

**Thermochemische Berechnungen und experimentelle
Untersuchungen zur Lösungskorrosion
feuerfester Baustoffe**

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

Viktorija Reiter

Leoben, August 2008

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, August 2008

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen meiner Tätigkeit am Institut für Gesteinshüttenkunde der Montanuniversität Leoben erstellt. Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Harald Harmuth für das in mich gesetzte Vertrauen und die Möglichkeit eine Dissertation zu verfassen. Zusätzlich danke ich ihm für seine großartige Unterstützung, seine Ideen und kritischen Anregungen, die zu der Arbeit in der vorliegenden Form beigetragen haben. Weiters bedanke ich mich bei Ao.Univ.-Prof.Dipl.-Ing.Dr.techn.Dr.mont. Wolfgang Preis für die Begutachtung der Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem Industriepartner RHI AG, der diese Arbeit sowohl finanziell als auch durch interessante Problemstellungen und die Bereitstellung diverser Daten unterstützt hat.

Mein Dank gilt aber auch den Kollegen am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde für ihre fachliche Unterstützung, das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit. Insbesondere möchte ich an dieser Stelle Herrn Franz Melcher erwähnen, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Kurzfassung

Der Verschleiß feuerfester Baustoffe in metallurgischen Aggregaten erfolgt durch die Wechselwirkung von thermischen, mechanischen und chemischen Mechanismen. Die Kenntnisse in der Feuerfestkorrosion basieren meist auf empirischen Beobachtungen und Korrosionsstudien nach statischen und dynamischen Korrosionstests. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Beitrag thermochemischer Berechnungen mit dem Programm FactSage zur Beschreibung der Lösungskorrosion feuerfester Baustoffe durch Schlacken der Nichteisenmetallindustrie und des Elektrolichtbogenofens (EAF). Die Korrosionsrate hängt maßgeblich vom Ionenstrom j [kg/(m²s)] ab, der im Fall der diffusionskontrollierten Lösung mit dem 1. Fick'schen Gesetz berechnet werden kann:

$$j = D \frac{c_s - c_0}{\delta}$$

Der Ionenstrom wird durch den effektiven Diffusionskoeffizienten D [m²/s], die effektive Grenzschichtdicke δ [m] und die Konzentration c_0 bzw. die Sättigungskonzentration c_s [kg/m³] der feuerfesten Oxide in der Schlacke beschrieben. Da der Ionenstrom proportional zur Konzentrationsdifferenz ($\Delta c = c_s - c_0$) steigt, kann dieser Parameter zur Bewertung der Korrosionsbeständigkeit feuerfester Baustoffe herangezogen werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der Beschreibung der gebildeten Reaktionsprodukte an der Grenzfläche Feuerfest/Schlacke und auf der Bestimmung der Löslichkeit der Feuerfestkomponenten in EAF-Schlacken und in den in der Nichteisenmetallindustrie eingesetzten fayalitischen, calciumferritischen und eisen-calciumsilikatischen (FCS) Schlacken. Die Untersuchungen wurden in zwei Teilbereiche gegliedert: zum einen in die Charakterisierung der Korrosionsbedingungen und Schlacken und zum anderen in die Beschreibung der Löslichkeit feuerfester Komponenten und Baustoffe.

Zuerst wurden die in den metallurgischen Aggregaten vorherrschenden Prozessbedingungen bestimmt und die Schlacken in Hinblick auf den Phasenbestand und das Aufschmelzverhalten in Abhängigkeit der Atmosphäre charakterisiert. Der Arbeitsbereich der Schlacken der Nichteisenmetallindustrie wird maßgeblich von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck beeinflusst. Die Liquidustemperaturen der Schlacken nehmen mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck ab.

Das Lösungsverhalten der Feuerfestkomponenten wurde für die beiden Fälle direkte und indirekte Lösung und für verschiedene Prozessbedingungen (Sauerstoffpartialdruck, Temperatur) charakterisiert. Im Fall der indirekten Lösung reagieren die infiltrierte Schmelze und die Feuerfestkomponente zu einem festen Reaktionsprodukt, das an der Phasengrenzfläche Feuerfest/Schmelze anhaftet. Bei der direkten Lösung bildet sich kein Reaktionsprodukt an der Grenzfläche. Ob in der betrieblichen Praxis eine direkte oder indirekte Lösung vorliegt, hängt maßgeblich von der Gesamtverschleißrate ab. Die direkte Lösung tritt im Fall hoher Verschleißraten auf und ist der maßgebliche Lösungsmechanismus in der betrieblichen Praxis wie mit Hilfe von Ausbauproben aus metallurgischen Aggregaten nachgewiesen werden kann. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur und steigendem Sauerstoffpartialdruck zu und liegt im Fall der direkten Lösung deutlich über jener der indirekten.

In fayalitischen und eisen-calciumsilikatischen Schlacken sind die chromhaltigen Phasen am korrosionsbeständigsten. Im Fall der direkten Lösung können die Oxide mit steigender Löslichkeit folgendermaßen gereiht werden: Cr₂O₃, MgCr₂O₄, ZrO₂, Al₂O₃ und MgO. In den FCS Schlacken führt die im Vergleich zu den fayalitischen Schlacken höhere Basizität zu einer geringeren Löslichkeit von Cr₂O₃, MgCr₂O₄, ZrO₂ und MgO. Die Löslichkeit von MgO nimmt in den FCS Schlacken mit steigendem CaO/SiO₂ (C/S) Verhältnis ab. In calciumferritischen Schlacken setzt sich die Dominanz der chromhaltigen Phasen in Hinblick auf ihre geringe Löslichkeit in

fayalitschen Schlacken nicht fort. In diesen Schlacken hat die basische Komponente MgO die geringste Löslichkeit, gefolgt von ZrO_2 und Cr_2O_3 . Die calciumferritischen Schlacken zeigen eine geringe Löslichkeit für Dicalciumsilikat und die Löslichkeit von Magnesia steigt mit zunehmendem Kupferoxidgehalt der Schlacken. Die FCS Schlacken kombinieren die Vorteile der fayalitischen und calciumferritischen Schlacken, d.h. die geringe Löslichkeit von Magnesia in calciumferritischen Schlacken und die geringe Löslichkeit chromhaltiger Phasen in fayalitischen Schlacken. Der Einsatz von FCS Schlacken kann demnach zu einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der feuerfesten Baustoffe führen.

Zur Beschreibung der Lösungskorrosion im Elektrolichtbogenofen wurden neun Schlacken aus drei unterschiedlichen Stahlwerken untersucht. Die Löslichkeit von Magnesia, welche die Hauptkomponente der untersuchten basischen feuerfesten Baustoffe ist, reicht von 4 bis 12 Gew.% und nimmt mit steigendem C/S Verhältnis ab. Die Korrosion der feuerfesten Baustoffe in EAF-Schlacken erfolgt indirekt über den Einbau von Eisen und Mangan in die Magnesia und der Bildung einer Magnesiawüstitschicht an der Grenzfläche Feuerfest/Schlacke. Der maximale Eisengehalt in der Magnesiawüstitschicht nimmt mit steigendem C/S Verhältnis der Schlacke ab. Die Nebenphasen der untersuchten Baustoffe zeigen eine höhere Löslichkeit verglichen zur Hauptkomponente Magnesia und sind erst bei hohen Verhältnissen Feuerfest/Schlacke beständig. Der Unterschied im Lösungsverhalten der untersuchten geformten und ungeformten Baustoffe liegt in der Menge und Zusammensetzung der Schmelze bei verschiedenen Verhältnissen Feuerfest/Schlacke und damit verbunden von der Menge und Zusammensetzung des gelösten Feuerfestmaterials. Die Löslichkeit der Baustoffe wird bei einem geringen Verhältnis Feuerfest/Schlacke hauptsächlich von der Zusammensetzung und der Basizität der Schlacke beeinflusst, wohingegen mit steigendem Verhältnis Feuerfest/Schlacke die Zusammensetzung des Baustoffs in Hinblick auf den Nebenphasengehalt und die Schmelzmenge zu tragen kommt.

Zur Evaluierung der berechneten Ergebnisse wurden Korrosionsstudien aus der Literatur herangezogen. Die in der Literatur angeführten Löslichkeiten der Oxide MgO, Cr_2O_3 und Al_2O_3 in fayalitischen und calciumferritischen Schlacken und die auftretenden Reaktionsprodukte stimmen mit den Berechnungen gut überein. Zusätzlich wurde die Löslichkeit von MgO in fayalitischen Schlacken mit verschiedenen Methoden experimentell bestimmt. Die thermochemisch berechneten Ergebnisse konnten in Hinblick auf den Phasenbestand und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte (Spinell, Olivin, Magnesiawüstit) nachgewiesen werden.

Da die berechneten und experimentell bestimmten Ergebnisse gut korrelieren, ist der Einsatz thermochemischer Gleichgewichtsberechnungen gerechtfertigt und thermochemische Simulationen haben sich zu einem brauchbaren Werkzeug zur Beschreibung der Lösungskorrosion etabliert. Ihre Anwendung sollte in Zukunft durch Kopplung mit anderen Simulationstools wie z.B. Fluent (CFD) forciert werden.

Die Lösungskorrosion wird von einer Vielzahl an Variablen beeinflusst, unter anderem von den Eigenschaften der Schlacke (z.B. Basizität) und von den vorherrschenden Prozessbedingungen (z.B. Temperatur, Atmosphäre). Um den chemischen Verschleiß zu verringern muss sowohl an der Produktauswahl und -entwicklung als auch an den Prozessbedingungen (z.B. Schlackenfahrweise, Sauerstoffpartialdruck) angesetzt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Problemstellung	2
3	Stand der Technik	4
3.1	Lösungskorrosion	4
3.1.1	Infiltration.....	4
3.1.2	Lösung.....	5
3.2	Experimentelle Bestimmung von Phasengleichgewichten in Multikomponenten-	
	systemen.....	8
3.3	Thermochemische Datenbanken und Softwarepakete	10
3.4	Thermochemische Berechnungen in der Feuerfesttechnologie und Schlacken-	
	konditionierung im Spiegel der Literatur	13
3.4.1	Phasenbestand feuerfester Baustoffe nach dem Brand und im Einsatz	13
3.4.2	Schlackenkonditionierung	14
3.4.3	Lösungskorrosion	15
4	Durchführung der Untersuchungen.....	16
4.1	Experimentelles	16
4.1.1	Experimentelle Charakterisierung der Schlacken	16
4.1.2	Löslichkeit von MgO in fayalitischen Schlacken	16
4.2	Thermochemische Berechnungen.....	19
4.2.1	Charakterisierung der Schlacken.....	19
4.2.2	Löslichkeit feuerfester Komponenten und Baustoffe.....	19
5	Löslichkeit feuerfester Komponenten in Schlacken der Nichteisenmetall-	
	industrie.....	21
5.1	Korrosionsbedingungen.....	21
5.1.1	Prozesse und Schlacken der Nichteisenmetallindustrie	21
5.1.2	Chemische Analysen der untersuchten Konverterschlacken	22
5.2	Phasenbestand und Aufschmelzverhalten der Schlacken	23
5.2.1	Arbeitsbereich der Schlacken.....	23
5.2.2	Fayalitische Schlacken	28
5.2.3	Calciumferritische Schlacken.....	31
5.2.4	Eisen-calciumsilikatische Schlacken.....	32
5.3	Thermochemische Beschreibung der Löslichkeit feuerfester Komponenten.....	34
5.3.1	Fayalitische Schlacken	34
5.3.2	Calciumferritische Schlacken.....	42
5.3.3	Eisen-calciumsilikatische Schlacken.....	46
5.3.4	Vergleich der verschiedenen Schlackentypen.....	48

5.4	Vergleich der thermochemischen Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen	50
5.4.1	Vergleich mit Korrosionsstudien aus der Literatur	50
5.4.2	Experimentelle Bestimmung der Löslichkeit von MgO in fayalitischen Schlacken	54
5.5	Ansätze zur Verminderung der Korrosion.....	63
6	Löslichkeit feuerfester Baustoffe in Schlacken des Elektrolichtbogens	64
6.1	Korrosionsbedingungen.....	64
6.1.1	Schlacke	64
6.1.2	Feuerfester Baustoff	65
6.2	Charakterisierung der EAF-Schlacken.....	66
6.2.1	Phasenbestand	66
6.2.2	Aufschmelzverhalten.....	67
6.3	Thermochemische Berechnung der Phasenzusammensetzung der Feuerfestbaustoffe	68
6.4	Thermochemische Berechnung der Löslichkeit feuerfester Baustoffe.....	69
6.4.1	Feuerfeste Komponenten.....	69
6.4.2	Geformte feuerfeste Baustoffe	71
6.4.3	Ungeformte feuerfeste Baustoffe	73
6.4.4	Vergleich des Lösungsverhaltens geformter und ungeformter feuerfester Baustoffe...	75
6.5	Vergleich der thermochemischen Berechnungen mit Korrosionsstudien aus der Literatur	77
6.6	Lösungsmechanismen in EAF-Schlacken	79
7	Diskussion und Schlussfolgerung.....	80
8	Ausblick.....	82
9	Zusammenfassung.....	83
10	Literatur	84

Phasenverzeichnis

Phasenname	Chemische Formel	Abkürzung
Anorthit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	CAS ₂
Andradit	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	
Calciawüstit	$(\text{Ca,Fe})\text{O}$	
Calciumaluminat	CaAl_2O_4	CA
Calciumchromit	$\text{Ca}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$	
Calciumdialuminat	CaAl_4O_7	CA ₂
Calciumferrit	CaFe_2O_4	CF
Calciumoxid	CaO	C
Calciumzirkonat	CaZrO_3	
Chromit	FeCr_2O_4	
Cordierit	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	M ₂ A ₂ S ₅
Cristobalit	SiO_2	S
Cuprospinell	CuFe_2O_4	
Delafossit	CuFeO_2	
Dicalciumsilikat	Ca_2SiO_4	C ₂ S
Dicalciumferrit	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	C ₂ F
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	CMS ₂
Eskolait	Cr_2O_3	
Fayalit	Fe_2SiO_4	
Forsterit	Mg_2SiO_4	M ₂ S
Franklinit	ZnFe_2O_4	
Hämatit	Fe_2O_3	F
Hausmannit	Mn_3O_4	
Hercynit	FeAl_2O_4	
Hibonit	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	CA ₆
Gahnit	ZnAl_2O_4	
Korund	Al_2O_3	A
Kupferschmelze	Cu(l)	
Magnesiawüstit	$(\text{Mg,Fe,Ca,Al})\text{O}$	
MA-Spinell	MgAl_2O_4	MA
Magnesiachromit	MgCr_2O_4	
Magnetit	Fe_3O_4	
Mayenit	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	C ₁₂ A ₇
Melilith	$\text{Ca}_2(\text{Al,Mg,Fe,Zn})(\text{Al,Fe,Si})_2\text{O}_7$	
Merwinit	$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	C ₃ MS ₂
Monticellit	CaMgSiO_4	CMS
Olivin	$(\text{Fe,Mg,Zn,Ca,Mn})_2\text{SiO}_4$	
Periklas	MgO	M
Pyroxen	$(\text{Mg,Ca,Fe,Mn})\text{SiO}_3$	
Rankinit	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	C ₃ S ₂
Spinell	$(\text{Mg,Zn,Fe})(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_4$	
Wollastonit	CaSiO_3	CS
Wüstit	FeO	f
Zirkon	ZrSiO_4	
Zirkonia	$(\text{Zr,Mg,Fe})\text{O}_2$	

1 Einleitung

Feuerfeste Baustoffe sind grobkeramische Werkstoffe, die zur Zustellung von Industrieöfen (z.B. Konverter, Glaswanne, Zementdrehrohröfen) verwendet werden. Sie sind in den Öfen hohen Temperaturen (bis zu 1650 °C), mechanischen Beanspruchungen (Erosion, Abrasion, Spalling) und korrosiven Medien (Atmosphäre, Metallbad, Schlacke) ausgesetzt. Der Verschleiß feuerfester Baustoffe erfolgt durch die Wechselwirkung der thermischen, mechanischen und chemischen Mechanismen. Im Elektrolichtbogenofen werden in etwa 4,08 kg feuerfestes Material pro Tonne Stahl verbraucht [1] und die Feuerfestkosten betragen 2-3,4 % der Gesamtproduktionskosten [2]. Der Verschleiß soll minimiert werden um einerseits die Kosten zu reduzieren und um andererseits die Produktivität zu erhöhen, da Neuzustellungen und Reparaturmaßnahmen zu nichtproduktiven Zeiten führen.

Die Kenntnisse in der Feuerfestkorrosion basieren oft auf empirischen Beobachtungen und Langzeiterfahrungen. In der Literatur konzentrieren sich Korrosionsstudien auf mikroanalytische Untersuchungen feuerfester Baustoffe nach statischen und dynamischen Korrosionstests [3]. Um die Anzahl von teuren und oft schwierigen experimentellen Untersuchungen zu minimieren können Simulationswerkzeuge eingesetzt werden. FE-Simulationen wurden bereits erfolgreich für die Beschreibung des thermomechanischen Verhaltens von feuerfesten Baustoffen genutzt [4], [5], [6], [7]. Die Anwendung thermochemischer Berechnungen zur Beschreibung der Lösungskorrosion feuerfester Baustoffe ist noch nicht weit verbreitet, obwohl Phasendiagramme seit jeher erfolgreich zur Beschreibung der Korrosion eingesetzt werden [8]. Konsistente thermochemische Datenbanken sind heutzutage so weit entwickelt, dass thermochemische Berechnungen erfolgreich für Multikomponenten-Multiphasengleichgewichte durchgeführt werden können. Die Berechnungen helfen bei der Interpretation von komplexen Reaktionen und ihre bisherigen Anwendungen in der Feuerfesttechnologie reichen von der Produktentwicklung [9], [10], [11] bis hin zur Beschreibung der Korrosion [12], [13].

Die Lösungskorrosion wird von einer Vielzahl an Variablen beeinflusst, unter anderem von den Eigenschaften des feuerfesten Baustoffs (z.B. Zusammensetzung, Mikrostruktur), den Eigenschaften der Schlacke (z.B. Chemie, Viskosität) und den vorherrschenden Prozessbedingungen (z.B. Strömung, Temperatur, Atmosphäre). Um den chemischen Verschleiß zu verringern muss sowohl an der Produktauswahl und -entwicklung als auch an den Prozessbedingungen angesetzt werden.

2 Problemstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz thermochemischer Berechnungen zur Beschreibung der Lösungsmechanismen feuerfester Baustoffe in Schlacken der Nichteisenmetallindustrie und des Elektrolichtbogenofens (EAF). Die Korrosionsrate hängt maßgeblich vom Ionenstrom j [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$] ab, der im Fall der diffusionskontrollierten Lösung mit dem 1. Fick'schen Gesetz berechnet werden kann [3]:

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

Der Ionenstrom wird durch den effektiven Diffusionskoeffizienten D [m^2/s], die effektive Grenzschichtdicke δ [m] und die Konzentration c_0 bzw. die Sättigungskonzentration c_s [kg/m^3] der feuerfesten Oxide in der Schlacke beschrieben und steigt proportional zur Konzentrationsdifferenz, die demnach als ein Kriterium herangezogen werden kann, um die Korrosionsbeständigkeit verschiedener feuerfester Komponenten zu bewerten.

Die Untersuchungen zur Löslichkeit in den Schlacken der Nichteisenmetallindustrie resultieren aus dem Bestreben die gängige Magnesiachromitstellung zu ersetzen, da das möglicherweise auftretende sechswertige Chrom gesundheitsgefährdend ist [14]. Das Lösungsverhalten und die Korrosionsbeständigkeit feuerfester Refraktäroxide in den Schlacken der Nichteisenmetallindustrie (fayalitisch, calciumferritisch, eisen-calcium-silikatisch) wird daher thermochemisch beschrieben, um eine Bewertung zu ermöglichen, ob sie als Ersatz für Magnesiachromit in Betracht zu ziehen sind. Im Fall der EAF-Schlacken wird der Einfluss der Schlackenführung auf den Verschleiß geformter und ungeformter feuerfester Baustoffe geklärt.

Bevor die Löslichkeit der Feuerfestoxide beschrieben wird, werden zunächst die in den metallurgischen Aggregaten vorherrschenden Prozessbedingungen bestimmt und die Schlacken in Hinblick auf den Phasenbestand und das Aufschmelzverhalten in Abhängigkeit der Atmosphäre charakterisiert (siehe Abbildung 1). Das Lösungsverhalten wird für die direkte Lösung, die im Fall hoher Verschleißraten auftritt, und für die indirekte Lösung mit Hilfe folgender Größen beschrieben: der Löslichkeit, d.h. dem Gehalt der gelösten Feuerfestkomponente in der gesättigten Schlacke, der Menge an gelöster Feuerfestkomponente in 100 g Schlacke und der potentiellen Reaktionsprodukte an der Grenzfläche Feuerfest/Schlacke. Sowohl einzelne feuerfeste Komponenten (z.B. MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgAl_2O_4 , MgCr_2O_4 , Ca_2SiO_4) als auch ihre Wechselwirkungen in geformten und ungeformten feuerfesten Baustoffen werden untersucht.

Zur Evaluierung der berechneten Ergebnisse werden Korrosionsstudien aus der Literatur herangezogen und die Löslichkeit von MgO in fayalitischen Schlacken wird experimentell bestimmt. Der Vergleich der experimentell bestimmten und berechneten Ergebnisse soll zudem den Aufbau einer Methodik zur Bestimmung der Löslichkeit ermöglichen, die im weiteren für Oxide angewendet werden kann, für welche keine zuverlässigen thermochemischen Daten zur Verfügung stehen.

