerfestkomponenten in der Schlacke.

In einem ersten Schritt wurden die gängigsten verwendeten Schlackentypen, die bei der Stahlherstellung der voestalpine Verwendung finden, in Hinblick auf ihr Aufschmelzverhalten, ihren Phasenbestand und ihre mineralogischen Eigenschaften charakterisiert. Die Untersuchungen beinhalteten eine Kombination von mineralogischen und röntgenmikroanalytischen Methoden zusammen mit thermochemischen Berechnungen, die mit dem Softwarepaket FactSage durchgeführt wurden [76][79][88]. Die Untersuchungen konnten belegen, dass sich die verwendeten Schlacken nahe der MgO-Sättigung befinden bzw. diese in den meisten Fällen sogar überschritten haben.

Zur Beschreibung der Lösungskorrosion von Magnesia-Carbon Steinen aus der Schlackenzone der Stahlgießpfanne, von Magnesia-Chromit Steinen aus der RH-Anlage und Alumina-Spinellmassen, die im Boden- und Wandbereich der Stahlgießpfanne eingesetzt werden, wurden Ausbauproben aus dem laufenden Betrieb sowie aus dynamischen bzw. statischen Verschleißuntersuchungen in Kontakt mit zwei unterschiedlichen Schlackentypen untersucht. Beim ersten Schlackentyp handelte es sich um eine sog. unberuhigt (ohne Al-Zugabe) abgestochene ULC-Schlacke, die für die Produktion von Tiefziehstählen eingesetzt wird. Beim zweiten Typ handelte es sich um eine sog. Sauergasschlacke, die für die Herstellung von saurgasbeständigem Stahl eingesetzt wird. In weiterer Folge musste bei der Untersuchung der Ausbauproben produktionsbedingt auf einen dritten Schlackentyp zurückgegriffen werden. Dabei handelte es sich um eine sog. Eldukt-Schlacke, die für die Herstellung von Elektroblechen eingesetzt wird. Da diese Schlacke in ihrer chemischen Zusammensetzung der ULC-Schlacke sehr ähnlich ist, ist ein direkter Vergleich dieser beiden Schlacken untereinander jedenfalls gerechtfertigt.

Bei der Auswertung der Untersuchungsergebnisse von Magnesia-Carbon Steinen zeigte sich, dass im Fall eines Angriffs durch Sauerwasserschlacke der verschleißbestimmende Faktor die Oxidation des Bindekohlenstoffs ist. Ein Infiltrationsstop nach dem entkohlten Bereich ist klar ersichtlich. Ein völlig anderes Verschleißbild ergab sich nach Angriff durch Eldukt- bzw. ULC-Schlacke. In diesem Fall überwiegt die Bedeutung der Lösungskorrosion die des Kohlenstoffabbrands. Natürlich wird auch in diesem Fall die Korrosion durch den Kohlenstoffabbrand vorbereitet, jedoch konnte ein Angriff auf das Gefüge bis hinter den entkohlten Bereich nachgewiesen werden.

Die Beschreibung des Korrosionsverhaltens einer Magnesia-Chromit Probe ergab, dass die Korrosion an der Feuerseite zum einen durch einen Angriff der Oxidationsprodukte der Metallschmelze abläuft und zum anderen durch eine Infiltration von CaO , SiO_2 und teilweise Al_2O_3 vorbereitet wird. Der Reaktionsmechanismus verläuft über mehrere, sich wiederholende Schritte. Es kommt in unmittelbarer Nähe der Feuerseite zu einer Verdichtung des Gefüges und in weiterer Folge zu einer Verringerung des Thermoschockverhaltens, was die Wahrscheinlichkeit von Rissbildungen steigen läßt. Mit Hilfe thermischer, thermochemischer und röntgenmikroanalytischer Methoden konnten Rückschlüsse auf die gebildete Menge an Schmelzphase während des Betriebes gezogen werden.

Der Vergleich einer Spinell hältigen und einer Spinell bildenden Gießmasse mit den zwei eingangs erwähnten Schlackentypen verdeutlichte die zentrale Rolle des Spinells bei der Korrosion von nichtbasischen Feuerfestbaustoffen. Es konnte gezeigt werden, dass sich Spinell im Feinanteil günstig auf die Verschleißbeständigkeit der Massen auswirkt. Thermochemische Berechnungen untermauerten die aus den mineralogischen und röntgenmikroanalytischen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse und lieferten Hinweise für ein optimales molares Verhältnis von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ des Feinanteils der Masse in Kontakt mit Schlacken mit unterschiedlichen C/S-Verhältnissen.

Die erzielten Ergebnisse haben bewiesen, dass durch eine Verknüpfung von analytischen und thermochemischen Werkzeugen ein umfassenderes Verständnis für die ablaufenden Mechanismen der Lösungskorrosion gewonnen werden konnten. Erst die Verknüpfung der Ergebnisse der hier vorgestellten Methoden ermöglicht Interpretationsmöglichkeiten, die durch eine alleinige Verwendung dieser Werkzeuge nicht möglich wäre. Ein Ausblick für die Zukunft verdeutlicht, dass eine zusätzliche Koppelung mit anderen Simulationswerkzeugen wie z.B. CFD-Simulationen, aufgrund der vielfältigen zusätzlichen Informationsbreite, forciert werden muss. Die zukünftige Herausforderung sollte die Erstellung eines umfassenden Verschleißmodells sein, das eine Berücksichtigung aller Verschleißmechanismen gewährleistet.

2 Problemstellung

Die Schädigung von Feuerfestmaterialien ist ein äußerst komplexer Vorgang, bei dem es zu einem Zusammenwirken von chemischen, thermischen und mechanischen Beanspruchungen kommt. Diese Beanspruchungen kommen immer gemeinsam vor, es treten jedoch je nach Anlagenteil oder prozesstechnischer Fahrweise einzelne Beanspruchungsarten verstärkt auf. Darauf muss bei der Auswahl der eingesetzten Feuerfestmaterialien besondere Rücksicht genommen werden. Schwerpunkt dieser Arbeit soll die Untersuchung des Faktors des chemischen Verschleißes und hier wiederum im Speziellen die Auswirkung der Lösungskorrosion von unterschiedlichen Pfannenschlacken auf die feuerfeste Zustellung von Stahlgießpfanne und RH-Anlage sein. Insbesondere bei den die Lösungskorrosion betreffenden Schädigungen ist eine wissenschaftliche Klärung der Schadensmechanismen mittels einer Kombination von mikroanalytischen und thermochemischen Untersuchungsmethoden noch offen.

Das Hauptziel dieser Arbeit liegt darin, das unterschiedliche Korrosionsverhalten verschiedener Paarungen Feuerfestmaterial/Schlacke qualitativ zu bewerten. Zu diesem Zweck ist zunächst eine Charakterisierung der im Prozess eingesetzten Schlacken unumgänglich. Nach der Auswahl von geeigneten Schlackentypen werden Untersuchungen an Feuerfestmaterialien, die in der Stahlgießpfanne und der RH-Anlage verwendet werden, durchgeführt.

Bei den zu untersuchenden Feuerfestmaterialien handelt es sich um Magnesia-Carbon Steine, die in der Schlackenzone der Stahlgießpfanne eingesetzt werden, sowie um Alumina-Spinellmassen, die im Badbereich und im Boden der Pfanne Verwendung finden. Zusätzlich werden Magnesia-Chromit Steine, die im Rüssel und Untergefäß der RH-Anlage eingesetzt werden, untersucht. Die Frage nach dem Einfluss des chemischen Verschleißes führt zu folgenden Fragestellungen, die im Zuge dieser Arbeit geklärt werden sollen:

- ✓ Die Löslichkeit von MgO und anderen Refraktäroxiden (CaO , Al_2O_3 , SiO_2) in den eingesetzten Pfannenschlacken der voestalpine Stahl Linz
- ✓ Die Auswirkung aufeinander folgender Pfannenchargen mit unterschiedlichen Schlacken auf das Feuerfestmaterial
- ✓ Der Anteil des chemischen Verschleißes bei der RH-Anlage trotz verhältnismäßig geringer Schlackenmengen
- ✓ Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Korrosion von Magnesia-Carbon Steinen

Es handelt sich bei dieser Arbeit um eine Grundlagenuntersuchung, die nicht die Optimierung der Zustellungsweise von Aggregaten beinhaltet, aber dafür für weitere Entwicklungsschritte, sowie für die Produktauswahl und die Prozessführung Hinweise liefern soll. Die Ergebnisse sollen es zum einen ermöglichen, den Anteil der Lösungskorrosion am Gesamtverschleiß zu beurteilen. Andererseits sollen aber auch Voraussetzungen geschaffen werden, Haltbarkeitsverbesserungen durch Beeinflussung der Prozessführung sowie der geeigneten Auswahl von Feuerfestmaterialien zu erzielen.

3 Stand der Technik

3.1 Bemerkungen zum Stand und zur Entwicklung der metallurgischen Verfahrenstechnik der voestalpine Stahl Linz AG

Der Werkstoff Stahl muss heute eine Vielzahl von Kundenanforderungen erfüllen, wie z.B. bestimmte Gefügeausbildungen und einen hohen Reinheitsgrad. Um diesen Anforderungen zu genügen, ist ein gezielter Einsatz der Sekundärmetallurgie notwendig. Die Sekundärmetallurgie stellt dabei das Bindeglied zwischen dem Konverterbetrieb (Primärmetallurgie) und dem Stranggussbetrieb dar. Zu den sekundärmetallurgische Aggregaten zählen die Pfanne bzw. der Pfannenofen, der Konditionierstand und die Entgasungs-Anlage.

Die voestalpine Stahl Linz AG verwendete in den frühen 90er Jahren ein dolomitisches Feuerfestkonzept für ihre Pfannen. Nach Versuchen mit Hochtenerdesteinen in der Seitenwand entschied man sich 1993, auf eine kombinierte Zustellung (balanced lining system) umzusteigen. Dabei werden der Boden und die Seitenwand der Pfanne monolithisch zugestellt und die Schlackenzone mit MgO-C Qualitäten gemauert. Trotz immer höherer Anforderungen an die Sekundärmetallurgie stieg die Haltbarkeit bis zur ersten Reparatur auf ca. 120 Chargen an. Gleichzeitig konnte der spezifische Feuerfestverbrauch von 5.2 auf ca. 1 kg/to Stahl reduziert werden. Abbildung 1 zeigt das Zustellungskonzept der bei voestalpine verwendeten Pfannen. Sowohl Boden als auch Seitenwand bestehen aus einer Alumina-Spinellmasse (Pfannen, bei denen die Seitenwand gemauert ist, bilden nur noch Ausnahmen), die Schlackenzone ist mit einer werksintern hergestellten MgO-C Qualität ausgekleidet. Eine Bauxitqualität bildet das Sicherheitsfutter. Das Isolationsmaterial besteht im Seitenwandbereich aus Vermiculit und im Bodenbereich aus einem mikroporösen Material auf Basis SiO₂. Die erste Reparatur des Bodenbereichs sowie das Austauschen der Schlackenzone wird in der Regel nach ca. 120 Chargen durchgeführt. Nach ca. 250 Chargen muss der Seitenwandbereich repariert werden [1][2].

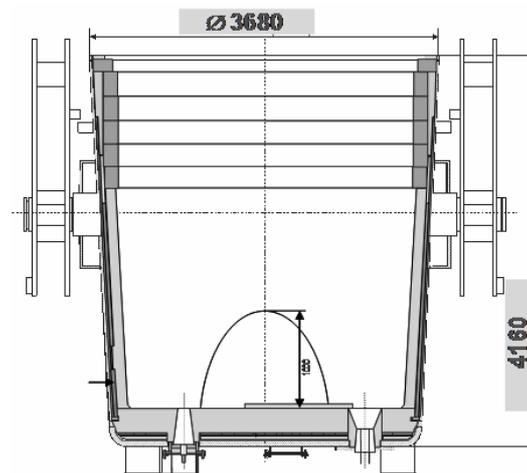


Abbildung 1: Stahlgießpfanne mit monolithischer Zustellung des Boden- und Seitenwandbereichs und einer gemauerten Schlackenzone.

In der Gießpfanne bildet sich aus aufgegebenen Schlackenbildnern, Desoxidationsprodukten, Oxidationsprodukten des Gießstrahls, gelösten Substanzen der Feuerfestmaterialien, der Restschlacke der Vorschmelze sowie der Mitlaufschlacke des Konverters die Pfannenschlacke. Pfannenschlacken haben die metallurgischen Aufgaben der Tiefenschwefelung, der Aufnahme von Desoxidationsprodukten und der Verringerung von oxidischen Einschlüssen. Neben den metallurgischen Aufgaben erfüllen Pfannenschlacken auch noch eine Reihe von verfahrenstechnischen Aufgaben, wie z.B. die Vermeidung der

Reoxidation und die Isolierung zur Verringerung von Temperaturverlusten des flüssigen Stahls [3]. Während der gesamten sekundärmetallurgischen Behandlung befindet sich der Stahl in der Pfanne, sodass die durchschnittliche Verweilzeit in der Pfanne ca. 75 min. beträgt. Dazu kommen noch Heizzeiten am Pfannenofen (ca. 6 min), Behandlungszeiten an der RH-Anlage (ca. 25 – 30 min) sowie die Gießzeit an der Stranggießanlage (je nach Anlage zw. 20 – 50 min). Die Leerzeiten betragen in der Regel ca. 60 – 70 min.

Für die Herstellung von Stahlgütern mit besonderen Anforderungen, wie sie vor allem in der Automobilindustrie eingesetzt werden, hat sich der RH-Prozess als sekundärmetallurgischer Entgasungsprozess etabliert. Bei voestalpine werden rund 40% der gesamten Stahlproduktion an der RH-Anlage behandelt [1]. Der RH-Prozess beruht auf der Methode des Stahlumlaufs durch Einblasen eines inerten Spülgases, wie z.B. Argon, bei gleichzeitiger Entgasung des Stahlbades in einem geschlossenen Gefäß, das unter Vakuum betrieben wird. Durch das Evakuieren des eigentlichen RH-Gefäßes wird eine barometrische Höhe des Stahlbades von ca. 1400 mm erreicht. Die durchschnittliche Umlaufgeschwindigkeit beträgt ca. $1.5 \text{ m}^3/\text{min}$, wodurch ein kompletter Umlauf der Pfannenfüllung in nur wenigen Minuten erreicht werden kann. Der übliche RH-Prozess wird in Taktzeiten von ungefähr 30 Minuten durchgeführt, wobei der eigentliche Entgasungsprozess nach ca. 10 min abgeschlossen ist und ca. 5 Minuten für den Legierungsprozess benötigt werden. Durch eine RH-Behandlung können in der Stahlschmelze H-Gehalte $< 1.5 \text{ ppm}$, C-Gehalte $< 10 \text{ ppm}$ und N-Gehalte $< 40 \text{ ppm}$ erreicht werden [4][5]. Abbildung 2 zeigt eine Skizze einer RH-Anlage, wie sie bei voestalpine eingesetzt wird. Die Zustellung dieses Aggregats umfasst je nach Beanspruchungszone verschiedene Typen von Magnesia-Chromit Steinen. In Bereichen ohne direkten Schlackenkontakt (Obergefäß, Krümmer) kommen keramisch gebundene Steine auf Basis Sintermagnesia und Chromerz zum Einsatz. Die Bereiche mit erhöhten Anforderungen hinsichtlich Temperaturwechsel- und Korrosionsbeständigkeit werden mit direktgebundenen Steinen auf Basis Hochwertsintermagnesia und Chromerz verwendet. In Bereichen, in denen Heißerosions- und Hochtemperaturbeständigkeit gefordert werden, wird in der Regel auf Produkte auf Basis Schmelzmagnesia-Chromit zurückgegriffen. Diese Bereiche sind vor allem die Rüssel und das Untergefäß. Die Außenseite der Rüssel wird zusätzlich mit einer Gießmasse auf Basis Al_2O_3 zugestellt. Reparaturen an den Rüsseln erfolgen mit Spritzmassen, die denen der Erstzustellung ähnlich sind. Die Haltbarkeiten der Rüssel liegen im Bereich von ca. 300 Chargen. Das Untergefäß hat inklusive zwischenzeitlicher Reparaturen eine Standzeit von etwa 750 Chargen [2].

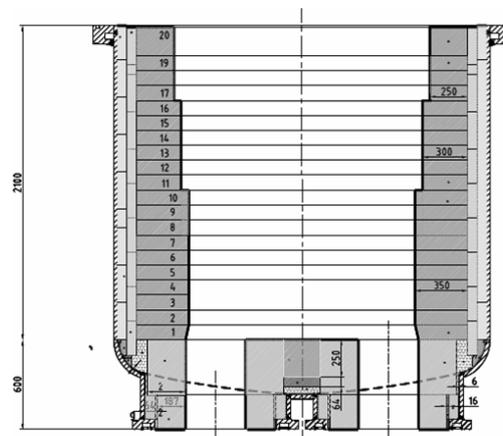


Abbildung 2: Skizze des RH-Untergefäßes mit dem darunter liegendem Stützenbereich

Im Werk der voestalpine Stahl Linz AG wird eine Vielzahl von unterschiedlichen Stahlsorten verschiedener Kohlenstoffgehalte und mit variablen Mengen an Legierungselementen

hergestellt. Die wichtigsten Gruppen bilden die sog. Sondertiefziehgüten, die unter der Bezeichnung ultra low carbon (ULC) Stahlsorten zusammengefasst werden, gefolgt von den niedrig gekohlten Tiefziehgüten (LC), sowie den höher gekohlten Baustählen. Weitere wichtige Produktgruppen sind Röhrenstähle, Elektrobleche sowie Stähle mit höheren Kohlenstoffgehalten.

Bei ULC-Stahlsorten handelt es sich um unberuhigt (ohne Zugabe von Al_{met}) in die Pfanne abgestochene Sorten. Nach dem Blasevorgang findet im Konverter eine zusätzliche Spülung mit Argon statt, um niedrige Phosphorgehalte einstellen zu können. Beim Abstich erfolgt entsprechend dem Sauerstoffgehalt des Rohstahls im Konverter durch Kohlezugabe eine Vordesoxidation, um den Aluminiumgehalt zu minimieren und eine Verringerung der Cloggingneigung beim Vergießen zu erreichen. Zur Verbesserung des oxidischen Reinheitsgrads wird ein Sauerstoffgehalt vor Aluminiumdesoxidation um 300 ppm angestrebt. Die ULC-Chargen werden in der RH-Anlage entkohlt und feinlegiert [6].

Die aluminiumberuhigten LC-Sorten werden am Pffannenofen geheizt und legiert. Die Kohlenstoffgehalte liegen zwischen 0.03 und 0.06 m%. Wie bei den ULC-Chargen wird eine Vordesoxidation durch Zugabe von Kohle im Konverter durchgeführt.

Die höher gekohlten Baustähle (z.B. KP St44) werden ebenfalls aluminiumberuhigt abgestochen. Die weitere Behandlung erfolgt am Pffannenofen, wo sie geheizt, legiert und je nach Anforderung zusätzlich durch Einblasen von CaC_2 entschwefelt werden [7][8]. Üblicherweise erfolgt eine ausreichende Entschwefelung aber bereits durch die reaktionsfreudige, CaO-reiche Topschlacke durch intensives Spülen in Kombination mit Heizen am Pffannenofen. Angestrebt wird bei diesen Chargen eine Minimierung der Mitlaufschlacke, da durch die intensive Schlackenbehandlung eine Rücksilizierung des Stahls erfolgt und sich erhöhte Si-Gehalte negativ auf die Verzinkungsfähigkeit auswirken [9].

Sauergasbeständige Röhrenstähle setzen die Einhaltung von niedrigsten Phosphor- und Schwefelgehalten im Stahl voraus. Die Voraussetzung für niedrigste Schwefelgehalte sind eine ausreichende Roheisenentschwefelung und eine geeignete Eigenschrottfahrweise beim Konverter sowie das Einblasen von Turbokalk oder das Einbringen von Calciumlegierungen ($CaSi$, CaC_2). Bei Turbokalk handelt es sich um ein Gemisch aus 95% CaO mit einem X_{50} -Wert von 10 μm und einer hohen Fließfähigkeit. Die Einstellung von geringsten Phosphorgehalten wird durch Blasendtemperaturen im Konverter von ~ 1650 °C und einem möglichst von Mitlaufschlacke freiem Abstich erreicht. Der Abstich in die Pfanne erfolgt unter Zugabe von Aluminiumgranalien und Ferrosilizium als Desoxidationsmittel. Schon geringe Mengen an Mitlaufschlacke haben ungünstige Auswirkungen auf den Phosphorgehalt des Stahls, da beim nachfolgenden Entschwefelungsvorgang der Phosphor wieder im Stahl gelöst werden würde. Aufgrund der niedrigen Abstichtemperatur, den großen Abstichlegierungszugaben und der großen Schlackenmenge führt die Route dieser Stähle über den Pffannenofen und die RH-Anlage zur Stranggussanlage. Die geforderten niedrigen Schwefelgehalte können nur durch Einsatz einer sehr CaO-reichen Topschlacke erreicht werden, da auf diese Weise eine Schwefelsättigung der Schlacke vermieden werden kann [10] [11].

Für die jeweiligen Stahlqualitäten werden abhängig von ihrer sekundärmetallurgischen Behandlung Rezepte für die Pffannenschlacken mit unterschiedlichen Zusammensetzungen eingesetzt. voestalpine verwendet als Schlackenbildner Rohmagnesit (dient zur Einstellung der MgO-Sättigung), Branntkalk und ein Fertigschlackengemisch auf Basis Bauxit. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Art und Menge der beim Abstich zugegebenen Schlackenbildner.

Tabelle 1: Abstichrezepturen der Schlackenbildner für 165t Rohstahl.

Stahlsorte	Rezepturbezeichnung	Kalk [kg]	Bauxitgemisch [kg]	Rohmagnesit [kg]
ULC-IF	Topschlacke für unberuhigte Schmelzen	0	300	290
LC	Kleine Topschlacke	300	0	270
KP St44	Große Topschlacke für Schmelzen mit [S] Obergrenze von 150ppm	600	100	270
Sauggas	Topschlacke für Schmelzen mit [S] Obergrenze von 20ppm	1200	300	270

Für eine detaillierte Schlackencharakterisierung sei an dieser Stelle auf das Kapitel 4.1.1 verwiesen.

3.2 Korrosion feuerfester Baustoffe durch Stahlwerksschlacken

Die Korrosionsmechanismen zwischen Feuerfestmaterial und Schlacke können in jene drei Teilmechanismen unterteilt werden, die in Abbildung 3 dargestellt sind.

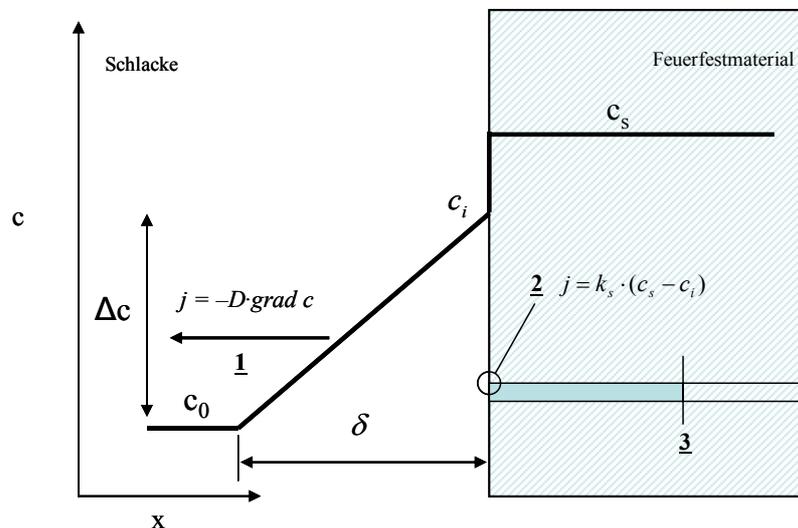


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Korrosionsmechanismen zwischen Feuerfestmaterial und Schlacke. Bedeutung der Ziffern siehe Text.

Mechanismus 1 ist die Lösung aufgrund eines bestehenden Konzentrationsgefälles. Der einfachste Fall eines reinen Lösungsprozesses (direkte Lösung) entspricht der Reaktionsgleichung



wobei L_2 eine Lösung aus dem Feststoff S_1 in einer Schmelze L_1 , und S_1 der sich zu lösende Feststoff ist. Der Lösungsprozess erfolgt ohne die Bildung eines festen Reaktionsprodukts an der Phasengrenzfläche Feuerfestmaterial/Schlacke. Eine Möglichkeit diesen Prozess zu beschreiben bietet das erste Fick'sche Gesetz:

$$j = D \cdot \frac{c_i - c_0}{\delta} \quad (3.2)$$

In (3.2) ist j der oberflächenspezifische Ionenmassenstrom in $[\text{kg}/\text{m}^2\text{s}]$, D der effektive Diffusionskoeffizient $[\text{m}^2/\text{s}]$, δ [m] die effektive Grenzschichtdicke, c_i die Konzentration des Ions bzw. Oxids in der Schlacke direkt an der Feuerfestoberfläche und c_0 die Ausgangskonzentration des gelösten Ions in der Schmelze in $[\text{kg}/\text{m}^3]$. Für den Konzentrationsgradienten ist die Grenzschichtdicke δ der Strömung im Bereich der Feuerfestzustellung maßgeblich. Näherungsweise gilt im eindimensionalen Fall für konstantes D folgende Gleichung:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_i - c_0}{\delta} \quad (3.3)$$

Der Diffusionskoeffizient kann mittels der Eyring-Gleichung abgeschätzt werden kann [13].

$$D = \frac{k \cdot T}{\eta \cdot \lambda} \quad (3.4)$$

Dabei ist k [J/K] die Boltzmann Konstante, η $[\text{Ns}/\text{m}^2]$ die dynamische Viskosität und T [K] die absolute Temperatur. Die Größe λ [m] steht in einer Beziehung zum Ionenradius des diffundierenden Ions.

Läuft die Lösung des Feuerfestmaterials an der Grenzfläche Feuerfestmaterial/Schlacke langsamer ab, als die Diffusion der sich lösenden Komponenten von der Phasengrenzfläche in Richtung Schmelze (siehe Abbildung 3, Nummer 2), ist der Prozess chemisch kontrolliert. Für die Beschreibung des Lösungsprozesses gibt es in der Literatur zwei mögliche Ansätze. Zum einen kann die Lösungsgeschwindigkeit mittels eines Arrhenius-Ansatzes nach Gleichung (3.5) erfasst werden [14][15]:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C}{\eta} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\Delta\mu_A^{s,l}}{R \cdot T}} \right) \quad (3.5)$$

In (3.5) ist C eine Konstante, $\Delta\mu_A^{s,l}$ [J/mol] die partielle freie molare Enthalpie der Komponente A am Übergang zwischen fest (s) und flüssig (l), R [J/Kmol] die Gaskonstante und T [K] die Reaktionstemperatur.

Eine andere Möglichkeit den Lösungsvorgang zu beschreiben bietet ein Ansatz von Berthoud [16].

$$j = k_s \cdot (c_s - c_i) \quad (3.6)$$

In (3.6) ist k_s die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, c_s die Sättigungskonzentration und c_i die Konzentration in der Schlacke direkt an der Oberfläche des feuerfesten Baustoffs. Zwei Mechanismen beeinflussen den Ionenmassenstrom von der Feuerfestoberfläche. Einerseits der mit Gleichung (3.2) beschreibbare Diffusionsprozess und andererseits der Lösungsprozess, der mit Gleichung (3.6) beschrieben werden kann (siehe Abbildung 4).

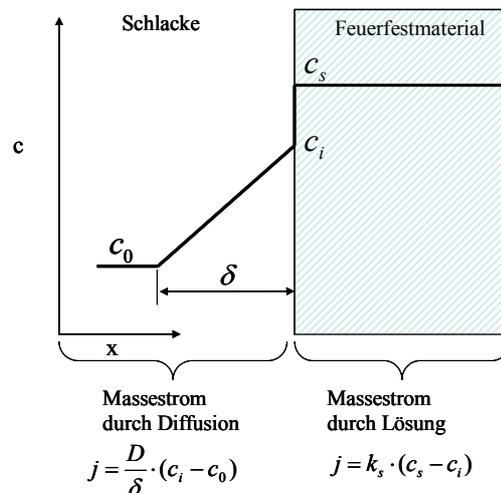


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Ionenmassenstroms durch Diffusion und durch Lösung.

In der Regel ist aber c_i unbekannt und nur c_s kann rechnerisch erfasst werden. Unter Annahme eines stationären Gleichgewichtszustands ist der aus Gleichung (3.2) und (3.6) berechnete Ionenmassenstrom ident.

$$k_s \cdot (c_s - c_i) = \frac{D}{\delta} \cdot (c_i - c_0) \quad (3.7)$$

Drückt man aus Gleichung (3.7) c_i aus folgt:

$$c_i = \frac{\frac{k_s \cdot \delta}{D} \cdot c_s + c_0}{1 + \frac{k_s \cdot \delta}{D}} \quad (3.8)$$

Einsetzen von c_i in Gleichung (3.2) liefert schließlich:

$$j = \frac{k_s}{1 + \frac{k_s \cdot \delta}{D}} \cdot (c_s - c_0) \quad (3.9)$$

Der gesamte Ionenmassstrom j kann somit als Verhältnis einer Potentialdifferenz $(c_s - c_0)$ dividiert durch einen Widerstandsterm der Form

$$1 + \frac{k_s \cdot \delta}{D} \quad (3.10)$$

$$k_s$$

dargestellt werden.

Grundsätzlich gilt es drei wichtige Fälle zu unterscheiden [12][17][18]:

- i. $k_s \gg D/\delta$, d.h. die Lösungsgeschwindigkeit an der Grenzfläche Feuerfest/Schlacke ist so groß, dass die Schmelze im Bereich der Oberfläche des Feuerfestmaterials sehr schnell gesättigt ist. In diesem Fall ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Massetransport von der Oberfläche. Man spricht in diesem Fall von einem diffusionskontrollierten Prozess und Gleichung (3.9) reduziert sich somit zu:

$$j \approx \frac{D}{\delta} \cdot (c_s - c_0) \quad (3.11)$$

Der Massetransport wird sowohl durch natürliche Konvektion, hervorgerufen durch Dichteunterschiede zwischen Schlacke und gesättigter Lösung an der Oberfläche des Feuerfestmaterials, als auch durch erzwungene Konvektion (Badbewegung) verstärkt, da durch diese Vorgänge die Grenzschichtdicke δ verringert wird.

- ii. Für den Fall, dass $k_s \ll D/\delta$, wird der Massestrom j durch den Stoffübergang zwischen flüssiger und fester Phase bestimmt. Gleichung (3.9) reduziert sich dann zu:

$$j \approx k_s \cdot (c_s - c_0) \quad (3.12)$$

In diesem Fall ist die Lösungsgeschwindigkeit an der Oberfläche der limitierende Faktor. Die Badbewegung hat in diesem Fall keinen Einfluss auf j .

- iii. Für den Fall, dass $k_s \cong D/\delta$ beeinflussen sowohl die Lösungsgeschwindigkeit an der Phasengrenzfläche als auch der Massetransport durch Diffusion den Massestrom.

Aus den obigen Überlegungen ergeben sich folgende Einflüsse für den Ionenmassstrom j :

- ✓ Für den Fall $k_s \gg D/\delta$ steigt der Ionenmassstrom mit zunehmenden Diffusionskoeffizienten D und damit mit sinkender Viskosität bzw. sinkendem Ionenradius, sowie mit abnehmender Grenzschichtdicke und somit mit steigender Relativgeschwindigkeit der Schmelze gegenüber dem Feuerfestmaterial.
- ✓ Für den Fall $k_s \ll D/\delta$ steigt der Ionenmassstrom, wenn die Lösungsgeschwindigkeit k_s ansteigt.
- ✓ In allen Fällen ist die Differenz zwischen Sättigungskonzentration und Ausgangskonzentration des gelösten Ions von Bedeutung. Das weist darauf hin, dass

einerseits die Paarung Feuerfestmaterial/Schlacke entscheidend ist, andererseits auch Parameter wie die Schlackensättigung maßgeblich eingehen.

Die meisten in der Praxis auftretenden Lösungsphänomene führen zu einer Phasenneubildung. Gleichung (3.13) beschreibt einen solchen indirekten Lösungsprozess.



Wie in (3.13) ersichtlich ist, kommt es zu einer Phasenneubildung, die den Korrosionsvorgang massiv verändert. Es wird nicht die ursprüngliche Phase S_1 gelöst, sondern die neu gebildete Phase S_2 . In der Regel steht S_2 mit einer Schmelze im Gleichgewicht, die eine geringere Konzentrationsdifferenz zur flüssigen Phase aufweist, wodurch die Korrosionsrate vermindert wird.

In Abbildung 3 beschreibt Effekt Nummer 3 den Prozess der Infiltration von Schlacke in den porösen Feuerfestbaustoff. Die horizontale Infiltrationsrate $\frac{dl}{dt}$ der Schmelze in eine Kapillare kann mit folgender Gleichung beschrieben werden[12]:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\gamma \cdot d \cdot \cos \Theta}{4 \cdot \eta \cdot l} \quad (3.14)$$

Dabei ist l die Infiltrationstiefe [m], t die Zeit [s], d der Kapillardurchmesser [m], γ [N/m] die Oberflächenspannung, Θ [°] der Benetzungswinkel und η [Ns/m²] die dynamische Viskosität der schmelzflüssigen Phase. Unter isothermen Bedingungen und unter der Annahme, dass Oberflächenspannung, Benetzungswinkel, Viskosität und Porendurchmesser zeitlich unabhängig bleiben, kann nach Integration von Gleichung (3.14) für die Infiltrationstiefe Gleichung (3.15) hergeleitet werden.

$$l = \sqrt{\frac{\gamma \cdot d \cdot \cos \Theta}{4 \cdot \eta} \cdot t} \quad (3.15)$$

Aus (3.15) ist ersichtlich, dass die Infiltrationstiefe der Quadratwurzel der Zeit proportional ist. In der Praxis nehmen aber die Oberflächenspannung und die Viskosität der Schmelze mit steigender Temperatur ab. Beide Parameter hängen aber auch von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze ab, die sich ihrerseits durch Lösung des Feuerfestmaterials während der Infiltration ändert. Für die meisten Interpretationen von Infiltrationsvorgängen in der Praxis kann die Formel (3.15) deshalb nicht angewendet werden.

Mit steigender Infiltrationstiefe führt der von der Feuerseite zum kalten Ende vorherrschende Temperaturgradient zu einer fraktionierten Kristallisation der Schmelze und zu einer Erstarrung im invarianten Punkt. Die Zusammensetzung der letztendlich erstarrten Schmelze wird sich in von der anfangs infiltrierten Schmelze unterscheiden. Bei einem vorgegeben Temperaturgradienten wird daher der invariante Punkt der infiltrierten Schmelze die maximale Infiltrationstiefe bestimmen.

3.2.1 Magnesia-Carbon Steine

Die Eigenschaften der Steine werden entscheidend vom Graphit geprägt. Mit ihm nehmen die Rohdichte, die Kaltdruckfestigkeit und die Wärmedehnung ab sowie die Temperaturwechselbeständigkeit und die Wärmeleitfähigkeit zu. Hauptanwendungsgebiete von Magnesia-Carbon Steinen sind das Verschleißfutter in Sauerstoffblaskonvertern, die Schlackenzone des Elektrolichtbogenofens, die Schlackenzone von Stahlgieß- und Nachbehandlungspfannen sowie Funktionalprodukte (Blas- und Abstichkeramik).

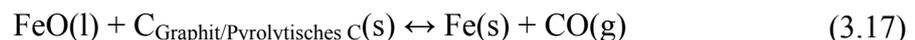
Die Einteilung von kohlenstoffhaltigen Magnesiasteinen kann in die folgenden drei Produkttypen erfolgen [19]:

- Gebrannte kohlenstoffhaltige Magnesiasteine (< 2% Rest C)
- Kohlenstoffgebundene Magnesiasteine (< 7% Rest C)
- Kohlenstoffgebundene Magnesia-Carbon Steine (>7% Rest C)

Diese Arbeit wird nur den Verschleiß der letztgenannten Gruppe behandeln.

Zum Verschleiß von MgO-C Produkten gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen zu denen z.B. die Arbeiten Zhang und Lee [12][20][23], die Arbeit Reisinger [21] und die Arbeit Jansson [22] gehören. Der Verschleißmechanismus eines MgO-C Steins kann in drei Schritte ineinander greifender Vorgänge eingeteilt werden [24][25][26]:

- 1) Bildung einer entkohlten Schicht an der Feuerseite durch Oxidation des pyrolytischen oder graphitischen Kohlenstoffs entweder durch FeO bzw. MnO aus der Schlacke oder Sauerstoff aus der Ofenatmosphäre. Diesen beiden Reaktionen liegen die Reaktionsgleichungen (3.16) und (3.17) zugrunde.



Es soll darauf hingewiesen werden, dass Gleichung (3.17) nur die Stöchiometrie und nicht den Mechanismus der Reaktion beschreibt. In Wirklichkeit liegt das Eisen in der Schlacke als Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Kation, sowie als Anionenkomplex der Form FeO_3^{-3} und $\text{Fe}_2\text{O}_5^{-4}$ [27] vor. Die Oxidation des Kohlenstoffs erfolgt dann anhand der Reduktion dieser Anionen oder direkt durch O^{2-} -Ionen aus der Schlacke.

- (2) Es kommt zur Infiltration von Schlacke in den entkohlten Bereich. In weiterer Folge reagiert das Infiltrat mit der Oxidkomponente des Steins. Die Lösung des Feinanteils zusammen mit dem Kohlenstoffabbrand führt schließlich dazu, dass Teile des Grobkorns aus dem Matrixverband entbunden werden und schließlich durch Erosion in die Schlacke abtransportiert werden. Die Lösungsgeschwindigkeit des Feinanteils wird durch hohe Temperaturen zusätzlich beschleunigt.
- (3) Reduktion der Oxidkomponente des Steins bei hohen Temperaturen nach Gleichung (3.18), was wegen des Verbrauchs an Bindekoks eine weitere Gefügeschwächung mit sich bringt und einen voreilenden Verschleiß durch Erosion zusätzlich unterstützt.



Die oben angeführte Reaktion läuft erst bei Temperaturen $> 1820\text{ °C}$ spontan ab. Ein merklicher Reaktionsfortschritt kann sich jedoch bei Absenkung der Partialdrücke von Mg und CO auf Temperaturen unter 1500 °C verschieben.

Es gibt eine Reihe von Untersuchungen, die sich mit der Bildung einer schützenden, sekundär gebildeten MgO-Schicht an der Feuerseite von MgO-C Steinen beschäftigen [20][28][29], der ebenfalls die Reaktion aus Gleichung (3.18) zugrunde liegt. Mg(g) gelangt an die Feuerseite und oxidiert dort wieder in Form einer dichten MgO-Schicht, die einem weiteren Eindringen von Schlacke und/oder flüssiger Metallschmelze entgegenwirkt. Allerdings bildet sich diese dichte MgO-Schicht nicht immer. Eine Voraussetzung dafür ist ein hohes C/S-Verhältnis der Schlacke. Günstig wirkt sich auch die Anwesenheit von Eisenoxid aus, da eine Diffusion von Eisen in die MgO-Schicht zur Bildung von MgFe_2O_4 direkt an der Feuerseite und zur Bildung von Magnesiowüstit in der Übergangsschicht sowie Fe_{met} weiter im Steininneren führt [29][30] (siehe Abbildung 5).

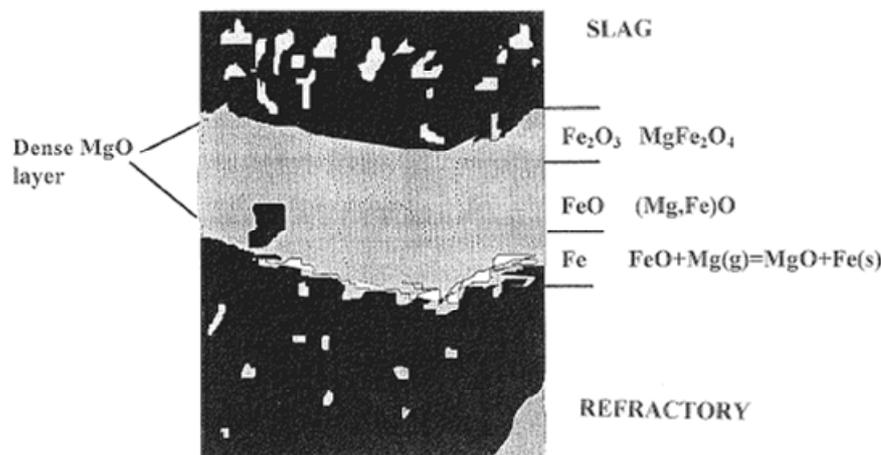


Abbildung 5: Bildung einer sekundären MgO-Schicht an der Feuerseite eines MgO-C Steins nach [30].

Yamaguchi [30] vermutet, dass der Sauerstoff, der für die Bildung der MgO-Schicht benötigt wird, durch Reduktion des Eisenoxids, aus der Schlacke kommt. Weiter im Steininneren läuft folgende Reaktion ab:



Diese Reaktion führt dazu, dass die MgO-Schicht weiter anwächst und es zu einer Ausscheidung von Fe_{met} kommt. Nach [31][32] hat sich gezeigt, dass metallische Zusätze in MgO-C Steinen die Bildung dieser sekundären MgO-Schicht begünstigen. Es scheint, dass zwei Voraussetzungen für die Bildung der MgO-Schicht verantwortlich sind. Einerseits ein relativ steiler Gradient des p_{O_2} , der innerhalb des Steins liegen muss. Dazu kann FeO beitragen, es muss jedoch nicht Eisen anwesend sein. Andererseits muss die Korrosionsgeschwindigkeit geringer sein, als die Bildungsgeschwindigkeit der MgO-Schicht.

Die Qualität des eingesetzten Magnesiasinters (Nebenphasenanteil, Porosität, Kristallgröße) hat großen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der MgO-C Steine. Typischerweise werden Steine mit einem hohen C/S-Verhältnis eingesetzt, die als einzige silikatische Nebenphase C_2S beinhalten. Der Einsatz von Large-Crystal-Sinter oder von Schmelzmagnesiakörnung vermindert den auftretenden Nebenphasenanteil und ist durch seine kleinere spezifische Kristallgrenzfläche weniger anfällig für die nach Gleichung (3.18) ablaufende Reaktion.

Auch der Reinheit des eingesetzten Graphits kommt eine wesentliche Bedeutung zu. Nach der Oxidation der Graphitflocken führen Verunreinigungen zur Bildung von tiefschmelzenden Silikatphasen, die sich ebenfalls negativ auf die Korrosionsbeständigkeit auswirken. Daneben spielt auch die Bindung der Steine (Pechbindung oder Kunstharzbindung) eine große Rolle. In der Vergangenheit wurde eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, die die Unterschiede der jeweiligen Bindungsart untersucht haben, jedoch nicht immer dieselben Ergebnisse lieferten. Dietrichs et al. [33] führten Tiegeltests mit kunstharz- und pechgebundenen MgO-C Steinen durch und konnten einen unterschiedlichen Verschleißmechanismus der beiden Sorten beobachten. Die kunstharzgebundene Sorte wies einen Vorteil hinsichtlich der Bildung der sekundär gebildeten MgO-C Schicht auf. Die Autoren erklärten dies mit dem geringeren Sauerstoffpartialdruck, der in kunstharzgebundenen Produkten vorliegt, was auf die höheren Gehalte an Kohlenstoff im Stein zurückzuführen ist. Diese Tatsache ermöglicht laut Dietrichs et al. die Bildung der MgO-C Schicht schon direkt an der Feuerseite. Zusätzlich wurde das FeO aus der Schlacke zu Fe_{met} reduziert, was laut [33] die Aggressivität der Schlacke senkte. Naefe et al. [34], die ebenfalls das Korrosionsverhalten von kunstharz- und pechgebundenen MgO-C Steinen (Graphitgehalt 10%) untersuchten, konnten jedoch nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Bindungsarten feststellen. Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Einfluss des Graphitgehalts auf die Korrosionsbeständigkeit [35][36]. Poirier [37] führte Verschleißuntersuchungen mit MgO-C Steinen mit variablem Kohlenstoffgehalt durch und konnte ein Minimum bezogen auf die Verschleißrate bei einem Kohlenstoffgehalt von ca. 10% finden, wobei bei der Ergebnisinterpretation ein maßgeblicher Einfluss der Schlackenzusammensetzung und des vorherrschenden Sauerstoffpartialdrucks zu berücksichtigen ist.

3.2.2 Alumina-Spinellmassen

Der Einsatz von Alumina-Spinellmassen, kombiniert mit einer gemauerten Zustellung im Bereich der Schlackenzone, hat sich in Stahlgießpfannen gegenüber der vollständig gemauerten Zustellungsweise weitestgehend durchgesetzt. Die Gründe dafür sind zum einen die Senkung der spezifischen Feuerfestkosten, geringere Verschleißraten sowie eine Verbesserung der Stahlreinheit [21][38]. Die monolithische Zustellung basiert auf der Anwendung von thixotropen Massen. Eine Neuzustellung beginnt mit dem Wandbereich unter Verwendung einer Schablone. Die Masse wird in den Ringspalt zwischen Schablone und Dauerfutter eingebracht. Nach der Trocknung und Entfernung der Schablone wird der Boden gegossen, wobei die dort vorhandenen Spülsteine einfach eingegossen werden und der Ausguss geschalt wird. Vorteile bei dieser Art der Zustellung gegenüber einer gemauerten Zustellung ergeben sich einerseits durch einen geringeren Personalaufwand sowie die Möglichkeit, Heißreparaturen durchführen zu können. Dabei verbleibt ein großer Teil des nichtkorrodierten Feuerfestmaterials in der Pfanne, verschlissene Bereiche werden einfach neu ausgegossen. Diese Tatsache wirkt sich günstig auf den Gesamtverbrauch an Feuerfestmaterial aus [39]. Der Trend beim Einsatz von monolithischen Pfannenzustellungen ging eindeutig Richtung Alumina-Spinellmassen, die mit Hochtonezement gebunden sind. Bei diesen Massen handelt es sich entweder um Spinell bildende Gießmassen, bei der Spinell erst während des Betriebs entsteht, oder aber um Spinell haltige Gießmassen, bei denen Spinell als Kornfraktion zugesetzt wird [40][41]. Typische Eigenschaften dieser Betone sind eine hohe Schlackenbeständigkeit – wobei sich fehlende oder sehr geringe SiO₂-Gehalte positiv bei basischen Schlacken auswirken –, hohe Heißdruckfestigkeiten bis 1700 °C, geringes Druckfließen bis zu Temperaturen von 1600 °C und eine gute Temperaturwechselbeständigkeit [42].

Der Verschleißmechanismus von Al₂O₃ in CAS- bzw. CMAS-Schlacken wurde unter anderem von Zhang und Lee [12][23] ausführlich beschrieben. Eine Erhöhung des C/S-

Verhältnisses begünstigt die indirekte Lösung von Al_2O_3 über die Bildung von CA_6 . Bei einer indirekten Lösung kommt es zu einer Phasenneubildung, die den Korrosionsvorgang massiv ändert. Es wird die neu gebildete Phase gelöst und nicht mehr die ursprüngliche. In der Regel steht die neu gebildete Phase mit einer Schmelze im Gleichgewicht, die eine geringere Konzentrationsdifferenz zur Schlacke aufweist, wodurch die Korrosionsrate dementsprechend vermindert wird. In CMAS-Schlacken können sich als feste Phasen CA_6 oder MA bilden. Wie mit dem Phasensystem CMA gezeigt werden kann, wird bei einem Verhältnis $C/A > \sim 4.4$, die Bildung von CA_6 begünstigt, darunter die von Spinell MA. Sind zusätzlich SiO_2 , FeO und MnO in der Schlacke vorhanden, sind die C/A-Verhältnisse zu höheren Werten verschoben. Sandhage und Yurek [43] haben gezeigt, dass eine Zunahme des MgO-Gehalts die Bildung von MA Spinell begünstigt, was die Sättigungskonzentration von Al_2O_3 in der Schlacke verringert.

Anhand des quasiternären Schnitts CAS bei einem konstanten MgO-Gehalt von 10 % [12] kann leicht überprüft werden, dass mit steigender Basizität der Schlacke die Al_2O_3 -Sättigungskonzentration bezogen auf die 1600 °C Isotherme stark zunimmt. Wie aber schon zuvor festgestellt wurde, begünstigt ein höheres C/S-Verhältnis die Bildung von CA_6 und würde die Al_2O_3 -Lösung indirekt ablaufen lassen. Der Gesamtlösungsmechanismus von Al_2O_3 wird zum einen von der Lösung des Al_2O_3 in der Schlacke und zum anderen von der Ausbildung einer Calciumaluminat-Schicht beeinflusst. In der Regel wird die Lösungsgeschwindigkeit an der Grenzfläche Feuerfestmaterial/Schlacke maßgeblich dafür sein, welcher der beiden Mechanismen dominierend ist. Miller und Shott [44] bestätigten in ihren praktischen Untersuchungen eine starke Zunahme der Korrosivität von CMAS-Schlacken mit steigender Basizität gegenüber Al_2O_3 -haltigen Feuerfestmaterialien.

Es gibt eine Reihe von Veröffentlichungen ([45]-[52], [56]-[58]), die sich mit der Beschreibung von Korrosionsvorgängen von Alumina-Spinellmassen auseinandergesetzt haben. Nagai et al. [51] erklären den Verschleißmechanismus, der durch eine eisenreiche, calciumsilikatische Schlacke hervorgerufen wird, folgendermaßen: Nach der Infiltration der Schlacke reagiert das CaO der Schlacke mit dem Al_2O_3 im Feuerfestmaterial. Die Schlacke wird dadurch Al_2O_3 -reicher und in weiterer Folge kommt es zur Ausscheidung von Calciumaluminaten der Form CA_2 sowie CA_6 . Zusätzlich nimmt die Spinellkomponente des Feuerfestmaterials MnO und $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ aus der Schlacke auf und bildet komplexe Mischspinelle der Form $(\text{Mg}, \text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+2})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_3$. Es kommt schließlich zum Infiltrationsstop, weil der relative Gehalt an SiO_2 in der Schlacke und somit die Viskosität sowie der Schmelzpunkt der Schlacke stark zugenommen haben. Als Reaktionsprodukte weiter im Steininneren wurde Gehlenit nachgewiesen, der sich aus Reaktion des CA_2 mit der SiO_2 -reichen Schlacke gebildet hat. Untersuchungen von Mori et al. [52] beinhalteten Rotorverschlackungstests mit vier Alumina-Spinellmassen mit unterschiedlichen Spinellmengen in Kombination mit vier Schlacken mit variablen C/S-Verhältnissen. Es wurde gezeigt, dass die Korrosionsneigung in allen Fällen mit gesteigerter Spinellzugabemenge gesenkt wird. Auch Ko [53] bestätigt, dass sich ein erhöhter Spinellgehalt in Alumina-Spinellmassen positiv auf das Korrosionsverhalten auswirkt. Spinellbildende Massen können gegenüber dem Schlackenangriff bei einem höheren Spinellgehalt in der Matrix sowie geringerer Korngröße von MgO und Al_2O_3 einen Vorteil gegenüber spinellhaltigen Massen aufweisen. Untersuchungen bezüglich der Abplatzneigung [54] weisen jedoch Massen mit einer Spinellkorngröße > 0.3 mm günstigere Eigenschaften zu als spinellbildenden Massen. Begründet wird dies mit dem starken Schwinden (und der damit einhergehenden Spannungszunahme), das durch die Zugabe von MgO und Al_2O_3 im Feinstkorn verursacht wird. Weitere Untersuchungen [45][47][55][56] haben sich mit dem Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Spinells auf das Korrosionsverhalten beschäftigt und gezeigt, dass sich MgO-reicher Spinell positiv auf das Korrosionsverhalten auswirkt, da die Auflösung des

Spinells zu einer Viskositätssteigerung der Schlacke führt und somit einer weiteren Infiltration und Lösung entgegenwirkt.

3.2.3 Magnesia-Chromit Steine

Die Grundmaterialien für die Herstellung dieser Steine sind Sintermagnesia und natürliches Chromerz bzw. ein daraus durch Sintern oder Schmelzen hergestellter Magnesia-Chromit-Co-Klinker. In der RH-Anlage kommen in weniger beanspruchten Bereichen in der Regel direkt gebundene Steinqualitäten, in Bereichen höchster Beanspruchung, Steine auf Basis Co-Klinker bzw. auf Basis Schmelzmagnesia-Chromit - sog. „fused rebonded Qualitäten“ - zum Einsatz. Der erstgenannte Typus zeichnet sich durch einen hohen direkten Bindungsanteil, der durch die Kombination von synthetischer hochwertiger Sintermagnesia mit SiO_2 armen Chromerz bei hohen Brenntemperaturen ($\sim 1750\text{ °C}$) erreicht wird, aus. Produkte auf Basis Schmelzmagnesia-Chromit werden im Rüssel und Untergefäßbereich eingesetzt, wo gutes HeiBerrosions- und Hochtemperaturverhalten gefordert werden.

Es gibt zahlreiche Arbeiten, die sich mit dem Verschleiß von Magnesia-Chromit Produkten beschäftigt haben [59]-[72]. In älteren Publikationen haben Narita et al. [59] bestätigt, dass der Verschleiß von Magnesia-Chromit Produkten stark von der Basizität der angreifenden Schlacke abhängt. Steigende Basizität der Schlacke führt zu wesentlich stärkerem Verschleiß. Takahashi et al. [60] haben in ihren Untersuchungen herausgefunden, dass die Widerstandsfähigkeit gegen einen Schlackenangriff mit steigendem $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ -Verhältnis zunimmt und sich mit steigendem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ - bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Verhältnis verschlechtert. Auch Ichikawa et al. [61] und Asano et al. [62] bestätigten die negativen Auswirkungen von höheren Al_2O_3 -Gehalten [61], konnten aber eine Verschlechterung bei höheren Fe_2O_3 -Gehalten nicht nachweisen. Guo et al. [63] beschäftigten sich ebenfalls mit den Auswirkungen des Al_2O_3 -Gehalts in der Schlacke auf den Verschleißwiderstand von Magnesia-Chromit Steinen und fanden heraus, dass zwei gegensätzliche Mechanismen vorherrschend sind. Einerseits führen erhöhte Al_2O_3 -Gehalte zu einem höheren Verschleiß des Chromitpinells, andererseits wird durch eine Zunahme des Al_2O_3 -Gehalts in der Schlacke die Neigung zu einer in situ Spinellbildung in der Nähe der Feuerseite begünstigt, was sich durch die damit verbundene Viskositätssteigerung der Schlacke günstig auf die Infiltrationsneigung auswirkt. Weitere japanische Arbeiten [64][65] bestätigten, dass sich ein höherer Cr_2O_3 -Gehalt sowie die Verwendung von Steinen auf Basis Schmelzmagnesia-Chromit günstig auf die Korrosionseigenschaften auswirken. Hiragushi [66] untersuchte Magnesia-Chromit Steine auf Basis Schmelzmagnesia-Chromit mit unterschiedlichen Cr_2O_3 -Gehalten unter anderem auch auf ihre Korrosionsbeständigkeit. Die Tests wurden in einem Induktionstiegelofen mit einer calciumsilikatischen Schlacke ($\text{C/S} = 1.29$) und Stahlqualitäten mit einem C-Gehalt von 0% bis 4% durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Korrosionsgeschwindigkeit stark mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunahm und dass die Steine mit einem geringeren $\text{MgO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Verhältnis einem schnelleren Verschleiß unterworfen waren. Unter reduzierenden Bedingungen kommt es vor allem in der Nähe der Feuerseite zur Reduktion des Eisens in den Spinellausscheidungen und in weiterer Folge zu einer Gefügeveränderung des Steins. Unter den üblichen sekundärmetallurgischen Bedingungen werden Magnesia-Chromit Steine mit einem geringen $\text{MgO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Verhältnis – also einem höheren Spinellanteil – eine bessere Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

Jones et al. [67] haben eine post mortem Untersuchung einer direkt gebundenen Magnesia-Chromit Qualität, die in einer VOD Pfanne eingesetzt wurde, durchgeführt. Die Autoren konnten feststellen, dass die Korrosion der Chromitrelikte über die Bildung von zonaren Schichten abläuft. Es bildet sich dabei eine äußere, an Eisenoxid verarmte Reaktionsschicht. Anschließend an diesen Cr_2O_3 -reichen Mischspinell wurde eine Zone aus einem MgO -reichen Mischspinell, der auch wieder Eisen gelöst hat, detektiert. In dieser zweiten Zone konnten die

Autoren auch fein verteilte Metallpartikel nachweisen. Der innerste Bereich wies im Wesentlichen die Zusammensetzung des ursprünglichen Chromitspinells auf. In einer weiteren Veröffentlichung untersuchten dieselben Autoren die Korrosion von primären Spinellneubildungen [68]. Zwei Mechanismen sind laut den Autoren für die Zersetzung der Spinellneubildungen verantwortlich. Einerseits die Lösung des Chromitspinells in den Periklasen, andererseits die Lösung in der infiltrierten Schlacke.

Übereinstimmend haben alle Untersuchungen gezeigt, dass sich eine Erhöhung des Anteils an direkter Bindung sowie der Einsatz von Co-Klinker günstig auf das Verschleißverhalten von Magnesia-Chromit Steinen auswirkt.

3.3 Möglichkeiten zur Beschreibung von Mehrphasengleichgewichten in der Feuerfesttechnologie

Der Einsatz von Phasendiagrammen zur Charakterisierung der Wechselwirkung von Feuerfestmaterialien mit korrosiven Medien spielt seit jeher eine bedeutende Rolle [23], [73]-[75][80]. Ein wesentlicher Nachteil besteht jedoch darin, dass mit Hilfe von Phasendiagrammen nur Drei- bzw. Vierstoffsysteme vernünftig beschrieben werden können. Möchte man Multiphasengleichgewichte beschreiben, müssen thermochemische Datenbanken und Softwarepakete zum Einsatz kommen, die den Gleichgewichtszustand durch Minimierung der freien Enthalpie ermitteln. Reiter [76] hat in ihrer Arbeit eine differenzierte Gegenüberstellung der gegenwärtig am Markt erhältlichen kommerziellen und frei zugänglichen Softwarepakete für thermochemische Berechnungen angeführt. Zur Beschreibung der in dieser Arbeit vorkommenden Problematik erschien das kommerzielle Softwarepaket FactSage mit seinen verfügbaren Datenbanken am geeignetsten zu sein. Die FACT-Datenbanken verfügen über Daten von über 4400 Verbindungen und 120 Mehrkomponenten-Mischphasen. Die flüssige Schlackenphase wird mit Hilfe eines nach Blander und Pelton [80] modifizierten quasichemischen Ansatzes modelliert. Bei diesem Ansatz werden Nahordnungsphänomene, wie sie bei silikatischen Schmelzen auftreten, berücksichtigt und dadurch eine wirklichkeitsgetreue Modellierung der Struktur der Schmelze gewährleistet. Die oxidischen Mischphasen, die in den Datenbanken angeführt sind, wurden mit Hilfe des Compound-Energy-Formalism optimiert [77]-[79]. Die in FactSage integrierten Berechnungsmodule ermöglichen unter anderem Gleichgewichtsberechnungen, die grafische Darstellung und Berechnung von Phasensystemen und Prädominanz-Diagrammen (z.B. Darstellung der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur) sowie die Implementierung von eigenen thermodynamischen Datensätzen. Die mit FactSage berechneten Ergebnisse zur Beschreibung von oxidischen Systemen haben gute Übereinstimmungen mit Praxisversuchen gezeigt [45][46][78]. Andere kommerziell erhältliche Softwarepakete wie Thermo-Calc und MTDATA sind für die Modellierung von oxidischen Systemen weniger gut geeignet. Hauptanwendungsbereich dieser Pakete ist die Entwicklung und Modellierung von Legierungen [80].

4 Beschreibung der Methodik

Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt wurde, finden sich in der Literatur zahlreiche Arbeiten zum Korrosionsverhalten von Feuerfestmaterialien. Diese Arbeiten verwenden größtenteils klassische Untersuchungsmethoden wie auflichtmikroskopische Untersuchungen in Kombination mit röntgenmikroanalytischen Methoden und der Evaluierung von Korrosionsvorgängen mit Hilfe von Phasendiagrammen.

Seit einigen Jahren gewinnt die Beschreibung von Korrosionsvorgängen mit Hilfe kommerzieller thermodynamischer Software immer mehr an Bedeutung. Thermochemische Datenbanken sind bereits so weit entwickelt, dass die Berechnung von Mehrkomponenten-Mehrphasengleichgewichten problemlos möglich ist. Die Berechnungen erleichtern die Beschreibung von komplexen Reaktionen und bieten die Möglichkeit die Anzahl kostspieliger Versuche zu minimieren. Es gibt aber bisher kaum Arbeiten, die eine Kombination beider Herangehensweisen vereinigt und die Vorteile beider Methoden ausnützt. Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, diese Lücke zu schließen. Die Vorgänge der Lösungskorrosion von verschiedenen Feuerfestmaterialien in Wechselwirkung mit unterschiedlichen sekundärmetallurgischen Schlacken der Stahlindustrie wird unter Einbeziehung von mineralogischen und thermochemischen Methoden untersucht.

In Abbildung 6 ist der Ablauf der in dieser Arbeit gewählten Methodik der Untersuchungen von Feuerfestproben schematisch dargestellt. Den Ausgangspunkt für die Untersuchung von gebrauchten Feuerfestmaterialien bilden zumeist Ausbauproben aus verschiedenen metallurgischen Aggregaten oder Proben nach Durchführung von statischen bzw. dynamischen Korrosionstests. Zusätzlich stehen in der Regel Informationen bezüglich der Einsatztemperatur, des vorherrschenden Sauerstoffpartialdrucks, der Schlackenchemie oder ähnliche Prozessdaten zur Verfügung. Mit diesen Daten können bereits mit thermochemischen Programmen globale Gleichgewichtsberechnungen zwischen Feuerfestmaterial und Schlacke durchgeführt werden. Diese Vorgangsweise erlaubt eine Abschätzung des Korrosionsverhaltens des Feuerfestmaterials in Kontakt mit einem korrosiven Medium. Die Herstellung von Anschliffen aus den erwähnten Ausbauproben und die Untersuchung mittels auflichtmikroskopischer und röntgenmikroanalytischer Methoden gibt Aufschluss über den vorherrschenden Phasenbestand, die Phasenzusammensetzung, Phasenneubildungen sowie allgemeine Gefügeveränderungen. Mit Hilfe der Mikroanalytik lassen sich auch chemische Profile in Abhängigkeit der Entfernung von der Feuerseite erstellen. Kombiniert man diese Informationen mit den Auswertungen einer thermischen Simulation, die die Temperatur in Abhängigkeit der Entfernung von der Feuerseite liefert, lassen sich mittels thermochemischer Berechnungen die lokalen Gleichgewichte, die Rückschlüsse auf den Phasenbestand und die Phasenmenge in Abhängigkeit der Tiefe zu lassen, berechnen. Damit ist es möglich, Rückschlüsse auf die gebildete Schmelzphasenmenge sowie auf die Phasen im Gleichgewicht zu ziehen. Die Verknüpfung der Einzelergebnisse all dieser Werkzeuge und Methoden ermöglicht eine möglichst vollständige und qualitative Beschreibung der chemischen Reaktionen und Gleichgewichte.

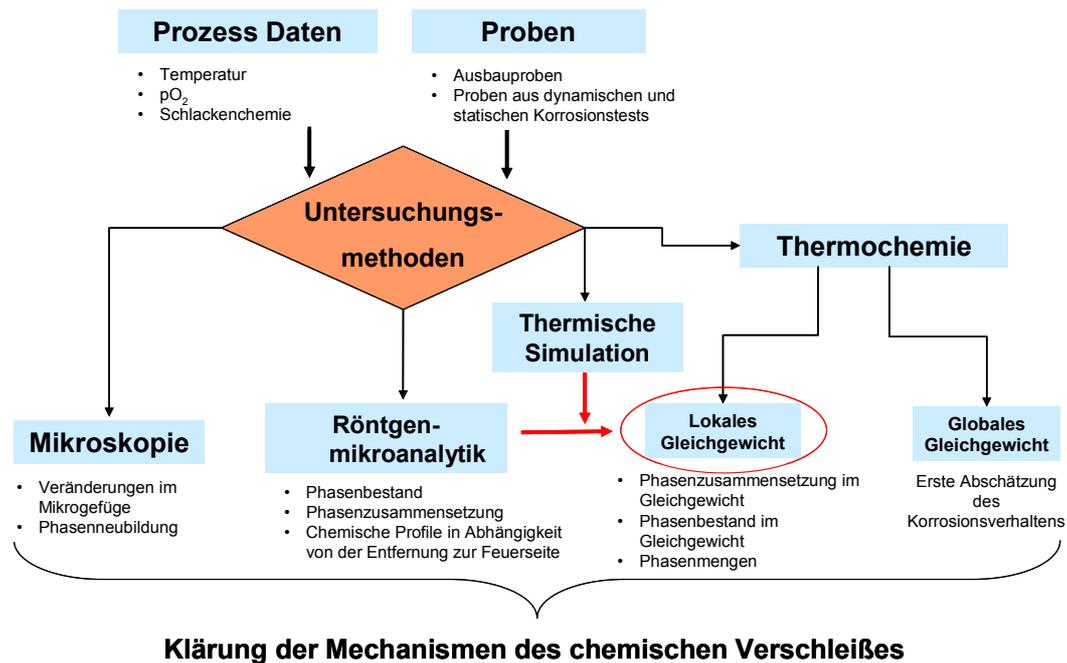


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Untersuchungsmethodik von Feuerfestproben

4.1 Experimenteller Teil

4.1.1 Charakterisierung der Schlacken

Im Zuge des Projekts war es zunächst nötig, eine IST-Analyse der im Stahlwerk auftretenden Schlacken durchzuführen. Bei der Auswahl der Proben zur Schlackencharakterisierung wurde auf die speziellen Schwerpunkte der Produktion Rücksicht genommen. Für diese erste Erhebung wurden Schlackenproben der Stahlsorten ULC (ultra low carbon), LC (low carbon), KP St44 (höher gekohlter Baustahl) und sauergasbeständiger Stahl gezogen. Die Probenahme erfolgte zu mehreren Behandlungszeitpunkten und an unterschiedlichen Entnahmestationen. Dabei wird mittels eines ca. 4 m langen Probenlöffels die Schlacke direkt aus der Pfanne gezogen. Bei dieser Art der Probenahme neigen Schlacken üblicherweise dazu, glasig zu erstarren, vor allem wenn sich ihre Zusammensetzungen in der Nähe von Feldergrenzen des korrespondierenden Phasensystems befinden. Erwartungsgemäß trat diese glasige Erstarrung bei besonders basischen Schlacken (sog. eingeblasenen Schlackensorten, bei denen Branntkalk (CaO) oder $CaSi$ eingeblasen wird) in geringerem Ausmaß auf. Nach der Probenahme erfolgte die experimentelle Bestimmung des Phasenbestands und des Aufschmelzverhaltens. Die Phasen wurden röntgendiffraktometrisch (Siemens D500, $CuK\alpha$ Strahlung), auflichtmikroskopisch (Olympus AX 70) und röntgenmikroanalytisch (Jeol JSM 6400) ermittelt. Die Bestimmung des Aufschmelzverhaltens erfolgte mittels Differentialthermoanalyse (Netzsch STA 409). Um die Schlacken auch nach vollständiger kristalliner Erstarrung untersuchen zu können, wurden zusätzliche Teilproben in einem Laborofen des Typs Nabertherm getempert und anschließend Anschliffproben hergestellt. Nach der Erfassung der IST-Situation wurden schließlich zwei Schlackentypen für die Auswertung der Korrosionsmechanismen der erwähnten Feuerfestmaterialien herangezogen. Dabei handelte es sich um die Schlacken der Stahlsorten ULC- und sauergasbeständiger Stahl.

Neben diesen beiden Schlackensorten wurde im Zuge der Untersuchungen noch eine weitere Schlacke, die für die Produktion von Elektroblechen herangezogen wird, berücksichtigt. Der

Grund dafür war die laufende Produktion im Stahlwerk, die zum Zeitpunkt der Probenahme der Ausbauproben keine ULC-Qualitäten im Produktionsplan hatte. Diese sog. Eldukt-Schlacke ist der ULC-Schlacke sehr ähnlich und unterscheidet sich nur in geringfügig höheren MnO- und TiO₂-Gehalten. Aus diesem Grund ist ein direkter Vergleich der Korrosionsmechanismen der einzelnen Feuerfestmaterialien zwischen ULC- und Eldukt-Schlacke gerechtfertigt. Die chemische Zusammensetzung der für die Korrosionsuntersuchungen ausgewählten Schlacken ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Schlacken, mit denen Untersuchungen an Feuerfestmaterialien durchgeführt wurden.

[m%]	ULC-Schlacke	Sauergasschlacke	Eldukt-Schlacke
FeO	23.3	0.3	20.6
SiO ₂	8.1	5.7	8.8
CaO	26.3	54.8	29.0
MgO	13.2	9.3	10.7
Al ₂ O ₃	21.7	29.9	21.0
MnO	7.4	-	8.9
TiO ₂	-	-	1
C/(S+A)	0.88	1.54	0.97

4.1.2 Charakterisierung der Feuerfestmaterialien

Im Zuge dieser Arbeit wurden unterschiedliche Feuerfestmaterialien nach Kontakt mit verschiedenen Stahlwerksschlacken untersucht. Die Untersuchungen beinhalteten die Charakterisierung von gebrauchten Feuerfestmaterialien aus Aggregaten der Sekundärmetallurgie (Pfanne und RH-Anlage) der voestalpine Stahl Linz. Neben den Ausbauproben aus der Pfanne und der RH-Anlage wurden auch Feuerfestmaterialien nach Durchführung von dynamischen Korrosionsversuchen in einem Induktionstiegelofen (ITO) und im Drehtrommelofen (Rotorverschlackungstest) analysiert. Einen weiteren Untersuchungsschwerpunkt bildeten Tiegeltests mit Alumina-Spinellmassen. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die untersuchten Feuerfestmaterialien und deren Herkunft

Tabelle 3: Übersicht über die untersuchten Feuerfestmaterialien und deren Herkunft.

	Pfanne und RH-Anlage	Dynamische Korrosionstests (ITO/Rotorverschlackung)	Statische Korrosionstests (Tiegeltests)
MgO-C Steine	X	X	
Magnesia-Chromit Steine	X	X	
Alumina-Spinellmassen			X

Die dynamischen Korrosionsversuche wurden im Forschungszentrum der Fa. RHI AG durchgeführt. Es wurden 3 verschiedene MgO-C Sorten in einem Induktionstiegelofen bei 1650 °C in Kontakt mit einer SiO₂ modifizierten ULC-Schlacke getestet. Bei den untersuchten Steinen handelte es sich um eine von der voestalpine in der eigenen Steinfabrik

hergestellte, pechgebunden Werksmarke mit der Bezeichnung „A“ sowie um eine kunstharzgebundene (B) und eine pechgebundene Sorte (C) der Firma RHI. Eine zusätzliche Charakterisierung der Sorte A erfolgte durch die Untersuchung von zwei Ausbauproben aus der Schlackenzone der Stahlgießpfanne nach Kontakt mit Sauer-gasschlacke bzw. mit Eldukt-Schlacke. Die Zusammensetzung der untersuchten Steinsorten laut Datenblatt ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4: Zusammensetzung der untersuchten MgO-C Sorten laut Datenblatt nach oxidierender Glühung*.

[m%]	A	B	C
Bindung	Pech	Kunstharz	Pech
MgO*	95.5	95.9	96.4
SiO ₂ *	0.9	1.1	0.8
CaO*	1.8	1.8	1.7
Al ₂ O ₃ *	k.A.	0.4	0.3
Fe ₂ O ₃ *	0.8	0.8	0.8
Rest C nach Verkoken [%]	12	11	12
C/S	2	1.64	2.13

Neben dem ITO-Test mit den MgO-C Sorten wurde auch ein Rotorverschlackungstest mit einer Magnesia-Chromit Steinsorte (D) in Kontakt mit Sauer-gasschlacke bei 1700 °C für 5 h durchgeführt. Weitere Untersuchungen mit diesem Stein beinhalteten die Charakterisierung von Ausbauproben aus dem Untergefäß bzw. dem Rüssel der RH-Anlage nach Kontakt mit Sauer-gasschlacke bzw. Eldukt-Schlacke. Bei dieser Steinsorte handelt es sich um ein Produkt der Firma RHI auf Basis Schmelzmagnesia-Chromit. Er zeichnet sich nach Herstellerangaben durch eine gute Thermoschock- und Korrosionsbeständigkeit aus. Die Zusammensetzung laut Datenblatt ist in Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Magnesia-Chromit Qualität.

[m%]	D
MgO	59
SiO ₂	0.5
CaO	0.6
Al ₂ O ₃	7
Fe ₂ O ₃	12
Cr ₂ O ₃	21
C/S	1

Neben den dynamischen Korrosionsversuchen und der Untersuchung von Ausbauproben wurden statische Korrosionsversuche in Form von Tiegeltests mit zwei Alumina-Spinellmassen (E, F) nach Kontakt mit ULC- bzw. Sauer-gasschlacke bei 1620°C und 4 h Haltezeit durchgeführt. Bei den Alumina-Spinellmassen handelte es sich ebenfalls um Produkte der Firma RHI. Bei Masse E handelt es sich um eine Spinell hältige und bei Masse F um eine

Spinell bildende Masse. Die chemischen Zusammensetzungen laut Datenblatt sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der Alumina-Spinellmassen.

[m%]	E (Spinell hältig)	F (Spinell bildend)
Al ₂ O ₃	95.0	90.4
MgO	3.2	8.0
SiO ₂	0.3	0.5
CaO	1.3	1.0
Fe ₂ O ₃	0.2	0.1

4.2 Thermochemische Charakterisierung

Neben den praktischen Untersuchungen wurden auch thermochemische Berechnungen mit dem Softwarepaket FactSage durchgeführt. Die Datenbanken, die bei den Berechnungen verwendet wurden, waren die FACT53, die FTOxid und die FTMisc. Die thermochemischen Daten der Hauptoxide der metallurgischen Schlacken CaO, Al₂O₃, MgO, SiO₂, FeO und Fe₂O₃ wurde in diesen Datenbanken für alle hier relevanten Phasensysteme optimiert und werden daher in den Berechnungen vollständig berücksichtigt. Andere Schlackenkomponenten wie z.B. P₂O₅ oder TiO₂ wurden in den durchgeführten Berechnungen nicht berücksichtigt, da diese Oxide nur für Teiler der hier relevanten Phasensysteme optimiert wurden. Da diese Komponenten aber nur einen sehr geringen Anteil der Gesamtanalyse ausmachen, ist eine Vernachlässigung durchaus gerechtfertigt. Für die Charakterisierung der Schlacken wurde mit Hilfe des in FactSage integrierten Moduls Equilib der Phasenbestand, die Menge und Zusammensetzung an gebildeter Schmelzphase in Abhängigkeit der Temperatur sowie die Liquidustemperatur berechnet. Zusätzlich wurde das Lösungsverhalten von verschiedenen Feuerfestoxiden (MgO, CaO, Al₂O₃) in diesen Schlacken thermochemisch beschrieben.

Neben der thermochemischen Schlackencharakterisierung lag ein weiterer Schwerpunkt in der Bestimmung der Menge an Feuerfestmaterial, die in 100 g Schlacke gelöst werden können. Dieser Anteil an gelöstem Feuerfestmaterial steht in direktem Zusammenhang mit der Konzentrationsdifferenz in Gleichung (3.11). Diese Berechnungen nehmen Bezug auf eine definierte Menge an Feuerfestmaterial, die mit einer definierten Menge an Schlacke bei konstanter Temperatur ins Gleichgewicht gebracht wird. FactSage führt zur Lösung dieser Aufgabenstellung einen Parameters α (in FactSage geschrieben als <A>) ein, der die Menge an Feuerfestmaterial in m% zu der gesamten Menge an Schlacke plus Feuerfestmaterial in Relation bringt. Als Ergebnis erhält man die Änderung und Zusammensetzung des Phasenbestands in Abhängigkeit des Masseverhältnisses Feuerfestmaterial/(Schlacke+Feuerfestmaterial). Ein Verhältnis von Feuerfestmaterial/(Schlacke+Feuerfestmaterial) mit einem Wert von 0 m% entspricht somit der reinen Schlackenphase bei der betrachteten Temperatur, ein Wert von 100 m% dem unkorrodierten Feuerfestmaterial. Diese Art von Berechnung berücksichtigt dabei einen indirekten, diffusionskontrollierten Lösungsmechanismus, bei dem ein vollständiges Gleichgewicht zwischen dem Feuerfestmaterial und der Schlacke herrscht und feste Reaktionsprodukte gebildet werden.

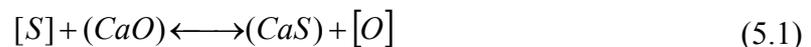
Mit Hilfe der Verknüpfung einer thermischen Berechnung zusammen mit den Daten der EDX-Auswertung war es für die Magnesia-Chromit Ausbauproben möglich, Rückschlüsse auf die während des Betriebs gebildete Schmelzphasenmenge in Abhängigkeit von der Entfernung von der Feuerseite zu ziehen.

5 Ergebnisse der Untersuchungen der Schlacken

5.1.1 Darstellung des Schlackenbildungswegs

Bei den aluminiumberuhigten Pfannenschlacken, die bei voestalpine Stahl Linz verwendet werden, handelt es sich um Calciumaluminatschlacken mit geringen FeO- und SiO₂-Gehalten. Diese Schlacken können durch das System CaO-Al₂O₃-SiO₂ beschrieben werden. Durch die Aluminiumdesoxidation kommt es zu einer teilweise Reduzierung der Oxide FeO, MnO und P₂O₅ und die Pfannenschlackenzusammensetzung bewegt sich in Richtung des Al₂O₃-Eckpunktes im Dreistoffsystem. Von der zugegebenen Aluminiummenge verbleiben etwa 25% als Legierungsbestandteil in der Stahlschmelze, 45% werden zur Desoxidation verbraucht und 30% brennen durch Kontakt mit der Pfannenschlacke und der Atmosphäre unkontrolliert ab [82]. Der Endpunkt der Pfannenschlackenzusammensetzung hängt entscheidend von der Mitlaufschlackenmenge aus dem Konverter ab. Ihre Menge, ihre Basizität sowie der Gehalt an reduzierbarem Sauerstoff aus den Oxiden FeO, MnO und P₂O₅ sind dabei wesentlich. Einen weiteren Einflussfaktor stellt die gebildete Al₂O₃-Menge dar, die im Fall einer konstanten Aluminiumzugabe von unterschiedlichen Rohstahlsauerstoffgehalten während der Desoxidation und der Menge an oxidiertem Aluminium durch beim Abstich eingespülte Luft abhängt. Durch die Reaktion der Schlacke mit der Feuerfestausmauerung kann sich die Zusammensetzung zusätzlich noch geringfügig verändern [82]. Um im Betrieb konstante und reproduzierbare Schlackenzusammensetzungen zu erhalten, muss die Mitlaufschlackenmenge aus dem Konverter möglichst gering gehalten werden. Bei voestalpine wird dies durch ein Schlackenfrüherkennungssystem in Verbindung mit einem pneumatischen Abstichlochverschluss erreicht. Das verwendete Messprinzip der Schlackenfrüherkennung beruht auf den unterschiedlichen Emissionseigenschaften von Stahl und Schlacke im Infrarotbereich. Der Abstichstrahl wird während der gesamten Abstichdauer von einer Infrarotkamera aufgezeichnet. Kommt es zu einem Schlackenmitfluss, wird vom System ein Alarm ausgelöst, der zur Steuerung des Abstichlochverschlusses aktiviert wird [83].

Bei der sekundärmetallurgischen Behandlung mit Calciumaluminatschlacken muss zur Sicherstellung optimaler Voraussetzungen für die Entschwefelung mit kalkgesättigten Schlacken gearbeitet werden [84]. Die Entschwefelungsreaktion von aluminiumdesoxidierten Stahlschmelzen kann nach Gleichung (5.1) beschrieben werden, wobei sich () auf die Schlacke und [] auf die Stahlschmelze bezieht:



Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion lautet:

$$K = \frac{a_{[O]} \cdot a_{(CaS)}}{a_{[S]} \cdot a_{(CaO)}} \quad (5.2)$$

Um die Schwefelverteilung zwischen Schlacke und Stahlbad beschreiben zu können, wird die Aktivität des Calciumsulfids durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$a_{(CaS)} = (S) \cdot f_{(S)} \quad (5.3)$$

In (3.9) ist (S) der Schwefelgehalt der Schlacke in m% und $f_{(S)}$ der Aktivitätskoeffizient des Schwefels in der Schlacke. Daraus folgt für die Schwefelverteilung [84]:

$$\frac{(S)}{a_{[S]}} = K \cdot \frac{a_{(CaO)}}{f_{(S)}} \cdot \frac{1}{a_{[O]}} \quad (5.4)$$

Hohe Schwefelverteilungswerte sind durch eine hohe Kalkaktivität und eine niedrige Tonerdeaktivität der Schlacke in Verbindung mit einem hohen Aluminiumgehalt des Stahlbades erreichbar. Diese Bedingungen sind bei kalkgesättigten Schlacken erfüllt.