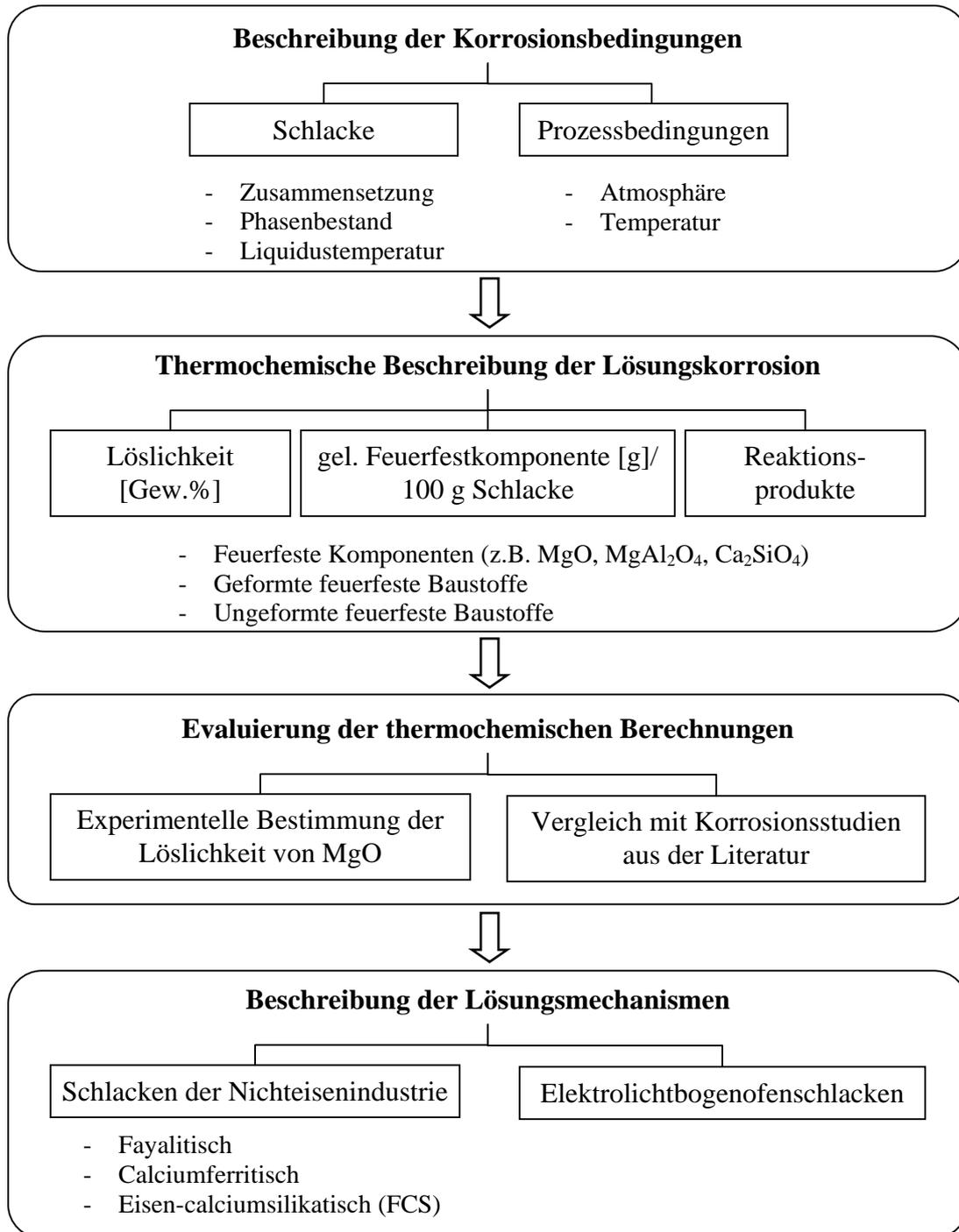


Abbildung 1: Schematische Darstellung der durchgeführten Untersuchungen.

3 Stand der Technik

3.1 Lösungskorrosion

Die Lösungskorrosion keramisch gebundener feuerfester Baustoffe kann in die folgenden Mechanismen unterteilt werden: Infiltration der Schmelze, Lösung des feuerfesten Baustoffs in der Schmelze und Erosion der Körnung (siehe Abbildung 2). Das Korrosionsmedium, d.h. die Schmelze, infiltriert zuerst in den feuerfesten Baustoff, der anschließend im Infiltrat gelöst wird. Da die Matrix und der Feinanteil der Baustoffe aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche hochreaktiv sind, reagieren sie vor der Körnung, wodurch es zu einem Bindungsverlust kommt und so die Erosion der Körnung begünstigt wird. Wenn das Infiltrat an den Feuerfestkomponenten gesättigt ist, kommt es zu keiner Erhöhung des Anteils der Komponenten im Infiltrat, sondern zu einem Lösungs-Wiederausscheidungsprozess, bei dem insbesondere die Matrixkomponenten beteiligt sind. Dadurch wird wiederum die Bindung korrodiert und der erosive Angriff vorbereitet.

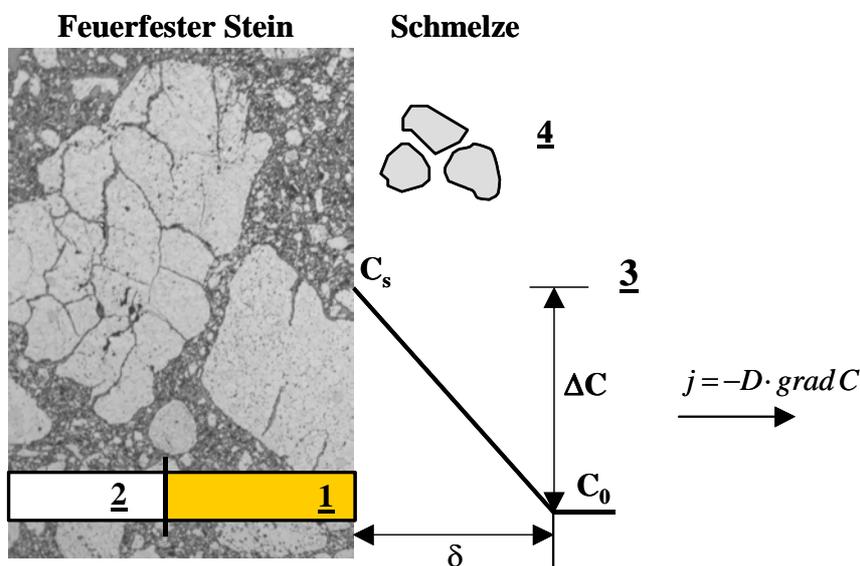


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Korrosionsmechanismen. 1 Infiltration, 2 Erstarrung der infiltrierten Schmelze, 3 Lösung, 4 Erosion der Körnung.

Im folgenden werden die beiden Mechanismen Infiltration und Lösung im Detail beschrieben und es wird gezeigt, dass eine Vielzahl von Parametern die Feuerfestkorrosion beeinflussen. Neben den Eigenschaften des feuerfesten Baustoffs (z.B. Zusammensetzung, Mikrostruktur) und den Eigenschaften der Schmelze (z.B. Zusammensetzung, Viskosität) sind die Wechselwirkungen der Schmelze mit dem feuerfesten Baustoff (z.B. Benetzungswinkel) von Bedeutung.

3.1.1 Infiltration

Die Schmelze infiltriert in den feuerfesten Baustoff über offene Poren und Mikrorisse. Die horizontale Infiltrationsrate dl/dt der Schmelze in eine Kapillare kann mit folgender Gleichung beschrieben werden, die vom Poiseuilles Gesetz abgeleitet wird [3]:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r\gamma \cos\Theta}{4\eta l} \quad (2)$$

In Gleichung (2) ist l die Infiltrationstiefe [m], t die Zeit [s], r der Kapillarradius [m], γ die Oberflächenspannung der Schmelze [N/m], Θ der Benetzungswinkel [°] und η die dynamische Viskosität der Schmelze [Ns/m²]. Die Integration von Gleichung (2) führt unter der Annahme einer konstanten Viskosität zu Gleichung (3) und zeigt, dass die horizontale Infiltrationstiefe proportional zur Quadratwurzel der Zeit steigt:

$$l = \sqrt{\frac{r\gamma \cos \Theta}{2\eta} t} \quad (3)$$

Die vertikale Infiltrationstiefe wird nach Gleichung (4) berechnet [15]:

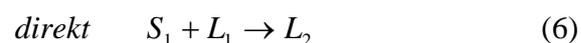
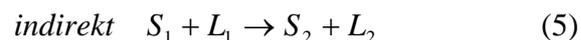
$$l = \frac{2\gamma \cos \Theta}{r\rho g} \quad (4)$$

In Gleichung (4) ist ρ die Dichte der Schmelze [kg/m³] und g die Erdbeschleunigung [m/s²]. Eine steigende Viskosität und eine abnehmende Oberflächenspannung wirken der Infiltration entgegen. Die Oberflächenspannung und die Viskosität der Schmelze nehmen mit steigender Temperatur ab [16], [17], zusätzlich hängen sie von der Zusammensetzung der Schmelze ab, die sich einerseits durch die Lösung des Feuerfestmaterials und andererseits durch eine fraktionierte Kristallisation der Schmelze mit abnehmender Temperatur ändert. Der vorherrschende Temperaturgradient (von der Heißseite zum kalten Ende) im feuerfesten Baustoff führt mit steigender Infiltrationstiefe zu einer fraktionierten Kristallisation der Schmelze und einer Erstarrung im invarianten Punkt, wobei sich die Zusammensetzung der letztlich erstarrten Schmelze von der eingangs infiltrierten unterscheidet. Für einen gegebenen Temperaturgradienten bestimmt daher der invariante Punkt der infiltrierten Schmelze die maximale Infiltrationstiefe. Ein steigender Benetzungswinkel führt zu einer geringeren Infiltration der Schmelze. Kohlenstoffhltige feuerfeste Baustoffe nutzen die Tatsache aus, dass sie durch silikatische Schmelzen nicht benetzt und infolge nicht infiltriert werden. Die Oxidationsbeständigkeit des Kohlenstoffs ist demnach in der Regel verschleißbestimmend, da durch dessen Oxidation eine entkohlte Schicht entsteht, in welche die Schmelze infiltrieren kann und somit die Lösungskorrosion voranschreitet.

Die Infiltration der Schmelze in den feuerfesten Baustoff bzw. ihre Erstarrung während des Abkühlens führt zur Verdichtung der Mikrostruktur des feuerfesten Baustoffs. Spannungen treten zwischen dem verdichteten und ursprünglichen Gefüge auf und Mikrorisse entstehen parallel zur Heißseite [18], [19]. Die Infiltration der Schmelze ist mit einer thermomechanischen Beanspruchung der feuerfesten Baustoffe gekoppelt.

3.1.2 Lösung

Die Lösung erfolgt entweder direkt (homogen) oder indirekt (heterogen). Die folgenden zwei Reaktionen beschreiben die direkte und indirekte Lösung [19]:



Im Fall der indirekten Lösung, siehe Gleichung (5), reagieren die infiltrierte Schmelze L_1 und der Feststoff S_1 zu einem festen Reaktionsprodukt S_2 , das an der Phasengrenzfläche Feststoff/Schmelze anhaftet. Die Bildung des Reaktionsprodukts führt zu einer Änderung der Zusammensetzung der Schmelze L_2 an der Grenzfläche. Gleichung (6) beschreibt die direkte Lösung, bei der sich kein Reaktionsprodukt an der Grenzfläche bildet. Die indirekte Lösung ändert den Korrosionsvorgang massiv, da des weiteren die neu gebildete Phase gelöst wird und nicht die ursprüngliche. Eine anhaftende Reaktionsschicht kann demnach als eine Art

Schutzschicht für das Feuerfestmaterial wirken. Die vorherrschenden Strömungsbedingungen im Aggregat müssen jedoch berücksichtigt werden um zu beurteilen, ob das gebildete Reaktionsprodukt an der Grenzfläche anhaften kann. Eine turbulente Strömung kann die anhaftende Reaktionsschicht aufbrechen und abtransportieren. Dadurch geht eine indirekte Lösung in eine direkte über. Zusätzlich begünstigen turbulente Strömungsbedingungen die Erosion der Körnung und den Transport von „frischer“, ungesättigter Schlacke an die Grenzfläche Feststoff/Schmelze, wodurch der Lösungsprozess kontinuierlich voranschreitet [3]. Beispiele für eine indirekte Lösung sind die Bildung einer Magnesiawüstitschicht während der Korrosion von Magnesia durch eisenhaltige Schlacken [20] oder die Bildung einer Spinellschicht während der Korrosion von Aluminabaustoffen durch MgO-gesättigte Schlacken [21].

Die treibende Kraft der Lösungskorrosion ist eine Differenz in der freien Enthalpie der Komponenten im Feststoff und in der Schmelze und die Reduzierung der freien Enthalpie des Systems. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt kann entweder die Lösung des Feststoffs in der Schmelze oder die Diffusion der gelösten Komponenten von der Grenzfläche Feststoff/Schmelze in Richtung Schmelze sein. In Abhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes wird die Lösung entweder als chemisch kontrolliert oder diffusionskontrolliert bezeichnet. Wenn die Lösung des Feststoffs an der Grenzfläche Feststoff/Schmelze langsamer abläuft als die Diffusion der gelösten Komponenten von der Phasengrenzfläche in Richtung Schmelze, ist der Prozess chemisch kontrolliert und die Lösungsrate wird für den Fall einer Reaktion 1. Ordnung folgendermaßen definiert [22].

$$j = k(c_s - c_i) \quad (7)$$

In Gleichung (7) ist j der Ionenstrom [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$], c_s bzw. c_i sind die Sättigungskonzentration bzw. die Konzentration des Reaktanten in der Schmelze [kg/m^3] und k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Eine Badbewegung hat keinen Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit des Feststoffs und die Komponenten diffundieren von der Grenzfläche Feststoff/Schmelze weg, wobei die effektive Diffusionslänge proportional zu $(Dt)^{1/2}$ ist [19].

Wenn die Lösung der Komponenten an der Grenzfläche Feststoff/Schmelze jedoch sehr schnell abläuft, ist die Schmelze in Kontakt mit dem Feststoff an den gelösten Komponenten gesättigt und deren Konzentration nimmt in Richtung Schmelze mit zunehmender Entfernung von diesem oberflächennahen Bereich ab. Im diffusionskontrolliertem Lösungsprozess müssen daher die gelösten Komponenten von dieser gesättigten Schicht in die Schmelze transportiert werden, damit die Lösung fortschreitet. Eine indirekte Lösung liegt vor, wenn sich ein festes, anhaftendes Reaktionsprodukt an der Grenzfläche Feststoff/Schmelze bildet. Untersuchungen haben gezeigt, dass die diffusionskontrollierte Lösung maßgeblich für die Korrosion feuerfester Baustoffe ist [3]. Die Korrosionsrate wird durch die Diffusion der Reaktanten zur Grenzfläche Feststoff/Schmelze bzw. von den gelösten Komponenten aus der gesättigten Schicht bestimmt. Sie hängt maßgeblich vom Ionenstrom j ab, der im Fall der diffusionskontrollierten Lösung mit dem 1. Fick'schen Gesetz ausgedrückt werden kann [3]:

$$j = D \frac{c_s - c_0}{\delta} \quad (8)$$

In Gleichung (8) ist D der effektive Diffusionskoeffizient [m^2/s], δ die effektive Grenzschichtdicke [m] und c_0 bzw. c_s sind die Konzentration bzw. Sättigungskonzentration [kg/m^3] der Komponenten in der Schmelze (siehe Abbildung 2). Die Grenzschichtdicke ist laut Gleichung (9) folgendermaßen definiert:

$$\delta = \frac{c_s - c_0}{dc/dx} \quad (9)$$

Der Ionenstrom nimmt mit steigendem Diffusionskoeffizienten, steigender Konzentrationsdifferenz und abnehmender Grenzschichtdicke zu. Der Massetransport kann durch natürliche (Dichtedifferenz) oder erzwungene Konvektion (Badbewegung) und die damit verbundene Verringerung der Grenzschichtdicke erhöht werden. Die Grenzschichtdicke wird für die freie laminare Dichtekonvektion nach der Gleichung von Levich wie folgt berechnet [23]:

$$\delta = C \left(\frac{D \eta x}{\Delta \rho g} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (10)$$

In Gleichung (10) ist g die Erdbeschleunigung [m/s^2], $\Delta \rho$ der Dichteunterschied zwischen der Schmelze und der an gelösten Komponenten gesättigten Schicht an der Grenzfläche Feststoff/Schmelze [kg/m^3], η die dynamische Viskosität der Schmelze [Ns/m^2], C eine Konstante und x die Entfernung vom Badspiegel [m]. Für die erzwungene Konvektion und im Fall der rotierenden Scheibe wird die Grenzschichtdicke folgendermaßen berechnet:

$$\delta = 3,09 \left(\frac{v x}{u} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{v}{D} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

In Gleichung (11) ist v die kinematische Viskosität [m^2/s] und u die Strömungsgeschwindigkeit [m/s].

Feuerfeste Baustoffe werden in Hinblick auf ihren Chemismus in saure, basische und neutrale Baustoffe eingeteilt [24]. Die Schlacken werden ebenfalls in Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung mit Hilfe des CaO/SiO_2 (C/S) Verhältnisses eingeteilt, wobei saure Schlacken ein $\text{C/S} < 1$ aufweisen. Basische feuerfeste Baustoffe auf Basis von MgO und CaO werden in Prozessen, die mit basischen Schlacken arbeiten, eingesetzt und Silikabaustoffe in Kombination mit sauren Schlacken. Neutrale Baustoffe, wie z.B. MgCr_2O_4 , sind sowohl gegen saure als auch basische Schlacken korrosionsresistent.

Die Sättigungskonzentration bzw. vielmehr die Konzentrationsdifferenz ($\Delta c = c_s - c_0$) beeinflusst maßgeblich die Lösungsrate und kann als einer von mehreren Parametern herangezogen werden, um die Korrosionsbeständigkeit verschiedener Feuerfestoxide zu bewerten. Wenn die Schlacke an einem Feuerfestoxid gesättigt ist, sinkt die Konzentrationsdifferenz und somit der Ionenstrom auf null. Um die Lösungsrate zu senken ist eine Verringerung der Konzentrationsdifferenz anzustreben, daher wird im Sauerstoffblaskonverter in der Stahlindustrie die Schlacke üblicherweise an Magnesia gesättigt, um den Verschleiß von Magnesia-baustoffen zu minimieren [25]. Die Löslichkeit der Feuerfestoxide kann mit Hilfe von Phasendiagrammen, die jedoch auf Drei- bzw. Vierstoffsysteme beschränkt sind und daher meist für die betrachteten Multikomponentensysteme nicht ausreichen, und mit thermochemischen Berechnungen bestimmt werden. Neben der Sättigung der Feuerfestkomponenten in der Schmelze ist die Löslichkeit von Schlackenkomponenten im feuerfesten Baustoff nicht zu vernachlässigen. Der Einbau von Kationen aus der Schmelze im Feuerfestmaterial fördert die Bildung von Mischphasen an der Phasengrenzfläche Feststoff/Schmelze und damit eine indirekte Lösung, die zu verringerten Lösungsraten führt. Zusätzlich kann der Einbau von mobilen Kationen (z.B. Eisen, Mangan) zu einer SiO_2 -reicheren, viskoserer und infolge weniger korrosiven Schmelze an der Grenzfläche Feststoff/Schmelze führen.

Die experimentelle Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ist sehr zeit- und kostenintensiv, daher gibt es nur wenige zuverlässige Daten für die Komponenten von metallurgischen Schlacken. Der Diffusionskoeffizient kann jedoch mit Hilfe der Eyring Gleichung abgeschätzt werden [16]:

$$D = \frac{kT}{\eta\lambda} \quad (12)$$

In Gleichung (12) ist k die Boltzmannkonstante [J/K], T die Temperatur [K], η die Viskosität [Ns/m²] und λ die mittlere freie Weglänge [m], die in Beziehung zum Ionenradius des diffundierenden Ions steht. Mit dieser Gleichung wird der Diffusionskoeffizient der gelösten Komponente in der Schmelze abgeschätzt. Der Diffusionskoeffizient hängt von der Viskosität ab, die wiederum von der Temperatur und der Chemie der Schlacke (Netzwerkbildner, Netzwerkandler, Zwischenoxide) beeinflusst wird [17]. Die Lösung des Feuerfestmaterials kann die Zusammensetzung der Schmelze an der Grenzfläche Feuerfest/Schmelze und somit deren Viskosität ändern. Die Korrosionsbedingungen können sich so während des Betriebs und der Wechselwirkung des feuerfesten Baustoffs mit der Schmelze ändern.

3.2 Experimentelle Bestimmung von Phasengleichgewichten in Multi-komponentensystemen

Die experimentelle Bestimmung von Phasengleichgewichten und die Anwendung von Phasendiagrammen sind wichtige Werkzeuge in der Materialwissenschaft [16], [26]. Viele metallurgische Fragestellungen, wie z.B. die optimale Schlackenzusammensetzung oder die optimale Prozessfahrweise, wurden dadurch beantwortet. Die sorgfältige experimentelle Bestimmung von Phasengleichgewichten ist auch die Grundlage für die Modellierung und Optimierung von konsistenten thermochemischen Daten [27] und die Verifizierung von thermochemisch berechneten Ergebnissen. Die experimentellen Methoden zur Bestimmung von Phasengleichgewichten werden entsprechend Abbildung 3 in statische und dynamische Methoden eingeteilt [26].

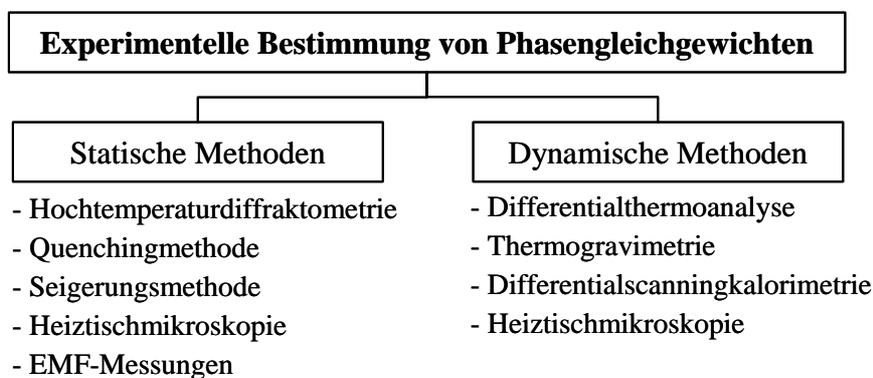


Abbildung 3: Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Phasengleichgewichten.

Dynamische Methoden

Die Differentialthermoanalyse und die Thermogravimetrie zählen zu den dynamischen Methoden. Die Versuche werden in Abhängigkeit der Zeit und der Temperatur durchgeführt. Die auftretenden Phasenumwandlungen während des Aufheizens bzw. des Kühlens der Probe werden durch exotherme und endotherme Reaktionen angezeigt. Die Heitzschmikroskopie gehört in Abhängigkeit der Versuchsdurchführung entweder zu den statischen oder den dynamischen Methoden. Sie ist zu den dynamischen Methoden zu zählen, wenn Phasenumwandlungen in Abhängigkeit der Temperatur und unterschiedlicher Heizraten untersucht werden, und zu den statischen Methoden, wenn nur der Phasenbestand bei einer definierten Temperatur nach Erreichung des Gleichgewichts bestimmt wird. Mit dynamischen Methoden

wird der Gleichgewichtszustand nicht erreicht und kinetische Effekte führen zu Ungenauigkeiten. Sie sind daher vor allem zur Beschreibung von Systemen geeignet, in denen das Gleichgewicht schnell erreicht wird und eher ungeeignet für Systeme, die durch langsame Diffusionsprozesse bestimmt werden [28].

Statische Methoden

Statische Methoden, wie z.B. die Hochtemperaturdiffraktometrie oder die Heitzschmikroskopie, basieren auf einer In-situ-Untersuchung der Probe bei Versuchstemperatur. Mit diesen Techniken kann zwar der Phasenbestand bei Versuchstemperatur nicht jedoch die quantitative Phasenzusammensetzung bestimmt werden. Um diesen Nachteil zu umgehen kann die Quenchingmethode angewendet werden. In Quenchingversuchen wird die Probe bei Versuchstemperatur ins Gleichgewicht gebracht und anschließend wird der Gleichgewichtszustand durch rasches Kühlen in Wasser oder einem Gasstrom eingefroren. Die Gleichgewichtsphasen und ihre Zusammensetzungen werden mit den anschließenden mikroskopischen und mikroanalytischen Untersuchungen (REM, EDX) bestimmt. Für die Ermittlung von Phasendiagrammen werden die Versuche für eine Serie von Proben mit unterschiedlicher Anfangszusammensetzung durchgeführt.

Die Anwendung der Quenchingmethode ist vor allem für Systeme gerechtfertigt, in denen der Phasenbestand bei Versuchstemperatur trotz Kühlung auf Raumtemperatur bewahrt werden kann und in denen die Schmelze zu einer Glasphase erstarrt [16], [27]. Diese Bedingungen sind in silikatischen Systemen aufgrund der hohen Viskosität der Silikatschmelzen vielfach gegeben. Prinzipiell stellt die Phasenausscheidung während der Kühlung kein Problem dar, solange die primären Phasen (Bildung bei Versuchstemperatur) von den sekundären Phasen (Bildung aus der Schmelze während der Kühlung) unterschieden werden können. Die mit dieser Methode bestimmten Phasengleichgewichte müssen sorgfältig bewertet werden, da sie von einer Vielzahl an Parametern abhängen:

- **Probenmaterial:** Sehr reine Materialien in Form von feinen Pulvern werden verwendet, um Verunreinigungen des untersuchten Systems zu vermeiden. Die Homogenität des Probenmaterials ist entscheidend und daher sind folgende Vorbehandlungsschritte üblich: Kalzination, Mahlung, thermische Vorbehandlung.
- **Tiegel:** Ein inertes Tiegelmateriale ist erforderlich um Probenverunreinigungen zu vermeiden. Die verwendeten Materialien sind entweder keramisch (Korund, Zirkon) oder metallisch. Platin wird bevorzugt in oxidierenden Bedingungen, Molybdän und Eisen in reduzierenden Bedingungen eingesetzt. Die Verwendung keramischer Tiegel ist aufgrund ihrer Löslichkeit in den Schlacken beschränkt. In der Literatur werden verschiedene Techniken beschrieben, die Verunreinigungen der Proben durch den Tiegel gänzlich vermeiden, z.B. die Levitationstechnik oder tiegelfreie Versuchsmethoden [28]. In den tiegelfreien Methoden wird die Oberflächenspannung der zu untersuchenden Schmelze ausgenutzt, damit die Probe auf einem Trägermaterial haltet [28], [29]. Die Levitation von Proben erfolgt entweder aerodynamisch [30] oder für metallische Proben in einem elektromagnetischen Feld [29].
- **Atmosphäre:** Die Kontrolle der Atmosphäre bzw. des Sauerstoffpartialdrucks ist für Systeme, die Übergangsmetalle wie Eisen oder Mangan enthalten, von besonderer Bedeutung, da die Wertigkeit der Metalle das Phasengleichgewicht beeinflusst. Die Atmosphäre im Ofen wird üblicherweise über verschiedene Gasgemische (z.B. H_2/H_2O , CO/CO_2 , H_2/CO_2) geregelt.

- **Versuchsdurchführung:** Die zur Erreichung des Gleichgewichts benötigte Zeit hängt stark vom untersuchten System ab. Feststoffreaktionen sind sehr langsam und die Versuchszeit kann mehrere Tage betragen. Schmelzen reagieren schneller in der Größenordnung von Minuten bis hin zu Stunden, wobei zwischen viskosen silikatischen Schmelzen und niederviskosen Metallschmelzen unterschieden werden muss. Die Homogenität der Phasen ist ein Indiz für die Erreichung des Gleichgewichtszustands.
- **Abschrecken:** Als Kühlmedium dient vorwiegend Wasser oder ein Gasstrom. In der Levitationstechnik und in den tiegelfreien Versuchen werden höhere Kühlraten erzielt, da die Proben direkt dem Kühlmedium ausgesetzt werden und nur geringe Probengrößen erforderlich sind.

3.3 Thermochemische Datenbanken und Softwarepakete

Phasendiagramme werden von jeher in der Feuerfesttechnologie zur Beschreibung der Schlackenkorrosion und der Phasen, die sich während des Brandes bilden, eingesetzt. Die Phasendiagramme [26] sind jedoch auf Drei- bzw. Vierstoffsysteme limitiert. Zur Beschreibung von Multikomponentensystemen bzw. Multiphasengleichgewichten müssen thermochemische Datenbanken und Softwarepakete herangezogen werden. Die folgenden Softwarepakete für thermochemische Berechnungen sind auf dem Markt (siehe Abbildung 4).

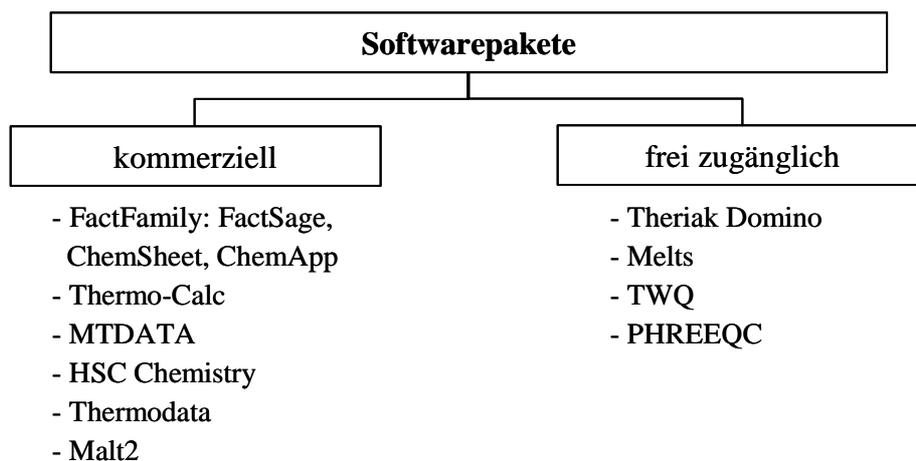


Abbildung 4: Softwarepakete für thermochemische Berechnungen.

Die frei zugänglichen Programme und Datenbanken sind meist auf spezielle Probleme der Geowissenschaften zugeschnitten, wie z.B. der Modellierung magmatischer Systeme oder der Beschreibung von wässrigen geochemischen Lösungen. Die Korrosion feuerfester Baustoffe kann mit diesen Programmen daher nur eingeschränkt beschrieben werden.

Die Programme Malt2 und HSC Chemistry stellen Datenbanken zur Verfügung, die stöchiometrische Verbindungen, aber keine Mischphasen enthalten. Das korrosive Medium, d.h. die schmelzflüssige Schlacke, kann daher nicht dargestellt werden. Die drei gebräuchlichsten kommerziellen Softwarepakete für oxidische Systeme sind FactSage, MTDATA und Thermo-Calc. In diesen Programmen wird ein großes Spektrum an stöchiometrischen Verbindungen und Mischphasen (z.B. Legierungen, wässrige Lösungen, Salze, Oxide) angeboten. Die Daten, die in den verschiedenen Softwarepaketen zur Verfügung stehen, werden in Tabelle 1 beschrieben.

Tabelle 1: Beschreibung der Datenbanken in den kommerziell erhältlichen Softwarepaketen.

	FactSage	Thermo-Calc	MTDATA	HSC	Malt2
Verbindungen					
programmspezifisch	> 5000	n.b.	n.b.	> 15000	> 4000
SGTE Compound	5000	5000	5000	-	-
Mischphasen					
Legierungen	38 Solutions	20 Elemente	n.b.	-	-
SGTE Alloys	83 Elemente 200 Solutions	83 Elemente 200 Solutions	83 Elemente 200 Solutions	-	-
Wässrige Lösungen	1400 Solutes	1500 Solutes	1335 Solutes	-	-
Salze	12 Kationen 8 Anionen	6 Kationen 7 Anionen	10 Kationen 7 Anionen	-	-
Oxide	27 Elemente ~ 46 Solutions	30 Elemente	20 Elemente	-	-
Schlackenmodell	quasi-chemisch	Kapoor-Frohberg	Kapoor-Frohberg	-	-

Die Ergebnisse der thermochemischen Berechnungen können nur so gut sein wie die im Hintergrund arbeitenden Datensätze, die durch eine kritische Bewertung und Optimierung von experimentellen und thermochemischen Daten gewonnen werden [42]. Zu den experimentellen Daten zählen unter anderem der Phasenbestand und die Phasenzusammensetzung im Gleichgewicht, die Umwandlungstemperaturen, Bildungsenthalpien, Aktivitäten und Wärmekapazitäten der Phasen. Im Optimierungsprozess werden die Gibbs Energien für stöchiometrische Verbindungen und Mischphasen generiert. Die Gibbs Energie einer Mischphase setzt sich aus dem Referenzterm, der freien Mischungsenthalpie (idealer Anteil) und einer Exzessfunktion (realer Anteil), welche die Wechselwirkungen der Komponenten beschreibt, zusammen:

$$G_M = G_M^{ref} + G_M^{ideal} + G_M^E \quad (13)$$

$$G_M = \sum x_i \mu_i^0 + \sum x_i RT \ln x_i + \sum x_i RT \ln \gamma_i \quad (14)$$

Die Exzessfunktion wird auf Basis unterschiedlicher Modelle berechnet. Die schmelzflüssige Schlacke wird entweder durch das quasichemische Modell oder das Modell von Kapoor-Frohberg beschrieben. Diese Modelle basieren auf folgender Gleichgewichtsreaktion zwischen Brückensauerstoff O^0 , freiem Sauerstoff O^{2-} und Trennstellensauerstoff O^- [16]:



In Thermo-Calc und MTDATA wird die schmelzflüssige Schlacke auf Basis des von Kapoor-Frohberg entwickelten und von Gaye modifizierten Zellenmodells optimiert [43]. In diesem Modell wird eine M_iO-SiO_2 Schmelze durch eine Mischung aus symmetrischen M_iOM_i - und $SiOSi$ -Zellen sowie asymmetrischen M_iOSi -Zellen beschrieben. Alle Wechselwirkungen zwischen den Zellen werden auf einen Parameter reduziert, der die binäre Energie zwischen symmetrischen und asymmetrischen Zellen darstellt. Da dieses Modell nur binäre Parameter verwendet, wird die tatsächliche polymere Struktur der Schmelze nicht wahrheitsgetreu dargestellt [42]. Der in FactSage verwendete modifizierte quasichemische Ansatz beschreibt die Schlacke wirklichkeitsnah [44]. Das Blander-Pelton quasichemische Modell hat sich für Systeme mit Nahordnung, wie sie in silikatischen Systemen auftritt, bewährt. Die Nah-

ordnung wird durch die Bildung von SiO_4^{4-} -Ionen und dem Aufbrechen des Silikatnetzwerkes durch Alkalien und Erdalkalien beschrieben [45]. Eine Mischung, die aus den zwei Bestandteilen A und B besteht, wird mit Hilfe des quasichemischen Modells folgendermaßen beschrieben:



Das Modell konzentriert sich auf die Änderung der Energie, die durch die Bildung von A-B-Bindungen aus den reinen A-A- und B-B-Paaren entsteht. Wenn es zu keiner Energieänderung kommt, liegt eine ideale Lösung vor.

In den Fact-Datenbanken sind zusätzlich viele oxidische Mischphasen eingebaut, wie z.B. Spinell, Olivin, Melilith, Monoxid oder Pyroxen, die auf Basis des Compound Energy Formalism optimiert wurden [46]. Die Mischphasen werden dabei in verschiedene Untergitter zerlegt, die sich an den kristallographischen Eigenschaften der Phase orientieren. Der Spinell wird zum Beispiel durch ein Anionenuntergitter, ein tetraedrisches und ein oktaedrisches Kationenuntergitter beschrieben.

Die Berechnung des thermochemischen Gleichgewichts kann mit Hilfe des Gibbs-Energie-Baums schematisch dargestellt werden (siehe Abbildung 5).

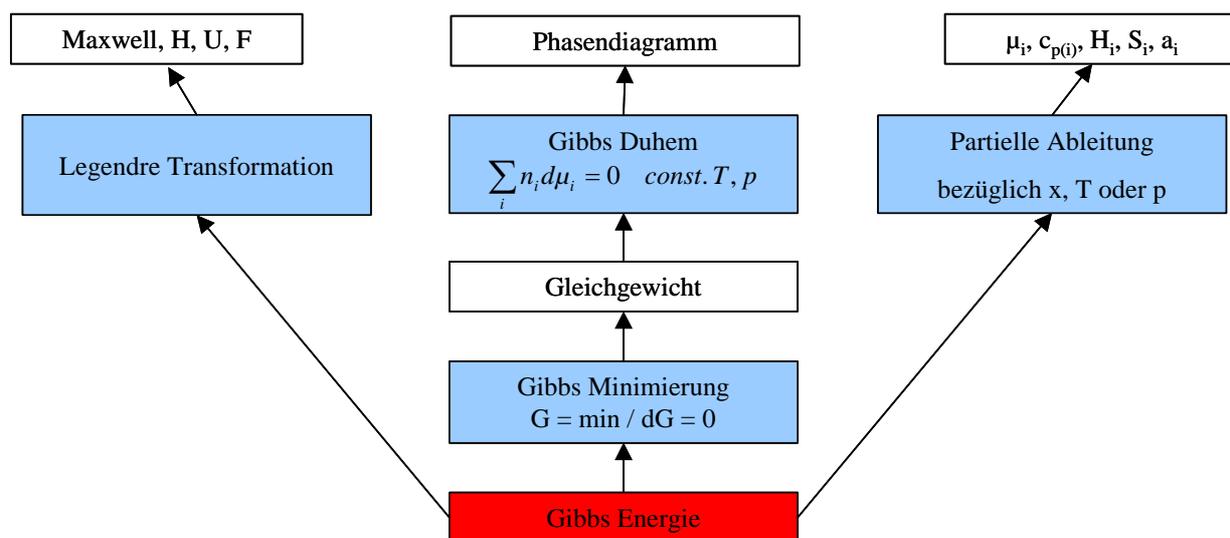


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Gibbs-Energie-Baums.

Um die Gleichgewichtszusammensetzung des betrachteten Systems zu bestimmen, muss die Gibbs Energie, die folgendermaßen berechnet wird, minimiert werden [47]:

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) \quad (17)$$

bzw.

$$G = \sum_{\varphi} N^{\varphi} G_M^{\varphi} \quad (18)$$

In Gleichung (17) ist G die Gibbs Energie [J/mol], n die Molzahl, μ das chemische Potential [J/mol], R die Gaskonstante [J/Kmol], T die Temperatur [K] und a die Aktivität. In Gleichung (18) ist N^φ die Molzahl und G_M^φ die molare Gibbs Energie der Phase φ . Als Nebenbedingung muss die Massenbilanz eines Multikomponentensystems entsprechend Gleichung (19) eingehalten werden:

$$\sum_{\varphi} \sum_i a_{ij}^{\varphi} n_i^{\varphi} = b_j \quad j = 1, \dots, l \quad (19)$$

In Gleichung (19) ist n_i^{φ} die Molzahl der i -ten Komponente in der Phase φ , a_{ij}^{φ} der Koeffizient der stöchiometrischen Matrix und b_j die Gesamtmenge der j -ten Systemkomponente. Die Gibbs Energie kann unter Berücksichtigung der Massenerhaltung und Lagrangescher Multiplikatoren M , welche die chemischen Potentiale der Systemkomponenten darstellen, mit Gleichung (20) berechnet werden [32]:

$$G = \sum_j b_j M_j \quad (20)$$

Die Legendre Transformation ermöglicht von Potentialen (innere Energie U), die von extensiven Parametern (Entropie S , Volumen V) abhängen, auf Potentiale (Gibbs Energie G), die von intensiven Parametern (Druck p , Temperatur T) abhängen, überzugehen [48]. Mit Hilfe der Legendre Transformation werden daher thermochemische Funktionen definiert, die den gleichen Sachverhalt beschreiben, aber von anderen Variablen abhängen.

Die kritische Evaluierung der Datensätze und ihrer gültigen Anwendungsbereiche ist vor dem Einsatz thermochemischer Softwarepakete unumgänglich. FactSage scheint das bestoptimierte Paket für oxidische Systeme zu sein, da eine große Bandbreite an Mischphasen angeboten und die Schlacke realitätsnah beschrieben wird. Die mit FactSage berechneten Ergebnisse zur Beschreibung von oxidischen Systemen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der betrieblichen Praxis [13], [45]. Thermo-Calc und MTDATA werden hingegen hauptsächlich bei der Entwicklung von Legierungen eingesetzt [49].

3.4 Thermochemische Berechnungen in der Feuerfesttechnologie und Schlackenconditionierung im Spiegel der Literatur

Im Bereich der Feuerfesttechnologie reicht die Anwendung thermochemischer Berechnungen von der Produktentwicklung bis hin zur Beschreibung der Lösungskorrosion. Zusätzlich werden thermochemische Modellierungen erfolgreich zur Beschreibung von Schlacken eingesetzt, um ihre Arbeitsbereiche unter Betriebsbedingungen zu definieren.

3.4.1 Phasenbestand feuerfester Baustoffe nach dem Brand und im Einsatz

In [49] wurden Gießmassen und kohlenstoffgebundene Steine thermochemisch charakterisiert. Die stabilen Phasen ($C_{12}A_7$, CA , CA_2 , CA_6), die sich in calciumaluminat-zementgebundenen Gießmassen bilden, können zwar thermochemisch berechnet werden, jedoch ist keine Aussage über die Mikrostruktur der Massen und die Morphologie der Phasen möglich.

Die Effektivität verschiedener Zusätze in kohlenstoffgebundenen Steinen wurde mit Hilfe thermochemischer Berechnungen bewertet. Das Verhalten der Antioxidantien Al und Si in MgO-C Steinen [9], [10] und von Al, Si, Si₃N₄, BN, B₂O₃ und BC in Al₂O₃-SiO₂-SiC-C Baustoffen [11] wurde untersucht. Der Schwerpunkt lag auf der Beschreibung des Oxidationsverhaltens von Kohlenstoff, der Wirkungsweise der Antioxidantien und der Phasen, die sich durch die Reaktion der Antioxidantien mit dem Kohlenstoff bilden. Wie in [9] gezeigt wurde, reagierten Aluminium bzw. Silizium mit Kohlenstoff zu Al₄C₃ bzw. SiC und reduzierten CO zu C durch die Bildung von Al₂O₃ bzw. SiO₂. Zhang et al [50] untersuchten Al-hältige MgO-C-Steine und den Einfluss der Atmosphäre auf den Phasenbestand während des Brands und der thermischen Beanspruchung im Einsatz.