Die Lage der Mittelwerte (MW) von ca. 160 gezogenen Schlackenproben zu unterschiedlichen Behandlungszeiten normiert auf das System $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ist in Abbildung 7 dargestellt [85].

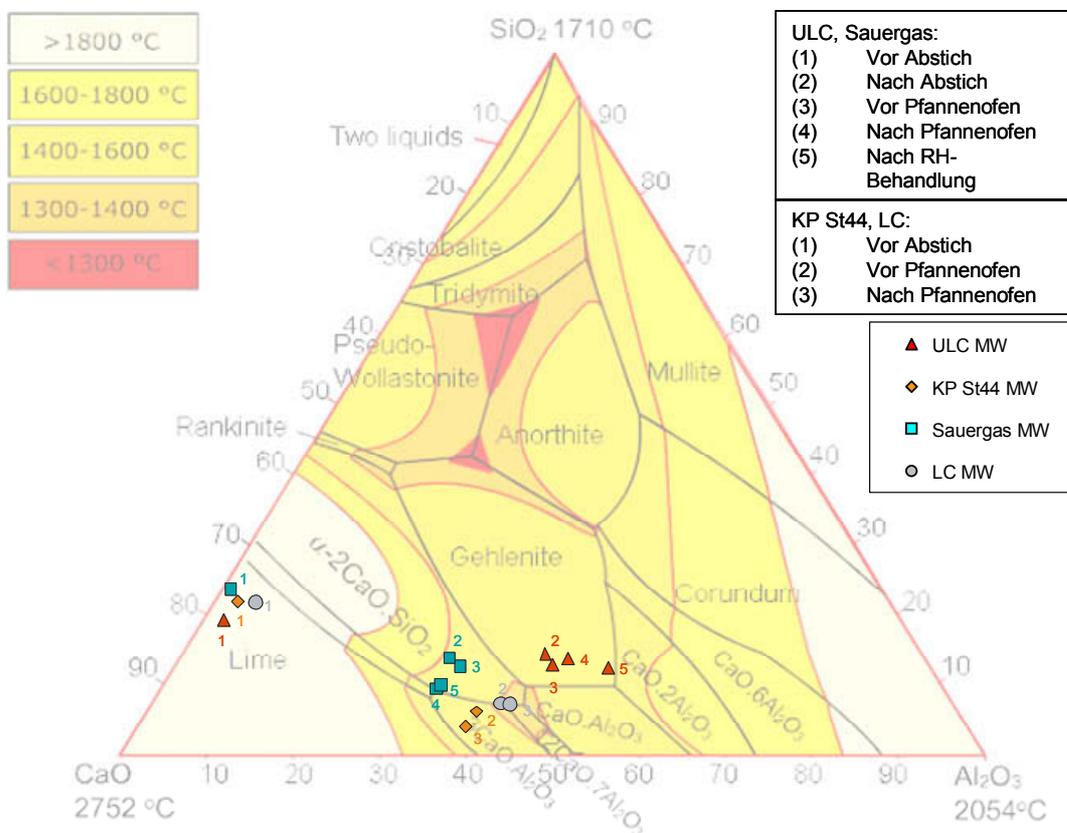


Abbildung 7: Zusammensetzung der Schlacken zu unterschiedlichen Behandlungszeiten [85].

Die Punkte mit der Bezeichnung „1“ in Abbildung 7 beschreiben die Zusammensetzung der Konverterschlacke beim Abstich. Die Punkte „2“ bis „5“ für die beiden Stahlsorten ULC und Saugergas definieren die Mittelwerte aller gezogenen Schlackenproben zu unterschiedlichen Behandlungszeitpunkten. Der Behandlungsweg für diese beiden Stahlsorten führt vom Abstich zum Pflannenofen und schließlich zur RH-Anlage. Für die beiden anderen Stahlsorten (KP St44 und LC) führt der Weg nach dem Pflannenofen ohne weitere RH-Behandlung direkt zum Strangguss. Unter Berücksichtigung der Inhomogenitäten, die aufgrund der Probenahme herrühren, kann gesagt werden, dass es innerhalb der verschiedenen Schlackentypen zu keinen gravierenden Änderungen der Zusammensetzung während der unterschiedlichen Behandlungsschritte kommt. Die größte Streuung weisen die Schlacken des Typus ULC auf,

was aufgrund des unberuhigten Abstichs und des damit verbundenen hohen Eisengehalts zu erklären ist.

5.1.2 Auflichtmikroskopische und röntgenmikroanalytische Untersuchungen

Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse der mikroskopischen und mikroanalytischen Untersuchungen zusammengefasst. Eine Übersicht der chemischen Durchschnittsanalysen der charakterisierten Schlacken ist in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7: Chemische Durchschnittsanalysen der charakterisierten Schlackentypen.

[m%]	KP St44	Saugergas	ULC	LC
MgO	11.9	9.3	13.2	11.3
SiO ₂	13.0	5.7	8.1	8.7
CaO	43.6	54.8	26.3	42.8
Al ₂ O ₃	25.2	29.9	21.7	28.0
FeO	3.3	0.3	23.3	5.5
MnO	3.0	-	7.4	3.7
C/(S+A)	1.14	1.54	0.88	1.17

KP St44:

Diese Schlacke wird bei der Schmelze der Baustahlsorte KP St44 eingesetzt. Das Mikrogefüge dieser Probe ist in Abbildung 8 dargestellt. Die ungeätzte Probe erschien sehr kontrastarm und ließ keine eindeutige Differenzierung der auftretenden Mineralphasen zu. Diese Tatsache lässt auf einen hohen Glasphasenanteil der Schlacke und damit auf eine Erstarrung im Ungleichgewicht schließen. Erst nach Ätzung mit Ammonsulfid wird eine differenzierte Matrix erkennbar (Abbildung 8 a), die jedoch sehr inhomogen wirkt. Wie mittels Röntgenmikroanalyse gezeigt werden konnte, handelt es sich bei den auftretenden Phasen um Magnesiowüstit mit einem MgO-Gehalt von >90 %, C₂S und die sog. Phase Q nach Parker. Beide sind aber so eng mit der Matrixglasphase, die durch die Ammonsulfidätzung hell eingefärbt erscheint, verwachsen, dass eine Auflösung durch die Mikrosonde nicht mehr möglich war. Q ist eine quaternäre Phase im System C-A-M-S. Sie ist dem sog. Pleochroit (C₂₀A_{32-2x}Fe_xSi_xO₆₈) chemisch ähnlich, jedoch tritt statt des Fe_x, Mg_x auf [86][87].

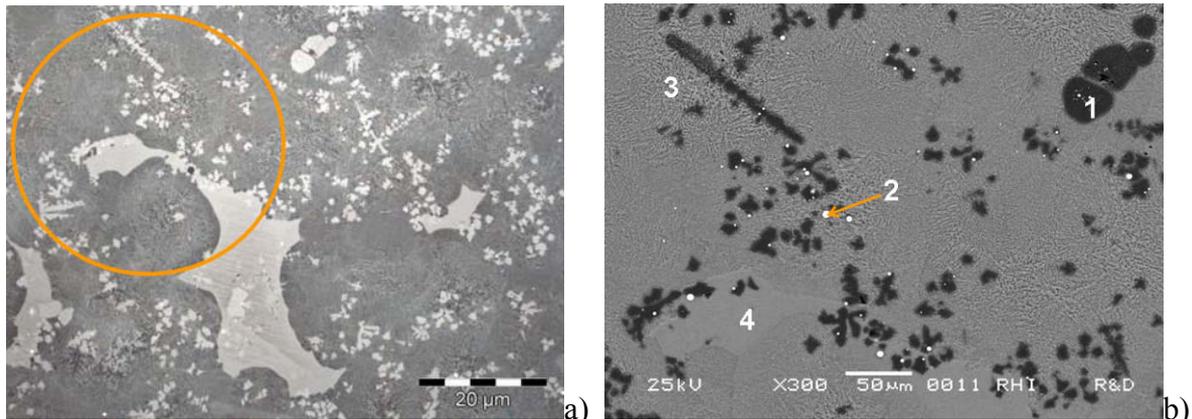


Abbildung 8: Auflichtmikroskopische Darstellung des Mikrogefüges der Schlackenprobe KP St 44 nach Ammonsulfidätzung (a) sowie rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild eines Ausschnitts der gleichen Gefügestelle (b).
 (1) Magnesiowüstit, (2) Fe_{met.}, (3) Vergesellschaftung von Glasphase mit Phase Q sowie C₂S, (4) Glasphase mit C₂S.

Um einen Vergleich mit den nachfolgenden thermochemischen Berechnungen durchführen zu können, musste die Probe in einen Gleichgewichtszustand überführt werden. Dazu wurde eine Schlackenstück der gleichen Probencharge bei 800 °C für 5 h getempert und anschließend bei 1300 °C für 5 h geglüht. Abbildung 9 a dokumentiert ein Schlackenstück nach dieser Temperaturbehandlung. Nach dieser Vorgangsweise verschwindet der Glasphasenanteil nahezu zur Gänze. Die auftretenden Hauptphasen sind Magnesiowüstit, C₂S, C₁₂A₇ sowie teilweise noch Phase Q.

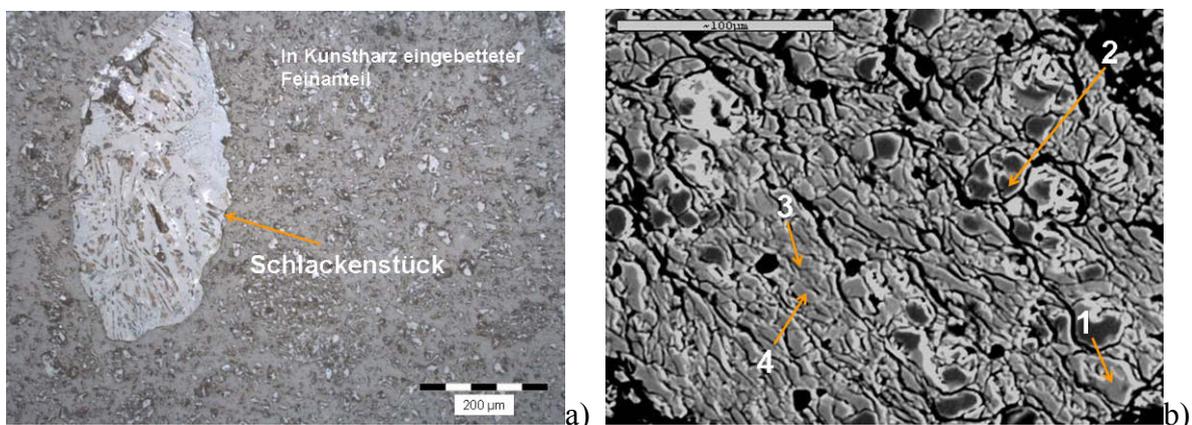


Abbildung 9: Auflichtmikroskopische Darstellung des Mikrogefüges der Schlackenprobe KP St 44 nach Temperung (a) sowie rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild eines Ausschnitts der gleichen Gefügestelle (b).
 (1) C₁₂A₇, (2) Magnesiowüstit, (3) C₂S, (4) Phase Q.

Sauergasschlacke:

In Abbildung 10 ist das Mikrogefüge einer sog. Sauergasschlacke dokumentiert. Wie in den auflichtmikroskopischen Darstellungen zu erkennen ist, unterscheidet sich das Gefüge wesentlich vom zuvor untersuchten Schliff. Einerseits erscheint die Matrix differenzierter, andererseits sind im Mikrogefüge auch Freikalknester erkennbar. Nach Ätzung mit HNO₃ werden die auftretenden Phasen noch eindeutiger voneinander unterscheidbar. Wie die röntgenmikroanalytischen Untersuchungen gezeigt haben, sind die auftretenden Hauptphasen

Magnesiowüstit, C_3A , C_2S , $C_{12}A_7$ und CaO . In geringem Ausmaß sind auch Phase Q und Glasphase detektiert worden.

Abbildung 11 a dokumentiert das Mikrogefüge einer Teilprobe derselben Schlacke nach Temperaturbehandlung. Nach Keimbildung und Kristallisation verändert sich das Gefüge dahingehend, dass sich nun fein verteilte C_2S -Leisten stärker aus der Grundmatrix hervorheben. Weiters ist die nun auftretende Hauptphase C_3A . Das zuvor frei vorliegende CaO wurde für die Bildung von C_3A nahezu vollständig verbraucht. Auch Phase Q kommt nur noch marginal vor. Wie im rasterelektronenmikroskopischen Rückstreuelektronenbild (b) der Abbildung 11 zu sehen ist, kommt es in Bereichen mit erhöhten Fe-Konzentrationen zur Bildung einer Calciumaluminat-Ferrit Phase, die zusätzlich zum dreiwertigen Eisen auch in der Lage ist, Mn_2O_3 einzubauen. Die Zusammensetzung entspricht etwa C_6A_2F .

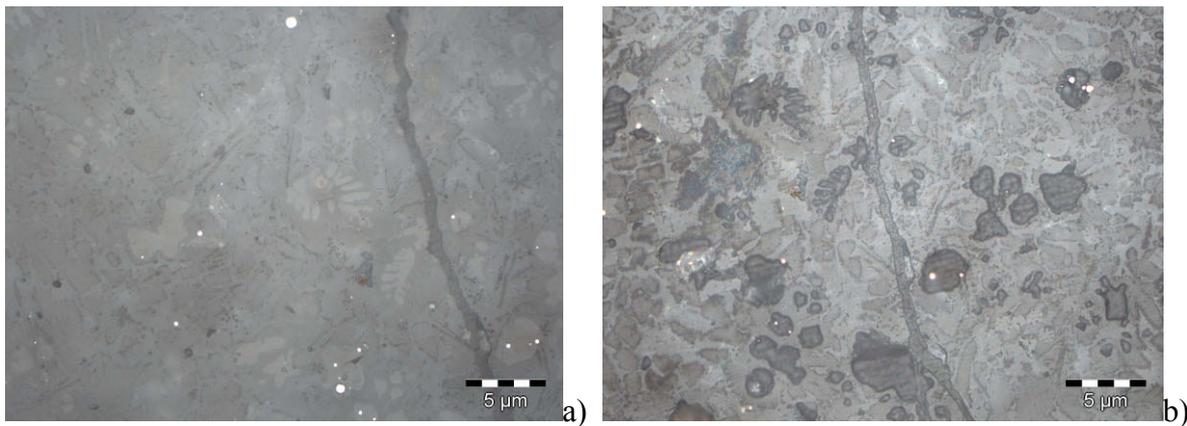


Abbildung 10: Auflichtmikroskopische Darstellung des Mikrogefüges einer Sauer gas-schlackenprobe ohne Ätzung (a) und nach Ätzung mit HNO_3 (b).

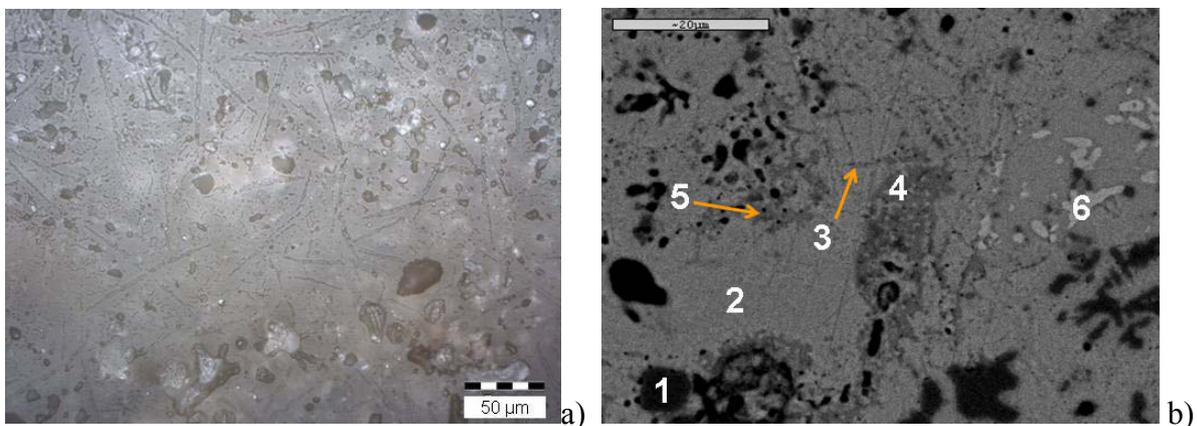


Abbildung 11: Auflichtmikroskopische Darstellung des Mikrogefüges einer Sauer gas-schlackenprobe nach Temperung (a) sowie rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild eines Ausschnitts der gleichen Gefügestelle (b). (1) Magnesiowüstit, (2) C_3A , (3) C_2S und C_3A in enger Verwachsung, (4) Phase Q, (5) Mayenit ($C_{12}A_7$), (6) C_6A_2F .

ULC-Schlacke:

Abbildung 12 a zeigt das Gefüge einer ULC-Schlacke. Die röntgenmikroanalytischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Probe im Wesentlichen aus einem Magnesium-Eisen-Mangan-Wüstit besteht, der in einer Gehlenitmatrix eingebettet ist. Diese idiomorphen Wüstite sind zonar gebaut und weisen vom Kern zur Randzone hin steigende Eisen- und Manganhalte auf. Bei der untersuchten Stelle handelt es sich um einen sehr homogenen, gut

auskristallisierten Bereich dieser Schlackenprobe. Zusätzlich wurde aber auch noch ein inhomogener Bereich derselben Schlackenprobe genauer untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 13 zusammengefasst. Bild a zeigt eine Stelle nach Ätzung mit KOH. Die dendritisch gewachsenen Wüstitkristalle sind in diesem Bereich bereits ohne Ätzung gut erkennbar. In der Gehlenitmatrix konnten nach Ätzung mit KOH auch noch Melilithkristalle sowie C_2S Leisten, die sehr fein mit der Gehlenitmatrix verwachsen sind, nachgewiesen werden. Eine Glühung dieser Probe wurde aufgrund des hohen metallischen Eisengehalts nicht durchgeführt, da eine solche Temperaturbehandlung eine Oxidation des Eisens bewirkt hätte und zu einer vollkommenen Veränderung der auftretenden Phasen geführt hätte.

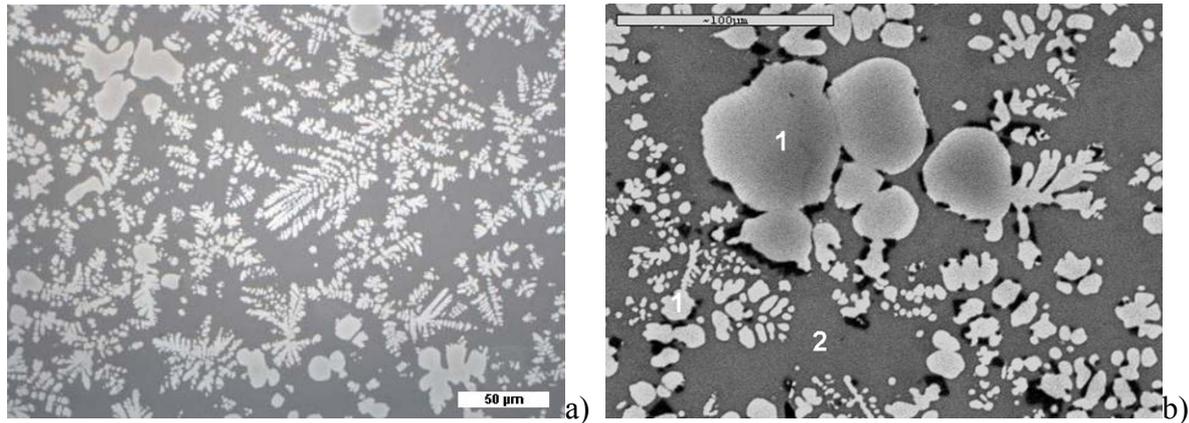


Abbildung 12: Auflichtmikroskopische Darstellung eines gut auskristallisierten, homogenen Bereichs einer ULC-Schlackenprobe (a) sowie rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild (b). (1) Magnesiowüstit, (2) Gehlenitmatrix.

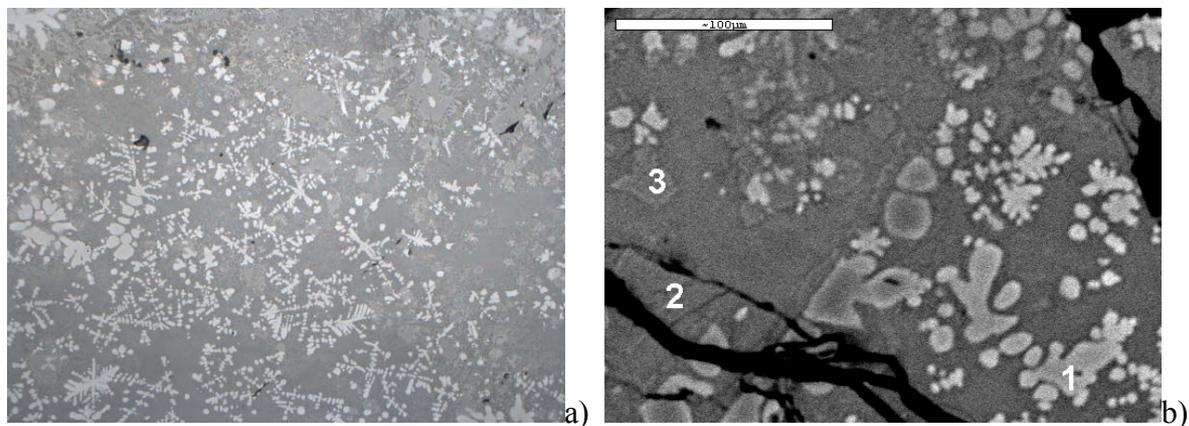


Abbildung 13: Auflichtmikroskopische Darstellung eines inhomogenen Bereichs einer ULC-Schlackenprobe (a) sowie rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild (b). (1) Magnesiowüstit, (2) Gehlenitmatrix in enger Verwachsung mit C_2S Leisten, (3) Melilith.

LC-Schlacke:

Abbildung 14 dokumentiert das Gefüge einer LC-Schlacke. Ohne Ätzung ist eine Differenzierung der auftretenden Phasen nicht möglich. Nach Ätzung mit HNO_3 können eine inhomogen erscheinende Matrix, die mit Ausscheidungen im sub- μm -Bereich durchsetzt ist, metallische Eisentröpfchen sowie Magnesiowüstit unterschieden werden. Der Bereich der Matrix konnte aufgrund der engen Verwachsung der auftretenden Phasen nicht mehr röntgenmikroanalytisch aufgelöst werden. Ein durchgeführter Flächenscan lässt aber darauf

schließen, dass es sich um eine enge Verwachsung eines Calciumaluminat-Ferrits mit C_2S handelt. Nachdem die Probe durch Temperung und Glühung in einen Gleichgewichtszustand überführt wurde (Abbildung 15), konnten als Hauptphasen Calciumaluminat-Ferrit C_6AF_2 und C_2S (das teilweise etwas Phosphor gelöst hat) identifiziert werden. C_2S tritt nach der Temperaturbehandlung nicht mehr leistenartig sondern in flächigen Ausscheidungen – vergesellschaftet mit C_6AF_2 und teilweise mit Phase Q auf. Weiters konnte Spinell MA sowie in geringerer Menge Periklas detektiert werden.

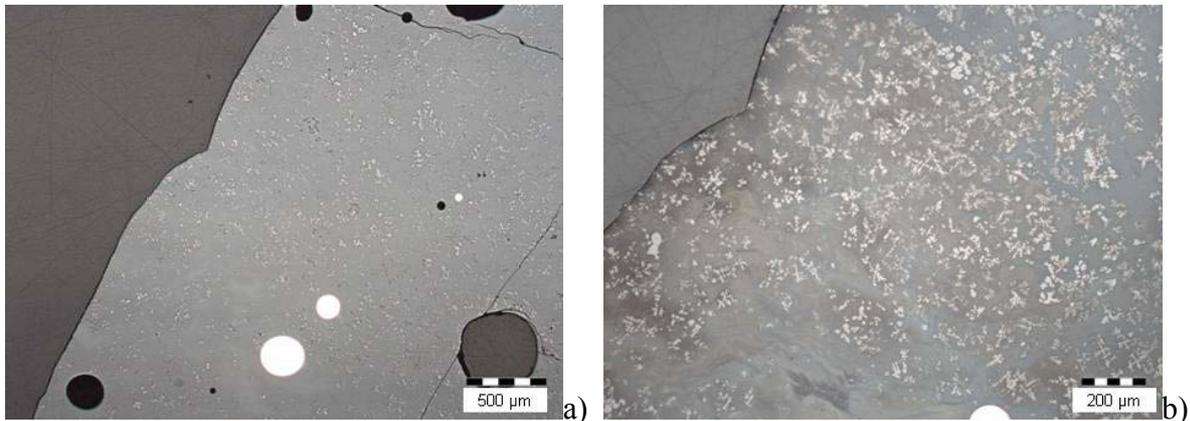


Abbildung 14: Auflichtmikroskopische Darstellung des Mikrogefüges einer LC-Schlackenprobe, ungeätzt (a) und nach Ätzung mit HNO_3 (b).

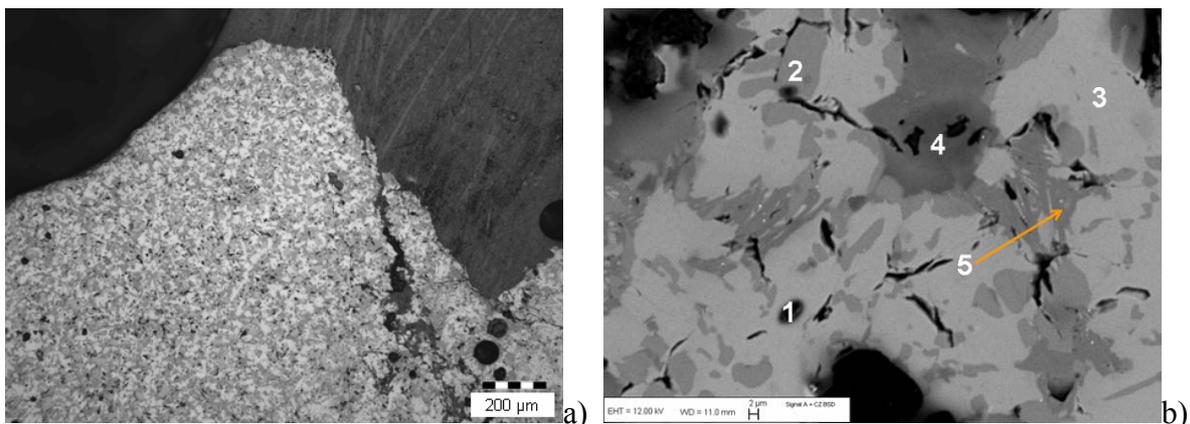


Abbildung 15: Auflichtmikroskopische Darstellung eines inhomogenen Bereichs einer LC-Schlackenprobe nach Temperung (a) sowie rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuungsbild (b). (1) Periklas, (2) C_2S , (3) C_6AF_2 , (4) Spinell (MA), (5) Phase Q.

5.1.3 Thermodynamische Beschreibung der Schlacken

In einem nächsten Arbeitsschritt wurde für die in Kapitel 5.1.2 erwähnten Schlacken mit dem Programm FactSage die Phasenzusammensetzung im Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur berechnet. Bei diesen Berechnungen wurden nur die Hauptoxide MgO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , FeO sowie MnO berücksichtigt. Der in Abhängigkeit der Temperatur vorherrschende Sauerstoffpartialdruck ist über die Annahme des Gleichgewichts zwischen Schlacke und flüssigem Eisen vordefiniert. In einem weiteren Berechnungsschritt wurde auch noch die Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit des prozentuellen Anteils von zugeführtem Al_2O_3 zur Summe an Schlacke und Al_2O_3 bestimmt. Für diese Berechnungen wurde ein Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 0.21$ angesetzt.

Zur Bestimmung der Sättigungskonzentration wird zunächst die Paragenese der Schlacke in Abhängigkeit von steigenden Gehalten des jeweiligen Oxids ermittelt. Als Sättigungskonzentration gilt dann diejenige Konzentration des Oxids in der Schlacke, bei der die in der Praxis relevante Phasenparagenese auftritt. Das kann dazu führen, dass die Sättigungskonzentration nicht eindeutig ist, da bei indirekter oder direkter Lösung unterschiedliche Paragenesen auftreten können.

Kp St44-Schlacke:

In Abbildung 16 (a) ist die Phasenzusammensetzung für eine Kp St44-Schlacke über der Temperatur dargestellt. Hauptphasen sind bis zu Temperaturen von ca. 1250 °C Calciumaluminat (CA), Mayenit ($C_{12}A_7$) sowie C_2S und Magnesiowüstit. Bei höheren Temperaturen kommt es zuerst zum Aufschmelzen der Calciumaluminat Phasen und zur Bildung von schmelzflüssiger Phase. Bei $T > 1400$ °C ist nur noch Magnesiowüstit als feste Phase neben der Schmelze beständig. Der Anteil an Schmelze bei 1650 °C beträgt ca. 95 %. Da Magnesiowüstit bis über 1700 °C neben der schmelzflüssigen Phase beständig ist, kann geschlossen werden, dass dieser Schlackentypus bei Betriebsbedingungen (ca. 1650 °C) an MgO gesättigt ist.

Sauergasschlacke:

In Abbildung 16 (b) ist dieselbe Art von Diagramm für den Typus Sauergasschlacke dargestellt. Als Calciumaluminat Phase hat sich in diesem Fall C_3A gebildet, das bei niedrigen Temperaturen etwa 62 % der Gesamtphasenmenge bestimmt. Die Menge an C_2S ist geringer als im Fall der Kp St44. Nach dem Aufschmelzen von C_3A und C_2S liegen Magnesiowüstit und CaO auch noch bei sehr hohen Temperaturen (> 1800 °C) neben der Schmelze als feste Phasen vor. Das bedeutet, dass dieser Schlackentypus auch bei hohen Temperaturen sowohl an CaO als auch an MgO gesättigt ist.

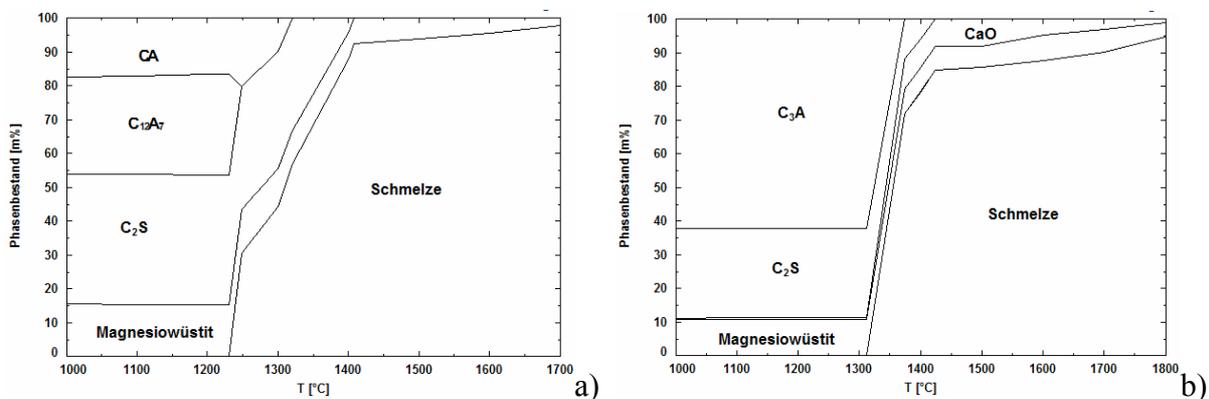


Abbildung 16: Phasenbestand über der Temperatur für Schlacke Kp St44 (a) und Sauergas (b).

Abbildung 17 (a) und Abbildung 18 (a) zeigen den sich bildenden Phasenbestand für Schlacke Kp St44 und Sauergas bei 1650 °C in Abhängigkeit des prozentuellen Anteils ($\alpha <A>$) von zugeführtem Al_2O_3 zur Summe an Schlacke und Al_2O_3 sowie die Zusammensetzung der jeweiligen schmelzflüssigen Phase (b). Die Berechnungen der Gleichgewichtsverhältnisse mit steigendem Anteil am Oxid Al_2O_3 wurde durchgeführt, um die Sättigungskonzentrationen ermitteln zu können. Abbildung 17 (a) zeigt, dass die Kp St44-Schlacke bei der betrachteten Temperatur an MgO gesättigt ist. Bei einem $\alpha <A>$ von 8 % geht das in der Anfangszusammensetzung fest vorliegende MgO in die schmelzflüssige Phase über. Bei $\alpha <A> = 62$ % beginnt sich aus der Schmelze CA_6 auszuschcheiden. Bei $\alpha <A> = 76$ % ist die Schlacke im thermodynamischen Gleichgewicht mit Korund und die Zusammen-

setzung der Schmelze ändert sich nicht mehr. Der Al_2O_3 -Gehalt beträgt 70 %. Das entspricht der Sättigungskonzentration bei einer Paragenese mit Korund sowie eventuell CA_6 , was in der Praxis beim Verschleiß tonerdereicher Baustoffe zu erwarten wäre. Lediglich bei ausschließlichem Gleichgewicht zu CA_6 , also bei ausschließlich indirekter Lösung, könnte die Sättigungskonzentration noch etwas geringer sein, und zwar bei 72 %. Abbildung 18 zeigt dieselbe Art von Berechnung für den Typus Sauerwasserschlacke. Wie aus Abbildung 18 a zu erkennen ist, ist diese Schlacke bei 1650 °C sowohl an CaO als auch an MgO gesättigt. Bei steigendem Al_2O_3 -Gehalt, geht zuerst CaO in Lösung ($\langle A \rangle = 3.2 \%$), gefolgt von der Magnesiowüstitphase ($\langle A \rangle = 9 \%$). Bei weiterer Zugabe von Al_2O_3 beginnt sich bei $\langle A \rangle = 57 \%$ CA_2 aus der Schmelze auszuscheiden, gefolgt von CA_6 ($\langle A \rangle = 67 \%$). Abbildung 18 b zeigt, dass der Al_2O_3 -Gehalt der schmelzflüssigen Phase nach der Lösung der festen Phasen CaO und MgO bis zum Auftreten von CA_2 konstant ansteigt. Hier erreicht der Al_2O_3 -Gehalt in der schmelzflüssigen Phase ein Maximum von 75 %. Dieser maximale Al_2O_3 -Gehalt nimmt dann durch das Verschwinden der Phase CA_2 bei $\langle A \rangle = 77.5 \%$ wieder leicht ab. Die Schlacke erreicht ihre Sättigungskonzentration bei einem $\langle A \rangle =$ Wert von 84 %, wo sich Korund und eine geringe Menge Spinell das erste Mal ausscheiden. Die Sauerwasserschlacke besitzt somit eine wesentlich höhere Al_2O_3 -Löslichkeit im Vergleich zur Kp St44-Schlacke.

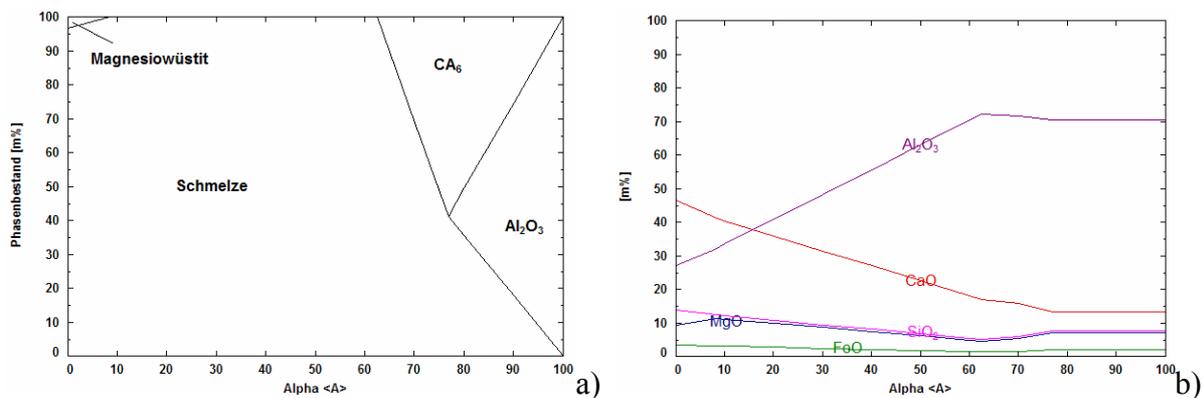


Abbildung 17: Phasenbestand des Systems Schlacke Kp St44 und Al_2O_3 bei 1650 °C (a) sowie Zusammensetzung der Schmelze (b) über steigendem Al_2O_3 -Gehalt.

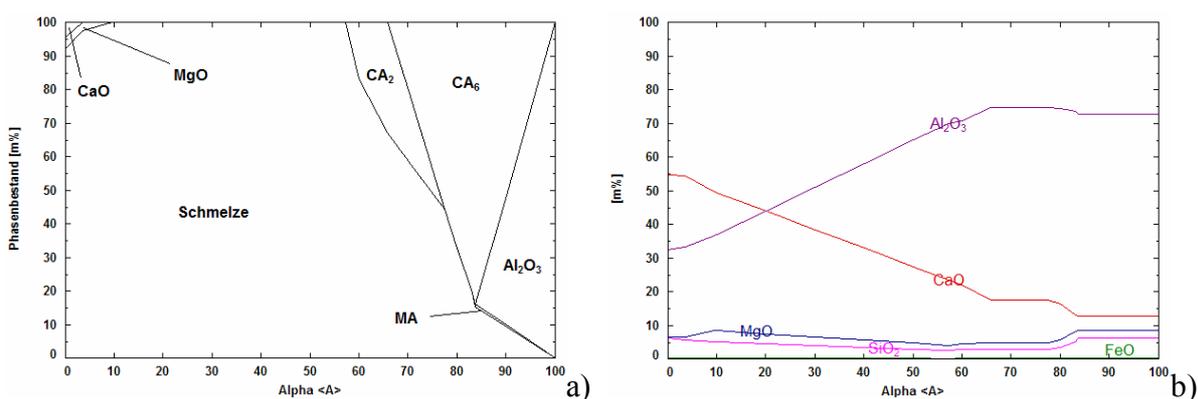


Abbildung 18: Phasenbestand des Systems Sauerwasserschlacke und Al_2O_3 bei 1650 °C (a) sowie Zusammensetzung der Schmelze (b) über steigendem Al_2O_3 -Gehalt.

ULC-Schlacke:

Abbildung 19 (a) zeigt den Phasenbestand über der Temperatur für eine ULC-Schlacke. Bei tiefen Temperaturen ist Magnesiowüstit im Gleichgewicht mit Melilith, Mayenit (C_{12}A_7) und geringen Mengen an C_2S . Bei höheren Temperaturen kommen als feste Phasen Spinell sowie Magnesiowüstit vor.

LC-Schlacke:

In Abbildung 19 (b) ist der Phasenbestand der LC-Schlacke dokumentiert. Aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung mit der Kp St44-Schlacke ist auch das Aufschmelzverhalten dieses Schlackentypus ähnlich. Als Calciumaluminat Phasen treten Mayenit ($C_{12}A_7$) sowie geringe Mengen an C_3A auf. Der Gehalt an C_2S ist etwas geringer als bei der Kp St44. Bei höheren Temperaturen ist nur noch Magnesiowüstit neben der Schmelze beständig. Vollkommen schmelzflüssig wird die Schlacke knapp unter 1800 °C. Auch dieser Schlackentypus ist an MgO gesättigt.