3.4.2 Schlackenconditionierung

Der Arbeitsbereich metallurgischer Schlacken spielt sowohl in der Prozesstechnologie als auch in der Lösungskorrosion feuerfester Baustoffe eine entscheidende Rolle. Eine große Bandbreite an Schlacken der Kohleentgasung [51], der Nichteisenmetallindustrie [51], [52], [53] und der Stahlindustrie [54] wurden charakterisiert. In [54] wurde das Schmelzverhalten und der Phasenbestand von AOD- und Konverterschlacken in Abhängigkeit der Zusammensetzung thermochemisch berechnet und mit experimentell bestimmten Ergebnissen verglichen. In der Nichteisenmetallindustrie wurden verschiedene Fragestellungen thermochemisch behandelt, wie z.B. die Möglichkeit eisen-calciumsilikatische Schlacken einzusetzen [51], [52], der optimale Arbeitsbereich fayalitischer und calciumferritischer Schlacken und die optimale Menge an zugegebenem Flussmittel im Kupferkonverter [53]. Yazawa und Kongoli untersuchten den Liquidusbereich von fayalitischen [55] und eisen-calciumsilikatischen Schlacken [56] in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Nebenbestandteile wie Al₂O₃, MgO und Cu₂O. Laut dieser Studie unterscheiden sich die Liquidustemperaturen für oxidierende und reduzierende Bedingungen erheblich und das Verhalten der Schlacken bei intermediären Sauerstoffpartialdrücken, die in der Kupferproduktion maßgeblich sind, muss beschrieben werden. Es wurde gezeigt, dass die eisen-calciumsilikatischen Schlacken die Prozessanforderungen der Kupferherstellung erfüllen.

Jak et al [57] entwickelten eine thermochemische Datenbank basierend auf experimentellen Studien [27], [58] um das Phasengleichgewicht und die thermochemischen Eigenschaften von silikatischen Schlacken der Nichteisenmetallindustrie vorherzusagen. Die Liquidustemperatur wurde als Funktion der Schlackenzusammensetzung (SiO₂- und CaO-Gehalt) und des Sauerstoffpartialdrucks berechnet und die Bedingungen, die zur Magnetitausscheidung (Temperatur, Sauerstoffaktivität) führen, beschrieben. Die Magnetitausscheidung in fayalitischen Schlacken kann laut diesen Studien durch eine Absenkung der Liquidustemperatur verhindert werden, z.B. durch den Einsatz von Flussmitteln wie Cu₂O. Die Gefahr der Ausscheidung steigt jedoch durch Komponenten, welche die Liquidustemperatur erhöhen (z.B. MgO, CaO). Das erstellte Modell wird zur Betriebskontrolle und zur Prozessverbesserung bzw. -entwicklung verwendet.

In [59] wird die Liquidusfläche von calciumferritischen Schlacken in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, dem SiO₂- und dem Kupferoxidgehalt beschrieben. Die Hauptphasen calciumferritischer Schlacken sind Magnetit, Dicalciumsilikat und Dicalciumferrit. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks führt zu einer Erhöhung der Liquidustemperatur im Primärausscheidungsfeld Magnetit bzw. C₂F. Cu₂O verringert die Liquidustemperatur calciumferritischer Schlacken.

3.4.3 Lösungskorrosion

Lee und Zhang haben die in der Literatur vorhandenen Korrosionsstudien in [3] und [8] zusammengefasst. Ein breites Spektrum an metallurgischen Schlacken, Refraktärkomponenten und keramisch- bzw. kohlenstoffgebundener Baustoffe wird abgedeckt. Die Untersuchungen zur Lösungskorrosion kombinierten experimentelle Korrosionsstudien (statische und dynamische Korrosionstests) mit thermochemischen Berechnungen und Auswertungen von Phasendiagrammen (Löslichkeit, feste Reaktionsprodukte) um die mikroanalytisch beobachteten Reaktionen zu interpretieren. Es wurde gezeigt, dass es zweckdienlich ist, die zu erwartenden Lösungsmechanismen der feuerfesten Komponenten zu beschreiben, bevor ihre Wechselwirkungen im Baustoff untersucht werden.

Die Korrosion von Alumina [60], Magnesia [61] und Spinell [12], [21], [62] durch calcia-aluminatische Stahlwerksschlacken und eisenhaltige silikatische Schlacken [63] wurde umfangreich untersucht. Die Arbeiten konzentrierten sich auf die Phasenbildung an der Grenzfläche Feuerfest/Schlacke während des Schlackenangriffs, wobei sekundärer Spinell, Calciummagnesiumsilikate und Calciumaluminat nachgewiesen wurden. Der Lösungsprozess erfolgte indirekt und die experimentell bestimmten und berechneten Ergebnisse stimmten gut überein. Die Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion des Feinanteils in den Berechnungen zuerst berücksichtigt werden muss, um der Mikrostruktur des feuerfesten Materials gerecht zu werden und eine gute Korrelation mit den Berechnungen zu erzielen.

Zhang et al untersuchten die Korrosion von Magnesia [64] und MgO-C Baustoffen [20] in Elektrolichtbogenofen- (EAF) und Konverterschlacken (BOF). Der Angriff der EAF-Schlacken auf die Magnesia führt zur Diffusion von Eisen- und Manganionen aus der Schmelze in die Magnesiakörnung und zur Bildung von Magnesiawüstit, der als eine Art Schutzschicht wirkt. Die Lösung erfolgte demnach indirekt. Dieselbe Methodik wurde für Gießmassen auf Basis Magnesia angewandt [65]. Thermochemische Berechnungen haben gezeigt, dass der in der Matrix enthaltene Forsterit stärker korrodiert als die Magnesiakörnung.

In [66] wird ein thermochemisches Modell für die Beschreibung des Elektrolichtbogenofens vorgestellt. Der zeitabhängige Verlauf der Temperatur und der Zusammensetzung der Gas-, Schlacken- und Metallphase wurde berechnet. Es wurde jedoch betont, dass nicht alle Reaktionen durch den Gleichgewichtsansatz dargestellt werden können aufgrund kinetischer Mechanismen.

In [67] wurden Gas/Schlacke/Feuerfest-Gleichgewichte in der Kohleentgasung beschrieben. Der Schwerpunkt wurde auf die Bestimmung der Sättigungskonzentration von $(Al,Cr)_2O_3$ -Baustoffen in der Schlacke und der gebildeten, festen Reaktionsprodukte unter verschiedenen Prozessbedingungen gelegt.

4 Durchführung der Untersuchungen

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Lösungsmechanismen von Komponenten feuerfester Baustoffe in verschiedenen metallurgischen Schlacken. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf eine Vielzahl an Schlacken der Nichteisenmetallindustrie (fayalitisch, calciumferritisch, eisen-calciumsilikatisch (FCS)) und des Elektrolichtbogenofens (EAF), um eine große Bandbreite an Prozessbedingungen und -techniken abzudecken. Die Untersuchungen werden für die untersuchten metallurgischen Aggregate jeweils in die zwei folgenden Teilbereiche gegliedert:

- Beschreibung der Korrosionsbedingungen und Charakterisierung der Schlacken
- Beschreibung der Löslichkeit feuerfester Komponenten und Baustoffe

Die thermochemischen Berechnungen wurden durch experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung des Phasenbestands und des Aufschmelzverhaltens der Schlacken ergänzt. Zusätzlich wurde die Löslichkeit von Magnesia in zwei fayalitischen Schlacken mit verschiedenen experimentellen Methoden bestimmt.

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Schlacken sind unter dem Punkt Korrosionsbedingungen im Kapitel 5.1 bzw. 6.1 angeführt. Die angewandte Methodik ist für die verschiedenen untersuchten Schlacken identisch und wird im folgenden im Detail beschrieben.

4.1 Experimentelles

4.1.1 Experimentelle Charakterisierung der Schlacken

Der Phasenbestand und das Aufschmelzverhalten der fayalitischen Schlacken (F4, F6) und der EAF-Schlacken (B bzw. C) wurden experimentell bestimmt. Die Phasen wurden röntgen-diffraktometrisch (Siemens D5000, CuK_α Strahlung), mikroskopisch und mikroanalytisch (JEOL JSM 6400) charakterisiert. Das Aufschmelzverhalten wurde mit der Differentialthermoanalyse (Netzsch STA 409) beschrieben. Dazu wurden die Proben unter Luft mit 5 K/min auf 1550 °C aufgeheizt, 30 Minuten bei 1550 °C gehalten und mit 10 K/min auf Raumtemperatur gekühlt.

4.1.2 Löslichkeit von MgO in fayalitischen Schlacken

Die Löslichkeit von Magnesia wurde neben den thermochemischen Berechnungen für zwei fayalitische Schlacken (F4, F6) mit verschiedenen experimentellen Methoden bestimmt:

- Methode I: Gemenge Sinter/Schlacke
- Methode II: Feuerfester Stein/Schlacke
- Methode III: Levitation

Der Vergleich der experimentell bestimmten und berechneten Ergebnisse ermöglicht einerseits die Evaluierung der thermochemischen Berechnungen und andererseits soll dadurch eine Methodik zur Bestimmung der Löslichkeit entwickelt werden, die im weiteren für Oxide angewendet werden kann, für welche keine zuverlässigen thermochemischen Daten zur Verfügung stehen. Die Versuche wurden in Luftatmosphäre durchgeführt. Vorversuche und thermochemische Berechnungen haben gezeigt, dass die Liquidustemperatur der fayalitischen Schlacken in Luft bei 1500 °C liegt. Die Versuchstemperatur wurde daher mit 1550 °C festgelegt. Die gewählte Atmosphäre und die Temperatur entsprechen zwar nicht den Prozessbedingungen, dennoch können die Versuchsergebnisse für die Evaluierung der thermochemischen Berechnungen herangezogen werden.

Probenmaterial

Eine Prozessschlacke aus einer deutschen Kupferhütte (F4) und eine synthetische fayalitische Schlacke (F6) von der Firma RHI AG wurden in den Versuchen verwendet. Magnesia wurde in Methode I bzw. III durch einen Magnesiasinter und in Methode II durch einen basischen feuerfesten Stein der Firma RHI AG eingebracht. Die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Materialien ist in Tabelle 2 dargestellt. Der Sinter und der Stein wurden als Magnesialieferanten ausgewählt, da ihr MgO-Gehalt über 97 Gew.% liegt.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des Probenmaterials.

[Gew.%]	Sinter	Stein	Schlacke F4	Schlacke F6
MgO	98,4	97	1,7	2,3
CaO	0,9	1,9	5	-
SiO ₂	0,1	0,6	22,3	30,1
Fe ₂ O ₃	0,5	0,1	50	66,4
Al ₂ O ₃	0,1	0,1	7	0,4
Cr ₂ O ₃	-	0,1	1,0	0,1
MnO	-	-	0,6	0,7
ZnO	-	-	7,3	-
CuO	-	-	0,9	-
PbO	-	-	0,7	-
SnO ₂	-	-	0,6	-

Methode I: Gemenge Sinter/Schlacke

Ein Gemenge mit definiertem Mengenverhältnis Sinter/Schlacke F4 bzw. F6 wurde durch gemeinsames Vermahlen hergestellt und der Quenchingmethode unterzogen. Die Versuchsreihen wurden für Gemenge mit steigendem Sintergehalt (siehe Tabelle 3) durchgeführt. Der Sintergehalt wurde in Kombination mit den thermochemischen Berechnungen so festgelegt, damit Änderungen im Phasenbestand beobachtet werden können.

Tabelle 3: Zusammensetzung der untersuchten Gemenge.

Sintergehalt [Gew.%]	10	15	20	25	30	35	50
Schlacke F4	-	-	X	X	X	-	X
Schlacke F6	X	X	X	X	X	X	-

Die Proben wurden in Platintiegeln im Ofen Nabertherm HT 16/17 thermisch behandelt, indem sie mit 5 °C/min auf 1550 °C aufgeheizt und nach einer Haltezeit von 28 Stunden in einem Wasserbad abgeschreckt wurden. Danach wurden sie in Epoxydharz eingebettet und mit Standardmethoden poliert. Der Phasenbestand und die Zusammensetzung der Phasen wurden mikroskopisch und mikroanalytisch bestimmt. Um den quantitativen Phasenbestand zu bestimmen wurde die Methode der optischen Phasenanalyse angewandt. Mit Hilfe der quantitativen Flächenauswertung kann auf das Volumen der Phasen geschlossen werden und unter Einbeziehung der Dichte können die Massenanteile der Phasen berechnet werden.

Methode II: Feuerfester Stein/Schlacke

Ein würfelförmiger Probekörper (basischer feuerfester Stein) wurde mit den fayalitischen Schlacken F4 und F6 in einem Platintiegel ins Gleichgewicht gebracht (siehe Abbildung 6). Die Kantenlänge des Probekörpers betrug 12 mm.



Abbildung 6: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung der Methode II.

Bei dieser Methode wurde das Mengenverhältnis Stein/Schlacke nicht variiert, die Versuchreihe wurde jedoch mit unterschiedlichen Haltezeiten durchgeführt (1,5 h, 5 h, 12 h, 28 h, 72 h). Die Proben wurden entsprechend dem Temperaturprogramm der Methode I mit 5 °C/min auf 1550 °C aufgeheizt und nach entsprechender Haltezeit im Wasserbad gequenchet. Die Proben wurden entsprechend Methode I nachbehandelt.

Methode III: Levitation

Die Versuche wurden am Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) in Orleans [68] durchgeführt. Die Gemenge Sinter/Schlacke F4 und Sinter/Schlacke F6 mit einem Sintergehalt von 35 Gew.% bzw. 25 Gew.% wurden bei 1550 °C untersucht. Die kugelförmigen Probekörper haben einen Durchmesser von 3 mm. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 7 dargestellt [69].

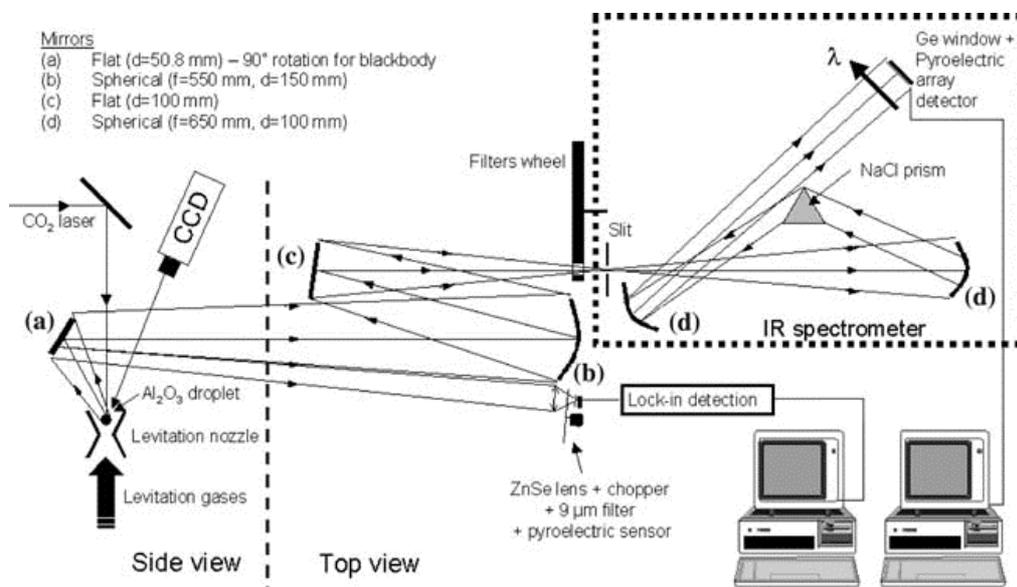


Abbildung 7: Experimenteller Aufbau zur aerodynamischen Levitation.

Die Proben wurden mit Hilfe von Laserstrahlung erhitzt und durch einen Luftstrom für 15 Minuten in Schwebelage gehalten und ins Gleichgewicht gebracht. Die in den Versuchen vorherrschende Temperatur wurde über und unter der Probe pyrometrisch bestimmt. Die Proben wurden entsprechend Methode I nachbehandelt.

4.2 Thermochemische Berechnungen

Die thermochemischen Berechnungen wurden mit dem Softwarepaket FactSage durchgeführt, da die FactDaten die bestoptimierten, kommerziell erhältlichen Daten für oxidische Systeme sind (siehe Kapitel 3.3). Die Module Equilib und PhaseDiagram [31] wurden in Kombination mit den Datenbanken FACT53, FToxid und FTmisc verwendet. Eine kritische Bewertung der Datensätze ist vor der Durchführung thermochemischer Berechnungen erforderlich. In der Datendokumentation werden die optimierten Zusammensetzungsbereiche, d.h. die optimierten binären und ternären Subsysteme, dargestellt [32]. Die vertrauenswürdigsten Ergebnisse werden in diesen Subsystemen erzielt, da nicht optimierte Systeme als ideal betrachtet werden und ihre Verwendung zu ungenauen bis hin zu falschen Ergebnissen führen kann. Die Hauptoxide der metallurgischen Schlacken Al_2O_3 , CaO , FeO , Fe_2O_3 , MgO und SiO_2 wurden für alle Zusammensetzungen vollständig optimiert und daher in den Berechnungen berücksichtigt. Schlackenkomponenten wie z.B. P_2O_5 , Na_2O oder TiO_2 wurden vernachlässigt, da diese Oxide nur für ausgewählte Systeme und Zusammensetzungen optimiert wurden und ihre Berücksichtigung das Ergebnis verfälschte. Die Vernachlässigung dieser Komponenten ist jedoch gerechtfertigt, da sie nur einen kleinen Prozentsatz der Gesamtanalyse (etwa 3-4 Gew.%) ausmachen.

Die Regelung der Atmosphäre ist für Systeme mit polyvalenten Oxiden wie Eisen und Mangan von besonderer Bedeutung, da sie sich unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen unterschiedlich verhalten. Die Atmosphäre wurde über den Sauerstoffpartialdruck eingestellt. Im metallurgischen Aggregat liegt gewöhnlich ein Gradient des Sauerstoffpartialdrucks vor. Er ist im oberen Bereich der Schlacke, der im Gleichgewicht mit der Gasphase steht, höher und geringer im unteren Bereich der Schlackenschicht, die im Kontakt mit dem Metallbad ist. Die Berechnungen wurden deshalb für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke durchgeführt, die von $p_{\text{O}_2} = 10^{-10}$ atm (reduzierend) bis hin zum Extremfall von $p_{\text{O}_2} = 0,21$ atm (oxidierend) reichen.

4.2.1 Charakterisierung der Schlacken

Der Phasenbestand und das Schmelzverhalten (Solidus- T_S und Liquidustemperatur T_L) eisenhaltiger Schlacken wird neben der Oxidanalyse vom Oxidationszustand des Eisens und den vorherrschenden atmosphärischen Bedingungen beeinflusst, darum wurden sie in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks bestimmt. Der Phasenbestand der Schlacken der Nichteisenmetallindustrie und der EAF-Schlacken wurde in Predominance-Diagrammen (T versus $\log p_{\text{O}_2}$) dargestellt. Zusätzlich wurden die Liquidustemperaturen der Schlacken und die Menge an gebildeter Schmelze in Abhängigkeit der Temperatur berechnet.

4.2.2 Löslichkeit feuerfester Komponenten und Baustoffe

Das Lösungsverhalten eines großen Spektrums an Feuerfestkomponenten in Schlacken der Nichteisenmetallindustrie und in EAF-Schlacken wurde beschrieben:

- | | | | |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|
| - MgO | - Al_2O_3 | - MgAl_2O_4 | - $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ |
| - CaO | - Cr_2O_3 | - FeCr_2O_4 | - CaMgSiO_4 |
| - ZrO_2 | - MgCr_2O_4 | - Ca_2SiO_4 | - Mg_2SiO_4 |

Für die EAF-Schlacken wurde neben den feuerfesten Komponenten das Lösungsverhalten von geformten (MgO-C Stein) und ungeformten feuerfesten Baustoffen (basische Reparaturmassen) untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der Bestimmung der Löslichkeit, d.h. dem Gehalt der gelösten Feuerfestkomponente in der gesättigten Schlacke,

und der Menge an Feuerfestmaterial, die in 100 g Schlacke gelöst wird. Die Menge an gelöster Feuerfestkomponente steht in Relation zur Konzentrationsdifferenz, da bei ihrer Berechnung die Anfangszusammensetzung der Schlacke berücksichtigt wird. Zusätzlich wurden mögliche Reaktionsprodukte beschrieben, die sich durch den Angriff der Schlacke bilden können.

Die Berechnungen basieren auf einer definierten Menge an Feuerfestmaterial, die mit einer definierten Menge an Schlacke ins Gleichgewicht gebracht wird. Die Änderung des Phasenbestands und der Zusammensetzung der Phasen wird in Abhängigkeit des Verhältnisses Feuerfest/Schlacke untersucht. Zu diesem Zweck wird der Parameter $\langle A \rangle$ eingeführt, der die Menge an Feuerfestmaterial in Gew.% zur gesamten Menge an Schlacke plus Feuerfestmaterial darstellt. Der Parameter $\langle A \rangle$ bewegt sich zwischen 0 und 100 Gew.%. Ein $\langle A \rangle$ -Wert von 0 entspricht der reinen Schlacke ohne Kontakt mit dem Feuerfestmaterial und ein $\langle A \rangle$ -Wert von 100 dem Feuerfestmaterial, das in keinem Kontakt zur Schlacke steht und so die Zusammensetzung des kalten Endes repräsentiert.

Die Berechnungen wurden sowohl für die direkte als auch für die indirekte Lösung durchgeführt. Im Fall der indirekten Lösung herrscht vollständiges Gleichgewicht zwischen dem Feuerfestmaterial und der Schlacke und feste Reaktionsprodukte werden gebildet. In der Praxis bilden diese Reaktionsprodukte oftmals eine Schutzschicht für den feuerfesten Baustoff und dieser indirekte, diffusionskontrollierte Lösungsprozess führt zu verringerten Korrosionsraten. Wenn die Bildungsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte unter ihrer Lösungsgeschwindigkeit liegt, tritt eine direkte Lösung auf. Um den direkten Lösungsprozess darzustellen wurde die Bildung von Reaktionsprodukten in den Berechnungen vernachlässigt. Ob in der betrieblichen Praxis eine direkte oder indirekte Lösung vorliegt, hängt maßgeblich von der Gesamtverschleißrate ab. Die direkte Lösung tritt im Fall hoher Verschleißraten auf und ist der maßgebliche Lösungsmechanismus in der betrieblichen Praxis wie mit Hilfe von Ausbauproben aus metallurgischen Aggregaten nachgewiesen werden kann.

Die Berechnungen wurden für unterschiedliche Prozessbedingungen durchgeführt, indem die Temperaturen (Gradient von der Feuerseite zum kalten Ende), Atmosphären (Sauerstoffpartialdruck) und Schlackenzusammensetzungen variiert wurden.

5 Löslichkeit feuerfester Komponenten in Schlacken der Nichteisenmetallindustrie

5.1 Korrosionsbedingungen

5.1.1 Prozesse und Schlacken der Nichteisenmetallindustrie

Die klassische Erzeugungsrouten von Kupfer umfasst die beiden Prozessschritte Schmelzen und Konvertieren (siehe Abbildung 8). Die Schlacken aus dem Schmelzprozess und die Konverterschlacken sind fayalitische Schlacken, deren Hauptkomponenten FeO_x und SiO_2 sind und sich hauptsächlich im Fe/SiO_2 Verhältnis unterscheiden [70].

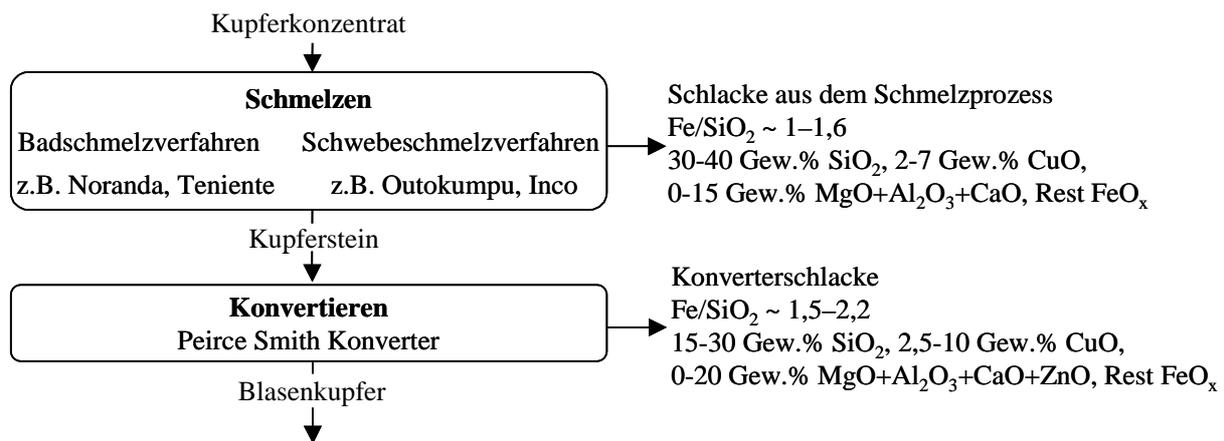


Abbildung 8: Prozessschritte in der Kupfererzeugung und Charakterisierung der Schlacken.

Neben dem klassischen Herstellungsverfahren gewinnen kontinuierliche Prozesse, wie das Mitsubishi-Verfahren oder das Kennecott-Outokumpu-Schwebeverfahren, an Bedeutung. Diese Prozesse arbeiten mit calciumferritischen und eisen-calciumsilikatischen (FCS) Schlacken [56], die durch das System $\text{CaO}-\text{FeO}_x-\text{SiO}_2$ beschrieben werden. Die Zusammensetzung calciumferritischer Schlacken liegt üblicherweise bei 15-25 Gew.% CaO und 15-25 Gew.% CuO mit Eisenoxid als Rest. Das Verhältnis Fe/CaO liegt zwischen 2,5 und 3,3. FCS Schlacken haben einen CaO -Gehalt von 25-35 Gew.% und ein Fe/SiO_2 Verhältnis von 1,2-2,3. Die Eigenschaften und der Arbeitsbereich der verschiedenen Konverterschlacken der Nichteisenmetallindustrie sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Arbeitsbereich und Eigenschaften der Konverterschlacken [55], [71], [72].

	fayalitisch	calciumferritisch	FCS
Viskosität	hoch	gering	mittel
Kupferausbringen in der Schlacke	hoch	gering	mittel
Gefahr der Magnetitausscheidung	hoch	gering	mittel
Tendenz zum Schäumen	hoch	gering	mittel
Feuerfestverschleiß	mittel	hoch	mittel
Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2$ [atm]	10^{-9} - 10^{-11}	10^{-6} - 10^{-8}	n.b.
Prozesstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1200-1300	1200-1250	1200-1300

Fayalitische Schlacken sind hochviskos und zeigen eine geringe Löslichkeit für das dreiwertige Eisen. Die dadurch bedingte Ausscheidung von Magnetit, die vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur beeinflusst wird, kann zu Prozessstörungen führen.

Calciumferritische Schlacken zeigen hingegen eine beschränkte SiO_2 -Löslichkeit und das Ausscheiden von Dicalciumsilikat tritt häufig auf [73]. Die calciumferritischen Schlacken verhalten sich aufgrund ihrer geringen Viskosität sehr aggressiv gegenüber dem Feuerfestmaterial. Die eisen-calciumsilikatischen Schlacken sollen sowohl die Vorteile der fayalitischen als auch der calciumferritischen Schlacken verbinden und ihre Nachteile vermeiden. Neben der chemischen Zusammensetzung der Schlacke bestimmen die vorherrschenden Prozessbedingungen (T, $p\text{O}_2$) die Korrosionsrate maßgeblich. Um die Magnetitausscheidung in fayalitischen Schlacken zu umgehen sind die Prozesstemperaturen höher und die Sauerstoffpartialdrücke geringer verglichen zu den calciumferritischen Schlacken.

5.1.2 Chemische Analysen der untersuchten Konverterschlacken

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die thermochemische Beschreibung von Konverterschlacken. Dazu wurden sechs fayalitische, eine calciumferritische und vier FCS Schlacken untersucht. Die fayalitischen Konverterschlacken F1 bis F5 sind Prozessschlacken aus unterschiedlichen Kupferhütten und die Schlacke F6 ist eine synthetische fayalitische Schlacke, die von der Firma RHI AG zur Verfügung gestellt wurde. Die chemische Zusammensetzung der Schlacken ist in Tabelle 5 dargestellt. Das Fe/SiO_2 Verhältnis reicht von 1,3 bis 1,95. Die Hauptkomponenten der Schlacken sind Fe_2O_3 und SiO_2 und die Schlacken können in Hinblick auf die Menge an Nebenbestandteilen in zwei Gruppen eingeteilt werden. Zum einen Schlacken (F1, F2, F3, F6) mit einem Gehalt an Nebenbestandteilen von 5 bis 12 Gew.%, zum anderen Schlacken (F4, F5) mit einem Gehalt > 20 Gew.%.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der fayalitischen Konverterschlacken.

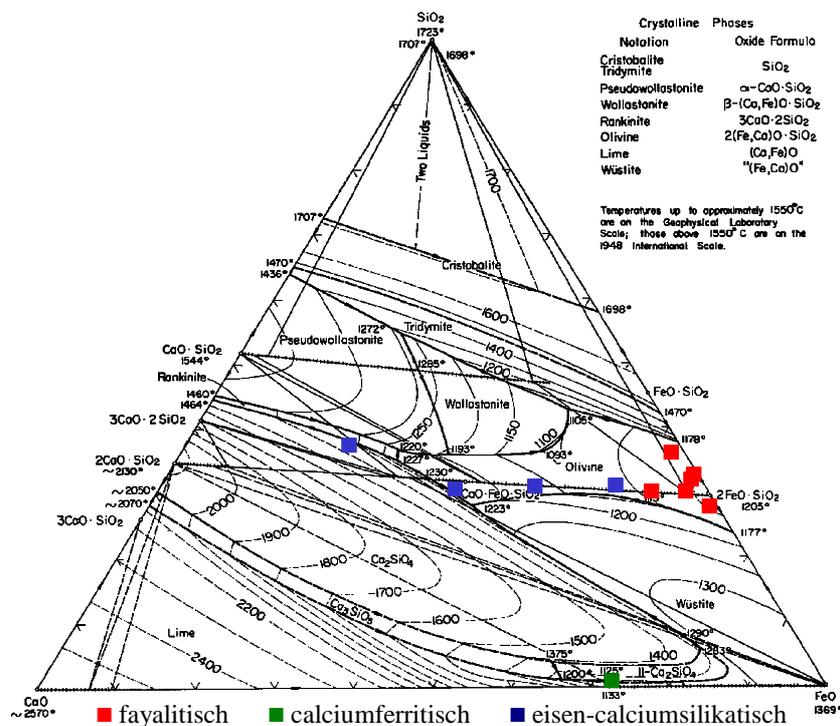
[Gew.%]	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Fe_2O_3	69,5	63,1	62,9	52,6	48,9	66,4
SiO_2	24,9	28,0	25,8	23,2	26,3	30,2
CaO	0,3	0,5	2,1	5,2	0,6	-
MgO	0,4	0,5	2,0	2,1	0,8	2,3
Al_2O_3	2,1	1,5	3,1	7,4	1,1	0,4
Cu_2O	2,3	2,3	1,2	0,7	13,4	-
ZnO	0,2	3,2	2,9	8,0	5,7	-
PbO	0,3	0,9	-	0,8	3,2	-
MnO	-	-	-	-	-	0,7
Fe/SiO_2	1,95	1,58	1,71	1,59	1,3	1,54

Die chemische Zusammensetzung der calciumferritischen Prozessschlacke CF1 und der 4 eisen-calciumsilikatischen Schlacken FCS1-FCS4 ist in Tabelle 6 dargestellt. FCS Schlacken mit unterschiedlicher Zusammensetzung wurden untersucht, um eine Zusammensetzung zu finden, bei welcher die Löslichkeit feuerfester Oxide in den Schlacken verringert wird. Die Zusammensetzung der Schlacke FCS4 ist in [73] angeführt und stellt die optimale Zusammensetzung dar, um den Kupferverlust zu minimieren. Die anderen drei Zusammensetzungen wurden so gewählt, dass sie im Liquidusbereich des Systems $\text{CaO}-\text{FeO}_x-\text{SiO}_2$ liegen. Der Startpunkt ist eine reine fayalitische Schlacke (30 Gew.% SiO_2 , 70 Gew.% Fe_2O_3). Der SiO_2 -Gehalt wird konstant bei 30 Gew.% belassen, der Eisenoxidgehalt sinkt und der CaO-Gehalt steigt von FCS1 bis FCS3. Das Fe/SiO_2 Verhältnis nimmt von FCS1 bis FCS4 ab und die Basizität, d.h. das C/S Verhältnis, steigt an.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der calciumferritischen und FCS Schlacken.

[Gew.%]	CF1	FCS1	FCS2	FCS3	FCS4
Fe ₂ O ₃	59,5	60	50	40	21
SiO ₂	1,3	30	30	30	35
CaO	19,2	10	20	30	38
MgO	0,5	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0,5	-	-	-	-
Cu ₂ O	18,2	-	-	-	6
ZnO	0,8	-	-	-	-
Fe/SiO ₂	45,8	2	1,67	1,33	0,6
Fe/CaO	2,2	4,2	1,7	0,9	0,4
C/S	14,8	0,33	0,67	1	1,1

Die Lage der untersuchten Schlacken im Dreistoffsystem CaO-FeO-SiO₂ [26] wird in Abbildung 9 dargestellt. Die fayalitischen Schlacken liegen im Primärausscheidungsfield Olivin und die calciumferritische Schlacke im Dicalciumsilikatfeld.

Abbildung 9: Zusammensetzung der Schlacken im System CaO-FeO-SiO₂.

5.2 Phasenbestand und Aufschmelzverhalten der Schlacken

5.2.1 Arbeitsbereich der Schlacken

Das für die Schlacken der Nichteisenmetallindustrie maßgebliche System CaO-FeO_x-SiO₂ wurde in Hinblick auf die auftretenden Liquidusbereiche untersucht. Die Liquidusfelder bei 1200 °C, 1250 °C und 1300 °C wurden in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks berechnet und in Abbildung 10 dargestellt. Zusätzlich sind die Zusammensetzungen der untersuchten Schlacken eingezeichnet.

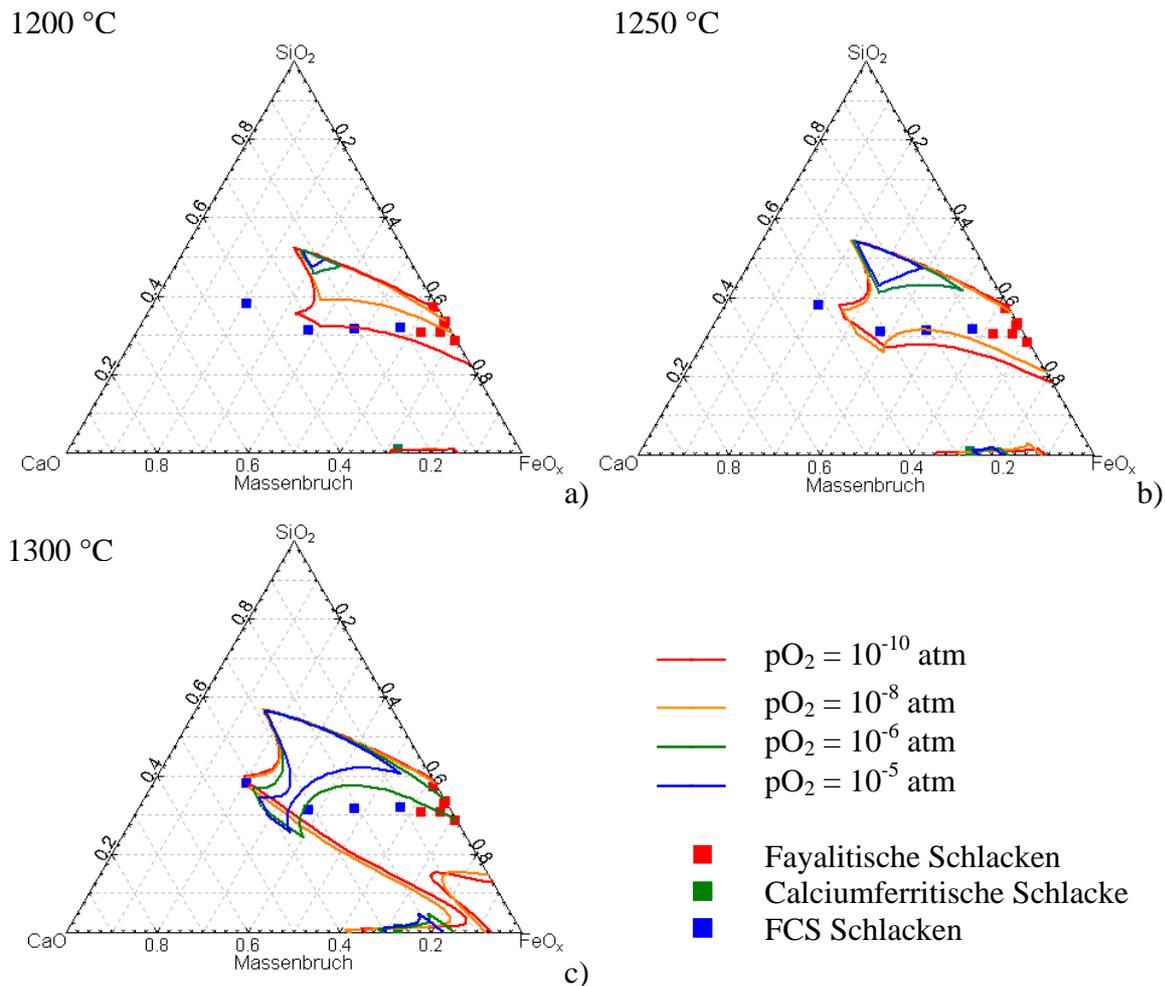


Abbildung 10: Liquidusbereiche im System $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks: a) 1200 °C, b) 1250 °C, c) 1300 °C.

Im System $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ treten zwei Liquidusbereiche auf. Der für calciumferritische Schlacken maßgebliche Liquidusbereich liegt bei der Basislinie des Dreiecks und zeigt eine geringe Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Der zweite Liquidusbereich bestimmt den Arbeitsbereich der fayalitischen und FCS Schlacken und hängt stark vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur ab. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck und sinkender Temperatur wird das Liquidusfeld kleiner, bis bei z.B. $T = 1200 \text{ °C}$ und $p\text{O}_2 = 10^{-5} \text{ atm}$ die Liquidustemperatur unterschritten wird. Bei geringeren Temperaturen und damit verbundenen kleineren Liquidusfeldern nimmt die Kontrolle des Sauerstoffpartialdrucks im Prozess eine bedeutende Rolle ein. Bei $T = 1200 \text{ °C}$ ist ein $p\text{O}_2 < 10^{-10} \text{ atm}$ im Prozess erforderlich, um noch im Liquidusbereich der fayalitischen Schlacken zu liegen, bei $T = 1300 \text{ °C}$ kann der Sauerstoffpartialdruck bereits auf $p\text{O}_2 = 10^{-6} \text{ atm}$ steigen. In Prozessen, die bei einer Temperatur von 1250 °C und mit fayalitischen und FCS Schlacken arbeiten, muss ein Sauerstoffpartialdruck von $p\text{O}_2 < 10^{-8} \text{ atm}$ vorliegen.

In Abbildung 10b) liegt eine Schlacke bei $T = 1250 \text{ °C}$ außerhalb des größten Liquidusfeldes bei $p\text{O}_2 = 10^{-10} \text{ atm}$. Die Schlacke kann dennoch vollkommen schmelzflüssig sein, da neben den Hauptoxiden auch die Nebenoxide, wie MgO , Al_2O_3 , ZnO und Cu_2O , zu berücksichtigen sind, die über das Kupferkonzentrat, das Flussmittel oder das Feuerfestmaterial eingebracht werden. Der Einfluss von MgO , Al_2O_3 , ZnO und Cu_2O auf den Liquidusbereich wird bei $T = 1250 \text{ °C}$ und $p\text{O}_2 = 10^{-8} \text{ atm}$ in Abbildung 11 gezeigt.

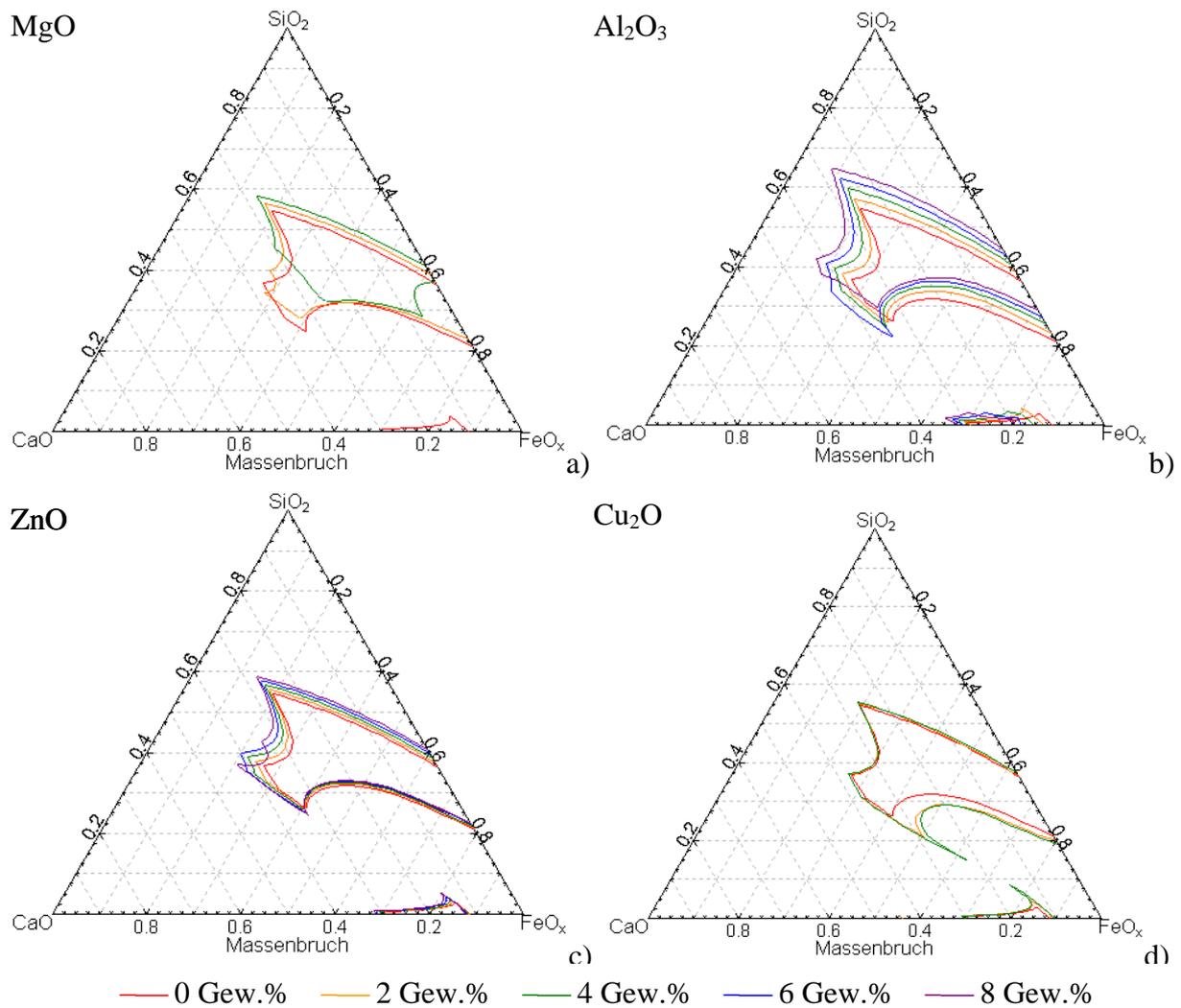


Abbildung 11: Einfluss der Komponenten a) MgO, b) Al₂O₃, c) ZnO und d) Cu₂O auf den Liquidusbereich im System CaO-FeO_x-SiO₂ bei T = 1250 °C und pO₂ = 10⁻⁸ atm.