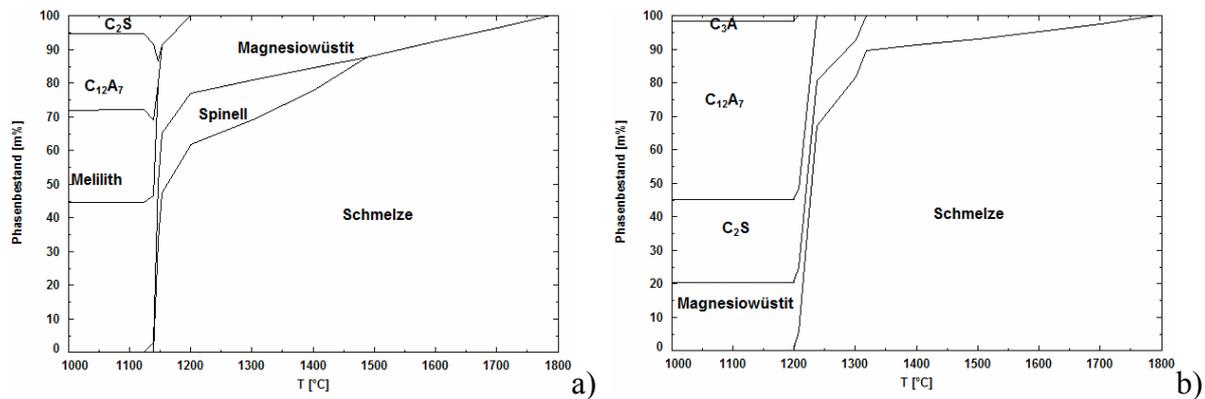


Abbildung 19: Phasenbestand über der Temperatur für Schlacke ULC (a) und LC (b).

Abbildung 20 und Abbildung 21 dokumentieren den Phasenbestand über steigendem Al_2O_3 -Gehalt sowie über steigendem MgO-Gehalt für die Schlacke ULC. Wie der Abbildung 21 zu entnehmen ist, ist die Schlacke bei 1650 °C gerade noch nicht an MgO gesättigt. Bis zur Ausscheidung von Magnesiowüstit könnten sich noch 0.6 % MgO in der Schlacke lösen. Abbildung 20 zeigt, dass es bei der ULC-Schlacke bereits bei einem $\langle A \rangle$ Wert von 18 % zur Ausscheidung von Spinell kommt. In weiterer Folge scheidet sich bei steigendem Al_2O_3 -Gehalt noch Korund ($\langle A \rangle = 62$ %) aus. Die Zusammensetzung der Schmelze ist ab diesem Alhawert konstant.

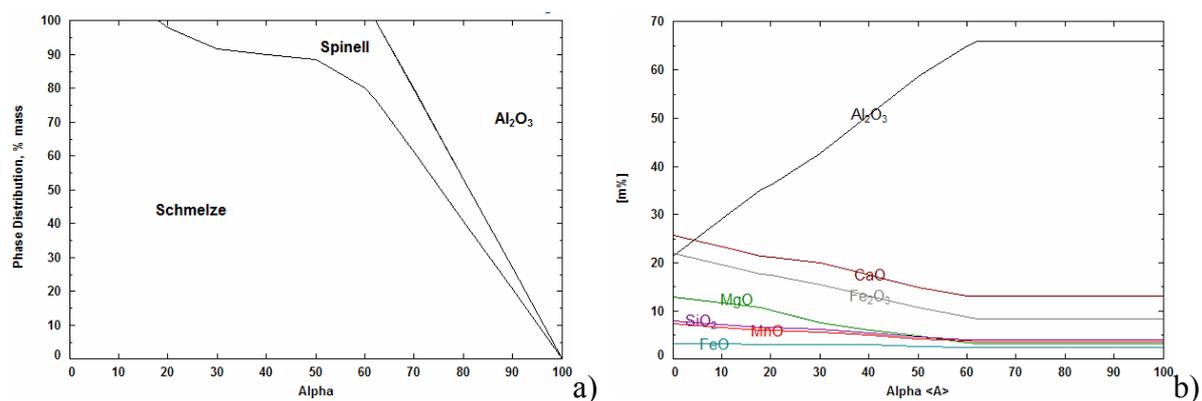


Abbildung 20: Phasenbestand des Systems ULC-Schlacke und Al_2O_3 bei 1650 °C (a) sowie Zusammensetzung der Schmelze (b) über steigendem Al_2O_3 -Gehalt.

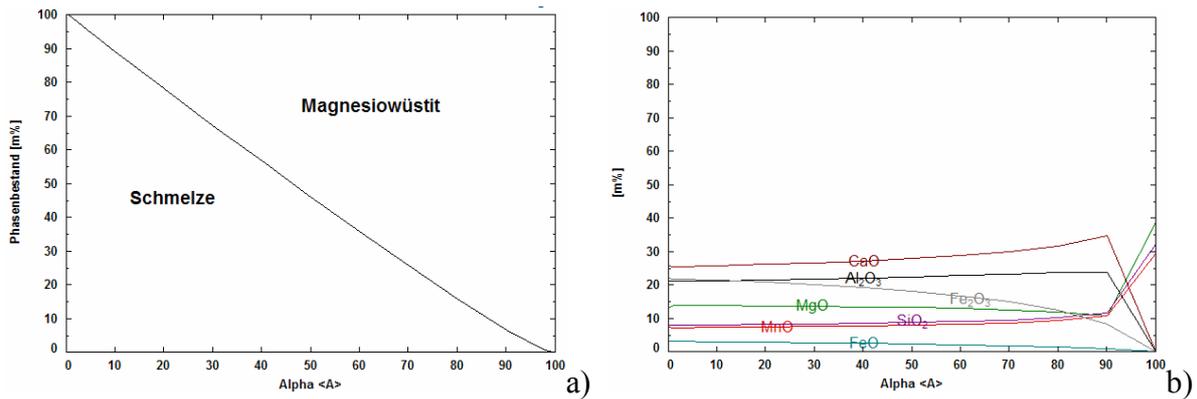


Abbildung 21: Phasenbestand des Systems ULC-Schlacke und MgO bei 1650 °C (a) sowie Zusammensetzung der Schmelze (b) über steigendem MgO-Gehalt.

Bei der LC-Schlacke (Abbildung 22) – die bei der betrachteten Temperatur bereits an MgO gesättigt ist – scheidet sich als feste Phase ebenfalls zuerst Spinell aus, jedoch bei höheren <A> Werten (<A> = 35 %) als bei der oben angeführten ULC-Schlacke. Zusätzlich ist die Menge an gebildetem Spinell wesentlich geringer. Bei <A> = 60 % bzw. 80 % folgen CA₆ sowie Korund. Die Al₂O₃-Sättigung in Paragenese mit Korund ist somit bei einem Wert von <A> = 80 % erreicht.

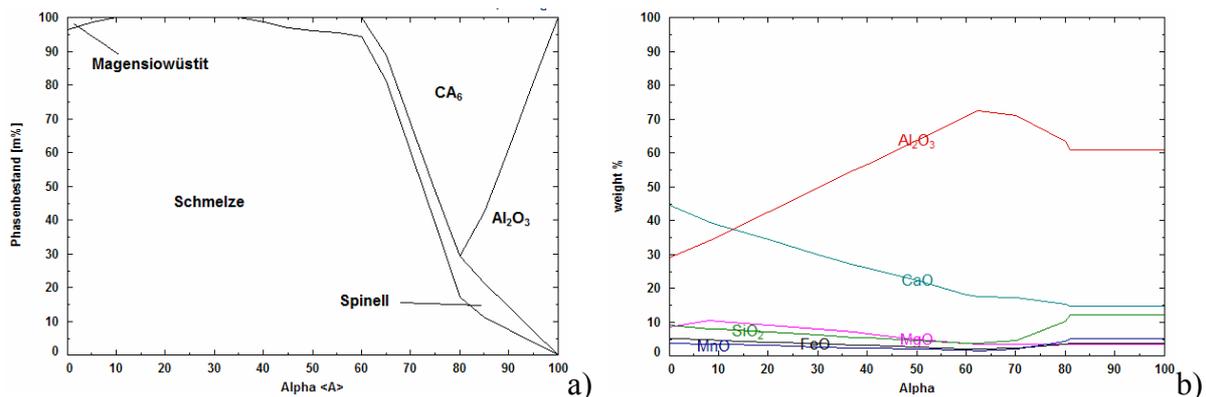


Abbildung 22: Phasenbestand des Systems LC-Schlacke und Al₂O₃ bei 1650 °C (a) sowie Zusammensetzung der Schmelze (b) über steigendem Al₂O₃-Gehalt.

Besonders bemerkenswert und für weitere Überlegungen von Bedeutung – vor allem für das Korrosionsverhalten von Alumina-Spinellmassen – ist die Tatsache, dass alle untersuchten Schlacken in der Lage sind, erhebliche Mengen an Al₂O₃ in Lösung zu nehmen. Wie die Berechnungen gezeigt haben liegt die Sättigungsgrenze für Al₂O₃ im Bereich zwischen 62 % und 84 %. Beim Typus der ULC kommt es jedoch schon nach relativ geringen Zugabemengen von Al₂O₃ zur Ausscheidung von Spinell, was sich günstig auf das Verschleißverhalten auswirken dürfte. Es konnte mittels den thermochemische Berechnungen auch nachgewiesen werden, dass die untersuchten Schlacken im eingesetzten Temperaturbereich von etwa 1650 °C MgO gesättigt sind bzw. sehr nahe an der Sättigungsgrenze liegen (ULC).

Wie anhand der Auswertungen in Kapitel 5.1.2 gezeigt werden konnte, stimmen die analytisch ermittelten und thermochemisch berechneten Ergebnisse sehr gut überein. Geringe Abweichungen lassen sich einerseits durch fehlende thermodynamische Daten für z.B. die Phase Q bzw. durch Inhomogenitäten im Schlackengefüge sowie durch die Vereinfachung des Multikomponentensystems auf die sechs erwähnten Hauptoxide erklären.

6 Untersuchungsergebnisse zur Korrosion feuerfester Baustoffe durch Stahlwerksschlacken

6.1 Magnesia-Carbon Steine

Der Verschleißmechanismus von unterschiedlichen Sorten von MgO-C Steinen wurde anhand von Ausbauproben aus der Schlackenzone von Stahlgießpfannen und nach einem Induktionstiegelofentest (ITO-Test) untersucht. Die Zusammensetzung der untersuchten Steinsorten ist in Kapitel 4.1.2 wiedergegeben. Die Untersuchungsergebnisse sind in den folgenden Kapiteln zusammengefasst.

6.1.1 Ausbauprobe nach Angriff durch Eldukt-Schlacke

Abbildung 23 zeigt eine Übersichtsaufnahme des Mikrogefüges einer Ausbauprobe des von voestalpine werksintern hergestellten, pechgebundenen MgO-C Recyclingsteins mit der Bezeichnung „A“ nach Kontakt mit Eldukt-Schlacke. Diese Schlacke ist der ULC-Schlacke sehr ähnlich (siehe Bemerkungen in Kapitel 4.1.1). Der Übergang zwischen Schlacke und entkohltem Bereich ist klar erkennbar. Abbildung 24 (a) zeigt ein rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild der Schlackenpackung bei höherer Vergrößerung. Die Hauptphasen sind Gehlenit (C_2AS), Spinell MA und C_2S . In geringerem Ausmaß kommen auch $C_{12}A_7$ und ein eisenreicher Wüstit vor. Bild (b) zeigt den Übergangsbereich der anpackenden Schlackenschicht zum Feuerfestmaterial. Der Angriff auf das Steingefüge erfolgt einerseits über die Korngrenzen der Periklaskristalle und andererseits über den Matrixfeinanteil. Die Bilder in Abbildung 25 dokumentieren diesen Angriff auf das Grobkorn nochmals detaillierter. Bei den gebildeten Reaktionsprodukten handelt es sich um Spinell MA, C_2S und C_2AS .

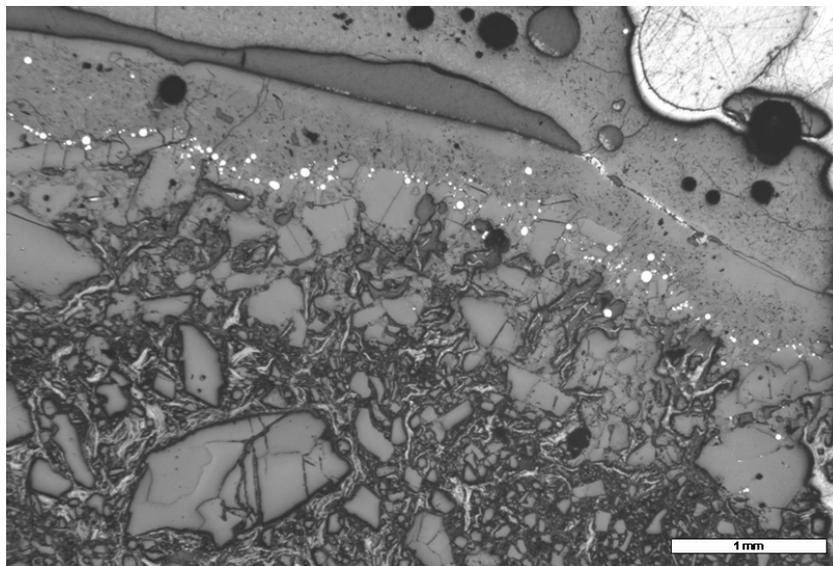


Abbildung 23: Auflichtmikroskopische Darstellung des Gefüges der Sorte A nach Kontakt mit Eldukt-Schlacke. Übergang Schlacke/entkohlter Bereich.

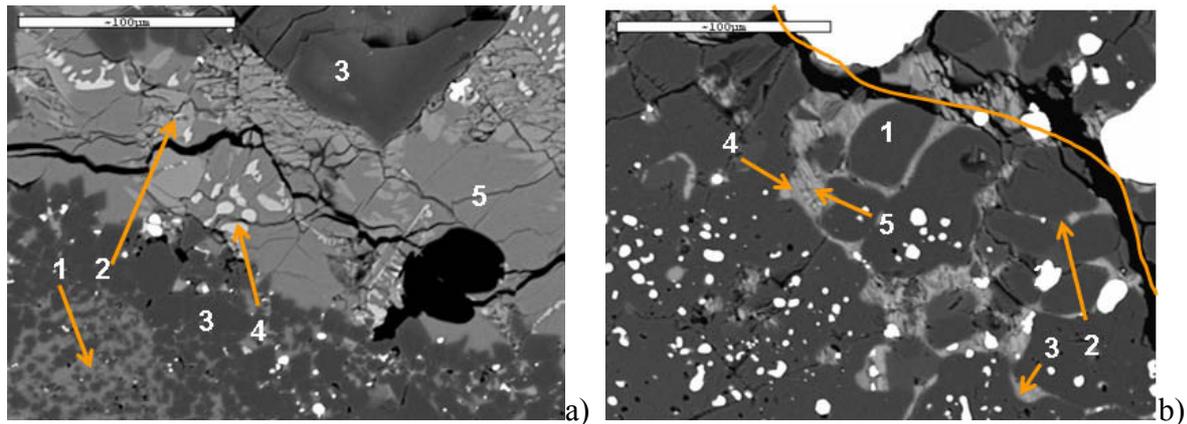


Abbildung 24: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Schlackenpackung (a) und des Übergangs zwischen Schlacke und Feuerfestmaterial (b). Bild (a): (1) $C_{12}A_7$, (2) C_2S , (3) Spinell MA, (4) Wüstit, (5) Gehlenit (C_2AS). Bild (b): (1) MgO, (2) Spinell MA, (3) $C_{12}A_7$, (4) C_2AS , (5) C_2S .

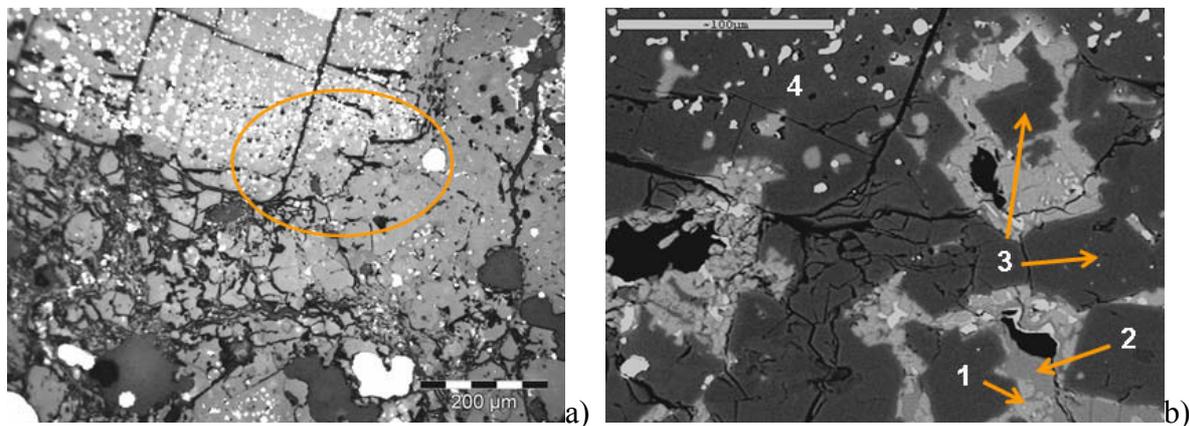


Abbildung 25: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung der Reaktionszone zwischen Schlacke und Feuerfestmaterial. (1) C_2S , (2) C_2AS , (3) Spinell MA, (4) MgO.

Wie die mikroskopischen Auswertungen gezeigt haben, dringt die Schlacke entlang der Korngrenzen weiter in das Steininnere vor. Aus Abbildung 26 (ca. 5 mm entfernt von der Feuerseite) ist ersichtlich, dass die Schlacke bis hinter die Graphitlamellen infiltriert ist. Üblicherweise stoppt die Schlackeninfiltration in den Bereichen, in denen der Graphit noch nicht durch Oxidation verloren gegangen ist. Dass dies hier nicht beobachtet wurde, lässt darauf schließen, dass in diesem Fall das Korrosionspotential größer ist, als das Oxidationspotential. Es scheint also nicht der Abbrand des Kohlenstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Verschleißes zu sein, sondern vielmehr die Korrosion des Feinanteils durch die Eldukt-Schlacke. Aufgrund des stark korrodierten Gefüges, sind auch relativ große Mengen an metallischem Eisen in der Matrix anzutreffen, das teilweise sogar neben den Graphitlammellen vorliegt (Abbildung 27).

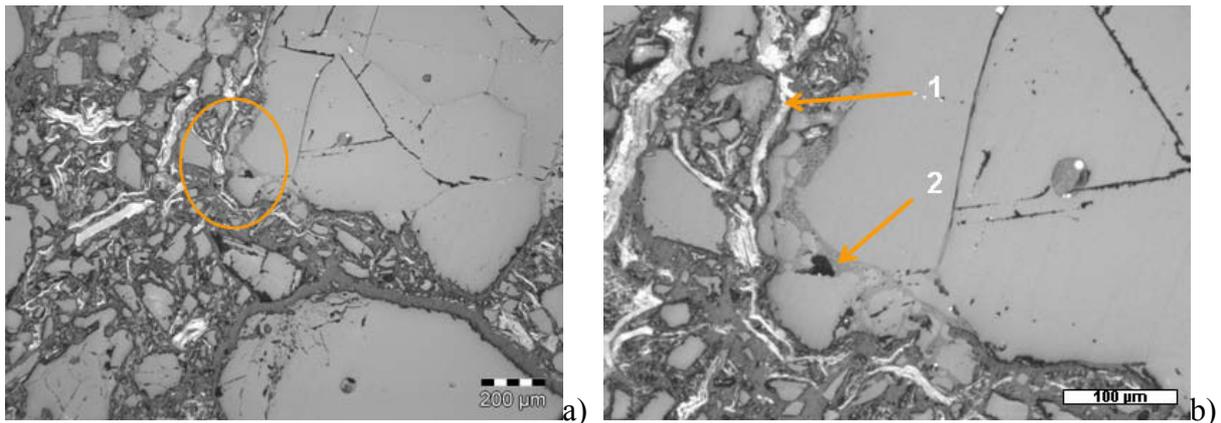


Abbildung 26: Auflichtmikroskopische Darstellung der Sorte A in Kontakt mit Eldukt-Schlacke. Schlackeninfiltration entlang der Korngrenze eines Grobkorns. (1) Graphitlamelle, (2) Infiltrat aus $C_{12}A_7$ und C_2S .

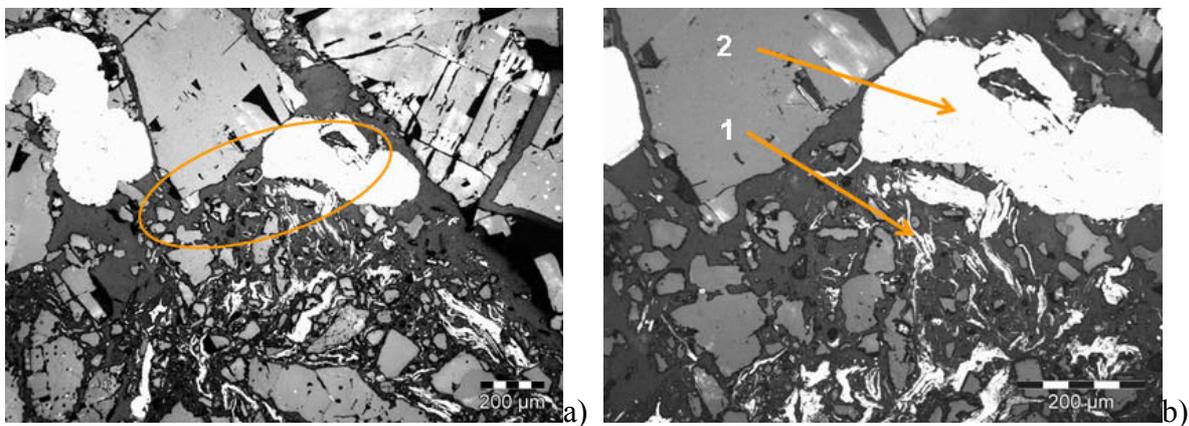


Abbildung 27: Auflichtmikroskopische Darstellung der Sorte A in Kontakt mit Eldukt-Schlacke. (1) Graphitlammellen neben (2) $Fe_{met.}$.

6.1.2 Ausbauprobe nach Angriff durch Sauer-gasschlacke

Abbildung 28 zeigt eine Übersichtsaufnahme des Mikrogefüges von Sorte A nach Kontakt mit Sauer-gasschlacke. Die Feuerseite befindet sich auf der linken Seite der Abbildung. Der Übergang zwischen Schlacke und dem entkohlten Bereich ist gut ersichtlich. Zusätzlich weist die Probe einen Spannungsriss auf, der sich im Übergangsbereich der entkohlten Steinmatrix und dem ursprünglichen Steingefüge befindet. Die Schlacke besteht größtenteils aus C_3A und $C_{12}A_7$, wobei C_3A die Hauptmatrixphase ist (Abbildung 29). Neben relativ geringen Mengen an C_2S tritt auch noch MgO auf. Das Vorkommen von MgO in der Schlacke bestätigt, dass die Sauer-gasschlacke während des Prozesses bereits an MgO gesättigt ist. Der ungebrauchte Stein hat laut Datenblatt (siehe Kapitel 4.1.2) ein C/S -Verhältnis von 2. Wie mittels einer Röntgenfluoreszenzanalyse nachgewiesen werden konnte, ist es feuerseitig zu einer Zuwanderung von CaO , SiO_2 und Al_2O_3 gekommen.

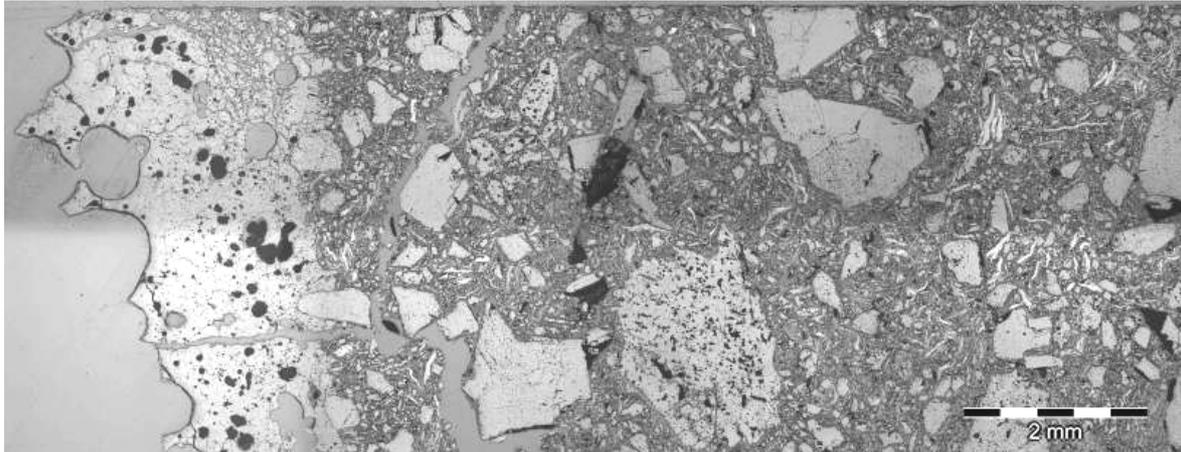


Abbildung 28: Auflichtmikroskopische Darstellung des Gefüges der Sorte A nach Kontakt mit Sauerwasserschlacke. Übergang Schlacke/entkohlter Bereich.

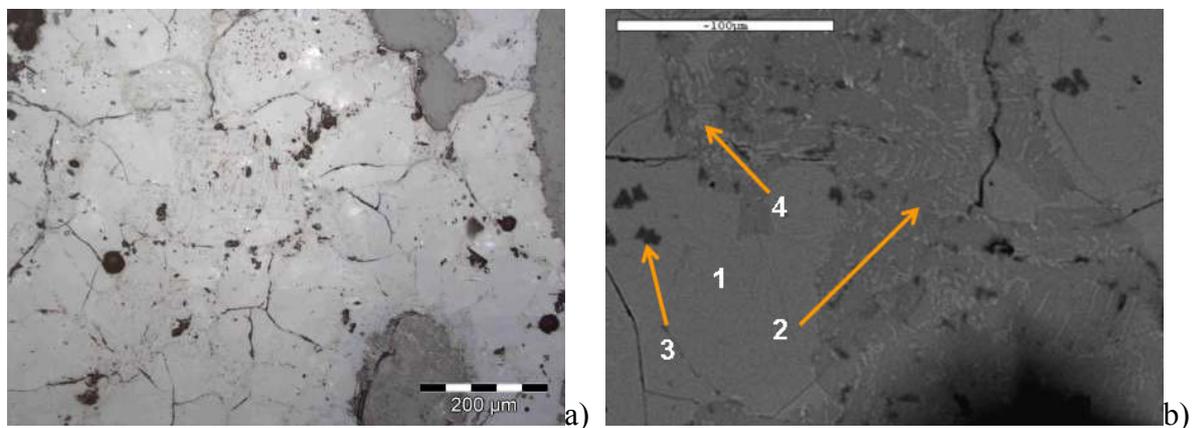


Abbildung 29: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung der Schlackenanpackung. (1) C_3A , (2) $C_{12}A_7$, (3) MgO (4) C_2S .

Schlackeninfiltration hat nur im entkohlten Bereich direkt hinter der Schlackenanpackung stattgefunden. In Abbildung 30 ist der Infiltrationsstop, der durch den Graphit verursacht wird, klar ersichtlich. Teilweise liegt in diesem Bereich C_3A direkt neben Graphit vor. Abbildung 31 zeigt den zuvor in Abbildung 30 markierten Bereich im Detail. Wie den Bildern entnommen werden kann, erfolgt der Angriff der Schlacke im entkohlten Bereich primär über den Feinanteil der Matrix. Das Grobkorn bleibt im Wesentlichen unberührt, wird aber schließlich durch die Lockerung des Gefüges und in weiterer Folge durch erosive Belastung aus dem Steinverband herausgelöst.

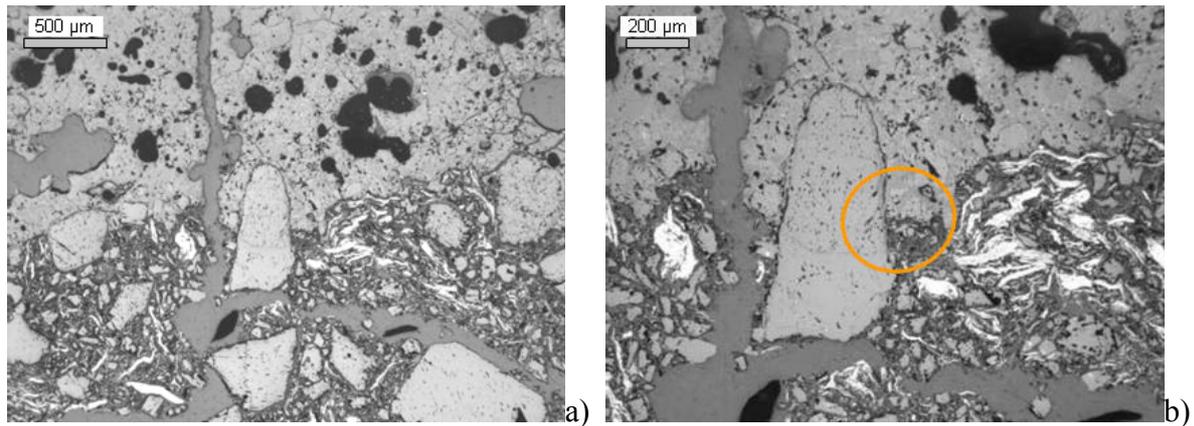


Abbildung 30: Auflichtmikroskopische Darstellung des Gefüges der Sorte A nach Angriff durch Sauerwasserschlacke. Übergang Schlacke/entkohlter Bereich.

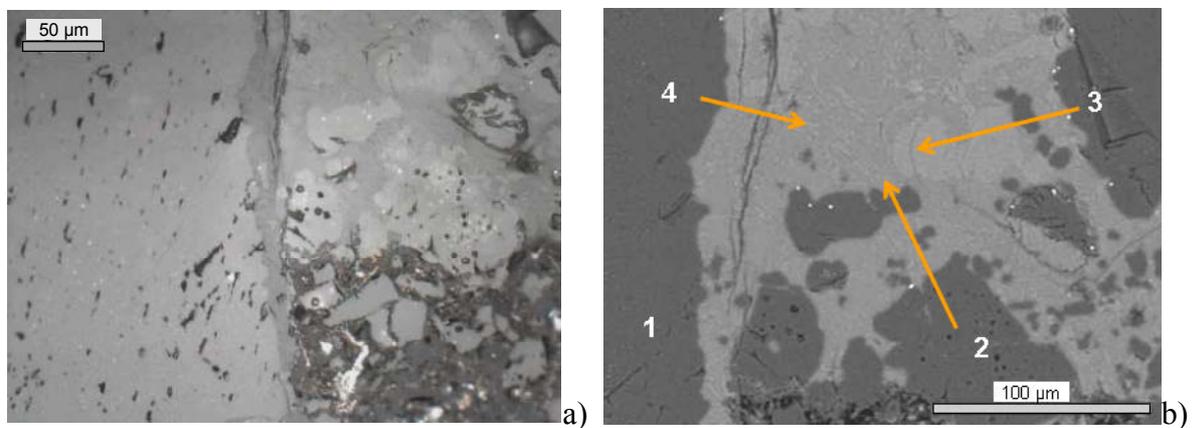


Abbildung 31: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Angriffs auf den Matrixbereich des MgO-C Steins. (1) MgO, (2) $C_{12}A_7$, (3) C_3A (4) C_2S .

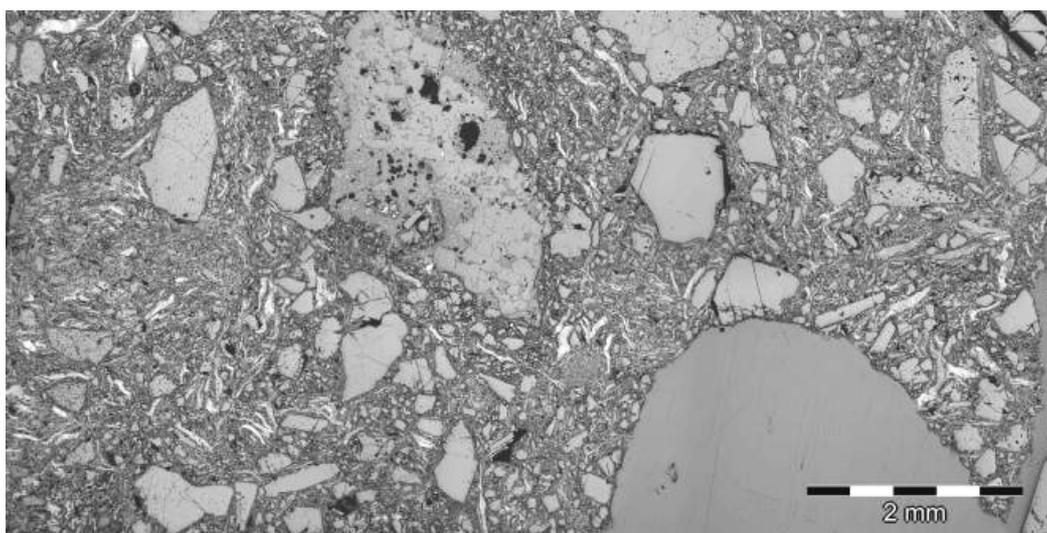


Abbildung 32: Auflichtmikroskopische Darstellung des Gefüges eines unkorrodierten Bereichs der Sorte A.

Die mikroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, dass der Stein im Vergleich zu handelsüblichen MgO-C Sorten einen sehr geringen Anteil an Grobkorn aufweist, was im Übersichtsbild der Abbildung 32 nochmals dokumentiert ist. Eine zusätzliche Untersuchung des Kornaufbaus von Sorte A bestätigte diese Vermutung. Zu diesem Zweck wurde eine Steinschnitte bei 1000 °C für 8h oxidierend geglüht. Das geglühte Probenstück wurde anschließend manuell desagglomeriert und einer Siebanalyse unterworfen. In Abbildung 33 sind die Ergebnisse der Siebanalyse zusammengefasst und der Fuller – bzw. der Alfred – Kurve ($d_{\min} = 0.001$ und $n = 0.37$) gegenübergestellt.

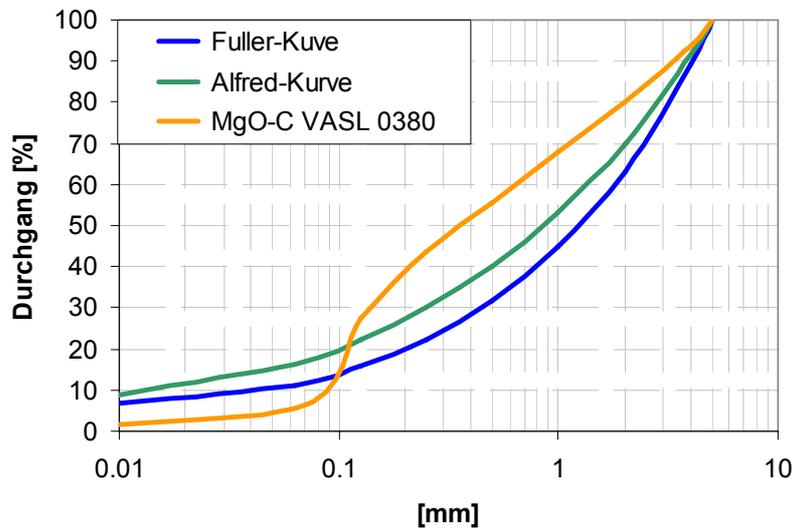


Abbildung 33: Korngrößenverteilung einer ungebrauchten Probe von Sorte A.

6.1.3 Magnesia-Carbon Steine nach Induktionstiegelofentest mit ULC-Schlacke

Die Sorte A wurde nicht nur anhand von Ausbauproben untersucht, sondern gemeinsam mit zwei weiteren MgO-C Sorten (B, C) auch mittels eines dynamischen Induktionstiegelofentests (ITO-Test) geprüft. Der Test wurde für 5 h bei 1650 °C mit einer an SiO₂-modifizierten ULC-Schlacke durchgeführt. Die Schlackenzusammensetzung ist in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8: Zusammensetzung der Schlacke für den ITO-Test.

[m%]	Modifizierte ULC-Schlacke
FeO	21.2
SiO ₂	16.5
CaO	23.9
MgO	12.0
Al ₂ O ₃	19.7
MnO	6.7
C/(S+A)	0.7

Wie eine thermochemische Auswertung gezeigt hat, besteht diese modifizierte Schlacke bei Raumtemperatur hauptsächlich aus Spinell MA, einem MgO-reichen Magnesiowüstit, der bei geringeren Temperaturen mehr Eisen in Lösung nimmt, sowie C₃MS₂ und geringen Mengen

an C_2AS . Weiters hat die thermochemische Betrachtung ergeben, dass diese Schlacke bei der Testtemperatur noch nicht an MgO gesättigt ist.

Abbildung 34 und Abbildung 35 dokumentieren die Übersichtsbilder der getesteten Steinsorten. Die in den Bildern markierten Stellen kennzeichnen die Entnahmestellen für die Mikroschliffe.

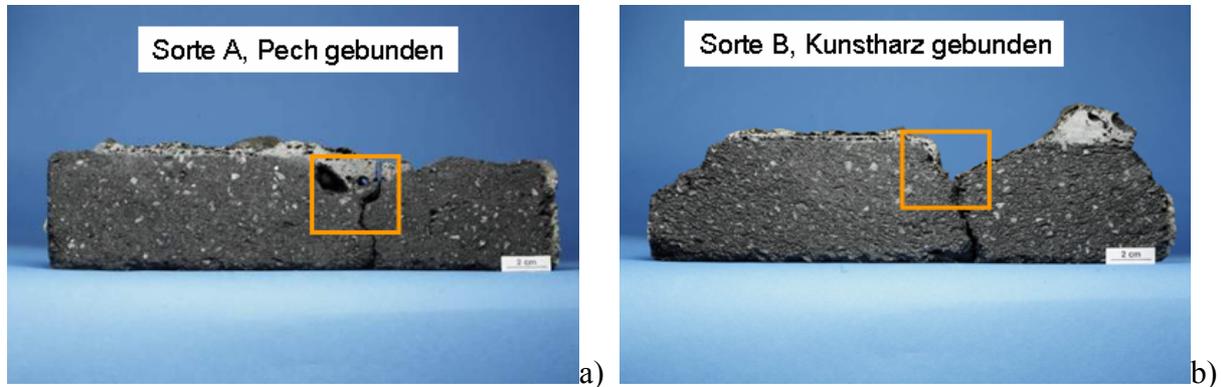


Abbildung 34: Übersichtsbilder der Ausbauproben der Sorten A und B nach dem ITO-Test.

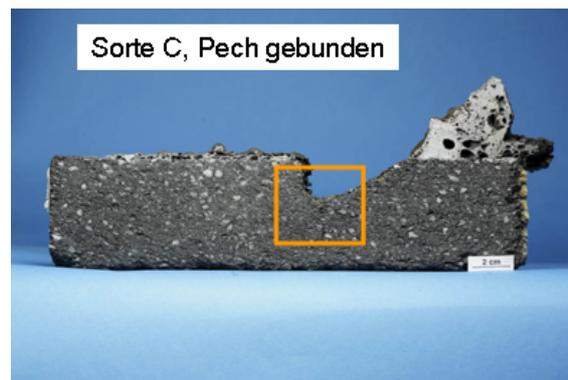


Abbildung 35: Übersichtsbild der Ausbauprobe der Sorte C nach dem ITO-Test.

In Abbildung 36 ist das korrodierte Gefüge der Probe der Sorte A dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Matrix in der Nähe der Feuerseite vollkommen korrodiert erscheint. Anders als bei den in den Kapiteln 6.1.1 und 6.1.2 dokumentierten Ergebnissen wird in diesem Beispiel die Auswirkung einer klaren MgO -Untersättigung deutlich. Wie das Bild (b) der Abbildung 36 zeigt, erfolgt neben dem Angriff auf den Feinanteil auch eine sichtbare Korrosion des Grobkorns. Die Magnesiakörner zeigen in der Randzone, entlang der Kristallgrenzen, infiltrierte Bereiche und angelöste Periklaskristalle. Teilweise liegt CMS neben C_2S vor, was darauf hindeutet, dass sich die nachgewiesenen Phasen noch nicht im Gleichgewicht befinden. C_2S erscheint im rasterelektronischen Bild jedoch bereits so, als ob es durch die Reaktion mit CMS gerade zu C_3MS_2 umwandelt.