Steigende Gehalte an Magnesia führen in fayalitischen Schlacken zu einem kleinerem Liquidusbereich, der sich in Richtung SiO₂ bewegt. Ab einem Magnesiumgehalt von > 5 Gew.% liegt die Schlacke nicht mehr vollkommen schmelzflüssig vor. In calciumferritischen Schlacken reichen bereits geringe Mengen an MgO, d.h. 2 Gew.%, um die Liquidustemperatur zu unterschreiten. Alumina und Zinkoxid verhalten sich in fayalitischen Schlacken konträr zu Magnesia. Steigende Alumina- und Zinkoxidgehalte vergrößern den Liquidusbereich, dessen Grenzen sich wiederum in Richtung SiO₂ bewegen. In calciumferritischen Schlacken führt Alumina zu einem kleineren Liquidusbereich, der sich in Richtung CaO bewegt. Das Liquidusfeld wird durch Cu₂O ebenfalls vergrößert, jedoch bleibt es ab einem Kupferoxidgehalt von 4 Gew.% unverändert, da neben der silikatischen Schmelze eine metallische Kupferschmelze beständig wird. Um den Einfluss des Kupferoxids abzuklären wurde daher ein Sauerstoffpartialdruck herangezogen, bei dem noch keine Kupferschmelze auftritt und das Kupferoxid in der Schmelze gelöst ist. Die Ausdehnung des Liquidusfeldes mit steigendem Kupferoxidgehalt ist in Abbildung 12 für pO₂ = 10⁻⁶ atm dargestellt.

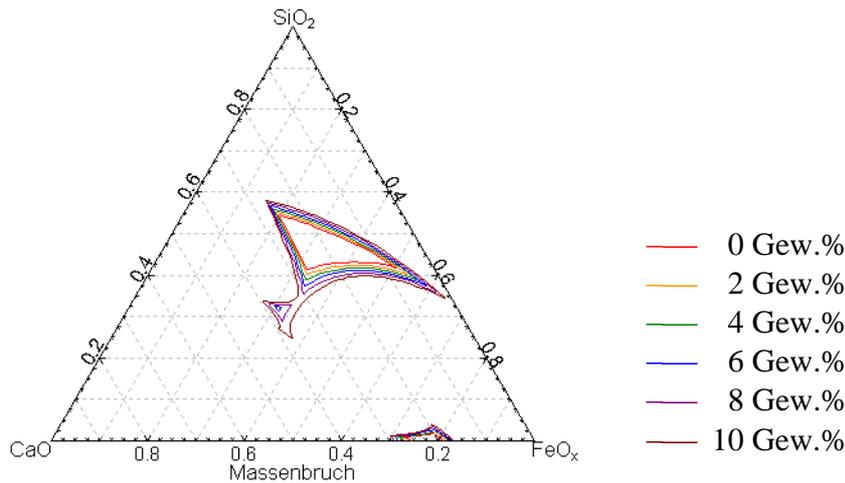


Abbildung 12: Einfluss der Komponente Cu_2O auf den Liquidusbereich im System $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ bei $T = 1250 \text{ °C}$ und $p\text{O}_2 = 10^{-6} \text{ atm}$.

Die Liquidustemperaturen im System $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ sind in Abhängigkeit der Basizität (C/S Verhältnis) und dem Fe/SiO₂ Verhältnis in Abbildung 13 dargestellt. Zusätzlich sind die Verhältnisse Fe/SiO₂ der untersuchten fayalitischen und FCS Schlacken in den Diagrammen eingetragen. Die auftretenden Primärausscheidungsfelder sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Primärausscheidungsfelder im System $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

$p\text{O}_2$ [atm]	C/S	Cristobalit	Rankinit	Magnetit	Olivin	Wüstit
10^{-5}	< 0,4	X		X		
	> 0,4		X	X		
10^{-8}	< 0,4	X		X		X
	> 0,4		X	X		X
10^{-10}	< 0,4	X			X	X
	> 0,4		X		X	X

Bei einem C/S Verhältnis < 0,4 und einem geringem Fe/SiO₂ Verhältnis ist das Primärausscheidungsfeld Cristobalit maßgeblich, bei C/S > 0,4 Rankinit. Mit steigendem Fe/SiO₂ Verhältnis tritt bei $p\text{O}_2 = 10^{-5}$ bzw. 10^{-8} atm das Primärausscheidungsfeld Magnetit auf. Bei $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm kommt anstelle des Magnetits Olivin zu tragen und mit steigendem Fe/SiO₂ Verhältnis Wüstit. Eine Änderung des Primärausscheidungsfeldes führt zu einem Knick in der Liquiduskurve und zu einer veränderten Steigung.

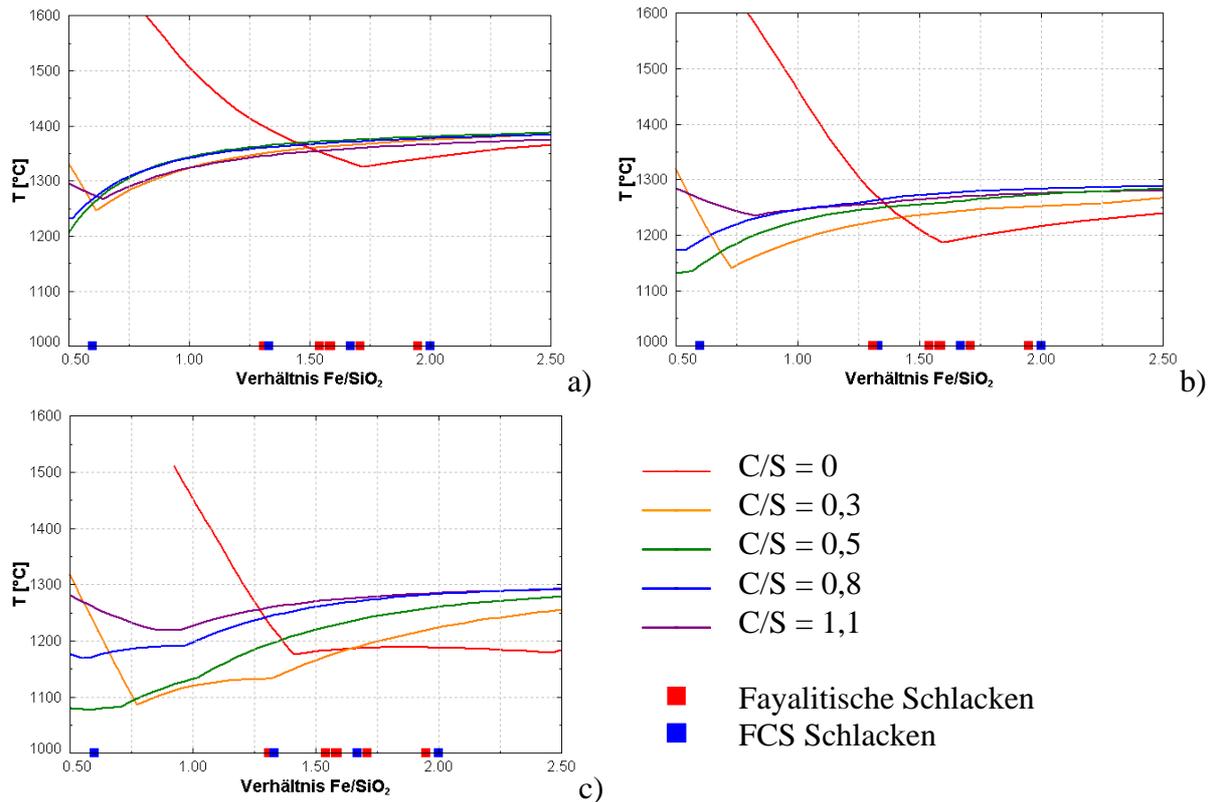


Abbildung 13: Liquidustemperatur im System $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ in Abhängigkeit der Basizität und dem Fe/SiO_2 Verhältnis für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke: a) $p\text{O}_2 = 10^{-5}$ atm, b) $p\text{O}_2 = 10^{-8}$ atm, c) $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm.

Die Liquidustemperatur nimmt mit steigendem Fe/SiO_2 Verhältnis im Primärausscheidungs-feld Cristobalit ($C/S < 0,4$) bzw. Rankinit ab bis ein Minimum erreicht wird. Dieses Minimum entspricht einem Eutektikum im Fall des Zweikomponentensystems, d.h. $C/S = 0$, und einem invarianten Punkt im Fall des Dreikomponentensystems, d.h. $C/S > 0$. Ein erneuter Anstieg der Liquidustemperatur geht mit einer Änderung des Primärausscheidungs-felds einher. Im Primärausscheidungs-feld SiO_2 nimmt die Liquidustemperatur mit steigender Basizität ab, wobei Temperaturunterschiede von bis zu 500°C bestehen. Im Primärausscheidungs-feld Rankinit steigt die Liquidustemperatur mit steigender Basizität und liegt zwischen 1200 und 1300°C . Im Primärausscheidungs-feld Magnetit und Olivin steigt die Liquidustemperatur mit steigendem C/S und Fe/SiO_2 Verhältnis. Bei $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm kann der Unterschied bei verschiedenen C/S Verhältnissen bis zu 150°C betragen. Die Liquidustemperaturen nehmen mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck ab. Für die untersuchten fayalitischen und FCS Schlacken liegen die Liquidustemperaturen in dem in Tabelle 8 angeführten Bereich.

Tabelle 8: Liquidustemperaturen der fayalitischen und FCS Schlacken in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

$p\text{O}_2$ [atm]	10^{-5}	10^{-8}	10^{-10}
fayalitisch	1300-1350 °C	1200-1250 °C	1180-1200 °C
FCS	1280-1350 °C	1250-1300 °C	1200-1280 °C

Im Aggregat herrscht üblicherweise ein Gradient des Sauerstoffpartialdrucks, der mit Hilfe unterschiedlicher Sauerstoffpartialdrücke in den Berechnungen berücksichtigt wurde. Der

minimale Sauerstoffpartialdruck, der in den thermochemischen Berechnungen für die unterschiedlichen Schlacken eingesetzt wurde, ist wie folgt:

- Fayalitische und FCS Schlacken $pO_{2min} = 10^{-10}$ atm
- Calciumferritische Schlacke $pO_{2min} = 10^{-8}$ atm

Der maximale Sauerstoffpartialdruck, um oxidierende Bedingungen zu modellieren, beträgt 0,21 atm.

5.2.2 Fayalitische Schlacken

Die Predominance Diagramme der Schlacken F1 und F4 sind exemplarisch in Abbildung 14 dargestellt.

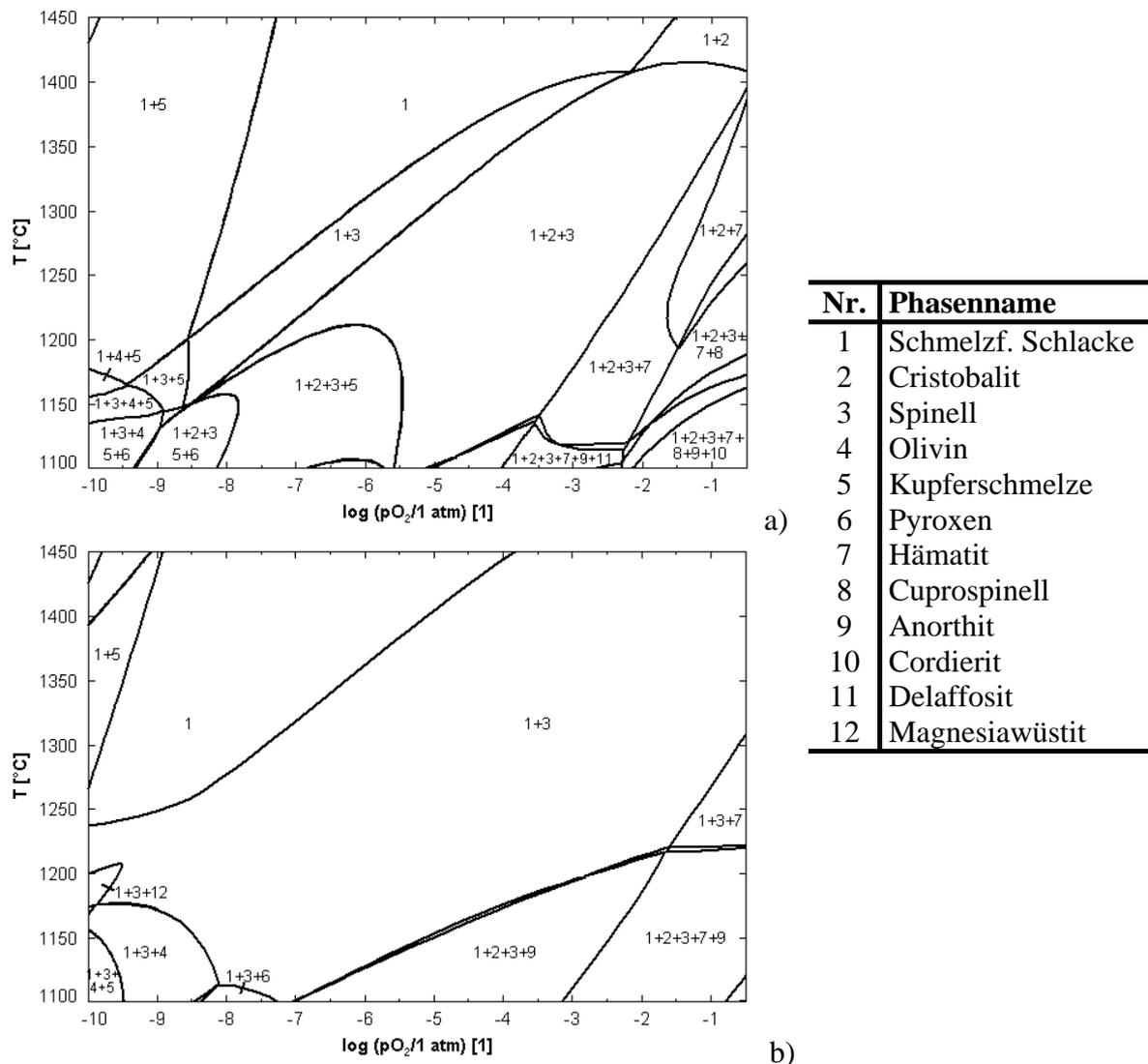


Abbildung 14: Predominance Diagramme der fayalitischen Schlacken a) F1, b) F4.

Olivin ist die Hauptphase der Schlacke F1 unter reduzierenden Betriebsbedingungen ($\log pO_2 < -9$). Der Olivin ist vor allem fayalitisch mit geringen Mengen an eingebautem MgO, CaO und ZnO. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck nimmt das Verhältnis Fe^{3+}/Fe^{2+} zu und der Phasenbestand ändert sich Richtung Spinell (magnetitähnlich). Unter sehr oxidierenden Bedingungen, d.h. $\log pO_2 > -2,5$, liegt das Eisen hauptsächlich dreiwertig vor

und SiO_2 kann nicht gebunden werden und die Hauptphasen sind daher Cristobalit und Hämatit. Die Primärausscheidungsfelder ändern sich in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks wie folgt:

- $\log p\text{O}_2 > -2,5$ SiO_2
- $-9 < \log p\text{O}_2 < -2,5$ Spinell
- $\log p\text{O}_2 < -9$ Olivin

Als Nebenphasen treten Anorthit, Pyroxen, Bleisilikat, Cordierit und eine kupferhältige Phase auf. Die Bleisilikate sind für die geringen Solidustemperaturen von $< 800\text{ °C}$ verantwortlich. Die kupferhältigen Phasen ändern sich mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck von CuFe_2O_4 zu $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ und resultieren in metallischem Kupfer. Die Schlacken F2, F3 und F6 verhalten sich ähnlich wie die Schlacke F1. Die Schlacke F6 ist eine sehr reine Schlacke mit geringen Gehalten an Nebenbestandteilen und daher treten nur die Hauptphasen auf. Die Schlacke F4 hat einen höheren Gehalt an Al_2O_3 und ZnO und diese Komponenten erhöhen die Beständigkeit des Spinells, daher ist nur das Primärausscheidungsfeld Spinell maßgeblich. Mit steigender Temperatur wird der Spinell eisenärmer und reicher an ZnO und Al_2O_3 und somit beständiger gegenüber sauren Schlacken. Die Schlacke F5 weist einen hohen Gehalt an PbO und CuO auf. Das Blei führt zu hohen Schmelzmengen bei geringen Temperaturen und bei reduzierenden Bedingungen liegt neben der schmelzflüssigen Schlacke eine beträchtliche Menge einer metallischen Kupferschmelze vor.

In [74] wird der Schlackenansatz von Ausbauproben aus Kupferkonvertern untersucht und folgender Phasenbestand bestimmt: ein ZnO -haltiger Magnetit, ein Pb-Zn-Fe-Silikat , ein Fayalit, der ZnO eingebaut hat, und eine silikatische Matrix, die PbO , FeO_x , ZnO , CaO und Al_2O_3 enthält. Der experimentell bestimmte Phasenbestand stimmt gut mit dem berechneten überein. Zusätzlich wurden Proben der Schlacke F4 direkt aus dem Prozess gezogen und folgende Phasen identifiziert: Dicalciumsilikat, Fayalit, Wüstit, Spinell der Form $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ und eine Glasphase. Durch den Vergleich des experimentell bestimmten und des berechneten Phasenbestands kann auf die Bedingungen, die im Prozess geherrscht haben, geschlossen werden. Im Fall der Schlacke F4 liegen stark reduzierende Bedingungen von $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm vor.

Die Liquidustemperaturen der fayalitischen Schlacken in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks werden in Abbildung 15 verglichen.

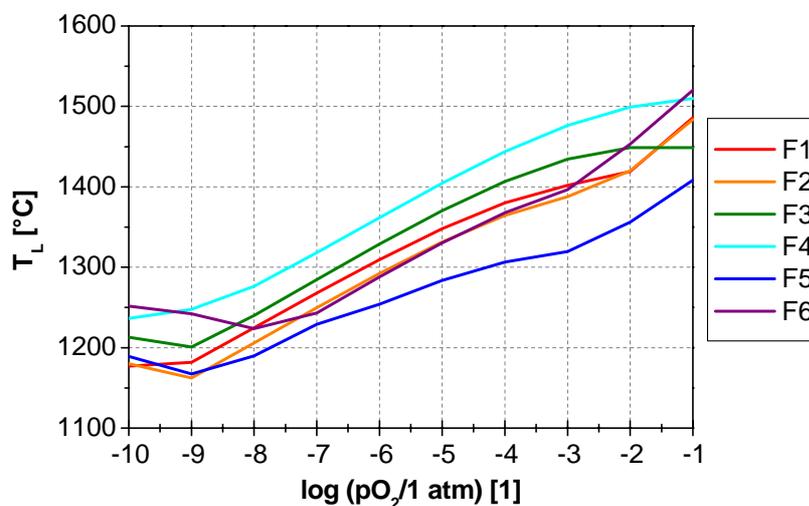


Abbildung 15: Liquidustemperaturen der fayalitischen Schlacken in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

Unter oxidierenden Atmosphären liegen hohe Liquidustemperaturen von 1400 bis 1550 °C vor, die mit sinkendem pO_2 auf 1180–1250 °C fallen bzw. steigt mit zunehmenden Reduktionsausmaß die Menge an Schmelze bei konstanter Temperatur (siehe Abbildung 16). Die Schlacken F1, F2 und F6 zeigen einen starken Anstieg in der Liquidustemperatur bei hohen Sauerstoffpartialdrücken aufgrund des Cristobalits, der gegenüber sauren Schlacken beständig ist. Unter $\log pO_2 < -9$ tritt das Primärausscheidungsgebiet Olivin auf und die Liquidustemperatur steigt leicht an. Dies kann durch den Einbau geringer Mengen an hochschmelzenden Oxiden (z.B. MgO, ZnO) in den Olivin erklärt werden, wodurch dessen Stabilität erhöht wird. Mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck nimmt das Verhältnis Fe^{2+}/Fe^{3+} zu, wodurch die Basizität steigt, da das bivalente Eisen eine geringere Ionenladung aufweist als das trivalente. In den eisenhaltigen Phasen steigt die Basizität daher in folgender Reihenfolge: Hämatit, Spinell und Olivin. Spinell und Olivin werden mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck stabil und diese im Vergleich zu Hämatit basischeren Phasen sind weniger beständig gegenüber der sehr sauren silikatischen Schmelze und fördern so die Schmelzphasenbildung mit abnehmenden Sauerstoffpartialdruck.

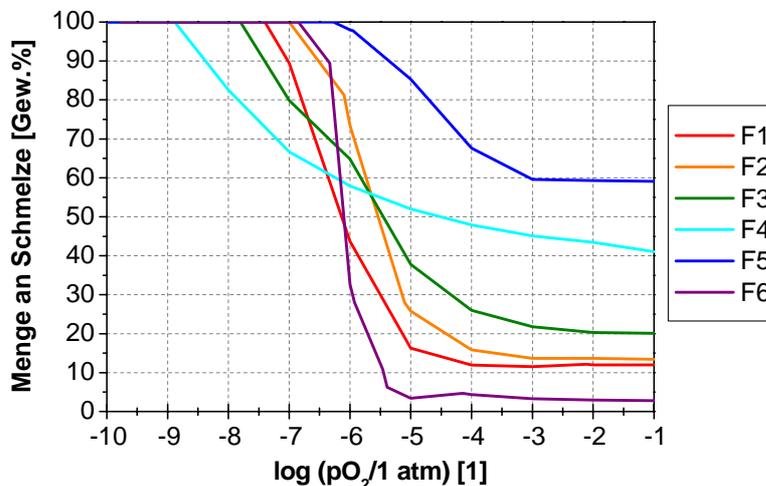


Abbildung 16: Menge an schmelzflüssiger Schlacke bei $T = 1250 \text{ °C}$ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

Die Nebenbestandteile können in Hinblick auf ihren Einfluss auf die Liquidustemperatur in zwei Gruppen eingeteilt werden, die in Tabelle 9 angeführt sind.

Tabelle 9: Gehalt an Nebenbestandteilen in den fayalitischen Schlacken.

	Oxide	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Gruppe 1	Al_2O_3 , ZnO, MgO	2,8	2,5	7,2	14,6	2,5	2,7
Gruppe 2	Cu_2O , PbO	2,8	7,3	4,1	10,1	22,4	0
	Σ	5,6	9,8	11,3	24,7	24,9	2,7

Die Oxide der Gruppe 1 führen zu einer Ausdehnung des Stabilitätsfelds von Spinell und dadurch zu erhöhten Liquidustemperaturen. Die Oxide der Gruppe 2 führen zu geringen Liquidustemperaturen und hohen Schmelzmengen bei geringen Temperaturen. Die Schlacken F3 und F4 haben einen erhöhten Gehalt an Oxiden der Gruppe 1 und die höchsten Liquidustemperaturen für $\log pO_2 < -2$. Die Schlacke F5, die einen hohen Gehalt an Cu_2O und PbO aufweist, hat hingegen die geringste Liquidustemperatur. Der maximal mögliche Sauerstoffpartialdruck, um sicherzustellen, dass die Schlacke bei 1250 °C im Liquidusbereich liegt,

variiert zwischen $-8,88 < \log p_{\text{O}_2} < -6,27$ und sinkt mit einem steigendem Gehalt an Oxiden der Gruppe 1. Der Gehalt an schmelzflüssiger Schlacke bei hohen Sauerstoffpartialdrücken steigt mit dem Gehalt an Nebenbestandteilen von Schlacke F1 bis zu F5. Zwischen $p_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ – 10^{-7} atm nimmt die Menge an Schmelze mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck erheblich zu. Die Schlacken F3 und F4 zeigen eine hohe Beständigkeit des Spinells und dadurch nur eine geringere Zunahme der Schmelzmenge mit sinkendem p_{O_2} .

Das Aufschmelzverhalten der Schlacke F4 wurde mit Hilfe der Differentialthermoanalyse bei $p_{\text{O}_2} = 0,21$ atm untersucht. Die experimentell bestimmte Solidustemperatur liegt bei 750 °C und die Liquidustemperatur bei 1480 °C und diese Temperaturen stimmen mit den berechneten überein (727 °C bzw. 1511 °C). Die Schlacke F4 schmilzt über einen großen Temperaturbereich auf, die geringe Solidustemperatur kann mit dem frühen Aufschmelzen der Bleisilikate erklärt werden. Zusätzlich zur DTA wurde eine erhaltungsmikroskopische Untersuchung nach DIN 51730 [75] unter Luft- und Argonatmosphäre durchgeführt und eine Fließtemperatur von 1470 °C bzw. 1170 °C bestimmt.

5.2.3 Calciumferritische Schlacken

Das Predominance Diagramm der calciumferritischen Schlacke CF1 wird in Abbildung 17 dargestellt. Die Hauptphasen in calciumferritischen Schlacken sind Dicalciumferrit, Calciumferrit und eine kupferhaltige Phase, die in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks Cuprospinell, Delaffosit oder metallisches Kupfer ist. Die Nebenphasen sind ein magnetitähnlicher Spinell und Dicalciumsilikat. Calciumferritische Schlacken zeigen laut [76] eine geringe Löslichkeit für SiO_2 , was durch das ausgedehnte Stabilitätsfeld von C_2S belegt wird. Mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck nimmt die Menge an Spinell zu, da das Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ steigt. Verglichen zu fayalitischen Schlacken steigt in calciumferritischen Schlacken das Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck geringer. Der Anteil des zweiwertigen Eisens am Gesamteisengehalt bei 1250 °C und $p_{\text{O}_2} = 10^{-10}$ atm beträgt in calciumferritischen Schlacken 60 Gew.% verglichen zu 98 Gew.% in fayalitischen Schlacken.

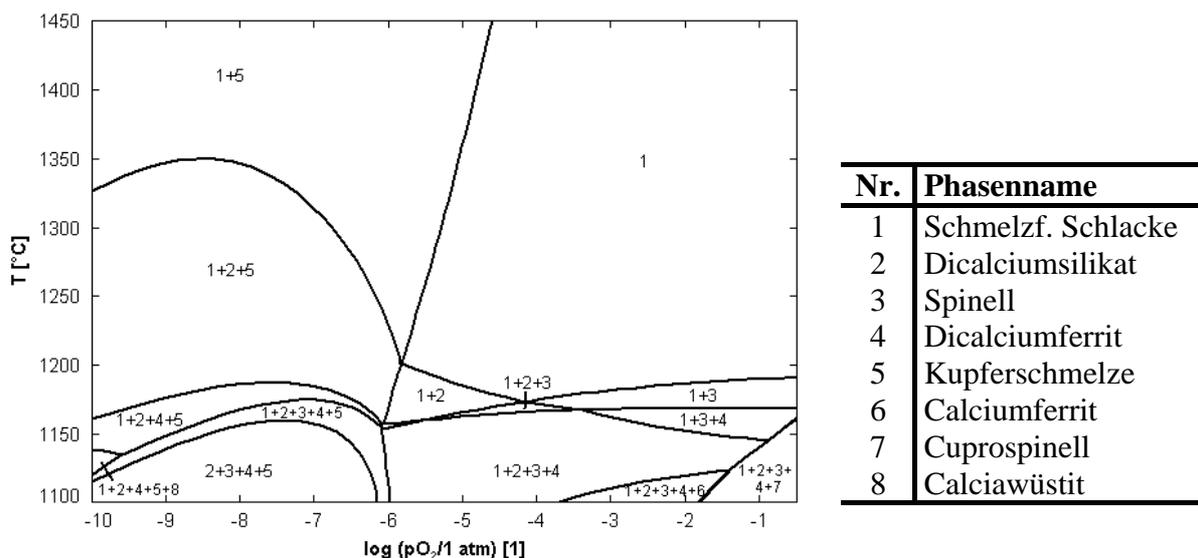


Abbildung 17: Predominance Diagramm der calciumferritischen Schlacke CF1.

Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Liquidustemperatur calciumferritischer Schlacken ist qualitativ entgegengesetzt verglichen zu fayalitischen Schlacken. Mit zunehmendem Reduktionsausmaß wird die Solidus- und Liquidustemperatur erhöht (siehe

Tabelle 10). Quantitativ wirkt sich eine Senkung der Sauerstoffaktivität auf die Liquidustemperatur geringer und auf die Solidustemperatur stärker aus als bei fayalitischen Schlacken. Calciumferritische Schlacken sind sehr basisch. Das dreiwertige Eisen ist saurer verglichen zum zweiwertigen und mit steigendem Sauerstoffpartialdruck nimmt das Verhältnis $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ zu. Die eisenhaltigen Phasen werden somit saurer und weniger beständig gegenüber der basischen Schlacke.

Tabelle 10: Solidus- und Liquidustemperatur der calciumferritischen Schlacke CF1 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

$p\text{O}_2$ [atm]	T_S [°C]	T_L [°C]
0,21	1056	1197
10^{-5}	1009	1193
10^{-8}	1156	1346

Im Gegensatz zu fayalitischen Schlacken schmelzen die calciumferritischen Schlacken in einem engen Temperaturintervall ($\Delta T = 140$ bis 190 °C). Bei $p\text{O}_2 = 10^{-6}$ atm liegt Kupfer bereits in metallischer Form vor und ab 1083 °C bildet sich eine Kupferschmelze aus. Bei $p\text{O}_2 = 10^{-8}$ atm zeigt Dicalciumsilikat eine hohe Beständigkeit gegenüber der Schmelze und schmilzt erst bei 1346 °C auf. Die restlichen Phasen liegen jedoch bereits ab 1186 °C schmelzflüssig vor.

5.2.4 Eisen-calciumsilikatische Schlacken

Die Predominance Diagramme der Schlacken FCS3 und FCS4 sind in Abbildung 18 dargestellt. CaO ist hauptsächlich in die folgenden silikatischen Phasen eingebaut: Wollastonit, Rankinit und Andradit, wobei Rankinit nur in Schlacken mit höherem CaO-Gehalt, d.h. FCS3 und FCS4, auftritt. Die Primärausscheidungsfelder für die Schlacken FCS1-FCS3 sind Hämatit bei $p\text{O}_2 > 10^{-2}$ atm, Spinell bei $10^{-8.5} < p\text{O}_2$ [atm] $< 10^{-2.5}$ und Wüstit bei $p\text{O}_2 < 10^{-8.5}$ atm. In der Schlacke FCS4 treten die Primärausscheidungsfelder Wollastonit und Rankinit auf.

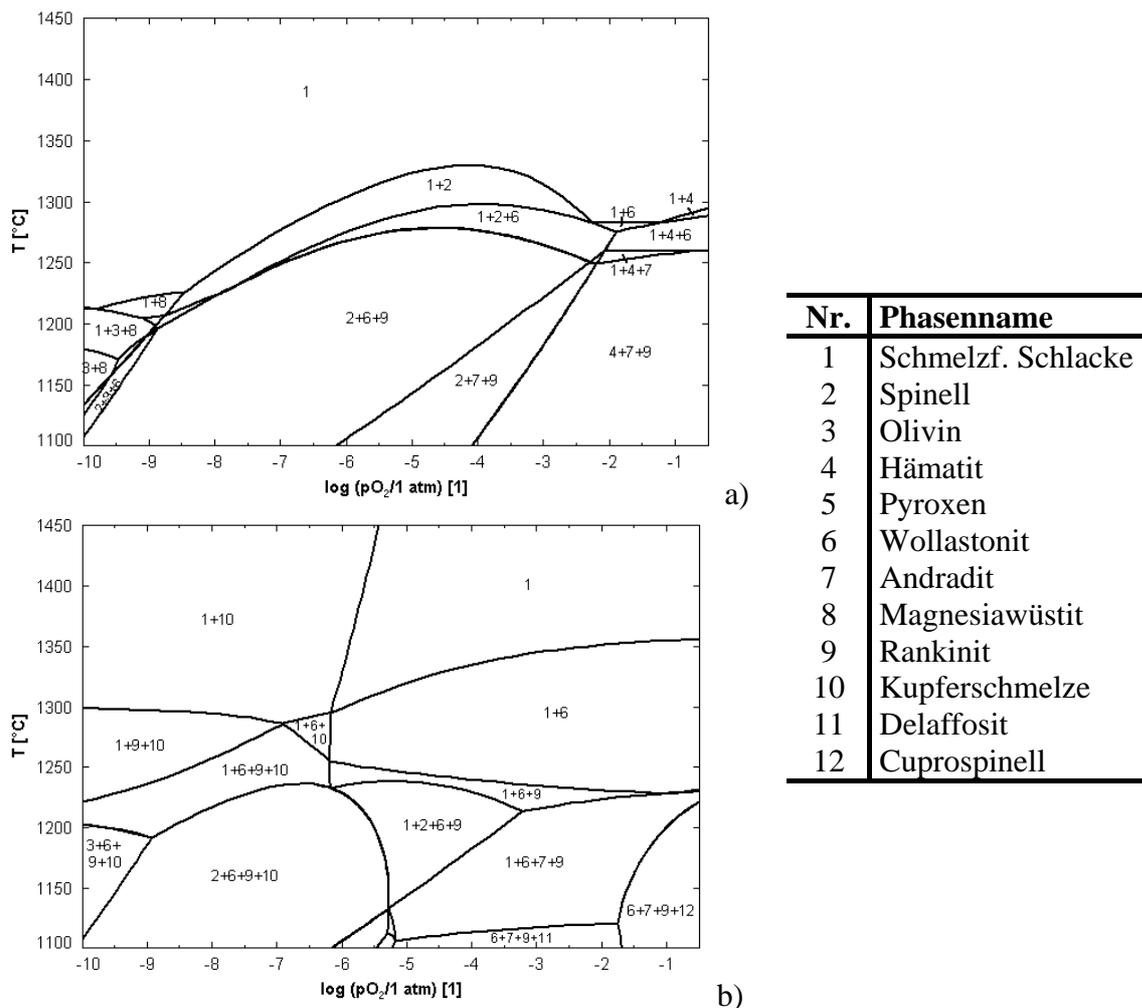


Abbildung 18: Predominance Diagramme der FCS Schlacken a) FCS3, b) FCS4.

Die Liquidustemperaturen der FCS Schlacken sind in Abbildung 19 dargestellt.

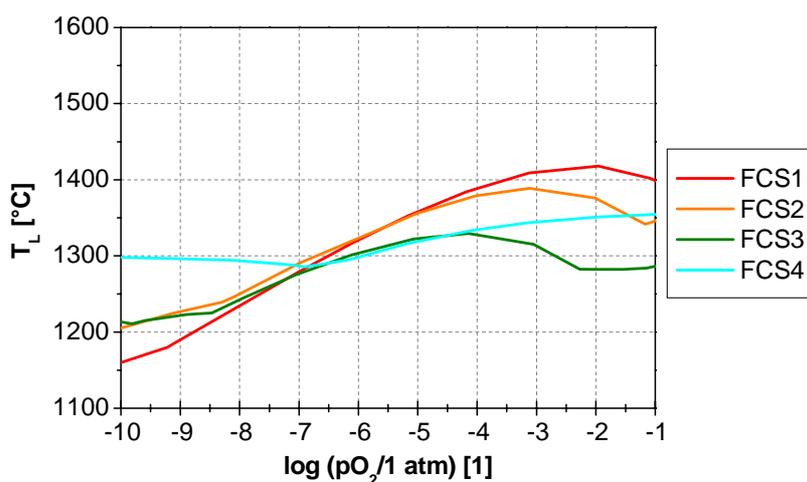


Abbildung 19: Liquidustemperaturen der FCS Schlacken in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

Die Liquidustemperaturen steigen bei intermediären Partialdrücken ($p_{O_2} = 10^{-2} - 10^{-9}$ atm) an und erreichen bei $p_{O_2} = 10^{-2} - 10^{-4}$ atm ein Maximum. Die Schlacken FCS1-FCS3 schmelzen unter reduzierenden Bedingungen zwischen 1150 und 1220 °C, die Schlacke FCS4 hat bei geringen Partialdrücken die höchste Liquidustemperatur. Damit mit FCS Schlacken bei einer Prozesstemperatur von 1250 °C gearbeitet werden kann, ist wiederum eine Sauerstoffaktivität von $p_{O_2} < 10^{-8}$ atm erforderlich. Für die Schlacke FCS4 sind Temperaturen von ≥ 1300 °C nötig um sicherzustellen, dass sie schmelzflüssig vorliegt. Die Solidustemperaturen der Schlacken FCS1-FCS3 nehmen mit steigender Sauerstoffaktivität zu und liegen bei 1150–1260 °C. Für die Schlacke FCS4 nehmen die Solidustemperaturen (1120–1230 °C) mit steigendem Sauerstoffpartialdruck ab.

5.3 Thermochemische Beschreibung der Löslichkeit feuerfester Komponenten

Das Lösungsverhalten verschiedener Feuerfestoxide in den Schlacken der Nichteisenmetallindustrie wurde für den Fall direkte und indirekte Lösung untersucht. Die Löslichkeit feuerfester Baustoffe wird durch die Reaktionsprodukte an der Grenzfläche, den Gehalt der gelösten Feuerfestkomponente in der gesättigten Schlacke (g_s) und die Menge an gelöstem Feuerfestmaterial in 100 g Schlacke beschrieben. Zusätzlich wurde die Abhängigkeit des Lösungsverhaltens von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck berechnet. Das berechnete Gleichgewicht von MgO mit der fayalitischen Schlacke F1 bzw. der calciumferritischen Schlacke wird exemplarisch dargestellt. Für die calciumferritischen und FCS Schlacken wird nur die Menge an gelöstem Feuerfestmaterial in 100 g Schlacke und nicht der Gehalt der gelösten Feuerfestkomponente in der gesättigten Schlacke dargestellt, da der selbe Trend für die beiden Kenngrößen gilt.

5.3.1 Fayalitische Schlacken

Indirekte Lösung

Der Phasenbestand, der sich im Gleichgewicht zwischen MgO und der Schlacke F1 bei $T = 1250$ °C und $p_{O_2} = 10^{-10}$ atm einstellt und die Zusammensetzung der Schmelze, wobei nur die Hauptoxide im Diagramm berücksichtigt werden, sind in Abbildung 20 dargestellt. Bei geringen Werten von $\langle A \rangle$ löst sich Magnesia vollständig in der Schmelze auf, wodurch ihr MgO-Gehalt steigt. Ab $\langle A \rangle = 2,3$ Gew.% reagiert MgO mit SiO_2 und FeO aus der Schmelze zu Olivin, der aus 75 Gew.% Fayalit und 25 Gew.% Forsterit besteht. Mit steigendem $\langle A \rangle$ wird neben Olivin Magnesiawüstit ($\langle A \rangle = 8,1$ Gew.%) und Spinell ($\langle A \rangle = 11,4$ Gew.%) stabil. Der Magnesiawüstit besteht bei $\langle A \rangle = 11,4$ Gew.% aus 3 Gew.% MgO und 97 Gew.% FeO_x . Beim Spinell handelt es sich um eine Mischung aus Hercynit und MA-Spinell. Ab $\langle A \rangle = 14,8$ Gew.% reagieren die Komponenten der Schlacke vollständig mit der Magnesia zu festen Phasen und die Schmelze wird aufgezehrt. Die Reaktionsprodukte Magnesiawüstit und Olivin werden mit zunehmendem $\langle A \rangle$ magnesiareicher und eisenärmer und deren Bildung führt zu einer Änderung der Zusammensetzung der Schmelze. Durch die Bildung von Olivin sinkt der SiO_2 -Gehalt der Schmelze und die restlichen Oxide nehmen nominell zu. Die Bildung von Magnesiawüstit resultiert in einer Abnahme des Eisengehalts der Schmelze.

Bei geringen $\langle A \rangle$ -Werten nimmt der MgO-Gehalt durch die Lösung der Magnesia linear zu. Ab dem Ausscheiden der Reaktionsprodukte steigt der MgO-Gehalt mit steigendem $\langle A \rangle$ nur noch geringfügig. Im indirekten Fall liegt keine eindeutige Sättigung der Schmelze mit der gelösten Feuerfestkomponente vor (siehe Abbildung 20). Die Schlacke F1 ist ein 9

Komponentensystem und selbst wenn 8 Phasen im Gleichgewicht sind, besteht neben der Temperatur noch ein zusätzlicher Freiheitsgrad. Die Mischphasen können daher ihre Zusammensetzung in Abhängigkeit von $\langle A \rangle$ ändern. Zusätzlich führt die Bildung von Reaktionsprodukten, vor allem von Mischphasen, zu einer starken Veränderung der Zusammensetzung der angreifenden Schmelze. Um die Löslichkeit verschiedener Oxide vergleichen zu können, wird im indirekten Fall der Gehalt der Schmelze an jenem Punkt herangezogen, bei dem Reaktionsprodukte gebildet werden. Dieser Gehalt sollte jener sein, der unmittelbar an der Grenzfläche Schlacke/Feuerfestmaterial auftritt und in Folge auch für den Konzentrationsgradienten bzw. die Diffusion nach dem 1. Fick'schen Gesetz verantwortlich ist. Höhere Gehalte sind zu erwarten, wenn die Schlacke in den Feuerfestbaustoff infiltriert. Im Fall von Magnesia liegt die Löslichkeit bei 2,3 Gew.%.