Die Bilder aus Abbildung 37 und Abbildung 38 zeigen ein ähnliches Bild. Der Übergangsbereich zwischen Schlacke und Feuerfestmaterial ist durch einen hohen Porenanteil gekennzeichnet, der sowohl vom Kohlenstoffabbbrand des Graphit als auch vom gebildeten CO herrührt. Die Magnesiakörner, die direkt in Kontakt mit der Schlacke stehen, zeigen wiederum infiltrierte Bereiche entlang der Korngrenzen der Periklaskristalle sowie einen randlich klar sichtbaren Lösungsangriff. Auffällig – und in Abbildung 38 gut zu erkennen – ist die Geschwindigkeit, mit der die Lösung während des ITO-Tests vor sich gegangen ist. Die Oxidation des Kohlenstoffs ging sichtbar langsamer voran, als der silikatische

Lösungsangriff der MgO untersättigten Schlacke. Das Verschleißbild ähnelt dem der Ausbauprobe aus der Schlackenzone nach Einsatz von Eldukt-Schlacke, jedoch ist in diesem Fall ein wesentlich aggressiverer Lösungsangriff auf das Grobkorn erkennbar.

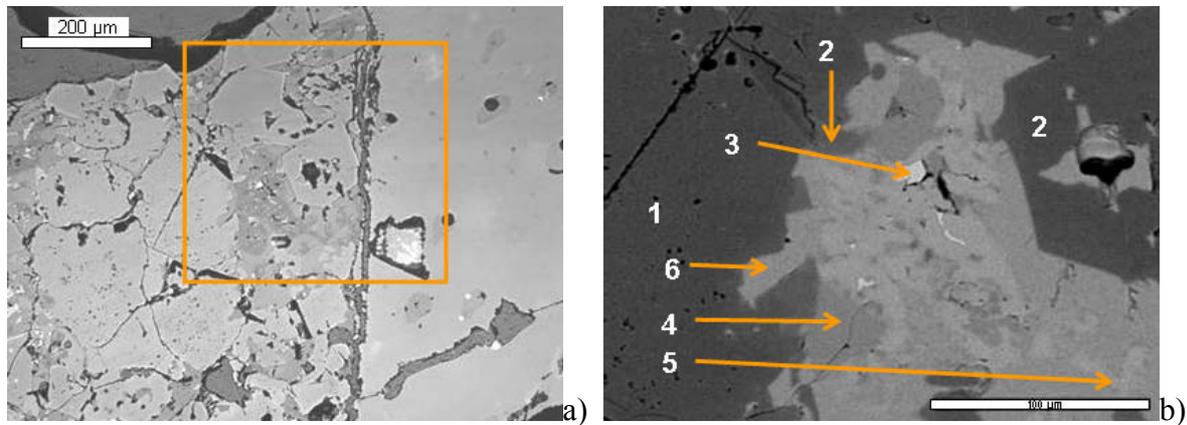


Abbildung 36: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gefüges der Sorte A nach dem ITO-Test. (1) MgO, (2) Spinell MA, (3) Calciumtitanat, (4) CMS, (5) C₂S, (6) C₃MS₂.

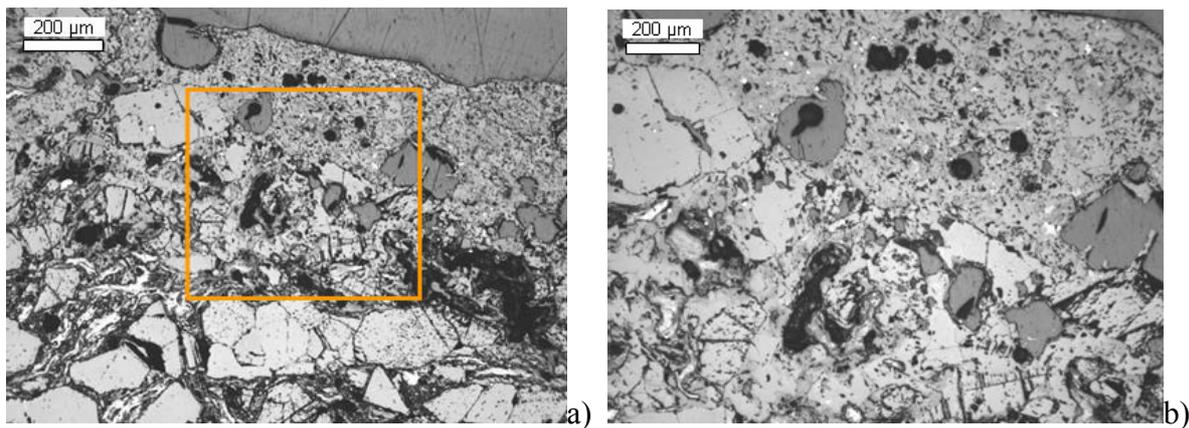


Abbildung 37: Auflichtmikroskopische Darstellung des Interface der anhaftenden Restschlacke und der korrodierten Steinmatrix der Sorte B.

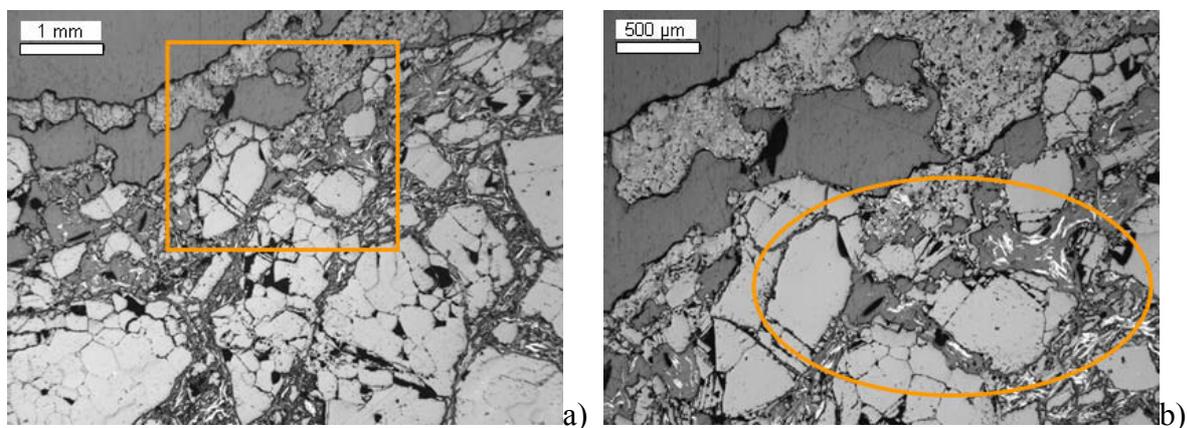


Abbildung 38: Auflichtmikroskopische Darstellung des Interface der anhaftenden Restschlacke und der korrodierten Steinmatrix der Sorte C.

Neben den mineralogischen Untersuchungen wurde auch die Verschleißfläche der Ausbauproben untersucht. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zusammen mit den wichtigsten Steineigenschaften ist in der Tabelle 9 enthalten. Das gute Abschneiden der von der VASL in der eigenen Steinfabrik hergestellten Sorte A war aufgrund der Untersuchung der Korngrößenverteilung des Ausbausteins aus der Pfanne eine Überraschung. Eine ergänzende Untersuchung der Korngrößenverteilung der ITO-Ausbauprobe (Abbildung 39) zeigte aber, dass diese Probe einen wesentlich besseren Kornaufbau besaß. Offensichtlich zählte die Pfannenausbauprobe zu einer Charge von Steinen, die nicht repräsentativ für den Kornaufbau von Sorte A war. Die Auswertung der Verschleißfläche und der Eindringtiefe ergab weiters, dass das Kunstharz gebundene Produkt im ITO-Test am besten abgeschnitten hat. Sorte C, bei dem neben Schmelzmagnesia auch Sintermagnesia eingesetzt wird, hat im direkten Vergleich am schlechtesten abgeschnitten.

Tabelle 9: Auswertung der Eindringtiefe und Verschleißfläche der untersuchten Proben.

Sorte	A	B	C
Bindung	Pech	Kunstharz	Pech
Hauptkomponenten	hauptsächlich Schmelzmagnesia-recyclingmaterial	Schmelzmagnesia	Schmelz- und Sintermagnesia
Eindringtiefe [cm]	1.6	1.8	2.2
Verschleißfläche [cm ²]	7.6	5.2	8.3

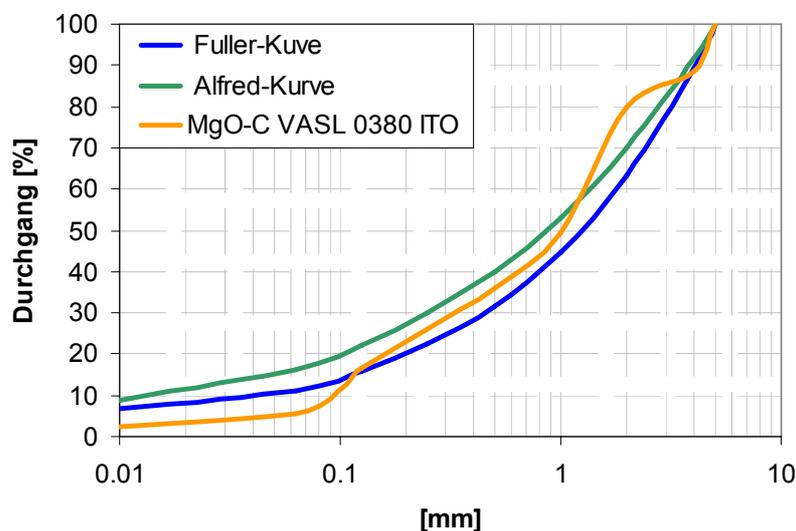


Abbildung 39: Korngrößenverteilung der Sorte A, die für den ITO-Test verwendet wurde.

6.2 Magnesia-Chromit Steine

Das Korrosionsverhalten eines Magnesia-Chromit Steines mit der Bezeichnung „D“ wurde anhand von Untersuchungen von Ausbauproben aus der betrieblichen Praxis und mit Hilfe von Proben nach einem Rotationsverschlackungstest beschrieben. Es handelt sich bei Sorte D um einen Stein auf Basis Schmelzmagnesia-Chromit mit einem C/S-Verhältnis von 1. Die chemische Zusammensetzung ist in Kapitel 4.1.2 wiedergegeben. Als silikatische

Nebenphasen treten im ungebrauchten Stein CMS und C_3MS_2 auf. Die Ausbauproben aus der RH-Anlage standen in Kontakt mit Eldukt-Schlacke bzw. Sauerwasserschlacke. Der Rotationsverschlackungstest wurde mit Sauerwasserschlacke durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den nachfolgenden Kapiteln dokumentiert.

6.2.1 Ausbauprobe aus der RH-Anlage nach Angriff durch Eldukt-Schlacke

Es wurde eine post mortem Probe aus dem Stegbereich der RH-Anlage (Abbildung 40) entnommen, die in Kontakt mit Eldukt-Schlacke stand. Eine Ausbauprobe, die in Kontakt mit ULC-Schlacke stand, konnte aus logistischen Gründen nicht erhalten werden. Wie aber bereits in Kapitel 4.1.1 bemerkt wurde, handelt es sich bei dieser Schlacke um einen Typus, der der ULC-Schlacke sehr ähnlich ist. Ein direkter Vergleich des Verschleißmechanismus dieser Schlacken untereinander ist somit gerechtfertigt. Die Ausbauprobe wies eine Reststärke von ca. 110 mm auf. Die Untersuchungen beinhalteten eine durchgehende Charakterisierung des korrodierten Gefüges von der Feuerseite bis zum kalten Ende.

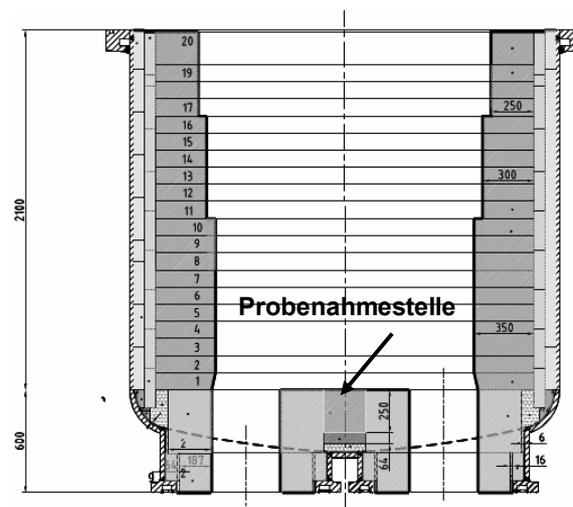


Abbildung 40: Darstellung der Position der Probenahme für den Magnesia-Chromit Stein in Kontakt mit Sauerwasserschlacke.

Abbildung 41 zeigt eine auflichtmikroskopische Aufnahme des Interface Schlacke/Stein der Ausbauprobe. Die anhaftende Schlackenschicht hat eine Stärke von ca. 5-7 mm und besteht aus Magnetit Fe_3O_4 und Hercynit ($FeAl_2O_4$) sowie aus geringen Mengen an Calciumaluminat, das teilweise etwas Titan in Lösung hat. Wie röntgenmikroanalytisch nachgewiesen werden konnte, besteht das Gefüge direkt im Anschluss an die Schlackenpackung aus Mischspinellen zwischen Picrochromit und Spinell MA, Magnetit und einem C_2S -reichen (C_2S - C_3P)-Mischkristall. Das Gefüge ist vollkommen verdichtet und weist keinerlei Ähnlichkeit mit der jungfräulichen Steinstruktur auf, die ursprünglich durch idiomorphe Primärausscheidungen von Chromit-spinell aus der Schmelze sowie einem hohem Direktbindungsanteil gekennzeichnet ist. Direkt an der Feuerseite ist es zu einer massiven Zersetzung sowohl der primären Spinellneubildungen als auch der Chromitrelikte durch die infiltrierte Schlacke gekommen. Als Reaktionsprodukte haben sich niedrig schmelzendere Mischspinelle zwischen Picrochromit ($MgCr_2O_4$) und Spinell MA, die teilweise geringe Mengen an Eisen gelöst haben, gebildet.

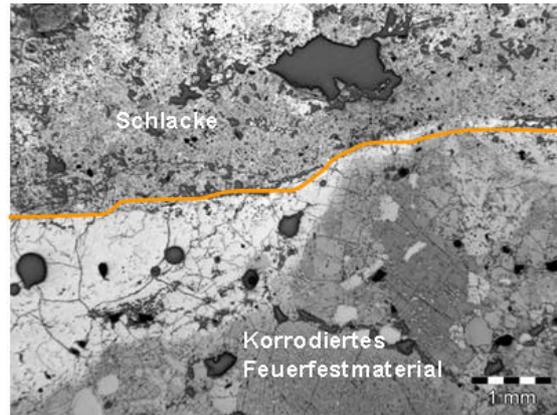


Abbildung 41: Auflichtmikroskopische Darstellung des Interface Schlacke/Stein der Ausbauprobe.

Entfernt man sich weiter von der Feuerseite (Abbildung 42, 25 mm) nimmt der Anteil an Calciumaluminat-Ferrit sowie C_2S zu. In geringerem Ausmaß konnte auch Mayenit ($C_{12}A_7$) nachgewiesen werden. Der Angriff auf die Chromitrelikte wird mit zunehmender Entfernung von der Feuerseite geringer. Aufgrund der großen Menge an infiltrierter Schlacke ist das Gefüge noch immer stark verdichtet.

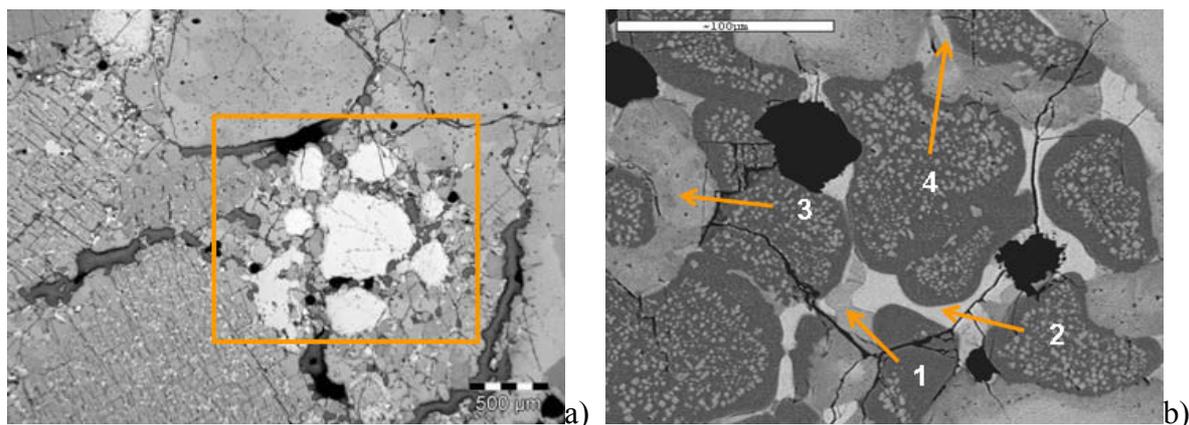


Abbildung 42: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gefüges der Sorte D, 25 mm von der Feuerseite. (1) C_2S , (2) Calciumtitanat, (3) Spinell-Mischkristall zwischen Picrochromit $MgCr_2O_4$ und Spinell MA, (4) Calciumaluminat-Ferrit (C_4AF).

Abbildung 43 zeigt eine Stelle in 49 mm Entfernung von der Feuerseite. Im auflichtmikroskopischen Bild (a) ist zu erkennen, dass der Angriff auf die Chromitrelikte nur mehr randlich stattfindet. Das Mikrogefüge weist aber trotzdem noch eine erhebliche Menge an Nebenphasen auf. In dieser Entfernung von der Feuerseite ist die Menge an Calciumaluminat-Ferrit – das teilweise auch immer wieder Titan in Lösung hat – bereits zurückgegangen. C_2S bildet in diesem Bereich die Hauptphase in den Zwickeln. Der Bereich zwischen 51 und 61 mm (Abbildung 44) stellt einen besonders interessanten Abschnitt auf dem Weg zum kalten Ende dar. Abbildung 44 a zeigt eine Stelle, die 51 mm von der Feuerseite entfernt ist. Der Angriff auf die Chromitprimärausscheidungen wird stetig geringer und auch die Menge an gebildeten $C_2(Al,Fe,Ti)$ geht zurück. Die Stelle b dokumentiert einen Bereich der 61 mm von der Feuerseite entfernt ist. Es konnte hier zum ersten Mal neben C_2S auch Merwinit (C_3MS_2) detektiert werden. Das Auftreten dieser silikatischen Nebenphase geht mit einer Verringerung

des C/S-Verhältnisses in dieser Steintiefe einher. Die beiden Silikatphasen bestimmen in dieser Steintiefe den Nebenphasengehalt. Der Angriff auf die Primärchromite ist weiter zurückgegangen, ebenso hat die Menge an Calciumaluminat-Ferrit – bzw. in diesem Fall Calciumtitanat – weiter abgenommen.

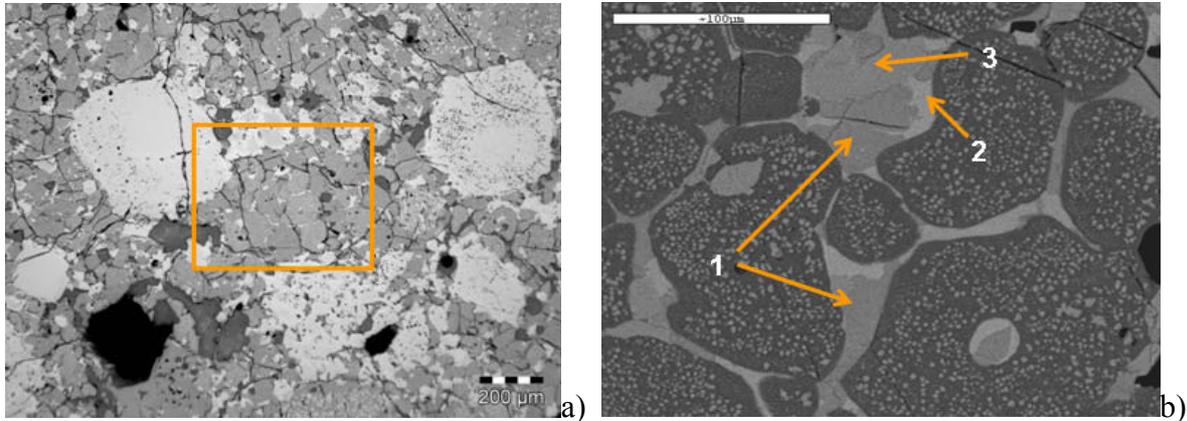


Abbildung 43: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gefüges der Sorte D, 49 mm von der Feuerseite. (1) C₂S, (2) Calciumaluminat-Ferrit C₂(Al,Fe,Ti), (3) Spinell-Mischkristall.

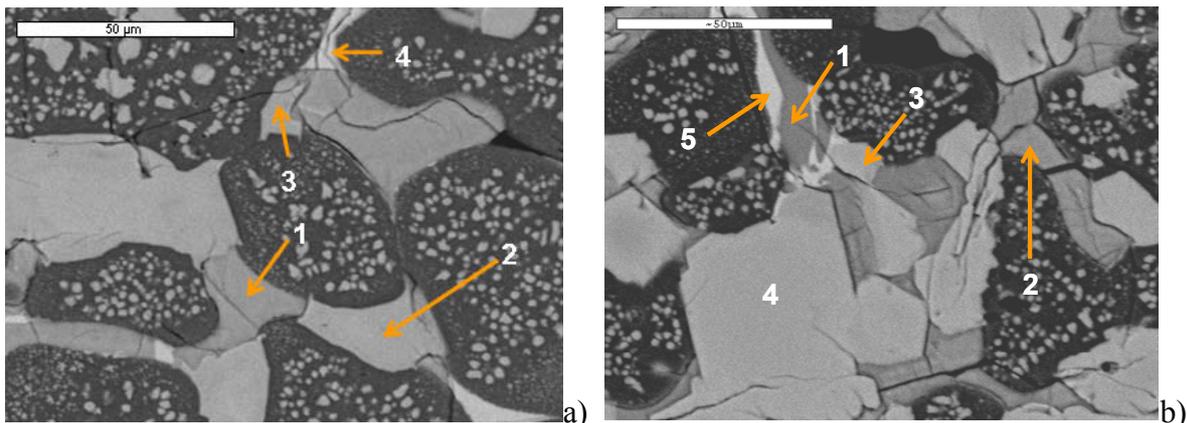


Abbildung 44: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung einer Stelle 51 mm (a) und 61 mm (b) von der Feuerseite. (a): (1) C₂S, (2) unkorrodierter Chromitspinell, (3) Spinell-Mischkristall, (4) C₂(Al, Fe, Ti). (b): (1) C₃MS₂, (2) C₂S, (3) Spinell-Mischkristall, (4) unkorrodierter Chromitspinell, (5) Calciumtitanat.

In weiterer Folge ist C₂S aufgrund des C/S-Wechsels nicht mehr stabil (ab ca. 65 bis 70 mm von der Feuerseite). Als silikatische Nebenphasen sind nur noch Merwinit (C₃MS₂) und Monticellit (CMS) stabil, wie sie auch im jungfräulichen Stein vorzufinden sind. Die Primärchromite wirken in diesem Bereich nur noch wenig korrodiert, neu gebildete Spinellmischkristalle und Calciumaluminat-Ferrite können hier nicht mehr nachgewiesen werden. Dieses Bild setzt sich bis zum kalten Ende (110 mm von der Feuerseite, Abbildung 45) fort. Ein Angriff auf die primären Spinellneubildungen mit Entstehung von neu gebildeten Mischspinellen ist nicht mehr nachweisbar. Das Gefüge erscheint unkorrodiert und die Menge an silikatischen Nebenphasen scheint ab dem erwähnten C/S-Wechsel ebenfalls konstant zu bleiben – jedoch deutlich höher als in einem ungebrauchten Stein.

Zusätzlich wurden röntgenmikroanalytische Flächenscans über die gesamte Reststeinstärke in Abhängigkeit der Tiefe durchgeführt. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Abbildung 46 zusammengefasst. Auf der Abszisse ist die Entfernung von der Feuerseite in mm aufgetragen. Auf der Ordinate sind die Hauptoxide in m % wiedergegeben. Ganz rechts im Diagramm (Markierung bei 120 mm) ist die Zusammensetzung des jungfräulichen Steins zum Vergleich eingetragen.

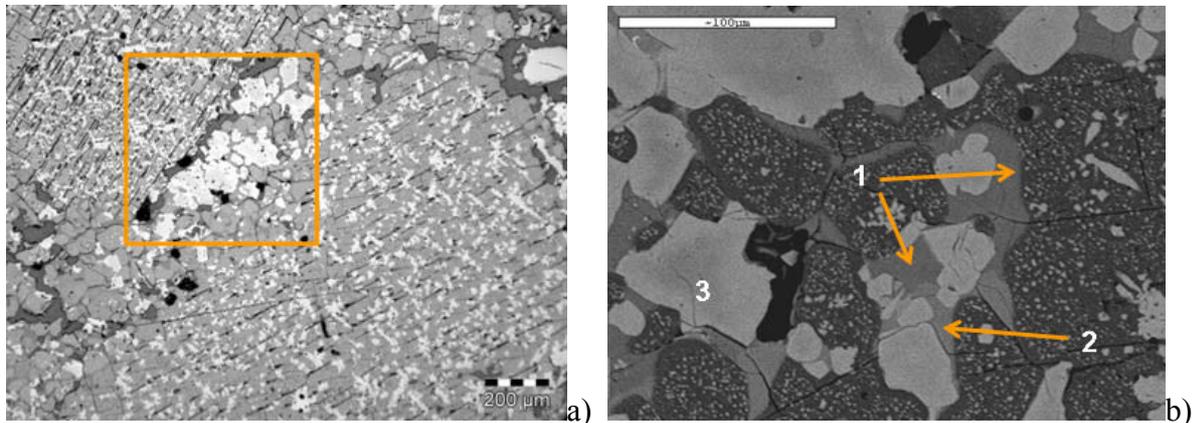


Abbildung 45: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gefüges der Sorte D, kaltes Ende (110 mm). (1) CMS, (2) C₃MS₂ (3) unkorrodierter Chromitpinell.

Die ersten 5 mm repräsentieren die Zusammensetzung der anhaftenden Schlackenschicht. Diese ist vor allem durch hohe Fe₂O₃- und Al₂O₃-Gehalte gekennzeichnet. Im Anschluss daran folgt der Bereich des stark korrodierten und verdichteten Steingefüges. Zwischen ca. 10 bis 60 mm besitzt der Stein ein relativ hohes C/S-Verhältnis. Wie die mineralogischen Untersuchungen belegen konnten, tritt in diesem Bereich C₂S als einzige silikatische Nebenphase auf. Eine Abnahme des CaO-Gehalts ist verantwortlich, dass das C/S-Verhältnis ab ca. 60 mm geringer wird. Wie gezeigt werden konnte, wirkt sich diese C/S-Senkung auf die Beständigkeit der anwesenden silikatischen Nebenphasen aus. C₂S ist ab etwa 60 mm nicht mehr beständig. Es kommt zum Auftreten von C₃MS₂ bzw. in weiterer Entfernung von der Feuerseite auch von CMS. Wie dem Diagramm entnommen werden kann, sind die Gehalte an CaO und SiO₂ am kalten Ende (110 mm) wesentlich höher als beim jungfräulichen Stein.

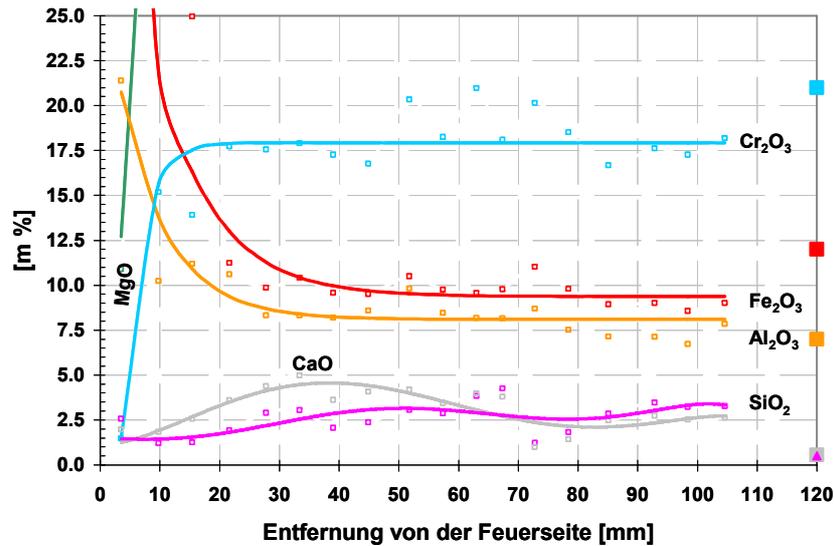


Abbildung 46: Chemisches Profil in Abhängigkeit der Tiefe für die Ausbauprobe der Sorte D in Kontakt mit Eldukt-Schlacke.

6.2.2 Ausbauprobe aus der RH-Anlage nach Angriff durch Sauerwasserschlacke

Eine weitere post mortem Probe der Sorte D aus dem laufenden Betrieb nach Kontakt mit Sauerwasserschlacke wurde auf dieselbe Art und Weise mineralogisch sowie röntgenmikroanalytisch untersucht. Abbildung 47 zeigt den Ort der Probenahme aus der ersten Reihe des Untergefäßes. Die Ausbauprobe wies eine Reststärke von 85 mm auf. Die auflichtmikroskopischen und rastermikroanalytischen Untersuchungen beinhalten auch in diesem Fall eine Charakterisierung des korrodierten Gefüges über die gesamte Reststeinstärke.

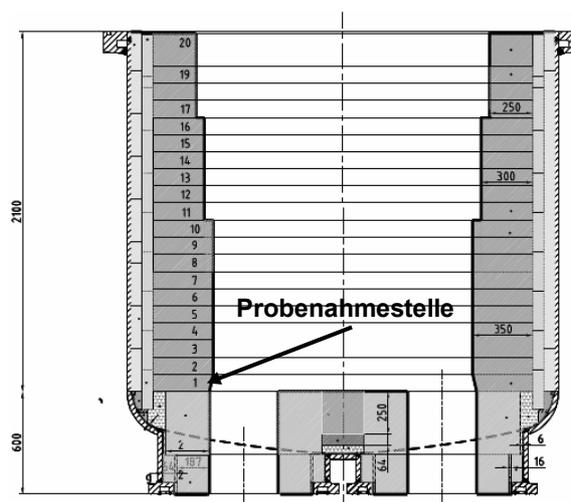


Abbildung 47: Darstellung der Position der Probenahme für den Magnesia-Chromit Stein in Kontakt mit Sauerwasserschlacke.

Die beiden nächsten Bilder (Abbildung 48) dokumentieren die anhaftende Schlacken/Metallanpackung, die sich direkt an der Feuerseite der Probe befindet. Die im Auflicht hell reflektierende Anpackung ist ein eisenreiches Reaktionsprodukt der Metallschmelze mit dem Feuerfestmaterial und kann als Magnesiawüstit angesprochen

werden. In den Zwickeln dieser Anpackung konnten röntgenmikroanalytisch geringe Mengen einer silikatreichen Phase nachgewiesen werden, die aus einer Restschmelze entstanden ist. Direkt an der Feuerseite wirkt das Steingefüge stark verdichtet und angegriffen. Sowohl Chromitrelikte als auch die primären Spinellneubildungen sind stark korrodiert.

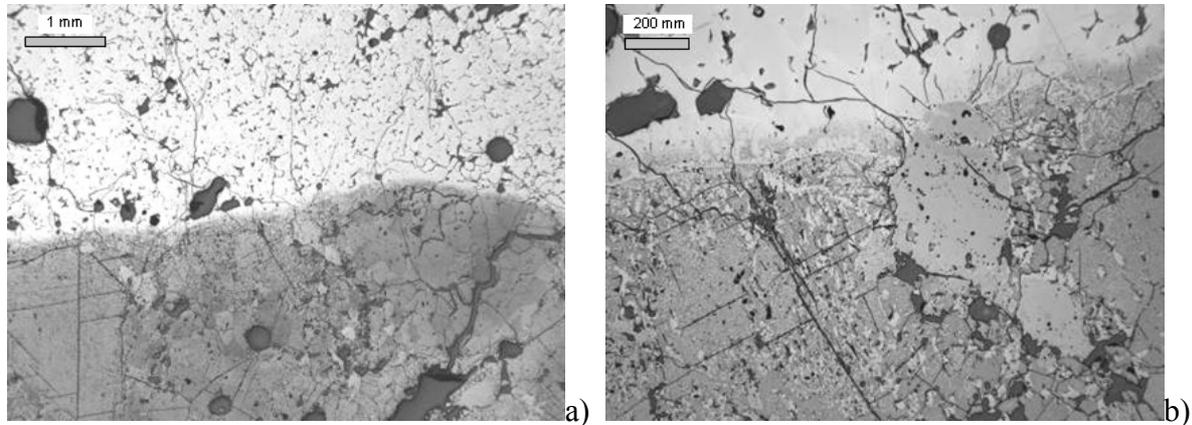


Abbildung 48: Auflichtmikroskopische Darstellung des Interface Schlacke/Stein der Ausbauprobe.

In 8 mm Entfernung von der Feuerseite (Abbildung 49) konnten als Reaktionsprodukte vor allem Calciumaluminat-Ferrit (C_4AF) sowie Spinell-Mischkristalle zwischen Picrochromit und Spinell MA, die wiederum etwas Eisen gelöst haben, nachgewiesen werden. In Bild (a) ist dieser Angriff auf die Chromitrelikte gut zu erkennen. In diesem Bereich des Reststeins ist die Menge an infiltrierte Calciumaluminat-Ferrit beträchtlich. Silikatische Nebenphasen konnten in dieser Entfernung von der Feuerseite noch nicht nachgewiesen werden.

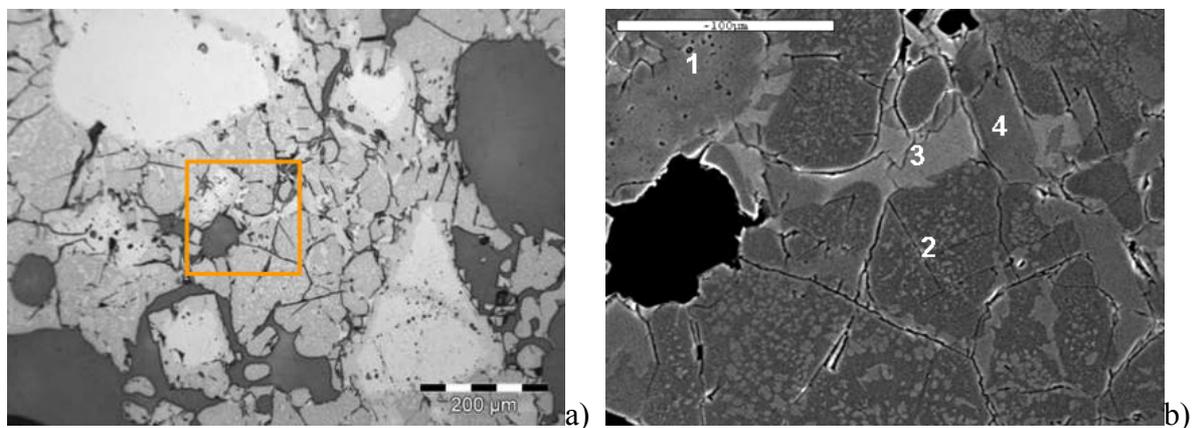


Abbildung 49: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gefüges der Sorte D, 8 mm von der Feuerseite. (1) Korrodiertes Chromit Korn, (2) Schmelzmagnesia-Chromitkorn, (3) C_4AF , (4) Spinell-Mischkristall zwischen Picrochromit $MgCr_2O_4$ und Spinell MA.

Die nächsten Bilder (Abbildung 50) zeigen eine Stelle, die sich 12 mm von der Feuerseite entfernt befindet. Bei höherer Vergrößerung ist der randliche Angriff auf die Chromite wiederum gut erkennbar. Zusätzlich kann man in den auflichtmikroskopischen Bildern eine große Menge an Nebenphasen ausmachen, die sich in den Zwickeln der Schmelzmagnesia-Chromitkörnung angesammelt hat. Wie anhand der rasterelektronenmikroskopischen Auswertung (Abbildung 51 a) festgestellt werden kann, handelt es sich dabei primär um Calciumaluminat-Ferrit (C_6A_2F) sowie um die Parker'sche Phase Q [86][87]. C_2S tritt in diesem Bereich das

erste Mal in relativ geringen Mengen auf. Eine Vergrößerung des Ausschnitts der Markierung aus Bild a ist in Bild b dargestellt. Der stattfindende Korrosionsmechanismus lässt sich folgendermaßen zusammenfassen: Randlich steht das Chromitkorn in Kontakt mit Calciumaluminat bzw. Calciumaluminat-Ferrit sowie C_2S . Die Zusammensetzung der Chromitspinells verändert sich nun dahingehend, dass es in einer äußeren, etwa 20 μm dicken Schicht zur Bildung eines MA-reicheren Mischspinells kommt.

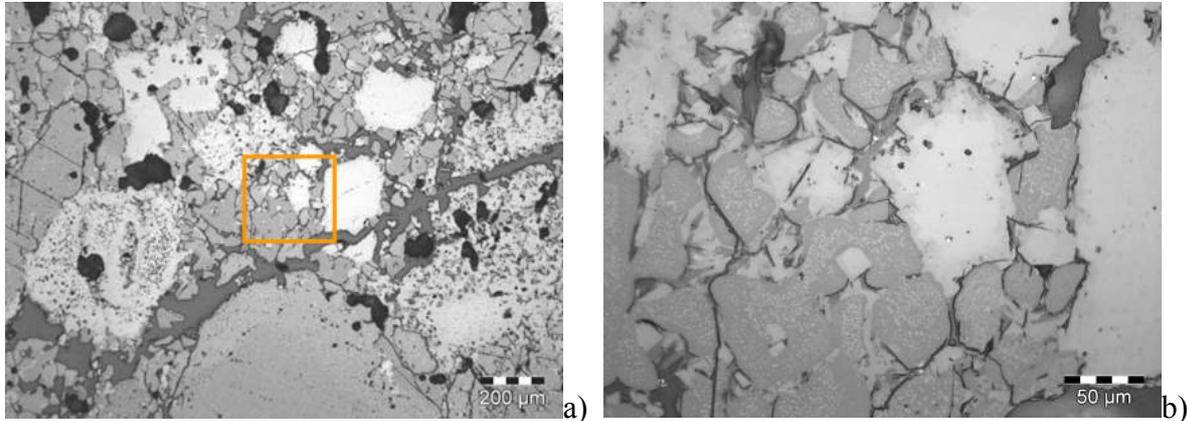


Abbildung 50: Auflichtmikroskopische Darstellung einer untersuchten Stelle in 12 mm Entfernung von der Feuerseite.

Weiter im Korninneren hat sich eine zweite Spinellschicht gebildet, die aber nur wenige μm stark und an Picrochromit reich ist. Nach den ersten ca. 25 – 30 μm hat der Chromitspinell wieder seine ursprüngliche Zusammensetzung. Dieser Angriff auf die Chromite – sowohl auf die Chromitrelikte, als auch auf die primären Spinellneubildungen – ist vor allem innerhalb der ersten 30 mm von der Feuerseite sehr stark. In größerer Entfernung von der Feuerseite findet dieser Angriff dann nur noch an den primären Chromiten statt.

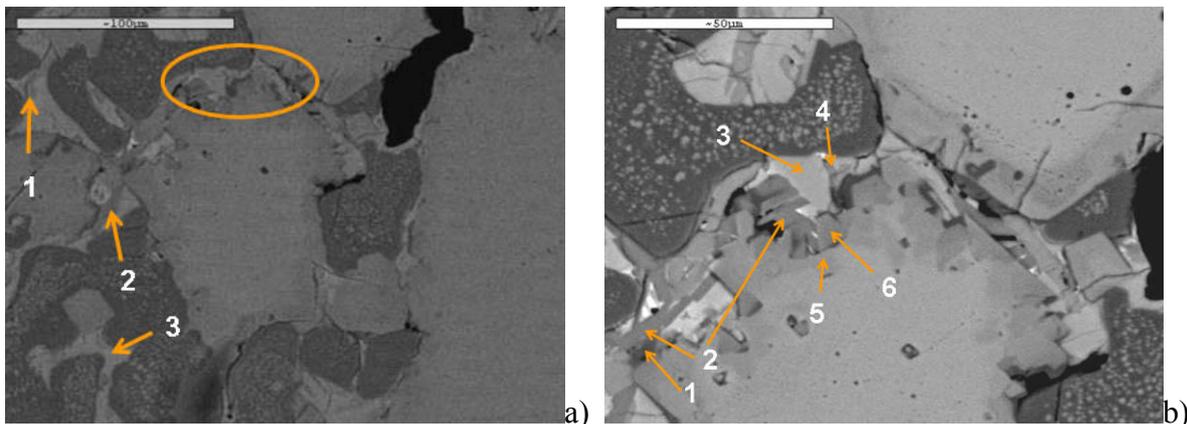


Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges der Sorte D, 12 mm von der Feuerseite. Bild a: (1) C_2S , (2) Phase Q, (3) C_6A_2F . Bild b: (1) Spinell MA, (2) Phase Q, (3) C_6A_2F , (4) C_2S , (5) Mischspinell, Picrochromit reich, (6) Mischspinell, MA-reich.

Abbildung 52 zeigt das Mikrogefüge derselben Probe in 30 mm Entfernung von der Feuerseite. Die Chromitrelikte wirken in diesem Bereich schon weit weniger stark angegriffen als bei der zuvor beschriebenen Stelle. Bei höherer Vergrößerung wurden in den Zwickeln der Schmelzmagensia-Chromitkörnung wiederum große Mengen an Nebenphasen nachgewiesen. Die Menge an Calciumalumiinat-Ferriten hat aber abgenommen und die Menge an C_2S ist stark angestiegen. Statt des zuvor detektierten C_6A_2F wurde in diesem Bereich des Reststeins C_6AF_2 nachgewiesen. Die primären Spinellneubildungen sind in diesem Bereich noch sehr stark angegriffen und als Reaktionsprodukte haben sich wieder Spinell-Mischkristalle gebildet.

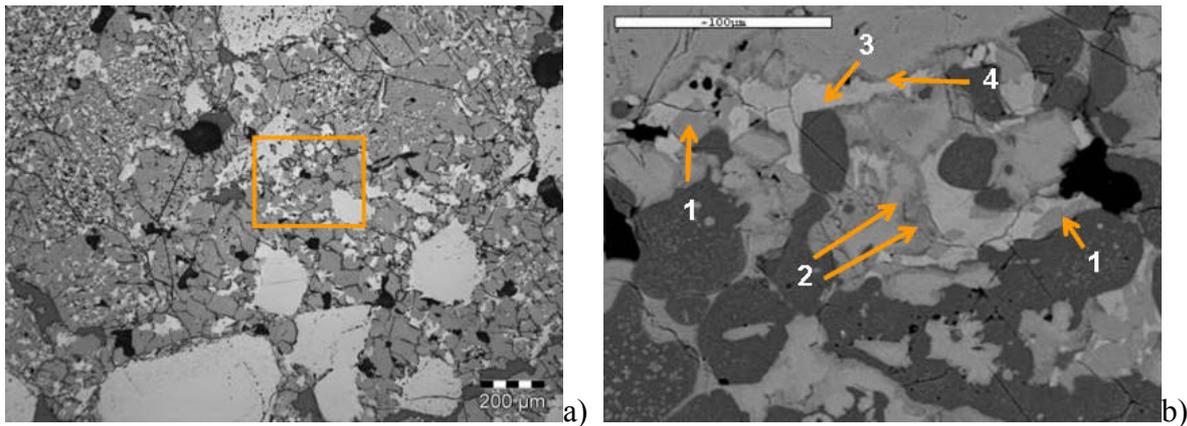


Abbildung 52: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gefüges der Sorte D, 30 mm von der Feuerseite. (1) C_2S , (2) Spinell-Mischkristall zwischen Picrochromit $MgCr_2O_4$ und Spinell MA, (3) C_6AF_2 , (4) Spinell MA.

Die Ergebnisse der EDX Auswertung der Probe in Abhängigkeit der Tiefe sind in Abbildung 53 dargestellt. Auf der Abszisse ist wieder die Entfernung von der Feuerseite in mm und auf der Ordinate die Gehalte der Hauptoxide in m% aufgetragen. Auf der äußerst rechten Seite des Diagramms (100 mm) ist wiederum die nominelle Zusammensetzung eines ungebrauchten Steins eingetragen. Die ersten mm des Steins repräsentieren die anhaftende Schlackenschicht, die durch sehr hohe Fe_2O_3 -Gehalte repräsentiert wird. Der Bereich nach der Schlackenanpackung ist vor allem gekennzeichnet durch einen Anstieg an CaO und SiO_2 sowie des C/S -Verhältnisses. Aber auch der Gehalt an Al_2O_3 ist über die gesamte Reststeinstärke von 80 mm höher als beim ungebrauchten Stein. Die Infiltration von CaO und SiO_2 erreicht ihr Maximum im Bereich von ca. 20 bis 25 mm. In einer Tiefe von etwa 45 mm nimmt dieser Zuwachs wieder ab und für ca. 50 mm bleiben die Gehalte an diesen beiden Oxiden nahezu konstant. Verglichen mit der Ausbauprobe, die in Kontakt mit Eldukt-Schlacke stand, sind die hier nachgewiesenen Gehalte an CaO und SiO_2 wesentlich geringer.

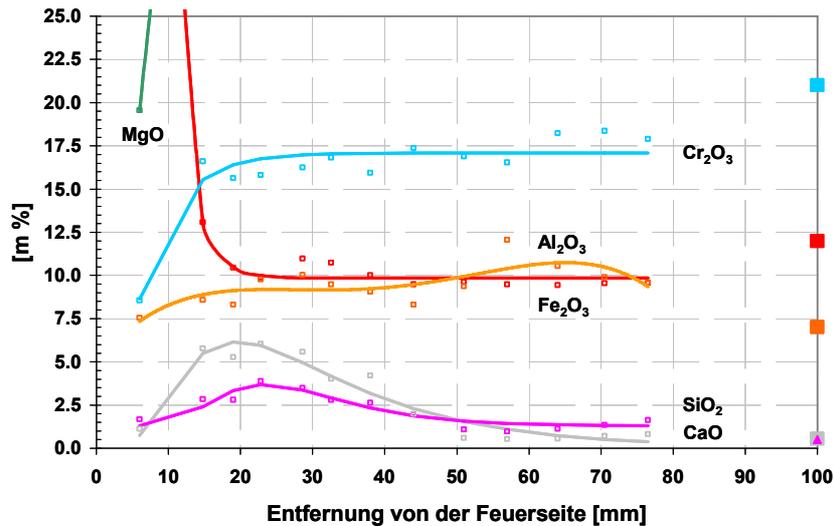


Abbildung 53: Chemisches Profil in Abhängigkeit der Tiefe für die Ausbauprobe in Kontakt mit Sauerwasserschlacke.

6.2.3 Ausbauprobe nach Rotorverschlackungstest mit Sauerwasserschlacke:

Zusätzlich zu der aus dem laufenden Betrieb untersuchten Ausbauprobe wurde noch eine post mortem Untersuchung der Sorte D nach einem Rotorverschlackungstest bei 1700 °C für fünf Stunden mit Sauerwasserschlacke durchgeführt. Auch für diesen Fall wurden die entnommenen Schliffe von der Feuerseite bis zum kalten Ende (73mm) untersucht.

Direkt an der Feuerseite hat sich bei dieser Ausbauprobe eine ca. 3 - 7 mm starke Schlackenschicht aus Calciumaluminat (CA) und Spinell MA, die in einer Gehlenitmatrix eingebettet sind, gebildet (Abbildung 54). Das Gefüge des Steins erscheint sehr stark angegriffen, die Chromit-Spinelle in unmittelbarer Nähe zur Feuerseite befinden sich in Auflösung. In etwa acht Millimeter Entfernung von der Feuerseite konnten neben den gebildeten Mischspinellen nur die Calciumaluminat CA, C₁₂A₇ bzw. Phase Q detektiert werden. Eine silikatische Nebenphase konnte nicht nachgewiesen werden. Zusätzlich treten in diesem Bereich auch Calciumaluminat-Ferrite (in diesem Fall Brownmillerit, C₄AF) auf.

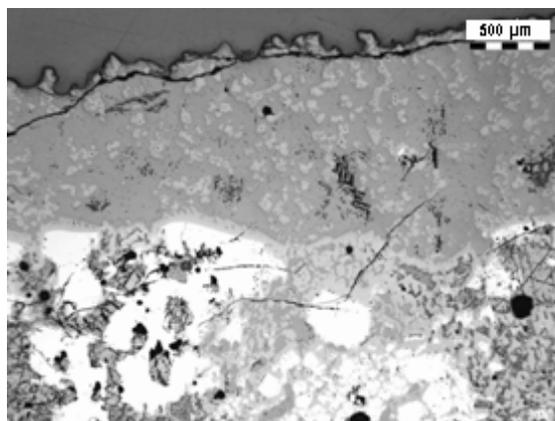


Abbildung 54: Auflichtmikroskopische Darstellung des Gefüges der Sorte D nach einem Rotorverschlackungstest. Feuerseite mit anhaftender Schlackenschicht.

Die Bilder der Abbildung 55 dokumentieren eine Stelle, die etwa 14 mm von der Feuerseite entfernt ist. Das Mikrogefüge wirkt in diesem Bereich noch stark verdichtet und korrodiert. In den Zwickeln der Schmelzmagnesiakörnung wurden große Mengen an C_4AF – das mit geringen Mengen C_2S vergesellschaftet ist – und Mischspinellen nachgewiesen (Abbildung 55). Calciumaluminat wurden in diesem Bereich nicht mehr gefunden.

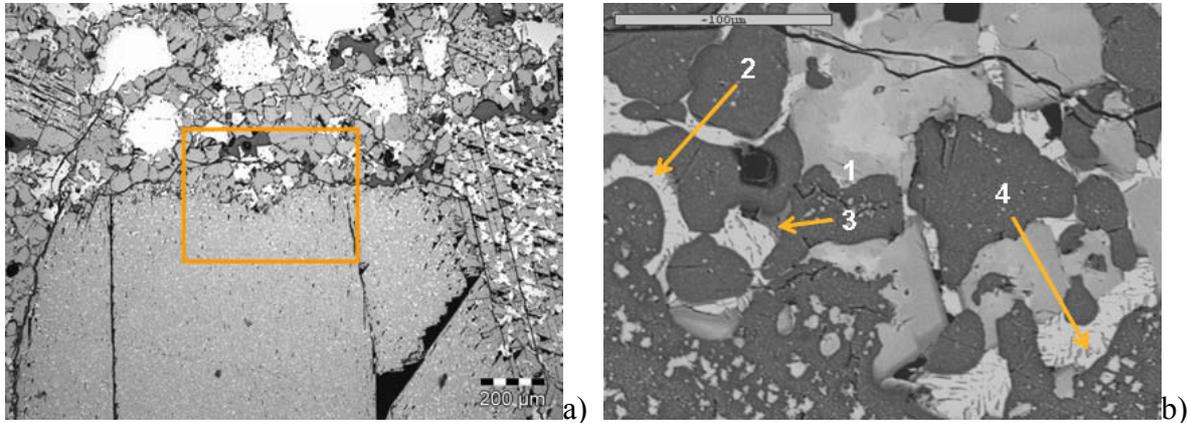


Abbildung 55: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gefüges der Sorte D nach einem Rotorverschlackungstest, 14 mm von der Feuerseite. (1) Spinell-Mischkristall, (2) C_4AF , (3) Spinell MA, (4) C_2S .

Entfernt man sich weiter von der Feuerseite, erscheinen vor allem die Chromitrelikte weniger stark angegriffen. Die Primärausscheidungen des Spinells sind aber auch noch in Entfernungen von 43 mm von der Feuerseite stark korrodiert (Abbildung 56). C_2S tritt in diesem Bereich in größerer Menge auf als bei den zuvor untersuchten Stellen. Die Bildung der Calciumaluminat-Ferrite hat abgenommen. Es wurde in dieser Steintiefe auch kein C_4AF mehr nachgewiesen, sondern C_6A_2F . Außerdem wurde in diesem Bereich auch das erste Mal wieder C_3MS_2 , das – wie bereits erwähnt – auch als silikatische Nebenphase des jungfräulichen Steins vorkommt, in einem Zwickel zwischen zwei Schmelzmagnesia-Chromitkristallen nachgewiesen.

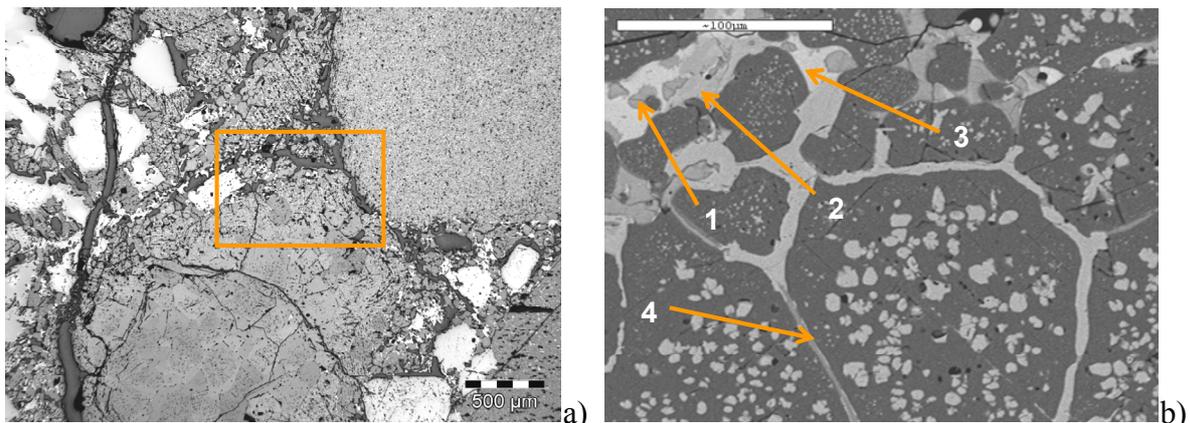


Abbildung 56: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gefüges der Sorte D nach einem Rotorverschlackungstest, 43 mm von der Feuerseite. (1) C_2S , (2) Spinell-Mischkristall, (3) C_6A_2F , (4) C_3MS_2 .

In 72 mm Entfernung von der Feuerseite (kaltes Ende des Ausbausteins, Abbildung 57) liegt das Steingefüge wieder in seiner ursprünglichen Form vor. Die idiomorphen Spinellauscheidungen weisen in diesem Bereich keine Korrosion mehr auf. Wie im jungfräulichen Stein treten als silikatische Nebenphasen nur noch CMS und C_3MS_2 auf.

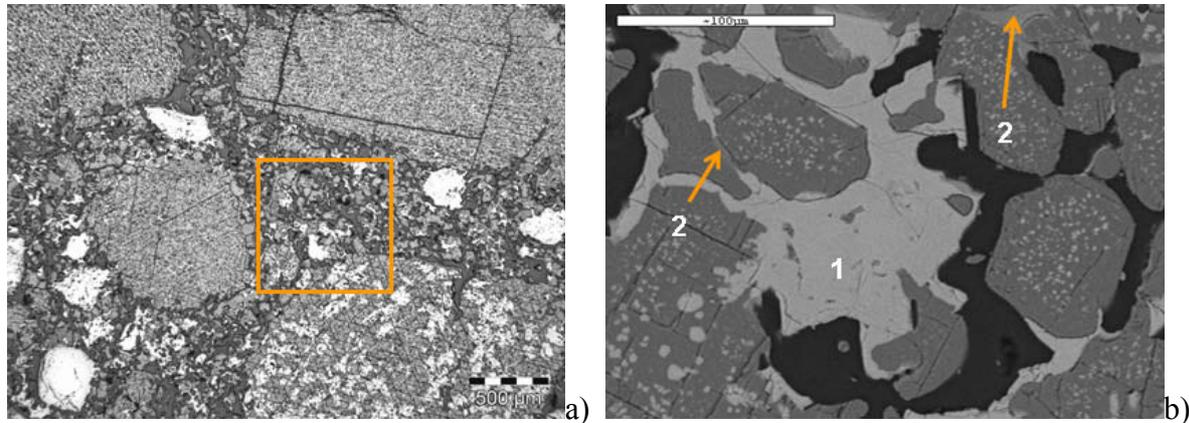


Abbildung 57: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gefüges der Sorte D nach Rotorverschlackungstest, 72 mm von der Feuerseite. (1) unkorrodierter Chromitpinell, (2) CMS.

Die EDX Auswertung der Probe in Abhängigkeit der Tiefe ist in Abbildung 58 dargestellt. Die ersten mm des Steins repräsentieren wieder die anhaftende Schlackenschicht. Da die Probe während des Verschleißversuches nur in Kontakt mit der Sauer-gasschlacke war und kein Metallbad vorlag, ist in diesem Fall der Al_2O_3 -Gehalt direkt an der Feuerseite wesentlich erhöht. Wie im Beispiel der Ausbauprobe aus der RH-Anlage weist auch die Probe aus dem Rotorverschlackungstest einen Anstieg der Oxide Al_2O_3 , CaO und SiO_2 über die ersten Zentimeter auf. In einem Bereich zwischen 20 und 40 mm kommt es zu einem Anstieg des C/S-Verhältnisses, was auch in den mikroskopischen Auswertungen durch Anstieg der auftretenden C_2S -Menge beobachtet werden konnte. In größerer Entfernung zur Feuerseite (ab ca. 50 mm) sinkt dann das C/S-Verhältnis wieder. Das ist auch der Bereich, ab dem C_2S nicht mehr stabil ist und wieder die ursprünglichen silikatischen Nebenphasen des ungebrauchten Steins (CMS und C_3MS_2) stabil werden.

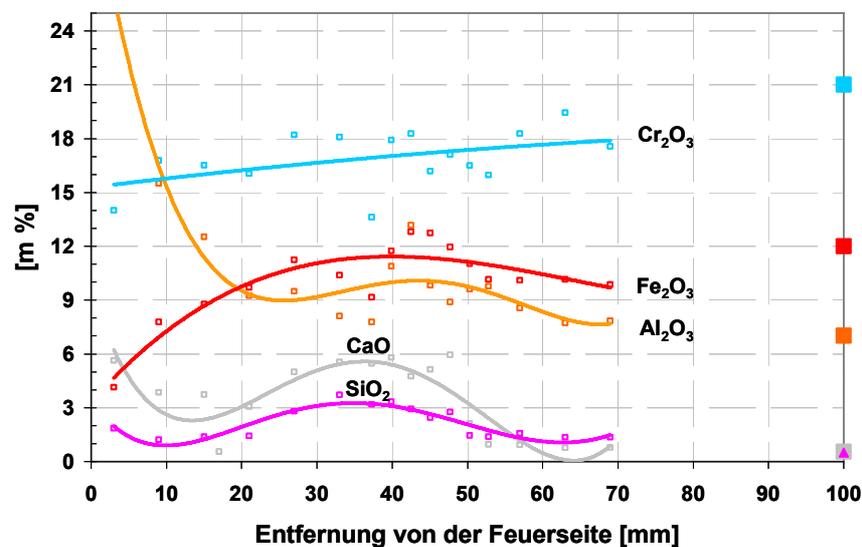


Abbildung 58: Chemisches Profil in Abhängigkeit der Tiefe.

Mit Hilfe der Daten des chemischen Profils wurde über Massenbilanzgleichungen die Menge der im Stein auftretenden Phasen für die ersten 30 mm des Reststeins bestimmt (Abbildung 59).

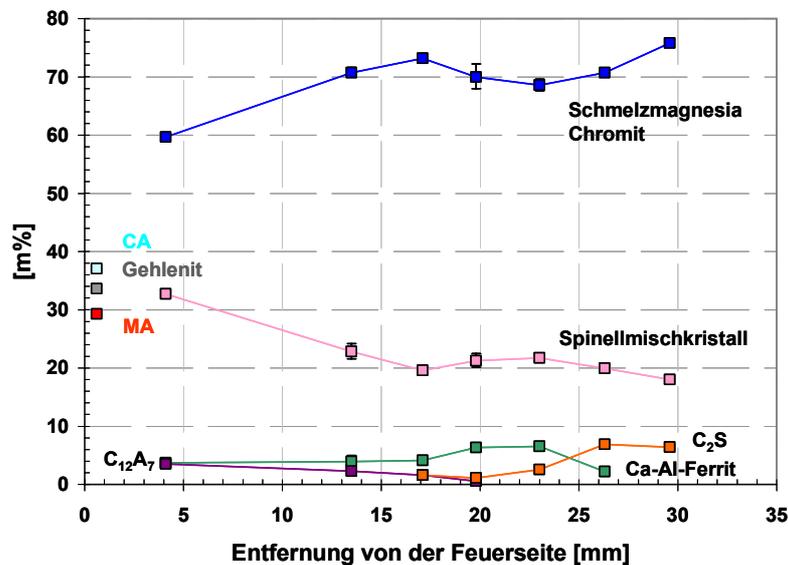


Abbildung 59: Komponenten des Reststeins aus dem Rotorverschlackungstest und deren Mengen für die ersten 30 mm.

Die Schlackenschicht besteht zu annähernd gleichen Teilen aus den Phasen CA, Spinell MA und Gehlenit. In der Übergangszone zum stark korrodierten Feuerfestmaterial wurden C₁₂A₇ sowie Calciumaluminat-Ferrit in Mengen von etwa 3 bis 4 m% berechnet. Wie auch in den auflichtmikroskopischen und röntgenmikroanalytischen Untersuchungen gezeigt werden konnte, verschwindet im Bereich von etwa 20 mm die Calciumaluminat Phase. Gleichzeitig steigen die Mengen an Calciumaluminat-Ferrit und C₂S an. Die Ergebnisse der Berechnung stimmen gut mit den mikroskopisch ermittelten Ergebnissen überein. Die Berechnung konnte jedoch nur bis zu einer Entfernung von 30 mm von der Feuerseite durchgeführt werden, da mit zunehmender Entfernung von der Feuerseite vor allem die Zusammensetzung der gebildeten Spinelle immer komplexer zu berücksichtigen wird. Das Gleichungssystem wäre in diesem Fall nicht mehr eindeutig lösbar und eine quantitative Bestimmung der vorherrschenden Phasen somit nicht mehr möglich.

6.2.4 Thermodynamische Beschreibung der Korrosion von Magnesia-Chromit Steinen

Neben den auflichtmikroskopischen und rastermikroanalytischen Untersuchungen wurden auch mit Hilfe thermochemischer Berechnungen Rückschlüsse auf das Korrosionsverhalten der Magnesia-Chromit Sorte gewonnen. Ein vernünftiger Indikator in diesem Zusammenhang ist die Frage nach der gebildeten Schmelzphasenmenge in Abhängigkeit der Tiefe der untersuchten Reststeinproben. Welche Voraussetzungen dafür notwendig sind bzw. welche Teilergebnisse miteinander verknüpft werden müssen, wurde im Kapitel 4 diskutiert.

Neben den chemischen Profilen der Ausbauproben über die gesamte Steinstärke mussten zusätzlich thermische Simulationen mit dem Programm DIANA [88] durchgeführt werden, um die Temperaturgradienten in Abhängigkeit der Steintiefe zu erhalten. Mit diesen beiden Datensätzen konnte schließlich mit Hilfe von thermochemischen Berechnungen die Schmelzphasenmengen in Abhängigkeit der Tiefe ermittelt werden. Bei den Berechnungen wurde ein Sauerstoffpartialdruck von $\log p_{O_2} = -9$ angenommen. In den folgenden Abschnitten wird dabei näher auf diese Ergebnisse eingegangen.

Vergleich der gebildeten Schmelzphasenmenge für die Ausbauproben aus der RH Anlage:

Abbildung 60 zeigt die Ergebnisse der Schmelzphasenberechnung für die Ausbauproben aus der RH-Anlage in Kontakt mit Sauer gas- bzw. Eldukt-Schlacke.

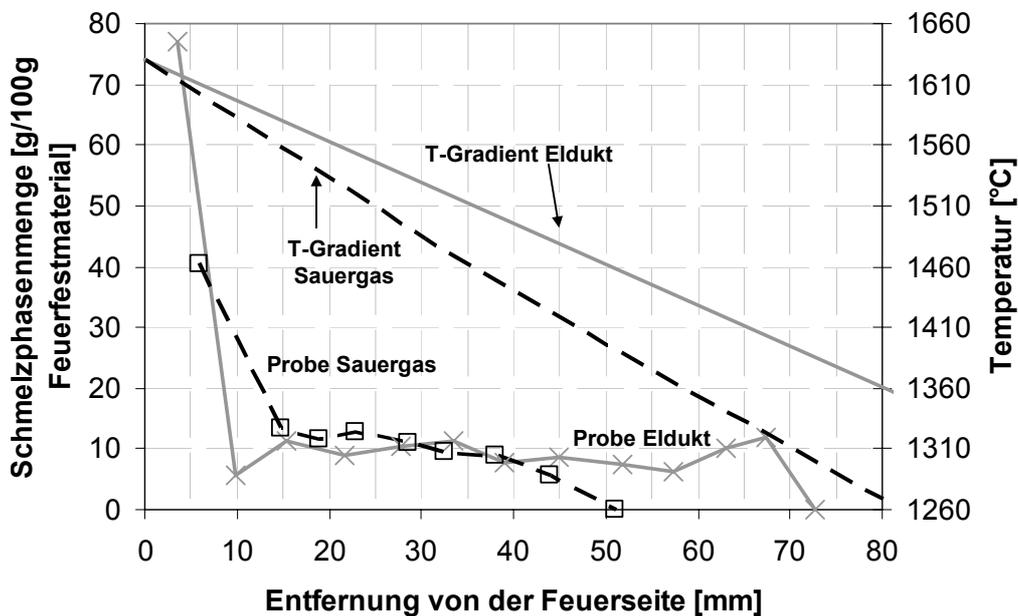


Abbildung 60: Menge an gebildeter Schmelzphase in Abhängigkeit von der Entfernung von der Feuerseite für die Ausbauproben aus der RH-Anlage in Kontakt mit Sauer gas bzw. Eldukt-Schlacke.

Auf der Abszisse ist wiederum die Entfernung von der Feuerseite aufgetragen. Auf den Ordinaten ist einerseits die Menge an Schmelzphase in g bezogen auf 100g Feuerfestmaterial, und andererseits die Temperatur der Proben in Abhängigkeit von der Reststeinstärke aufgetragen. Die Ausbauprobe, die in Kontakt mit Eldukt-Schlacke stand, weist einen geringeren Temperaturgradienten auf, als die Probe in Kontakt mit Sauer gas Schlacke. Der Grund dafür liegt an der Position der Ausbauprobe in der RH-Anlage. Wie aus Abbildung 40 entnommen werden kann, befindet sich der Probenahmepunkt im Stegbereich zwischen den Rüsseln. In diesem Bereich kommt es zu einer dreiseitigen Wärmezufuhr und deshalb zu einem flacheren Temperaturgradienten im Vergleich zur Sauer gasausbauprobe, die nur einer einseitigen Wärmezufuhr erfährt. Aus Abbildung 60 ist ersichtlich, dass es während des Betriebs bis zu Tiefen von ca. 72 mm (Probe Eldukt) und ca. 51 mm (Probe Sauer gas) zu einer Bildung von schmelzflüssiger Phase kommt. Diese Berechnungsergebnisse korrelieren auch sehr gut mit den mineralogischen Untersuchungsergebnissen aus den Kapiteln 6.2.1 und 6.2.2.

Abbildung 61 zeigt für beide Ausbauproben die invarianten Punkte (IP) in Abhängigkeit der Steintiefe. Die niedrigen IP's in der Nähe der Feuerseite sind auf die Schlackenpackung und auf das durchgehend korrodierte Mirkogefüge zurückzuführen. In weiterer Entfernung kann man einen Abfall der IP's beobachten – was gut mit den Ergebnissen der mineralogischen Untersuchungen übereinstimmt – da es in größerer Entfernung von der Feuerseite zu einer Senkung des C/S-Verhältnisses kommt. Der Kurvenverlauf deutet darauf hin, dass es in größerer Entfernung offensichtlich zu einer fraktionierten Kristallisation kommt. Für eine fraktionierte Kristallisation muss das C/S-Verhältnis sinken, damit es zu einer weiteren Infiltration kommen kann, und dieser Effekt kann in der Auswertung der Abbildung 61 beobachtet werden.

In Abbildung 62 und Abbildung 63 ist die Zusammensetzung der schmelzflüssigen Phase in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Der Bereich bei 1620 °C repräsentiert die Feuerseite der jeweiligen Probe. Direkt an der Feuerseite – bedingt durch am Stein anhaftende Metallschmelze bzw. Schlacke – ist der Anteil an Eisen in der schmelzflüssigen Phase sehr hoch. Es kommt relativ rasch zu einer starken Zunahme an CaO und SiO₂. Dies belegen auch die Infiltrationsprofile. Bei 1480 bzw. 1450 °C beginnt der Gehalt an CaO in der Schmelze zu sinken – was wiederum auf die damit verbundene fraktionierte Kristallisation hindeutet – und das Infiltrat kann weiter in das Steingefüge eindringen. Bei der Probe, die in Kontakt mit Eldukt-Schlacke stand (Abbildung 62), weist die letzte auftretende Schmelze höhere CaO- und geringere MgO-Gehalte auf, als die Probe, die in Kontakt mit Sauerwasserschlacke stand (Abbildung 63). Der Grund dafür liegt in der allgemein höheren CaO- und SiO₂-Gehalt der Ausbauprobe, die mit Eldukt-Schlacke in Kontakt stand.

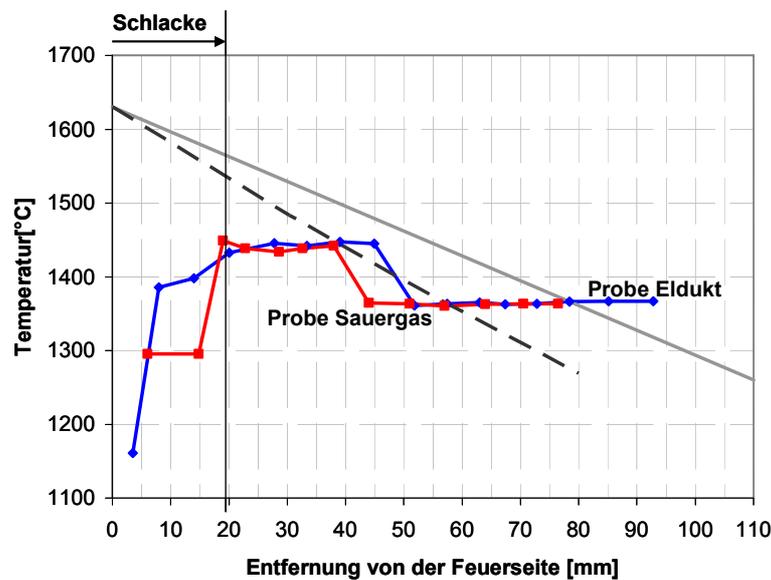


Abbildung 61: Invariante Punkte in Abhängigkeit der Steintiefe.

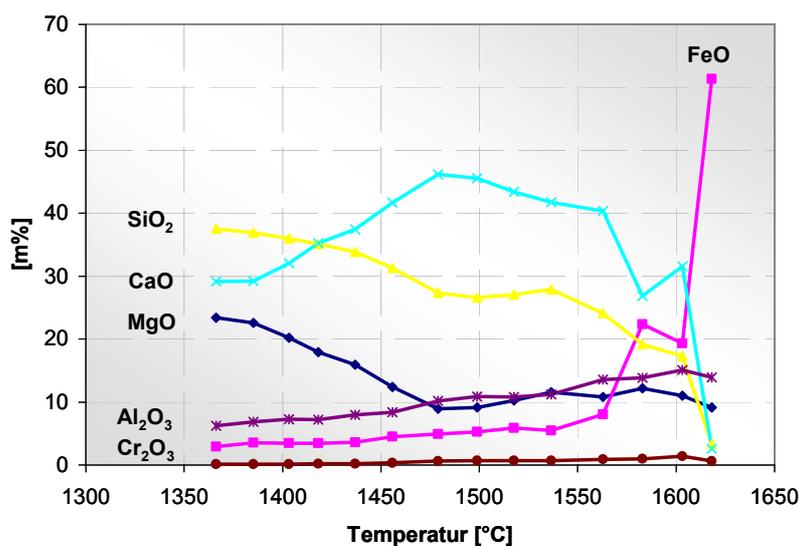


Abbildung 62: Zusammensetzung der schmelzflüssigen Phase in Abhängigkeit der Temperatur für die Probe in Kontakt mit Eldukt-Schlacke.

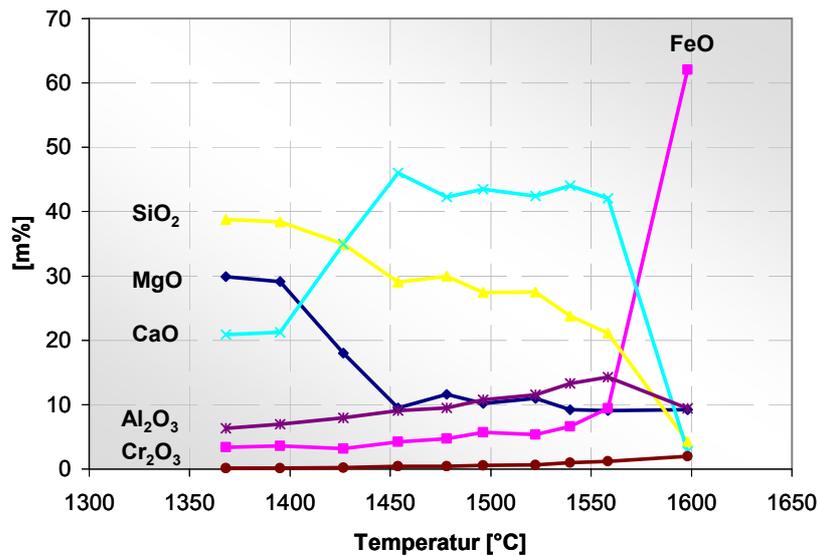


Abbildung 63: Zusammensetzung der schmelzflüssigen Phase in Abhängigkeit der Temperatur für die Probe in Kontakt mit Sauerwasserschlacke.

Schmelzphasenmenge für die Ausbauproben aus dem Rotorverschlackungstest:

Abbildung 64 zeigt die Ergebnisse der Schmelzphasenberechnung für die Ausbauprobe nach dem Rotorverschlackungstest in Kontakt mit Sauerwasserschlacke. Aufgrund der höheren Temperatur am kalten Ende kommt es zum Auftreten von schmelzflüssiger Phase bis an das Ende der Ausbauprobe. Ab ca. 47 mm ist ein signifikanter Abfall der gebildeten Schmelzphasenmenge zu beobachten. In diesem Bereich kommt es offenbar zu einem Infiltrationsstop der Schlacke. In größerer Entfernung sind nur noch die ursprünglich im Stein vorhandenen silikatischen Nebenphasen schmelzflüssig. Dieser Infiltrationsstop konnte auch in den mineralogischen Auswertungen beobachtet werden. Zusätzlich ist im Diagramm die Menge an gebildeter Schmelzphase für einen ungebrauchten Stein dargestellt. Vergleicht man die Kurve mit der RH-Ausbauprobe (Abbildung 60), die in Kontakt mit Sauerwasserschlacke stand, sind die Parallelen nicht zu übersehen. Die gebildeten Schmelzphasenmengen verhalten sich interessanterweise trotz der höheren Temperatur an der Feuerseite durchaus ähnlich. Das lässt den Rückschluss zu, dass die Auswertung und Untersuchung von Rotorverschlackungsproben vernünftige Informationen für das Lösungsverhalten einer Steinqualität während des betrieblichen Einsatzes liefert.

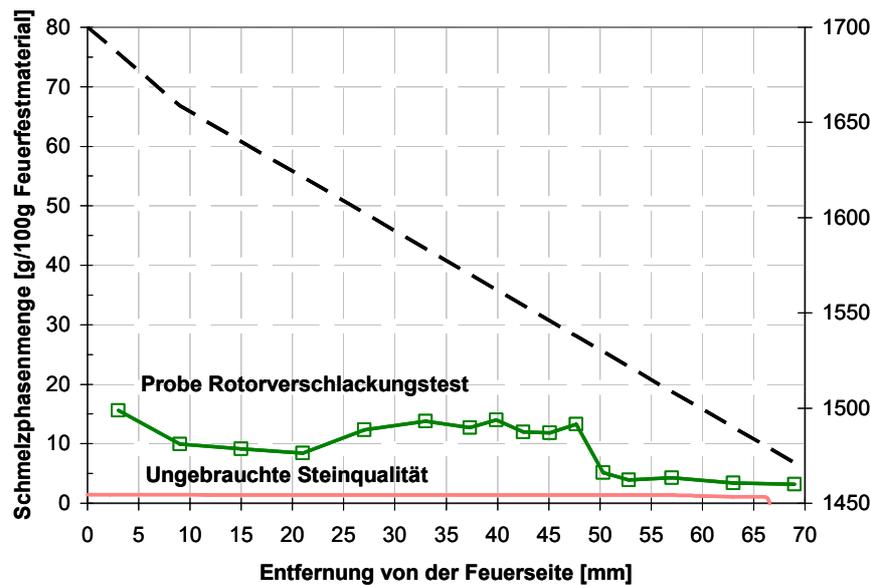


Abbildung 64: Menge an gebildeter Schmelzphase in Abhängigkeit von der Entfernung von der Feuerseite für die Ausbauproben nach dem Rotorverschlackungstest in Kontakt mit Sauerghasschlacke.

6.3 Alumina-Spinellmassen

Um das Korrosionsverhalten von zwei Alumina-Spinellmassen (mit der Bezeichnung „E“ und „F“) in Kontakt mit ULC- sowie Sauerghasschlacke zu beschreiben, wurden Tiegeltests in einem Nabertherm Laborofen bei 1620 °C mit einer Haltezeit von 5 h durchgeführt. Es wurden im Übergangsbereich Schlacke/Feuerfestmaterial Proben für Anschliffe entnommen und mit Hilfe auflichtmikroskopischer und röntgenmikroanalytischer Methoden untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Kapiteln zusammengefasst.

6.3.1 Angriff durch ULC-Schlacke

Abbildung 65 (a) dokumentiert die Probeniegel der Spinell hältigen Masse E und der Spinell bildenden Masse F (b) nach Kontakt mit ULC-Schlacke. Die orange Line stellt die Begrenzung zwischen Tränkungsharz und anliegender Restschlacke dar. Die Schlacke infiltriert aufgrund ihrer niedrigen Viskosität ca. 0,5 – 1 cm ins Probeninnere. Nach der Infiltration kommt es allerdings zu keiner allzu starken Lösungskorrosion. Das Grobkorn erscheint in beiden Fällen makroskopisch kaum korrodiert.

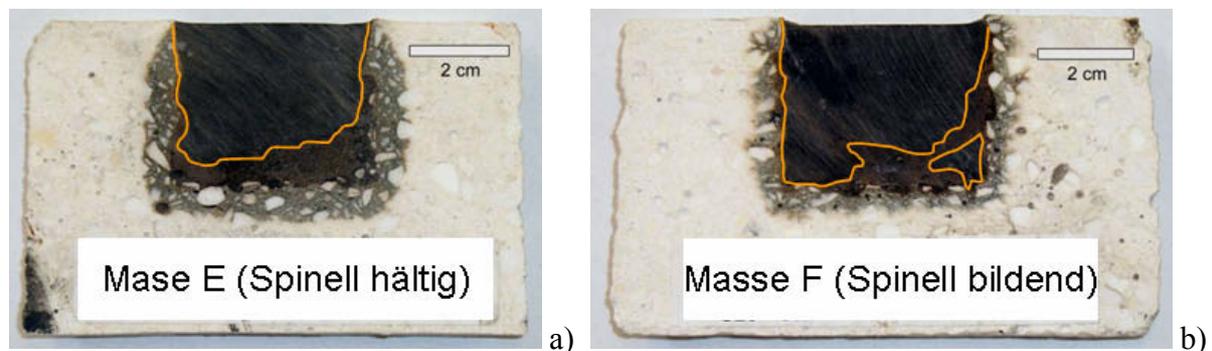


Abbildung 65: Makroskopische Darstellung der Spinell hältigen Masse E (a) und der Spinell bildenden Masse F (b) nach einem Tiegeltest.

Abbildung 66 zeigt eine Übersicht der außen anliegenden Restschlacke. Die röntgenmikroanalytische Auswertung belegt, dass die reagierte Schlacke zu einem großen Teil aus Spinell MA besteht. Weiters konnte eine Glasphase, deren Zusammensetzung eine Ähnlichkeit mit Gehlenit (C_2AS) aufweist, jedoch stöchiometrisch nicht exakt diesem entspricht, nachgewiesen werden. In geringeren Mengen treten auch noch CA_2 sowie ein Reaktionsprodukt des Spinells mit der Glasphase und CA_2 auf.

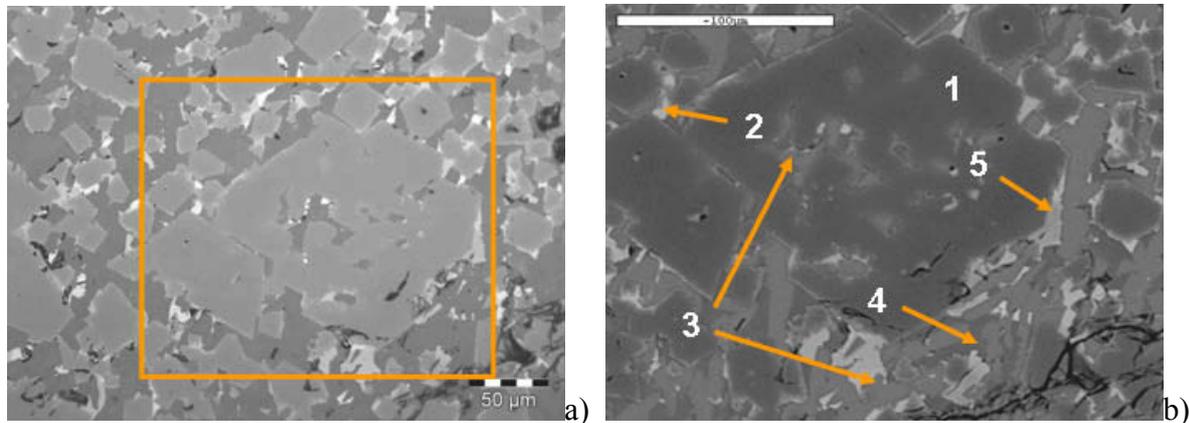


Abbildung 66: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Gefüges der anhaftenden Restschlacke der Masse E. (1) Spinell MA, (2) Calciumtitanat, (3) Glasphase, (4) CA_2 , (5) Reaktionsprodukt zw. Spinell mit der Glasphase und CA_2 .

In Abbildung 67 ist der Übergangsbereich der Schlacke zum Feuerfestmaterial dargestellt. Bei den auftretenden Phasen in der Reaktionszone handelt es sich laut Röntgenmikroanalyse um die Calciumaluminat CA_2 und CA_6 , letzteres in Kontakt mit Al_2O_3 . Als weiteres Reaktionsprodukt konnte Spinell identifiziert werden, der in der CA_2 Matrix eingebettet ist. Die Reaktionen laufen primär über den Feinanteil der Masse ab. Ein Angriff der Schlacke auf das Grobkorn konnte nicht ausgemacht werden. Eisen und Mangan der Schlacke werden hauptsächlich in den Spinellen, die in der Restschlacke nachgewiesen wurden, eingebaut. Bei den Spinellen des Übergangsbereichs zw. Feuerfestmaterial und Schlacke handelt es sich im Wesentlichen um Spinell MA. Wie aus den Mikrobildern ersichtlich ist, findet die Lösung des Korundfeinanteils indirekt über die Bildung von Calciumaluminat Phasen statt.

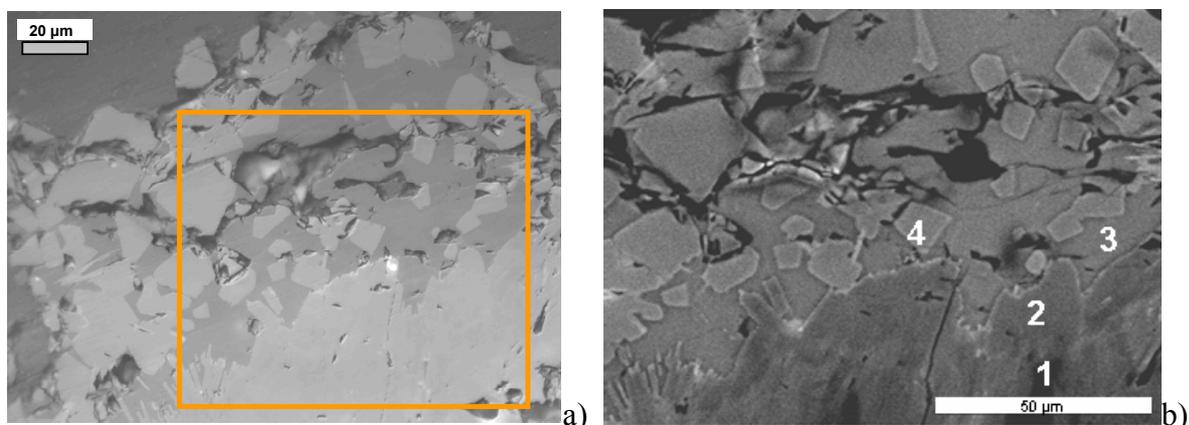


Abbildung 67: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Übergangsbereichs zwischen ULC-Schlacke und Masse E. (1) Korund (Al_2O_3), (2) CA_6 , (3) CA_2 , (4) Spinell MA.

Abbildung 68 zeigt die Reaktionsbereich zwischen ULC-Schlacke und der Spinell bildenden Masse F. Es konnten CA_6 , CA_2 , eine relativ große Menge an Spinell sowie geringe Mengen der erwähnten Glasphase detektiert werden. Die Spinelle treten nicht als größere Einzelkristalle auf, sondern liegen fein verteilt im Gefüge vor. Der Anteil an Calciumaluminat Phasen ist wesentlich geringer im Vergleich zur Masse E. Aufgrund des hohen Spinellgehalts in der Matrix kann geschlossen werden, dass diese Masse eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber diesem Schlackentypus aufweist [53].

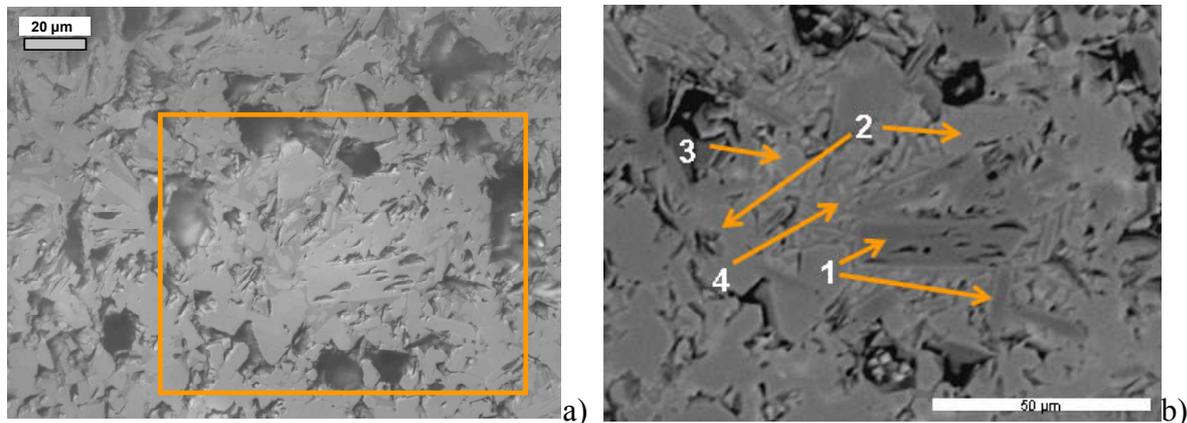


Abbildung 68: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Übergangsbereichs zwischen ULC-Schlacke und Masse F. (1) CA_6 , (2) MA, (3) Glasphase, (4) CA_2 .

Die Auswertung der mikroskopischen und röntgenmikroanalytischen Daten hat gezeigt, dass es im Beispiel der Spinell hältigen Masse trotz der tiefen Infiltration, die auch schon makroskopisch zu beobachten war, zu keiner gravierenden Lösungskorrosion gekommen ist. Direkt an der Reaktionszone zwischen Schlacke und Feuerfestmaterial bildet sich sekundärer Spinell. Einen größeren Einfluss bezüglich der Löslichkeit der Spinell hältigen Masse hat aber die Ausbildung von Calciumaluminat Phasen, die einem direkten Lösungsvorgang des Al_2O_3 in die Schlacke entgegenwirken. Bei der Spinell bildenden Masse ist vor allem der hohe Anteil an Spinell im Gefüge der Masse dafür verantwortlich, dass ein stärkerer Lösungsangriff auf das Gefüge verhindert wird. Dass die Spinell bildende Masse weniger stark infiltriert wird, als die Spinell hältige, ist auf den erhöhten Spinellgehalt in der Matrix zurückzuführen, der sich viskositätssteigernd auf die Schlacke auswirkt und so einer tieferen Infiltration entgegenwirkt. Grund für die Viskositätssteigerung ist die teilweise Lösung des Spinells in der Schlacke, die eine Zunahme des Erdalkali-Ionenanteils bewirkt und dazu führt, dass Al_2O_3 als Netzwerkbildner in der Schlacke fungiert.

6.3.2 Angriff durch Sauerwasserschlacke

Eine makroskopische Darstellung der Spinell hältigen (a) und der Spinell bildenden Masse (b) nach Kontakt mit Sauerwasserschlacke ist in Abbildung 69 dargestellt. Auffällig ist, dass es bei beiden Massen kaum zu Infiltration, jedoch - vor allem sichtbar bei der Spinell hältigen Masse - zu einem stärkeren Lösungsangriff gekommen ist. Die orange Markierung stellt wieder die Begrenzung zwischen Tränkungscharz und im Tiegel verbliebener Restschlacke dar.

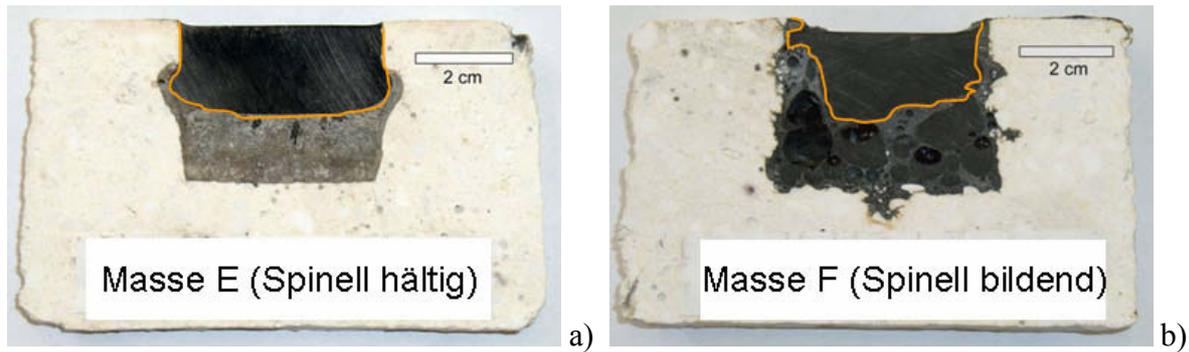


Abbildung 69: Makroskopische Darstellung der Spinell hältigen Masse E (a) und der Spinell bildenden Masse F (b).

Die Bilder der Abbildung 70 dokumentieren den Übergangsbereich zwischen Sauerwasserschlacke und der Spinell hältigen Masse. Die Restschlacke besteht im Wesentlichen aus Calciumaluminat CA, einer Gehlenit ähnlichen Glasphase sowie Spinell MA. Der Spinell liegt inhomogen in der Schlacke verteilt vor und kommt in geringerer Menge vor als in Kontakt mit der ULC-Schlacke. Es handelt sich dabei offensichtlich um sekundär gebildeten Spinell, der sich als Reaktionsprodukt der Calciumaluminat mit der Schlacke gebildet hat. In der Reaktionszone konnten CA_2 und CA_6 , die in Form einer dichten Reaktionsschicht auftreten, nachgewiesen werden. CA_6 kommt in Kontakt mit Al_2O_3 vor. Wie auch schon makroskopisch sichtbar war, ist die Schlacke, die aufgrund des hohen CaO-Gehalts wesentlich viskoser [89] ist als die ULC- bzw. die Eldukt-Schlacke, nicht weiter in das Gefüge der Masse eingedrungen. Sowohl im Bereich des Grobkorns als auch der Matrix ist ein ähnlich intensiver Lösungsangriff zu erkennen. Dieser Lösungsprozess verläuft hier indirekt über die Bildung von Calciumaluminat Phasen. Die Ausbildung dieser relativ scharf definierten Grenzschicht am Übergang zwischen Feuerfestmaterial und Schlacke ist ein Hinweis darauf, dass der Abtransport von Al_2O_3 in einer hochbasischen, Kalk gesättigten Schlacke wesentlich langsamer abläuft, als die Bildung der Calciumaluminatschichten.

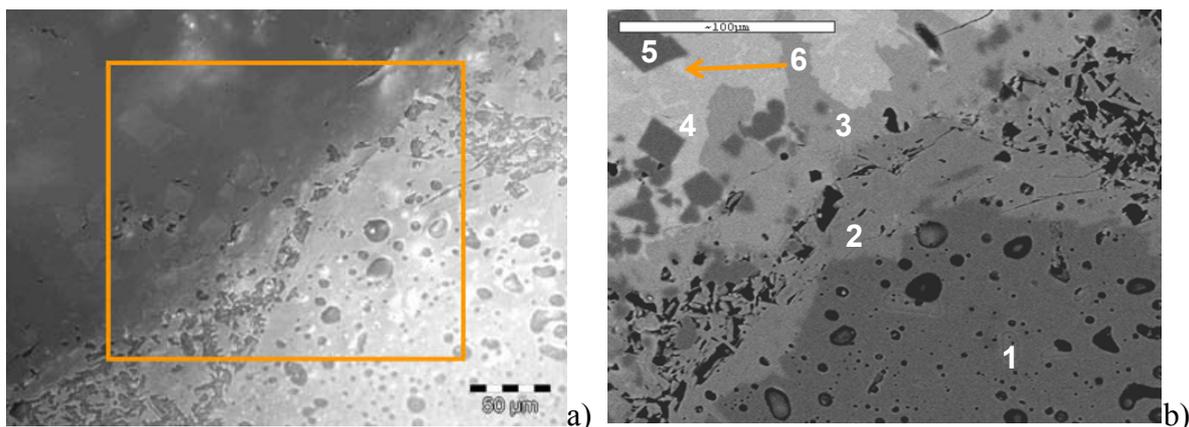


Abbildung 70: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelktronenmikroskopische (b) Darstellung des Übergangsbereichs zwischen Sauerwasserschlacke und der Masse E. (1) Al_2O_3 , (2) CA_6 , (3) CA_2 , (4) CA, (5) Spinell MA, (6) Glasphase.

Die nächsten Bilder (Abbildung 71 a, b) zeigen die Gefügeübersicht der im Tiegel der Masse F verbliebenen Restschlacke. Die Schlacke besteht aus einer zweiphasigen Matrix. Die im REM Bild heller erscheinende Phase (4) entspricht im Wesentlichen wieder Gehlenit, die dunklere Phase (3) hat jedoch deutlich mehr Al_2O_3 und weniger SiO_2 eingebaut. Zusätzlich tritt noch Spinell MA sowie geringe Mengen an Spinell MF auf. Die Menge an Spinell ist im Vergleich zur ULC-Schlacke wesentlich geringer und deutet darauf hin, dass dieser Schlackentypus wesentlich mehr Spinell lösen kann, als die ULC-Schlacke. Das korrodierte Mikrogefüge der Masse ist in Abbildung 72 dargestellt. Wiederum konnten in der Matrix Spinell MA sowie die Calciumaluminat CA_2 (in großer Menge) und CA_6 (in geringem Ausmaß) identifiziert werden. Spinell tritt in diesem Bereich nicht mehr in Form idiomorph ausgebildeter Kristalle auf, sondern erscheint schwer korrodiert. Die in der Matrix vorhandene große Menge an Spinell verhindert aber offensichtlich, dass es zu einer gravierenderen Schädigung des Gefüges kommt. Die Bildung einer Abfolge von Calciumaluminat Phasen, wie sie bei der Masse E aufgetreten ist, konnte bei dieser Masse nicht beobachtet werden.

Das wesentlich aggressivere Korrosionsverhalten der Sauerwasserschlacke im Vergleich zur ULC-Schlacke konnte bei beiden untersuchten Massen beobachtet werden.

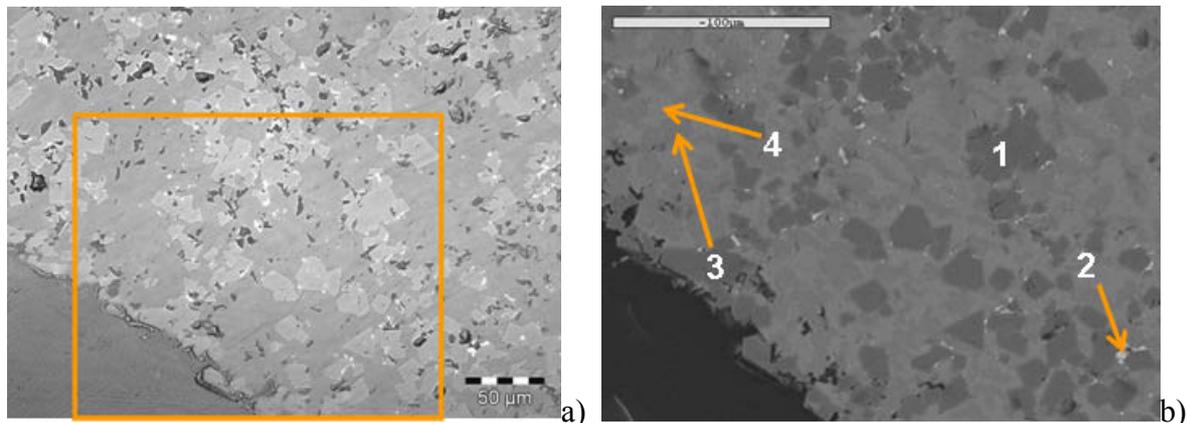


Abbildung 71: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges der anhaftenden Restschlacke der Masse F. (1) Spinell MA, (2) Spinell MF, (3) Glasphase (Gehlenit ähnlich), (4) Glasphase (Al_2O_3 -reicher).

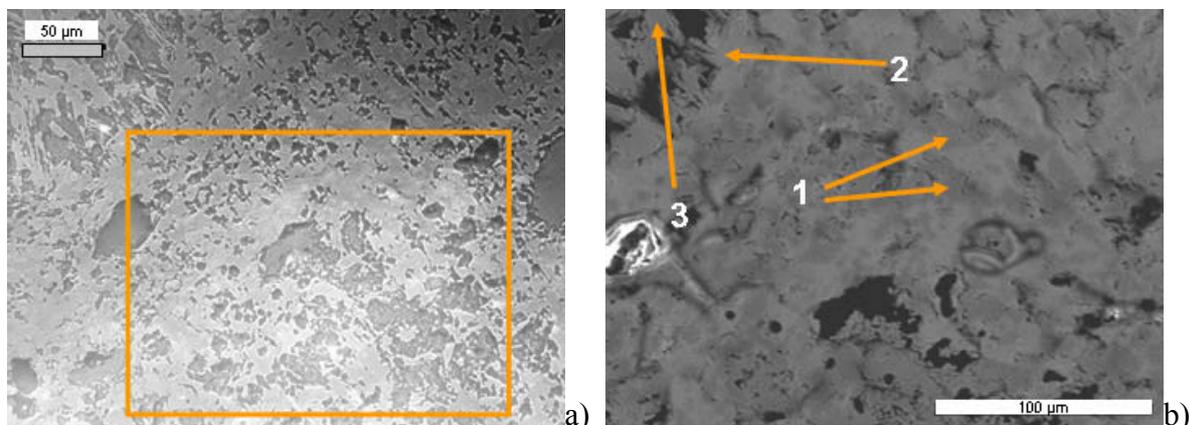


Abbildung 72: Auflichtmikroskopische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b) Darstellung des Übergangsbereichs zwischen Sauerwasserschlacke und F. (1) Spinell MA, (2) CA_2 , (3) CA_6 .

6.3.3 Thermodynamische Beschreibung der Korrosion von Alumina-Spinellmassen

Neben den analytischen Untersuchungsmethoden wurde das Korrosionsverhalten der Massen auch mit dem Programm FactSage beschrieben. Bei den Berechnungen wurde nur der Feinanteil der jeweiligen Masse berücksichtigt, weil nur dieser eine ausreichende spezifische Oberfläche aufweist, um am Gleichgewicht teilnehmen zu können [47]. Die Zusammensetzung des Feinanteils (<1mm) ist in Tabelle 10 wiedergegeben. Die Berechnungen berücksichtigen die unterschiedlichen Paarungen Feuerfestmaterial/Schlacke bei den Temperaturen 1620 °C und 1680 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 0.21$. Der Phasenbestand ist wieder als Funktion des prozentuellen Anteils der Masse des Feuerfestmaterials zur Masse von Feuerfestmaterial + Schlacke (Parameter Alpha <A>) aufgetragen, wobei 0 m% der Phasenzusammensetzung der reinen Schlackenphase bei der betrachteten Temperatur und 100 m% dem Feinanteil des Feuerfestmaterials entsprechen. Die Berechnungen gehen von einer indirekten (über Reaktionsprodukte ablaufenden) Lösung des Al_2O_3 in die Schlacke aus, wie sie bei einem statischen Korrosionstest zu erwarten ist.

Tabelle 10: Zusammensetzung des Feinanteils < 1mm

[m%]	Masse E	Masse F
MgO	5.8	14.3
SiO ₂	0.5	0.9
CaO	2.3	1.8
Al ₂ O ₃	91	82.8
FeO	0.4	0.2

Gleichgewichtsberechnungen der Massen in Kontakt mit ULC-Schlacke:

Abbildung 73 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen für den Feinanteil der Masse E in Kontakt mit ULC-Schlacke. Die Schlacke ist bei 1620 °C bereits vollkommen schmelzflüssig. Der Feinanteil der Masse besteht bei 1620 °C aus 3% schmelzflüssiger Phase, 38 % Spinell, 48.6 % Al_2O_3 sowie 10.4 % CA_6 . Erhöht man die Alpha Werte, scheidet sich als erste feste Phase Spinell bei einem <A> von 10 % aus. Das aber bedeutet, dass 90 % Schlacke nötig sind, um den Feinanteil der Masse vollkommen in Lösung zu nehmen. Mit steigendem <A> werden CA_6 bei 71.5 % und Al_2O_3 bei 85 % stabil. Bei 1680 °C besteht der Feinanteil zu 5.5 % schmelzflüssiger Phase, 43.2 % Spinell, 44.8 % Al_2O_3 sowie 6.8 % CA_6 . Die erste Spinellbildung verschiebt sich hin zu Werten von <A> = 24 %, d.h. bei 1680 °C würden bereits 76 % Schlacke den Feinanteil vollkommen in Lösung nehmen. Zusätzlich nimmt bei steigender Temperatur der Stabilitätsbereich des CA_6 stark ab, was zur Folge hat, dass für einen <A> Wert von 80 % die gebildete Schmelzphasenmenge von 31.6 % auf 49 % ansteigt. Das heißt, dass ein Temperaturanstieg von nur 60 °C dafür verantwortlich ist, dass bereits geringe Mengen an Schlacke, große Mengen an schmelzflüssiger Phase bilden können.

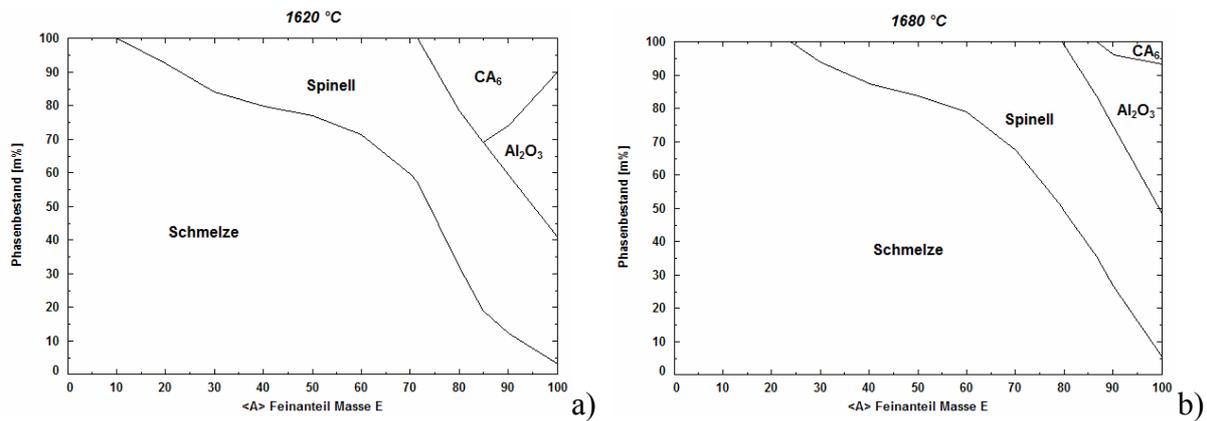


Abbildung 73: Phasenbestand des Systems ULC-Schlacke und Feinanteil der Masse E bei 1620 °C (a) und 1680 °C (b).

Vergleicht man die Berechnungsergebnisse mit der Spinell bildenden Masse (Abbildung 74), fällt sofort auf, dass die im Feinanteil vorhandene Spinellmenge wesentlich größer ist. Der Feinanteil besteht bei 1620 °C aus 5.5 % Schmelze, 85 % Spinell und 9.5% CA₆. Spinell beginnt sich ab einem <A> von 14.7 % auszuschcheiden, gefolgt von CA₆ bei <A> = 90.7 %. Trotz der etwas schlechteren Werte für die Bildung der ersten festen Phase, ist ersichtlich, dass sich die Kurve der Schmelzphasenmenge weniger steil ansteigt, als bei der Spinell hältigen Masse. Weiters hat auch eine Temperaturerhöhung wesentlich geringere Auswirkungen auf die gebildete Schmelzphasenmenge. Diese Tatsache ist mit der höheren Beständigkeit der Spinellphase im Vergleich zu den Calciumaluminat Phasen gegenüber der Schlacke zu erklären.

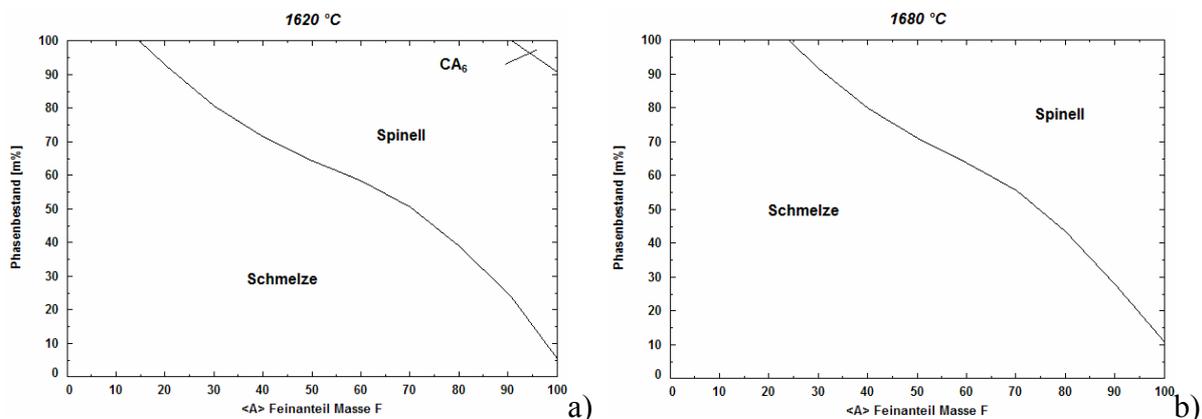


Abbildung 74: Phasenbestand des Systems ULC-Schlacke und Feinanteil der Masse F bei 1620 °C (a) und 1680 °C (b).

Gleichgewichtsberechnungen der Massen in Kontakt mit Sauer-gasschlacke:

Abbildung 75 dokumentiert die Gleichgewichtsberechnungen der Masse E in Kontakt mit Sauer-gasschlacke. Wie den Bildern zu entnehmen ist, ist die Schlacke bei beiden Temperaturen noch an CaO und MgO gesättigt. Der Feinanteil hat wieder dieselbe Zusammensetzung wie beim Kontakt mit der ULC-Schlacke. Nach dem Aufschmelzen von CaO und MgO (<A> = 4 % bzw. 13.7 %) bei 1620 °C, beginnt sich wiederum Spinell als erste feste Phase auszuschcheiden (<A> = 44%). Bei weiterer Vergrößerung von Alpha folgen CA₂ (62 %), CA₆ (75.4 %) und schließlich Korund bei einem Wert von 92 %. Bei 1680 °C verschiebt sich das Spinell-Stabilitätsfeld hin zu größeren Alpha-Werten (52.5 %). Der Ausscheidungsbeginn von CA₆ und Korund bleibt jedoch beinahe identisch. CA₂ ist bei 1680 °C nicht mehr beständig, was sich auf den Anstieg der Schmelzenmenge stark auswirkt.

Reagieren z.B. 20 % Schlacke mit 80 % Feuerfestmaterial, bilden sich bei 1620 °C nur 19.7 % schmelzflüssiger Phase. Bei 1680 °C wird jedoch die Phase CA_2 in Lösung genommen, was einen sehr steilen Anstieg der Liquiduslinie mit sich bringt und die Schmelzphasenmenge von 19.7 % auf 64 % erhöht.

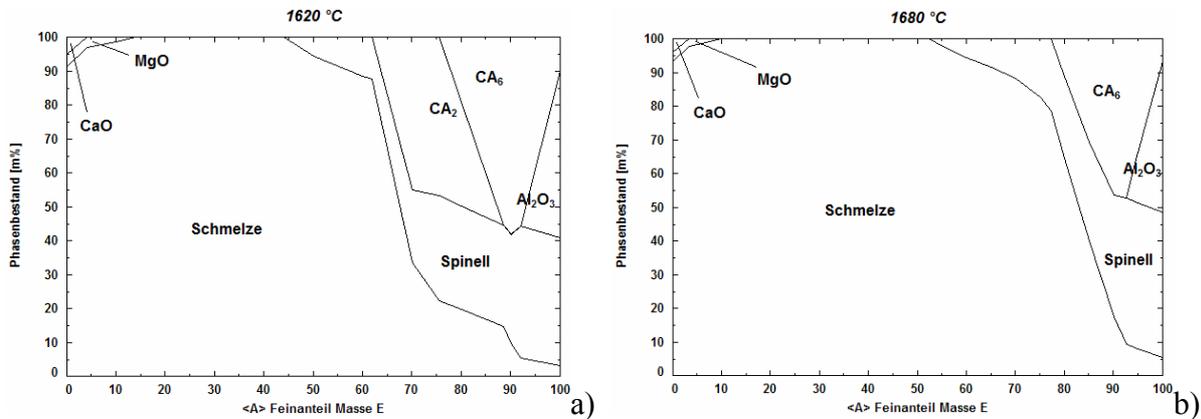


Abbildung 75: Phasenbestand des Systems Sauerwasserschlacke und Feinanteil der Masse E bei 1620 °C (a) und 1680 °C (b).

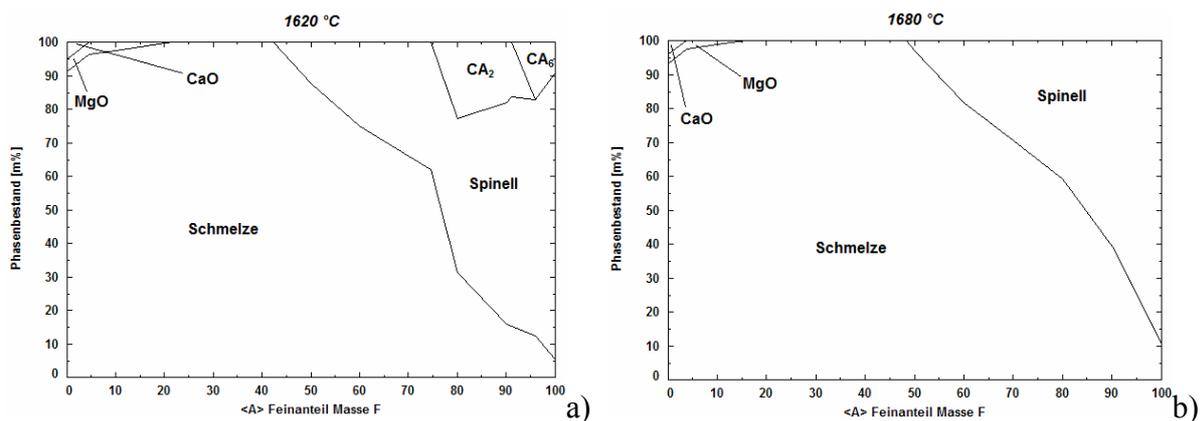


Abbildung 76: Phasenbestand des Systems Sauerwasserschlacke und Feinanteil der Masse F bei 1620 °C (a) und 1680 °C (b).

In Abbildung 76 sind die Gleichgewichtsberechnungen für die Masse F dargestellt. Bei 1620 °C beginnt sich Spinell ab einem <A> von 42 % auszuschcheiden. Bei <A> = 74.6 % scheidet sich CA_2 aus und ab <A> = 91 % ist CA_6 stabil. Bei 1680 °C ist Spinell die einzige beständige Phase neben der Schmelze (Beginn der Ausscheidung ab <A> = 48.4 %). Auffällig ist auch hier wiederum der steile Anstieg der Liquiduslinie. Dieser Anstieg fällt jedoch wesentlich weniger steil aus als im Beispiel der Spinell hältigen Masse davor. Betrachtet man die gebildete Schmelzphasenmenge für den Fall, dass 20 % Schlacke mit 80 % Feuerfestmaterial reagieren, bilden sich bei 1620 °C im Fall der Spinell bildenden Masse 31.3 % Schmelze und bei 1680 °C 59 %. Das entspricht einer Zunahme der Schmelzphasenmenge um einen Faktor 1.9, wohingegen es zu einer Zunahme der Schmelzphasenmenge bei der Spinell hältigen Masse um einen Faktor 3.2 kommt.

Was in Kapiteln 6.3.1 und 6.3.2 durch analytische Untersuchungen belegt wurde, konnte mit Hilfe der thermochemischen Berechnungen bestätigt werden. Die Löslichkeit der untersuchten Massen hängt sehr stark von der Basizität der angreifenden Schlacke ab. Spinell ist offensichtlich primär für den Korrosionswiderstand der Massen verantwortlich, da eine Lösung von Spinell in allen Fällen erst bei <A>-Werten erfolgt, bei denen die übrigen Phasen

schon gelöst sind. Die Löslichkeit für die Spinell Phase steigt jedoch mit steigender Basizität der Schlacke stark an.

Um die gebildete Schmelzphasenmenge des Feinanteils der Massen in Abhängigkeit der Schlackenzusammensetzung zu klären, wurden weitere thermochemische Berechnungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde der Feinanteil von verschiedenen Alumina-Spinellmassen über das molare Verhältnis A/M beschrieben und Gleichgewichtsberechnungen mit Schlacken mit drei unterschiedlichen C/S-Verhältnissen (Tabelle 11) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in den Abbildung 77 bis Abbildung 79 dargestellt. Auf der Ordinate ist die Menge an gelöstem Feuerfestmaterial in 100 g Schlacke aufgetragen, auf der Abszisse das molare Verhältnis A/M des Feinanteils. Die Berechnungen wurden für drei verschiedene C/S-Verhältnisse und drei verschiedene Temperaturen durchgeführt. Zusätzlich sind in den Diagrammen die molaren Verhältnisse der beiden untersuchten Massen eingetragen. Wie den Diagrammen zu entnehmen ist, ist eine Erhöhung der Temperatur in allen Fällen mit einer starken Zunahme der Löslichkeit der Feuerfestkomponente verbunden. Für Schlacken mit höheren Basizitäten zeigt sich ein Minimum der Löslichkeit für molare Verhältnisse von A/M von 2 bis 2.5. Für saurere Schlacken ist dieses Minimum hin zu Werten von A/M < 0.5 verschoben. Zusätzlich zeigt sich, dass die Menge an gelöstem Feuerfestmaterial bei Schlacken mit geringerem C/S-Verhältnissen abnimmt. Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass die Löslichkeit der Feuerfestkomponente bei geringeren C/S-Verhältnissen stärker von der Temperatur beeinflusst wird.

Tabelle 11: Zusammensetzung der Schlacken für die thermochemischen Berechnungen der Schmelzphasenmenge in Abhängigkeit der Schlackenzusammensetzung

[m%]	Schlacke A	Schlacke B	Schlacke C
MgO	10	12	1
SiO ₂	6	13	30
CaO	55	48	30
Al ₂ O ₃	29	27	39
C/S	9.16	3.69	1

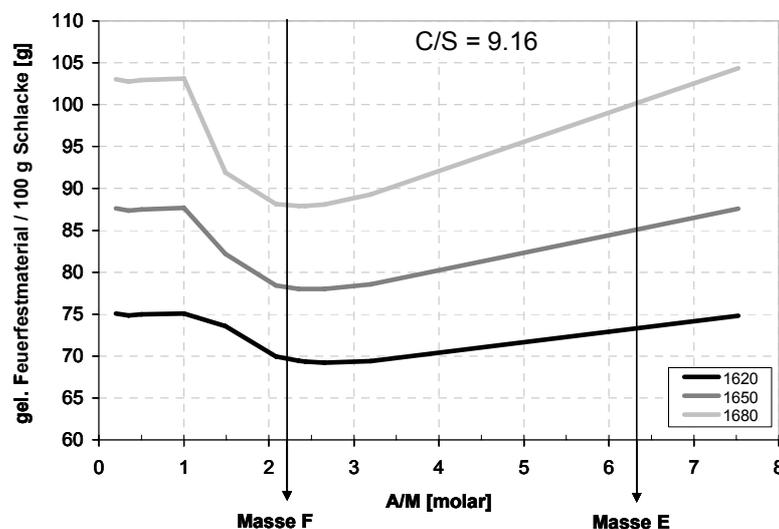


Abbildung 77: Menge an gelöstem Feuerfestmaterial in 100 g einer Schlacke mit C/S = 9.16.

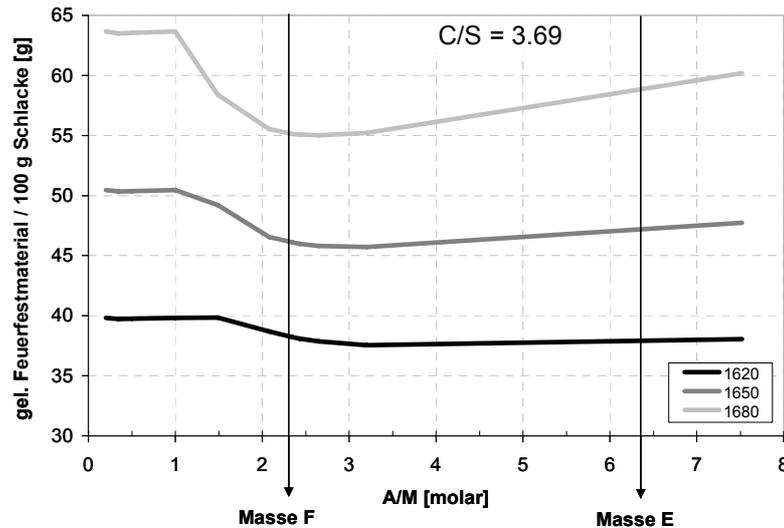


Abbildung 78: Menge an gelöstem Feuerfestmaterial in 100 g einer Schlacke mit $C/S = 3.69$.

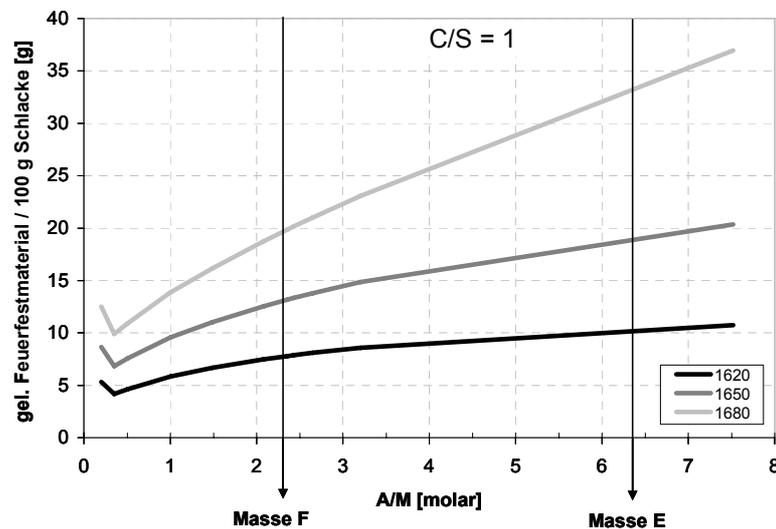


Abbildung 79: Menge an gelöstem Feuerfestmaterial in 100 g einer Schlacke mit $C/S = 1$.

7 Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die in dieser Arbeit dokumentierten Untersuchungen haben für unterschiedliche Feuerfestmaterialien die in den Punkten 7.1 bis 7.3 angeführten Aufschlüsse geliefert.

7.1 Magnesia-Carbon Steine

Die Untersuchung von Ausbauproben aus der Stahlgießpfanne sowie weitere Untersuchungen an Ausbauproben nach einem ITO-Test lassen folgende Schlüsse für den Verschleiß von MgO-C Feuerfestbaustoffen zu:

An der Feuerseite befindet sich in der Regel eine wenige Millimeter starke Schlackenpackung. Nach einem Angriff durch Eldukt-Schlacke ergeben sich folgende Phasenzusammensetzungen: Die Schlackenpackung besteht aus Wüstit, einem MA reichen Mischspinell der Form $(Mg,Fe^{2+})(Al,Fe^{3+})O_4$, C_2S und geringen Mengen an Calciumaluminaten. Die Anpackung im Fall der modifizierten ULC-Schlacke besteht aus Wüstit, MA reichen Mischspinell, C_3MS_2 und geringen Mengen an C_2AS . Die Anpackung der hochbasischen Sauerwasserschlacke setzt sich aus Calciumaluminaten (C_3A , $C_{12}A_7$), einer

Magnesiowüstit Phase sowie geringen Mengen an C_2S zusammen. In allen Fällen schließt an diesen Bereich ein ca. 1-2 mm entkohlter Bereich an, in dem die Kohlenstoffträger des Steingefüges (Bindekohlenstoff und Graphit) durch Oxidation verloren gegangen sind. Im Fall des Steinkontakts mit der MgO gesättigten Sauer-gasschlacke ist der Infiltrationsstop der Schlacke nach diesem entkohlten Bereich klar ersichtlich.

Der Korrosionsmechanismus für die Sauer-gasschlacke kann im Wesentlichen folgendermaßen zusammengefasst werden: Der Verschleiß der MgO-C Sorte beginnt mit der ersten Schmelze durch die Oxidation des Bindekohlenstoffs während der ersten Stehzeit der Pfanne. (Eventuell könnte die Oxidation auch bereits vor der ersten Schmelze beim Aufheizen der Pfanne erfolgen.) Beim Kontakt mit der nächsten Schmelze kommt es zur Infiltration von Schlacke in den entkohlten Bereich und der Lösungsmechanismus läuft über den Feinanteil des Steins ab. Ein Angriff auf das Grobkorn konnte nicht beobachtet werden. Während der weiteren Schmelzen kommt es primär zu einem erosiven Verschleiß dieses desintegrierten Bereichs. In diesem Fall überwiegt die Bedeutung des Kohlenstoffabbrands die der Lösungskorrosion.

Im Fall der Eldukt- bzw. ULC-Schlacke zeigt sich, dass hier offenbar ein anderer Verschleißmechanismus stattfindet. Auch bei diesen Proben ist eine Zonenbildung beobachtbar, jedoch zeigen die mikroskopischen und mikroanalytischen Untersuchungen, dass neben dem Feinanteil auch das Grobkorn stark angegriffen wird. Vor allem sichtbar wird dies im Fall der beim ITO-Test verwendeten MgO untersättigten ULC-Schlacke. Aufgrund des geringeren C/S-Verhältnisses weisen sowohl Eldukt- als auch ULC-Schlacke ein wesentlich höheres Korrosionspotential im Vergleich zur Sauer-gasschlacke auf. Wie mit den Untersuchungen belegt werden konnte, ist in diesem Fall nicht die Oxidation des Kohlenstoffs maßgeblich für den Verschleißmechanismus, sondern tatsächlich die Korrosion der Steinmatrix. Die Mikrobilder konnten belegen, dass die Schlackeninfiltration nicht nach dem entkohlten Bereich stoppt, sondern die Infiltration bis hinter den Bereich des im Gefüge vorhandenen Graphits läuft.

Zwei Mechanismen sind demnach für den Verschleiß verantwortlich. Zum einem ist dies der Verlust des Bindekohlenstoffs durch Oxidation, zum anderen eine Infiltration von Schlacke verbunden mit der Korrosion der Steinmatrix. Die Voraussetzung für den Beginn des Verschleißmechanismus ist jedoch eine teilweise Oxidation des Bindekohlenstoffs. Zur Entkohlung kommt es hauptsächlich während der Pfannenstehzeiten. Infiltration und Lösung treten während der Pfannenbehandlung auf. Zusätzlich ist aber auch während der Pfannenbehandlung eine Oxidation des Bindekohlenstoffs durch die polyvalenten Oxide der Schlacke wie z.B. Eisen und Mangan sowie teilweise durch atmosphärischen Sauerstoff möglich. Der Lösungsangriff findet dann überwiegend an der Grenze zwischen Schlacke und diesem entkohlten Bereich statt. Im Fall des Angriffs durch Eldukt- bzw. ULC-Schlacke geschieht dies durch eine Schmelze mit niedrigem C/S-Verhältnis. Die Untersuchungen haben ergeben, dass die Infiltration von den Korngrenzen bzw. beim weiteren Fortschreiten der Lösung auch von den Kristallgrenzen ausgeht. Wie sich gezeigt hat, wirkt sich in diesem Fall der Einsatz von Magnesiagrundstoffen mit hoher Kristallgröße (Schmelzmagnesia oder Large-Crystal-Sinter) positiv aus.

7.2 Magnesia-Chromit Steine

Ausbauproben einer Magnesia-Chromit Sorte in Kontakt mit Eldukt- bzw. Sauer-gasschlacke aus der RH-Anlage und die Auswertung eines Rotorverschlackungstests dieser Steinqualität mit Sauer-gasschlacke lieferten folgende Erkenntnisse:

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Korrosion an der Feuerseite zum einen durch Oxidationsprodukte der Metallschmelze und zum anderen durch die Infiltration von CaO , SiO_2 und teilweise Al_2O_3 abläuft. Der Reaktionsmechanismus verläuft über mehrere sich

wiederholende Schritte. Direkt beim ersten Kontakt des Rüssels mit der Schlacke – noch vor dem eigentlichen Entgasungsprozess – kommt es zu einer Infiltration von relativ geringen Mengen an schmelzflüssiger Phase. Während des Entgasungsvorgangs wirkt hauptsächlich eine erosive Belastung auf das Feuerfestmaterial. Nach der Behandlung und der Entkoppelung der RH-Anlage von der Pfanne verbleiben Reste von Schlacke und Metallschmelze an den Rüsseln und dem unteren Bereich des Untergefäßes. Während der Stehzeiten oxidiert die Metallschmelze an der Oberfläche des Steins und ist verantwortlich für die Eisenanreicherung in der Nähe der Feuerseite. Zusätzlich infiltriert Schlacke so weit ins Steininnere, bis ihre Solidustemperatur erreicht ist. Während dieses Vorgangs kommt es zur Korrosion der Steinkörnungen und zu einer Zunahme an relativ niedrig schmelzenden Nebenphasen. Der Angriff der Schlacke findet wiederum über den Feinanteil statt.

Der Angriff einer basischen Schlacke führt zu einer inkongruenten Lösung des Chromits. Es kommt zuerst zu einer Lösung von Fe_2O_3 , gefolgt von Al_2O_3 aus den Chromiten. Als Reaktionsprodukte entstehen in den Zwickeln des Steingefüges Calciumaluminat bzw. Calciumaluminat-Ferrite. Dieser Abtransport von Eisen und Aluminium führt zu einer zonaren Ausbildung von Mischspinelle zwischen Picrochromit und MA Spinell um die ursprünglichen Chromite. Diese Residuen sind in der äußeren Schicht MA reicher und in der inneren Picrochromit reicher und haben in der Regel noch einen Kern, der in seiner Zusammensetzung dem des ursprünglichen Chromits gleicht.

In unmittelbarer Nähe der Feuerseite kommt es zu einer Verdichtung des Gefüges aufgrund von Schmelzinfiltration. In weiterer Folge kommt es zu einer Verringerung des Thermoschockverhaltens und die Wahrscheinlichkeit von Rissbildungen steigt. Bei der darauf folgenden Behandlung wiederholen sich diese Schritte.

Bei der Ausbauprobe in Kontakt mit Eldukt-Schlacke haben sich als Reaktionsprodukte hauptsächlich Mischspinelle zwischen Spinell MA und Picrochromit und geringere Mengen an Calciumaluminat-Ferriten gebildet. Zusätzlich wurden relativ große Mengen an C_2S nachgewiesen. In etwa 60 mm Entfernung von der Feuerseite konnte ein Absinken des vorherrschenden C/S-Verhältnisses beobachtet werden. Aufgrund der noch immer relativ hohen vorherrschenden Nebenphasenmenge in diesen Steintiefen kann das Absinken des C/S-Verhältnisses durch eine fraktionierte Kristallisation der Infiltrate und der Absenkung des invarianten Punkts erklärt werden. In diesem Bereich mit verringertem C/S-Verhältnis traten CMS und C_3MS_2 auf, C_2S war nicht mehr stabil. Der Anteil der silikatischen Nebenphasen war über die gesamte Reststeinstärke wesentlich höher als im ungebrauchten Stein.

Bei der Ausbauprobe, die mit Sauergasschlacke in Kontakt stand, konnten deutlich höhere Calciumaluminat und Calciumaluminat-Ferrit Gehalte nachgewiesen werden. C_2S wurde erst in einiger Entfernung von der Feuerseite detektiert. Bei beiden Ausbauproben konnte eine Korrosion der primären Spinellneubildungen bis ca. 60 mm nach der Feuerseite nachgewiesen werden. Ein zusätzlich durchgeführter dynamischer Verschleißtest derselben Steinqualität in einem Rotorverschlackungssofen mit Sauergasschlacke lieferte übereinstimmende Ergebnisse mit der Ausbauprobe aus der RH-Anlage. Auch bei dieser Probe bildete sich ein Bereich mit einem erhöhtem C/S-Verhältnis aus. Wie mittels chemischer Profile in Abhängigkeit der Tiefe gezeigt werden konnte, kommt es nach etwa 50 mm Entfernung von der Feuerseite wiederum zu einer Änderung des C/S-Verhältnisses und zum Auftreten silikatischer Nebenphasen, die bei geringeren C/S-Verhältnissen stabil sind (CMS, C_3MS_2).

Weitere Untersuchungen beinhalteten thermische Simulationen der Ausbauproben mit der Software DIANA [88] um Rückschlüsse auf die Temperaturgradienten zu erhalten. Mit den erhalten Daten sowie den Daten der EDX-Auswertung in Abhängigkeit der Tiefe konnte mittels thermochemischer Berechnungen mit FactSage [90] die während des Betriebs auftretende Schmelzphasenmenge in Abhängigkeit der Tiefe bestimmt werden. Wie den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.4 entnommen werden kann, kommt es während des Betriebes bis in große Tiefen des Reststeins zu einer beträchtlichen Schmelzphasenbildung, die für die

Sauergasschlacke im Bereich von 50 mm und für die Eldukt-Schlacke bei ca. 70 mm endet. Mit Hilfe der Berechnung der invarianten Punkte konnte – in Übereinstimmung mit der Beobachtung des C/S-Verhältnisses – nachgewiesen werden, dass es zu einer fraktionierten Kristallisation innerhalb der Probe kommt.

7.3 Alumina-Spinellmassen

Die mineralogische und röntgenmikroanalytische Auswertung der Tiegeltests einer Spinellhaltigen und einer Spinell bildenden Alumina-Spinellmasse in Kombination mit zwei verschiedenen Schlackentypen sowie die anschließend durchgeführten thermochemischen Berechnungen lieferten folgende Ergebnisse:

Die eisenreiche ULC-Schlacke weist die größte Infiltrationstiefe auf. Dieser Schlackentypus hat ein verhältnismäßig geringes C/S-Verhältnis und deshalb eine geringere Löslichkeit für Al_2O_3 als basischere Schlacken. Diese Tatsache konnte sowohl mit den analytischen als auch thermochemischen Methoden eindeutig nachgewiesen werden. Schlacken mit einem höheren C/S-Verhältnis (Sauergasschlacke) verhalten sich dementsprechend korrosiver gegenüber dem Feuerfestmaterial. Durch die höhere Basizität der Sauergasschlacke steigt zwar die Viskosität [89] und die Infiltrationsneigung sinkt dementsprechend, jedoch vergrößert sich auch die Korrosivität. Die dabei auftretenden Reaktionsprodukte sind Calciumaluminat der Form CA , CA_2 und CA_6 . Zusätzlich wurden Spinelle MA – teilweise mit Einbau von Eisen – sowie eine Glasphase, die chemisch Gehlenit (C_2AS) ähnlich ist, nachgewiesen. Die thermochemischen Berechnungen konnten die analytisch gewonnenen Ergebnisse bestätigen. Es konnte gezeigt werden, dass Spinell primär für den Korrosionswiderstand der untersuchten Massen verantwortlich ist. Die Berechnungen belegen weiters, dass sich für geringere Temperaturen die Bildung von Calciumaluminaten günstig auf das Verschleißverhalten auswirkt, da diese Grenzschichten einer direkten Lösung des Korund in den stark Al_2O_3 -untersättigten Schlacken entgegenwirken. Bei höheren Temperaturen sind diese Calciumaluminat in der Regel aber nicht mehr beständig und es kommt zu einer starken Zunahme an schmelzflüssiger Phase. Die Abhängigkeit der gebildeten Schmelzphasenmenge des Feinanteils der Massen gegenüber Schlacken mit unterschiedlichem C/S-Verhältnis bei drei verschiedenen Temperaturen konnte ebenfalls mit thermochemischen Methoden geklärt werden. Es hat sich gezeigt, dass sich ein höherer Spinellgehalt der Masse im Feinanteil (d.h. ein niedriges A/M-Verhältnis im Feinanteil des Feuerfestmaterials) günstig auf den chemischen Verschleiß auswirkt. Schlacken mit einem höheren C/S-Verhältnis sind in der Lage, wesentlich mehr Feuerfestmaterial in Lösung zu nehmen und sind dementsprechend korrosiver.

Die thermochemischen Berechnungen wurden für den Fall des chemischen Gleichgewichts durchgeführt. Für die durchgeführten Tiegeltests ist diese Annahme zutreffend und die Übereinstimmung der analytischen und thermochemischen Ergebnisse ist sehr groß. In der Regel wird der reaktivere Feinanteil der Feuerfestkomponente zuerst mit der Schlacke reagieren und gelöst werden. Diese Reaktion führt zu einer Veränderung der Zusammensetzung der infiltrierten Schlackenphase. Das Grobkorn hingegen nimmt nur im Randbereich an dieser Gleichgewichtsreaktion teil. Um die Voraussetzungen, die für die Bildung von Reaktionsprodukten an der Grenzfläche zwischen Alumina-Spinellmasse und Schlacke (indirekte Lösung) nötig sind, besser verstehen zu können, sei auf Abbildung 80 verwiesen. Bei einem indirekten Lösungsprozess kommt es zur Ausbildung einer festen Grenzschicht, die aus Calciumaluminat und Spinell MA besteht. Der entscheidende Parameter für die Bildung dieser Grenzschicht ist somit die Bildungsgeschwindigkeit der Calciumaluminat und des Spinells. Die Gesamtverschleißrate steigt mit sinkender Grenzschichtdicke, die unter anderem von der Geschwindigkeit der Schlacke und den Strömungsbedingungen im jeweiligen Aggregat abhängt. Ist die Gesamtverschleißrate höher

als die Bildungsgeschwindigkeit der Calciumaluminat CA_6 bzw. CA_2 , kommt es zu einer direkten Lösung.

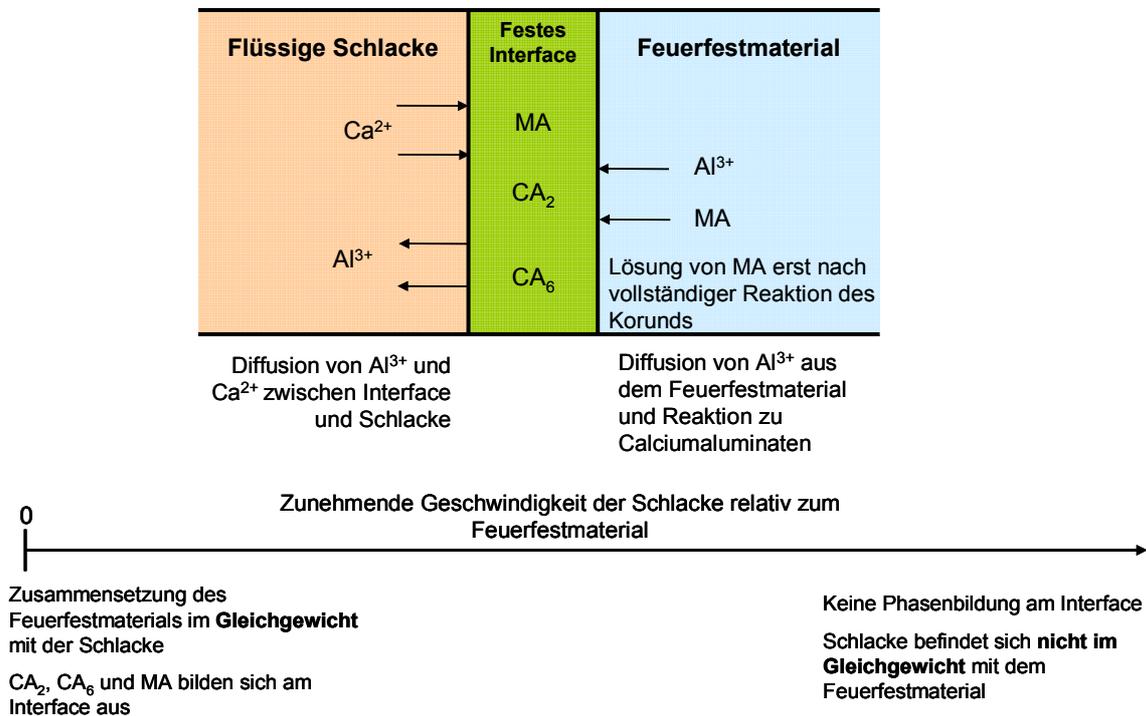


Abbildung 80: Skizze des indirekten Lösungsvorgangs einer Alumina-Spinellmasse in Kontakt mit einer Pfannenschlacke

8 Ausblick

i) Die Untersuchung von MgO-C Steinen bestätigte, wie wesentlich der Einsatz von MgO gesättigten Schlacken ist. Zusätzlich konnte auch der große Einfluss des Anteils an Schmelzmagnesia im Steingefüge aufgezeigt werden. Zukünftige Untersuchungen sollten den Einsatz von Antioxidantien und ihren Einfluss auf den Kohlenstoffabbau in Abhängigkeit von Schlacken mit unterschiedlichen C/S-Verhältnissen klären.

ii) Die Untersuchungen von Magnesia-Chromit Steinen in Rüsseln der RH-Anlage belegen die Bedeutung einer relativ geringen spezifischen Oberfläche im Matrixbereich. Das spricht für eine weitere Forcierung der Hochbrandtechnologie. Weitere Ansatzmöglichkeiten der Korrosionsverbesserung dieser Produktgruppe – vor allem in Hinblick auf den Angriff von Schlacken mit einem hohen C/S-Verhältnis – könnte bei konstantem Chromgehalt des Steins eine Verringerung des Chromitanteils bewirken. Das wird aber vermutlich auf Restriktionen der verfügbaren Chromerze stoßen bzw. ohne Erhöhung des SiO_2 -Gehalts kaum durchführbar sein.

iii) Die vorliegenden Untersuchungen zeigen den Vorteil der Korrosionsbeständigkeit des Spinells in nichtbasischen ungeformten Baustoffen. Diese Erkenntnis sollte einerseits bei der Produktentwicklung und andererseits bei der Produktauswahl angewendet werden. Dabei ist jedoch der Einfluss der Magnesiasättigung sowie des C/S-Verhältnisses der Schlacke zu berücksichtigen. Es ist zu erwarten, dass der genannte technische Vorteil vor allem für magnesiagesättigte Schlacken gilt. Im Rahmen der Untersuchungen konnte auch die Abhängigkeit des C/S-Verhältnisses der angreifenden Schlacken auf die gebildete

Schmelzphasenmenge des Feinanteils der Massen zufriedenstellend geklärt werden. Diese Ergebnisse liefern Hinweise für die Kombination von Feuerfestbaustoff und Schlacke und können betriebliche Maßnahmen nach sich ziehen, die eine besondere Abstimmung bestimmter Pfannen mit bestimmten Stahlsorten einschließen.

Es hat sich ebenfalls gezeigt, dass die Bildung von Calciumaluminaten für die Korrosion vorteilhaft sein kann, weil es dann nicht zu einer direkten Lösung von Al_2O_3 in die Schlacke kommt und die Differenz zwischen der Gleichgewichtskonzentration sowie dem ursprünglichen Schlackengehalt geringer ist. Wie jedoch schon in Kapitel 6.3.3 bzw. auch in Kapitel 7.3 angesprochen wurde, ist diese Calciumaluminat Bildung an einen relativ schmalen Temperaturbereich gebunden, was eine dementsprechend konstante Fahrweise des Aggregats voraussetzt. Andererseits können mit diesen Untersuchungsergebnissen keine direkten Rückschlüsse auf die Strömungsverhältnisse in der Pfanne gezogen werden. Ist jedoch die Gesamtverschleißrate geringer, als die Bildungsgeschwindigkeit der Calciumaluminat Schichten, kommt es mit großer Wahrscheinlichkeit zum gewünschten Fall einer indirekten Lösung.

iv) Die Untersuchungen konnten belegen, dass die analytisch ermittelten und thermochemisch berechneten Ergebnisse eine gute Korrelation zueinander aufweisen. Die Verknüpfung von thermochemischen Simulationen in Verbindung mit herkömmlichen Untersuchungsmethoden ermöglichte ein grundlegendes Verständnis bei der Lösungskorrosion von feuerfesten Baustoffen aufzubauen. Die Anwendung der hier vorgestellten Methodik sollte deshalb weiter vorangetrieben werden.

Die große Herausforderung für die Zukunft ist ohne Zweifel der Aufbau eines umfassenden Modells, das eine ganzheitlichere Betrachtung aller stattfindenden Verschleißmechanismen berücksichtigen kann. Der Weg dorthin kann nur über die vollständige Beschreibung der einzelnen Verschleißmechanismen – unter Zuhilfenahme von experimentellen und simulationstechnischen Methoden, sowie der Verknüpfung dieser Teilergebnisse untereinander – erreicht werden.

9 Literatur

- [1] T. Molinari, R. Reiterer, A. Viertauer, R. Exenberger: Optimised refractory solutions for high performance ladles and RH-degassers. Berg und Hüttenmännische Monatshefte, Vol. 148 (5), 192-198 (2003).
- [2] A. Viertauer: Efficient ladle management at voestalpine Stahl GmbH. In: 3rd International Symposium on Refractories Technology, Ijmuiden, Netherlands, 2004.
- [3] H. Preßlinger: Stahlwerksschlacken. BHM 145 Jg., Heft 1, 6-13 (2000).
- [4] P. H. Haastert, F. J. Hahn: 30 Jahre RH-Verfahren. Stahl und Eisen 107, Nr. 19, 43-48 (1987).
- [5] H. Preßlinger, K. Jandl, A. Jungreithmaier, R. Rathner: Das RH-Verfahren bei voestalpine Stahl Linz GmbH – Optimierung des Feuerfestmaterials und neue metallurgische Ergebnisse. Radex Rundschau, Heft 4, 171-193 (1992).
- [6] A. Jungreithmeier, E. Pissenberger, W. Posch: High quality steel production at voestalpine Stahl Linz GmbH. In: Proceedings EOSC 03, 287-296 (2003).
- [7] W. Posch, H. Preßlinger, M. Mayr, A. Jungreithmeier, E. Pissenberger: Schlacken in der Sekundärmetallurgie bei der voestalpine Stahl Linz GmbH. Vortrag am österreichischen Eisenhüttenstag, Leoben, 1999.
- [8] W. Posch: Schwefeleinbindung in Pfannenschlacken bei der Entschwefelung mit dem Schlackenreaktionsverfahren. Dissertation am Lehrstuhl für Eisenhüttenkunde, Montanuniversität Leoben, 2001.
- [9] C. Jandl: Einfluss unterschiedlicher Zugabezeitpunkte, Mengen und Zugabeorte von Legierungen und Schlackenbildnern auf die Schlackencharakteristik und das Feuerfestmaterial von Stahlgießpfannen. Diplomarbeit am Lehrstuhl für Metallurgie, Montanuniversität Leoben, 2005.
- [10] E. Pissenberger: Verschleißminimierung der Schlackenzone in der Pfanne durch Zugabe von Rohmagnesit. Voest interner Forschungsbericht, Nr. WFM-B/32/95, 7-9 (1995).
- [11] H.P. Schweiger: Untersuchung von Pfannenschlacken sowie des Schlackenangriffs auf kohlenstoffgebundene Magnesiasteine. Diplomarbeit am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde, Montanuniversität Leoben, 1999.
- [12] W.E. Lee, S. Zhang: Melt corrosion of oxide and oxide carbon refractories. Int. Materials Review, Vol. 44(3), 77-104 (1999).
- [13] Slag Atlas 2nd Edition. Edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995.
- [14] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann: Introduction to ceramics, John Wiley and Sons, 1976.
- [15] H. Scholze: Glas, Springer Verlag, Berlin, 1988.

- [16] A. Berthoud: Theorie de la formation des faces d'un cristal. *Journal de chimie physique*, Vol. 10, 624-635 (1912).
- [17] M. Rigaud: Corrosion of industrial refractories. In: J.D. Smith, J.P. Bennett (Editor), *Fundamentals of refractory technology*, The American Ceramic society, Westerville, Ohio, 135-153 (2000).
- [18] E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists Vol. 1-13*. Edited by M.K. Reser, Verlag American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964-2001.
- [19] G. Routschka: *Feuerfeste Werkstoffe*, 3. Auflage. Vulkan-Verlag, Essen, 2001.
- [20] W.E. Lee, S. Zhang: Direct and Indirect Slag Corrosion of MgO and MgO-C Refractories. In: *Proceedings of VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, South Africa, 309-319 (2004).
- [21] P. Reisinger: Auswirkung einer geänderten Schlackenführung auf die Pfannenwirtschaft und die Feuerfestkosten. Dissertation am Lehrstuhl für Eisenhüttenkunde, Montanuniversität Leoben, 1998.
- [22] S. Jansson, V. Brabie, P. Jönsson: Corrosion Mechanism of Commercial MgO-C Refractories with Different Gas Atmospheres, *ISIJ*, Vol. 48(6), 760-767 (2008).
- [23] S. Zhang, W.E. Lee: Use of phase diagrams in studies of refractory corrosion. *Int. Materials Review*, Vol. 45(2), 41-58 (2000).
- [24] A. Watanabe, Y Takeuchi: Application of magnesia carbon bricks in converter lining. *Taikabutsu Overseas*, **1** (1), 40-48 (1981).
- [25] T. Horio, H. Fukuoka, K. Asano: Evaluation of applicability of MgO-C brick to converters and its effect. *Taikabutsu Overseas*, **6** (1), 11-15 (1986).
- [26] T. Suruga: Effect of high temperature on MgO-C reaction. *Taikabutsu Overseas*, **18** (4), 5-10 (1998).
- [27] J.M. Park: MgO solubility in BOF slag equilibrated with ambient air. *Steel research*, Vol 77(4), 141-145 (2001).
- [28] R.H. Herron, C.R. Beechan, R.C. Padfield: Slag attack on carbon bearing basic refractories. *Bull. Am. Ceram. Soc.*, Vol 46, 1163-1168 (1967).
- [29] S-M. Kim, P.S. Nicholson, W.K. Lu: BOF slag-induced formation and destruction of dense MgO layers in carbon containing magnesites. *Bull. Am. Ceram. Soc.*, Vol 57, 652-656 (1978).
- [30] A. Yamaguchi: Control of oxidation reduction in MgO-C refractories. *Taikabutsu Overseas*, **4** (1), 32-37 (1984).
- [31] C.E. Semler, R. Brezny: In: 1st Conference of Refractories, Tokyo, Japan, Technical Association of Refractories Japan (TARJ), 171-183 (1985).

- [32] A. Watanabe, H. Takahashi, F. Nakatani: Mechanism of dense magnesia layer formation near the surface of magnesia carbon brick. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 69 (9), 213-216 (1986).
- [33] P. Dietrichs, G.S. Dhupia, W. Kronert: Corrosion of pitch and resin bonded magnesia refractories by converter slag. *Interceram Special Issue*, 84-87 (1985).
- [34] H. Naefe, M. Seeger, D. Strusser: The influence of carbon carriers and antioxidants on the service life of magnesia bricks for the oxygen steel converter. *Interceram Special Issue*, 37-40 (1985).
- [35] H. Kyoden, H. Nishio, T. Matsumoto: Magnesia carbon tuyere bricks for combined blowing in LD converter. *Taikabutsu Overseas*, **3** (1), 10-16 (1983).
- [36] J. Nakao, A. Ishii, K. Asano: Corrosion resistance of MgO-C bricks under high temperature and oxidation atmosphere. *Taikabutsu*, Vol 44, 114-121 (1992).
- [37] J. Poirier: Recent tendencies in refractories in relation with service conditions in the steel industry. In: 39 Internationales Feuerfest-Kolloquium, Aachen, 1996.
- [38] S. J. Hey, G. S. Gregory, G.S. Hutchesson, D.M. Pickard, D.S. Taylor, S.B. Tomlinson: Applications of Engineered Castable Systems to Refractory Linings in the Steel Industry. 39th Int. Coll. On Ref. In: *Stahl und Eisen Spezial*, **10**, 104-107 (1996).
- [39] T. Molinari, R. Reiterer, A. Viertauer, R. Exenberger: Optimised Refractory Solutions for High Performance Ladles and RH-degassers. In: *Proceedings EOSC 03*, 153-162 (2003).
- [40] J. Yamada, S. Sakaki, K. Kasai, T. Matsui, H. Ishimatsu: Application Technology of Monolithic Refractories in NCS. In: *Proceedings UNITECR*, Koyoto, Japan, 277-284 (1995).
- [41] T. Kanatani, Y. Imaiida: Application of an alumina-spinel castable to the teeming ladle for stainless steel making. In: *Proceedings UNITECR*, Sao Paulo, Brazil, (1993).
- [42] A. Buhr: Tonerreiche Feuerfestbetone für den Einsatz in der Stahlindustrie. Dissertation an der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1996.
- [43] K.H. Sandhage, G. J. Yurek: Direct and indirect dissolution of sapphire in Calcium-Magnesia-Alumina-Silica melts: Dissolution Kinetics. *Journal of the American Society*, **73** (12), 3633-3642 (1990).
- [44] W. A. Miller, W. L. Shott: Corrosion of refractories by blast furnace slags. *American Ceramic Society Bulletin* **47**, 648-653 (1968).
- [45] F. Melcher, V. Reiter, H. Harmuth: Microstructural and thermochemical analysis of spinel castables used in steel ladles. In: *Proceedings of the XVI International Conference of Refractories*, Prague, Czech Republic, 206-212 (2008).
- [46] F. Melcher, V. Reiter, H. Harmuth: Investigations of refractory/slag equilibria. In: Z. K- Liu et al. (Organizing Committee), *Calphad XXXVI*, Pennsylvania 2007, Book of abstracts, 72-73 (2007).

- [47] P. Korgul, D. R. Wilson, W. E. Lee: Microstructural Analysis of Corroded Alumina-Spinel Castable Refractories. *Journal of the European Ceramic Society* **17**, 77-84 (1997).
- [48] H. Sarpoolaky, S. Zhang, W. E. Lee: Corrosion of high alumina and near stoichiometric spinels iron containing silicate slags. *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 293-300 (2003).
- [49] S. Yilmaz: Corrosion of high alumina spinel castables by steel ladle slag. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol 33 (2), 151-156 (2006).
- [50] S. Zhang, H. R. Rezai, H. Sarpoolaky, W. E. Lee: Alumina dissolution into silicate slag. *Journal of American Ceramic Society* **22**, 1783-1790 (2000).
- [51] B. Nagai, O. Matsumoto, T. Isobe, Y. Nishiumi: Wear mechanism of castable for steel ladle by slag. *Taikabutsu Overseas*, **12** (1), 15-20 (1992).
- [52] J. Mori, M Yoshimura, Y. Oguchi, T. Kawakami, I. Ohishi: Effect of slag composition on wear of alumina-spinel castables for steel ladle. *Taikabutsu Overseas*, **12** (1), 40-45 (1992).
- [53] Y-C Ko: Influence of the characteristics of spinel on the slag resistance of Al_2O_3 -MgO and Al_2O_3 -spinel castables. *Journal of American Ceramic Society*, Vol **83** (9), 2333-2335 (2000).
- [54] T. Yamamura, Y. Hamazaki, T Kaneshige, T. Toyoda, M. Nishi, H. Kato: Alumina-spinel castable refractories for steel teeming ladle. *Taikabutsu Overseas*, **12** (1), 21-27 (1992).
- [55] Y-C Ko: Role of spinel composition in the slag resistance of Al_2O_3 -spinel and Al_2O_3 -MgO castables. *Ceramics International* **28**, 805-810 (2002).
- [56] M-K. Cho, G-G Hong, S-K Lee: Corrosion of spinel clinker by $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ladle slag. *Journal of the European Ceramic Society* **22**, 1783-1790 (2002).
- [57] H. Sarpoolaky, S. Zhang, B. B. Argent, W. E. Lee: Influence of grain phase on slag corrosion of low-cement castables refractories. *Journal of the American Ceramic Society* **84**, 426-434 (2001).
- [58] L. A. Diaz, R. Torrecillas, A. H. de Aza, P. Pena: Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 4623-4631 (2007).
- [59] K. Narita, T. Onoye, Y. Satoh, K. Taniguchi: Slag testing of refractories for ladle refining by ESR method. *Taikabutsu (Refractories)*, **36**, 273-277 (1984).
- [60] H. Takahashi, T. Kawakami, Y. Oguchi, I. Tsuchiya, N. Uzaki: Application of high Cr_2O_3 magnesia chrome refractories to secondary refining systems. *Taikabutsu (Refractories)*, **40**, 564-566 (1988).
- [61] K. Ichikawa, K. Minato, S. Horita: Corrosion resistance of magnesia-chrome brick for low basicity slag. *Taikabutsu (Refractories)*, **41**, 26-28 (1989).

- [62] K. Asano, K. hayashi, T. Horio: Reaction between refractories and some refining slags – Influence of furnace atmosphere and corrosion of MgO-Cr₂O₃ rebonded bricks. *Taikabutsu Overseas*, **7**, 3-13 (1987).
- [63] M. Guo, P. T. Jones, S. Parada, E. Boydens, J. V. Dyck, B. Blanpain, P. Wollants: Degradation mechanisms of magnesia-chromite refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum conditions. *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 3831-3843 (2006).
- [64] T. Matsamura, S. Uto, H. Ohsaki: Results of high temperature oxygen Fe oxide corrosion testing of magnesia-chrome direct bonded bricks. *Taikabutsu Overseas*, **7**, 26-28 (1987).
- [65] Y. Kiryu, H. Yaoi S. Aso: Improvement of RH-injection refractories. *Taikabutsu Overseas*, **7**, 32-36 (1987).
- [66] K. Hiragushi: Influence of magnesia-chromite raw materials no the properties of semi-rebonded bricks. *Taikabutsu Overseas*, **7**, 22-25 (1987).
- [67] P. T. Jones, B. Blanpain, P. Wollants, R. Ding. B. Hallemans : Degradation mechanisms of magnesia-chromite refractories in vacuum-oxygen decarburisation ladles during production of stainless steel. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol 27 (3), 228-237 (2000).
- [68] P. T. Jones, J. Vleugels, I. Volders, B. Blanpain, O. Van der Biest, P. R. Wollants: A study of slag-infiltrated magnesia-chromite refractories using hybrid microwave heating. *Journal of the European Ceramic Society* **22**, 903-916 (2000).
- [69] V. Petkov, P. T. Jones, E. Boydens, B. Blanpain, P. Wollants: Chemical corrosion mechanisms of magnesia- chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and anode slag. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 2433-2444 (2000).
- [70] S. Parada, M. Guo, P. T. Jones, B. Blanpain, P. Wollants: Chemical wear mechanisms of magnesia-chromite and magnesia-carbon refractories exposed to stainless steelmaking slags. In: *Proceedings UNITECR 2005, Orlando, USA*, 63-67.
- [71] F. Melcher, V. Reiter, H. Harmuth: Corrosion of magnesia chromite refractories in the RH degasser. In: *Proceedings of 51st International colloquium on refractories, Aachen*, 121-124 (2008).
- [72] F. Melcher, H. Harmuth, R. Neuböck, R. Rössler: Corrosion mechanisms of magnesia-chromite bricks in contact with a secondary steelmaking slag. In: *Proceedings UNITECR 2009, Salvador, Brazil* (in press).
- [73] A. M. Alper: *Phase diagrams; materials science and technology*. New York, Academic Press, 1976.
- [74] A. Muan, E. F. Osborn: *Phase equilibria among oxides in steelmaking*. Addison-Wesley, Inc. Reading, MA, 1965.
- [75] H. M. Kramer: The use of phase diagrams in the development and use of refractories. In: *The use of phase diagrams in metal, refractory, ceramic and cement technology*, edited by A. M. Alper, Academic Press, New York, 67-114 (1970).

- [76] V. Reiter: Thermochemische Berechnungen und experimentelle Untersuchungen zur Lösungskorrosion feuerfester Baustoffe. Dissertation am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde, Montanuniversität Leoben, 2008.
- [77] I. H. Jung, S. Deckerov, A. Pelton: Computer Application of Thermodynamic Database to Corrosion of Refractories. In: Proceedings of Unitecr 2003, Osaka, Japan, 252-255 (2003).
- [78] A. Pelton: Thermodynamic databases and equilibrium calculations in metallurgical processes. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 69 (5), 969-978 (1997).
- [79] C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Deckerov, G. Eriksson, K. Hack, R.B. Mahfoud, J. Melancon, A.D. Pelton, S. Petersen: FactSage Thermochemical Software and Databases. *Calphad*, Vol. 26 (2), 189-228 (2002).
- [80] A. Pelton, S. A. Deckerov, G. Eriksson, C. Robelin, Y. Dessureault: The Modified Quasichemical Model I – Binary Solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 31B, 651-659 (2000).
- [81] W. E. Lee, B.B. Argent, S. Zhang: Complex Phase Equilibria in Refractories Design and Use. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85 (12), 2911-2918 (2002).
- [82] W. Krieger, J. Knauder: Ziele und Möglichkeiten auf dem Gebiet der Sekundärmetallurgie. *Radex-Rundschau*, 1, 271-287 (1987).
- [83] K. Jandl, H. P. Narzt, P. Reisinger, P. Stiaszny, H. Zinnöcker: Qualitative Herausforderung an ein Hochleistungsstahlwerk. *Stahl und Eisen*, 125, Nr. 8, 57-64 (2005).
- [84] B. Bergmann, N. Bannenber: Schlackenführung und Schlackenoptimierung in der Sekundärmetallurgie. *Stahl und Eisen*, 111, Nr. 1, 125-131 (1991).
- [85] <http://www.steeluniversity.org/content/html/eng/desulf12-slag.asp>
- [86] N. S. Gosh: *Cement and concrete science and technology*. Vol.1, Part 1, Akademia Book International, New Dehli (1999).
- [87] J. Podworny, T. Wala, J. Sawkow: Microstructural studies on the Q phase in alumina cement clinker. *Diffusion and Defect Data Part B - Solid State Phenomena*, Vol. 130, 225-228 (2007).
- [88] F. C. de Witte: *TNO Diana User's Manual*. Release 8.1.2, Delft, 2004.
- [89] P.G. Jönsson, L. Jonsson, D. Sichen: Viscosities of LF slags and their impact on ladle refining. *ISIJ*, Vol. 37 (5), 484-491 (1997).
- [90] <http://www.factsage.com>