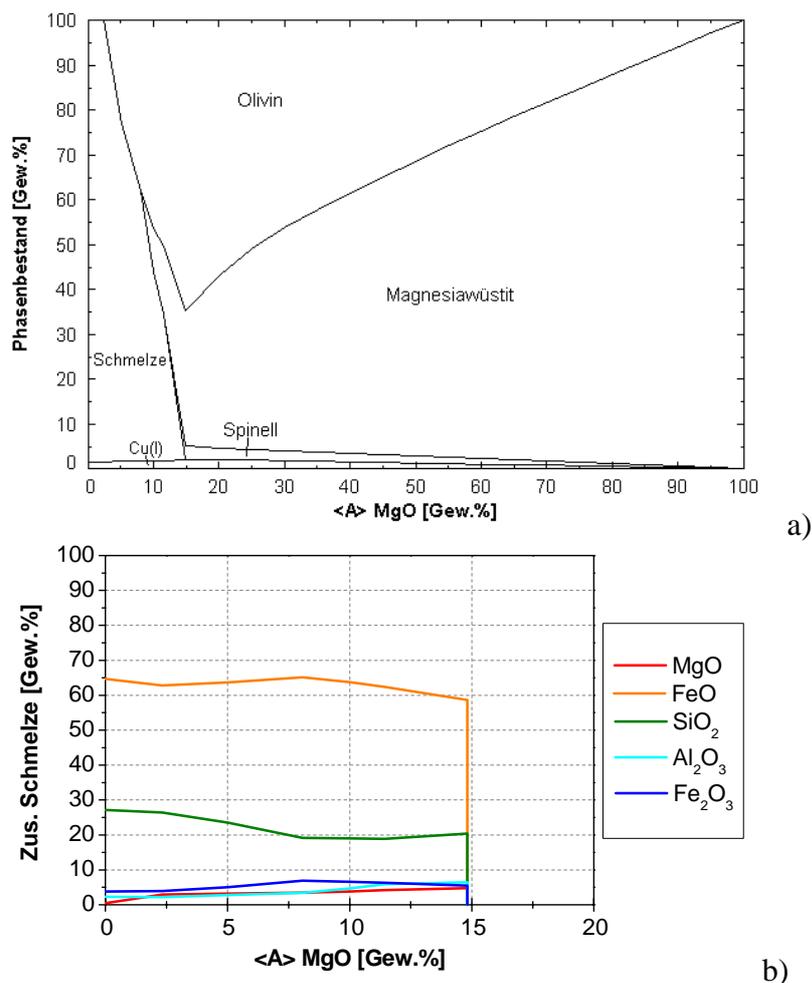


Abbildung 20: Gleichgewicht zwischen MgO und Schlacke F1 bei $T = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p\text{O}_2 = 10^{-10} \text{ atm}$, a) Phasenbestand, b) Zusammensetzung der Schmelze.

Zum Vergleich zu den reduzierenden Bedingungen wird der Phasenbestand unter oxidierenden Bedingungen ($p\text{O}_2 = 0,21 \text{ atm}$) und bei $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ beschrieben. Die auftretenden Reaktionsprodukte Spinell, Olivin und Magnesiawüstit sind identisch zu den reduzierenden Bedingungen, die Menge an gebildeten Spinell ist jedoch höher und jene an Olivin geringer. Die Zusammensetzung des Spinells ist magnetit- und magnesiaferritähnlich und der Magnesiawüstit besteht aus 50 Gew.% MgO bzw. FeO_x . Der Magnesiawüstit und der Olivin sind im Vergleich zu den reduzierenden Bedingungen magnesiareicher und eisenärmer, dies ist auf das höhere Verhältnis $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ unter oxidierenden Bedingungen zurückzuführen und

auf die vorhandene Mischungslücke zwischen MgO und Fe₂O₃. Die Löslichkeit von MgO beträgt 11,8 Gew.%. In der Schmelze kommt es mit steigendem <A> zur Anreicherung von jenen Oxiden, die in den Mischphasen nicht eingebaut werden, wie z.B. Cu₂O, PbO.

Die Sauerstoffpartialdrücke $p_{O_2} = 10^{-10}$ atm und $p_{O_2} = 0,21$ atm stellen die Minima und Maxima der untersuchten Sauerstoffaktivitäten dar. Bei intermediären Partialdrücken stellt sich ein Phasenbestand ein, der zwischen dem der oxidierenden und reduzierenden Bedingungen liegt. Die sechs verschiedenen fayalitischen Schlacken führen qualitativ zum selben Ergebnis in Hinblick auf die gebildeten Reaktionsprodukte, die für die jeweiligen Komponenten der feuerfesten Baustoffe in Tabelle 11 dargestellt sind. Dicalciumsilikat löst sich direkt in der Schlacke, da keine Reaktionsprodukte gebildet werden. Zirkonia löst sich bei geringen Verhältnissen Feuerfest/Schlacke, d.h. bei geringen <A>-Werten, direkt, da das Reaktionsprodukt ZrSiO₄ erst bei hohen Verhältnissen beständig wird. Die Lösung der silikatischen Nebenphasen Forsterit, Monticellit und Merwinitt führt zur Bildung von Olivin.

Tabelle 11: Reaktionsprodukte, die sich im Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Feuerfestoxiden und den fayalitischen Schlacken bilden.

Phasen	MgO	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃	MgCr ₂ O ₄	ZrO ₂	CaO	Ca ₂ SiO ₄
Olivin	X		X		X			
Magnesiawüstit	X							
Spinell	X	X	X	X	X			
Korund		X						
Cristobalit				X				
Eskolait				X				
Zirkonia						X		
Zirkon						X		
Dicalciumsilikat							X	X
Calciawüstit							X	

Bei den Reaktionsprodukten handelt es sich größtenteils um Mischphasen, deren Zusammensetzung stark von der gelösten Feuerfestkomponente abhängt. Der gebildete Olivin ist bei geringen <A>-Werten fayalitisch und der Forsteritgehalt nimmt mit steigendem <A> zu. Die Zusammensetzung des Spinells ist in Abhängigkeit des Feuerfestoxids in Tabelle 12 zusammengefasst. Der Spinell ist bei geringen <A>-Werten eisenreich und der Gehalt des Feuerfestoxids, das sich im Gleichgewicht mit der Schlacke befindet, nimmt mit steigendem <A> zu.

Tabelle 12: Zusammensetzung der gebildeten Spinelle.

	MgO	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃	MgCr ₂ O ₄
Fe ₃ O ₄	X			X	X
MgFe ₂ O ₄	X				
FeAl ₂ O ₄		X	X		
MgAl ₂ O ₄			X		
FeCr ₂ O ₄				X	X
MgCr ₂ O ₄					X

Die Menge an Schmelze in Abhängigkeit von <A> kann herangezogen werden, um darauf zu schließen, in welchem Ausmaß Reaktionsprodukte gebildet werden. Für die Schlacke F1 ist die Menge an Schmelze im Gleichgewicht mit verschiedenen Feuerfestoxiden bei

$T = 1250\text{ °C}$ und $pO_2 = 10^{-10}\text{ atm}$ in Abhängigkeit von $\langle A \rangle$ dargestellt (Abbildung 21). Bei reduzierenden Bedingungen reagiert die Schlacke großteils vollständig mit dem Feuerfestoxid zu festen Reaktionsprodukten, wobei oft geringe Mengen an zugegebenen Feuerfestmaterial ausreichen. Magnesia bewirkt die stärkste Abnahme in der Schmelzmenge. Die chromhaltigen Oxide (Cr_2O_3 , $MgCr_2O_4$) führen zu einer Bildung von Spinell bei geringeren Werten von $\langle A \rangle$ verglichen zu MgO , die Abnahme der Schmelzmenge bis hin zum vollständigen Verbrauch erstreckt sich jedoch über einen größeren Bereich. Für feuerfeste Komponenten, die zu keiner Ausscheidung von festen Phasen führen (z.B. ZrO_2) und sich direkt in der Schlacke lösen, verläuft die Abnahme der Schmelzmenge linear. In Schlacken mit einem hohen Gehalt an Nebenbestandteilen (z.B. Schlacke F4) nimmt die Menge an Schmelze mit steigendem $\langle A \rangle$ geringer ab verglichen zu „reinen“ Schlacken und die Schmelze wird mit Ausnahme von MgO nicht vollständig aufgebraucht.

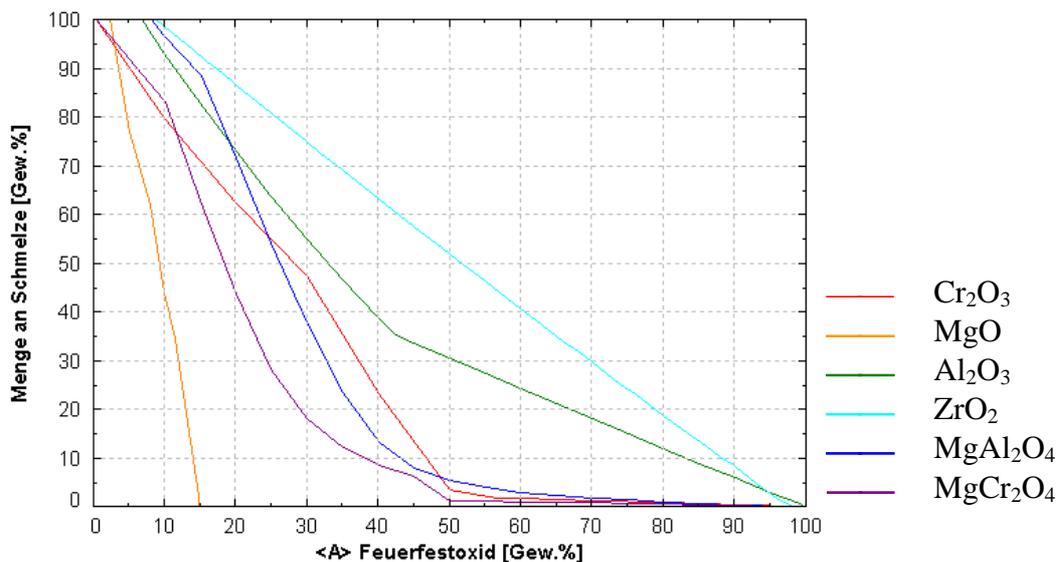


Abbildung 21: Menge an Schmelze in Abhängigkeit von $\langle A \rangle$ bei $T = 1250\text{ °C}$ und $pO_2 = 10^{-10}\text{ atm}$ für verschiedene Gleichgewichte Feuerfestoxid/Schlacke F1.

Die Löslichkeit der Feuerfestoxide in den fayalitischen Schlacken F1-F6 werden für oxidierende und reduzierende Bedingungen in Abbildung 22 dargestellt.

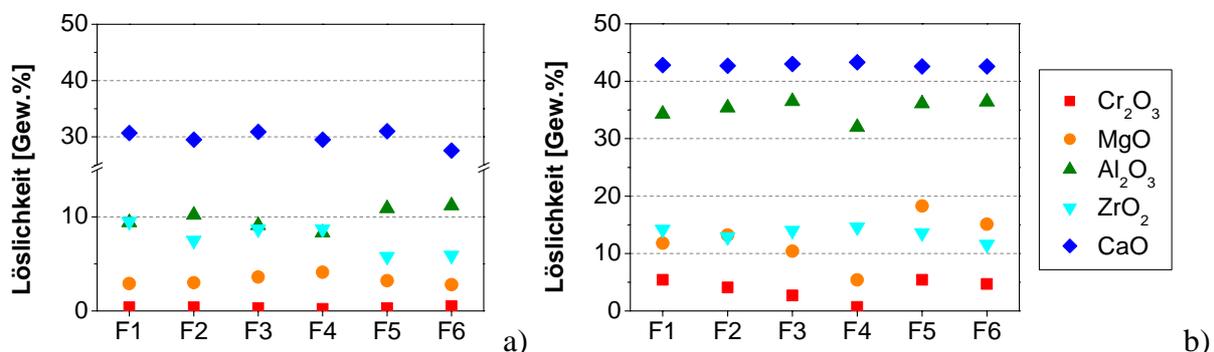


Abbildung 22: Löslichkeit der Feuerfestoxide in den fayalitischen Schlacken F1-F6, a) $T = 1250\text{ °C}$, $pO_2 = 10^{-10}\text{ atm}$, b) $T = 1550\text{ °C}$, $pO_2 = 0,21\text{ atm}$.

Die Oxide können in Hinblick auf steigende Löslichkeiten folgendermaßen gereiht werden: Cr_2O_3 , MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 und CaO . Die Löslichkeit von Cr_2O_3 unter reduzierenden Bedingungen ist sehr gering (0,2-0,5 Gew.%) bedingt durch die Ausscheidung eines

eisenhaltigen Chromits bei geringen Werten von $\langle A \rangle$. Die Löslichkeit von MgO bzw. ZrO_2 liegt bei 3-4 Gew.% bzw. 6-10 Gew.%. Ein Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks führt zu einer Erhöhung der Löslichkeit, die oben genannte Reihenfolge bleibt jedoch erhalten. Dieser Anstieg ist zu einem auf die höhere Temperatur ($T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$) und zum anderen auf ein höheres Verhältnis Fe^{3+}/Fe^{2+} zurückzuführen, wodurch die Schlacke saurer wird. Die Löslichkeit von Alumina nimmt stärker zu verglichen zu den restlichen Oxiden und liegt in der Größenordnung von CaO. Die Schlacke F4 weist bei $pO_2 = 0,21 \text{ atm}$ geringere Löslichkeiten für MgO, Al_2O_3 und Cr_2O_3 auf verglichen zu den anderen Schlacken, aufgrund ihres hohen Gehalts an CaO und Al_2O_3 . Die Schlacke F5 hat unter oxidierenden Bedingungen die höchste Löslichkeit für Magnesia aufgrund des hohen Kupferoxidgehalts.

Die Menge an gelöstem Feuerfestoxid in 100 g Schlacke ist in Abbildung 23 dargestellt. Zusätzlich zu den oben betrachteten Oxiden wurde das Verhalten von $MgCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $MgAl_2O_4$ und Ca_2SiO_4 berechnet. Die Löslichkeit von $FeCr_2O_4$ ist der von $MgCr_2O_4$ ähnlich und wird nicht gesondert dargestellt. CaO und C_2S werden ebenfalls nicht in den Diagrammen berücksichtigt, da ihre Löslichkeiten deutlich über denen der anderen Oxide liegen (z.B. reduzierende Atmosphäre: 30 g CaO/100 g Schlacke, 100 g C_2S /100 g Schlacke).

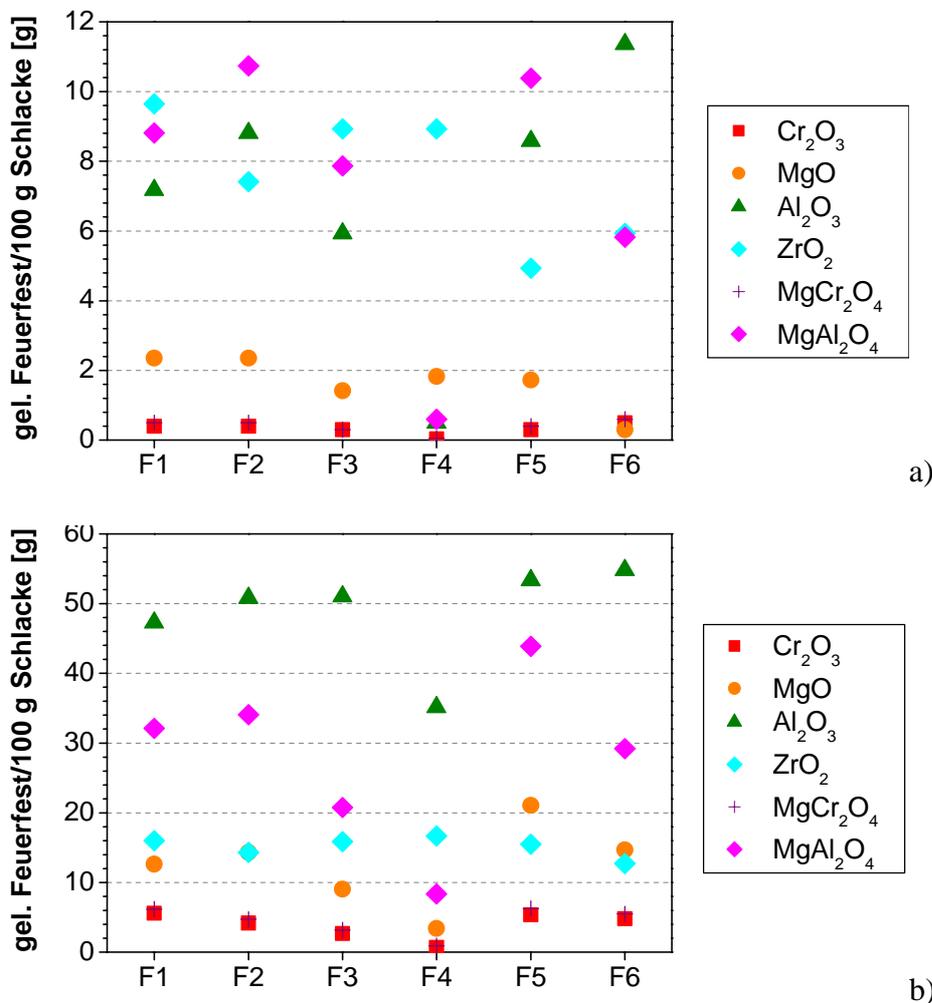


Abbildung 23: Menge an gelöstem Feuerfestoxid in 100 g fayalitischer Schlacke, a) $T = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$, $pO_2 = 10^{-10} \text{ atm}$, b) $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$, $pO_2 = 0,21 \text{ atm}$.

Die chromhaltigen Phasen sind am korrosionsbeständigsten, wobei $MgCr_2O_4$ geringfügig löslicher ist als Cr_2O_3 . Die Löslichkeiten von Cr_2O_3 , $MgCr_2O_4$ und MgO zeigen eine geringe

Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schlacke. Die geringe Menge an gelöstem Al_2O_3 und MgAl_2O_4 in der Schlacke F4 ist aufgrund ihres hohen Gehalts an Alumina zurückzuführen. Die Schlacke F6 weist bei $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm eine geringe Löslichkeit an Magnesia auf, da ihre Liquidustemperatur nur knapp unter 1250°C liegt und die Isotherme bei nur geringen Mengen an zugegebenen MgO geschnitten wird. Die Löslichkeit von ZrO_2 nimmt unter reduzierenden Bedingungen mit sinkendem Fe/ SiO_2 Verhältnis ab und ist in der sauren Schlacke F5 am geringsten.

Der Einfluss der Temperatur auf die Menge an gelöstem Feuerfestmaterial ist exemplarisch für Schlacke F1 und für $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm dargestellt (siehe Abbildung 24). Die Löslichkeit nimmt linear mit der Temperatur zu. Die Löslichkeit von Cr_2O_3 und MgCr_2O_4 nimmt mit steigender Temperatur in geringerem Ausmaß zu verglichen zu MgO oder Al_2O_3 . Die Menge an gelöstem Cr_2O_3 steigt um $0,3\text{ g}/100\text{ g}$ Schlacke und 50°C , jene an MgO bzw. MgAl_2O_4 um $2,4\text{ g}$ bzw. $3,2\text{ g}/100\text{ g}$ Schlacke und 50°C .

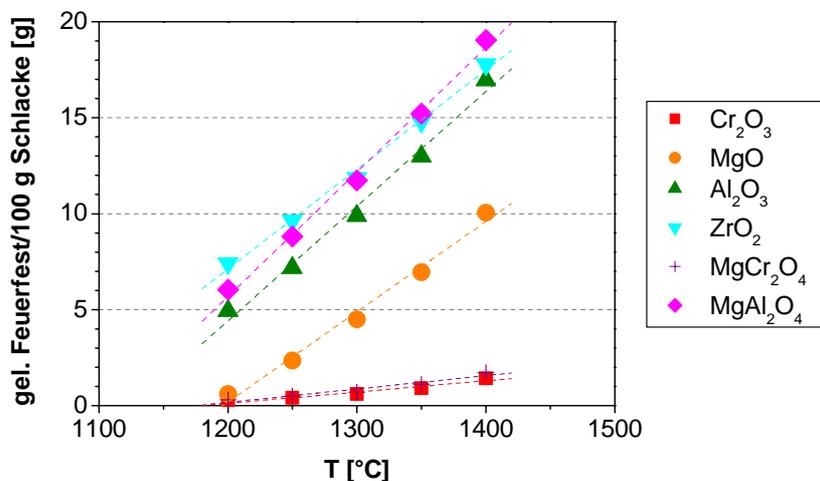


Abbildung 24: Menge an gelöstem Feuerfestoxid in 100 g Schlacke F1 bei $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm und in Abhängigkeit der Temperatur.

Direkte Lösung

Der Gehalt der feuerfesten Oxide in der gesättigten Schlacke und die Menge an gelöstem Feuerfestmaterial in 100 g Schlacke werden sowohl für reduzierende als auch oxidierende Bedingungen in Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellt.

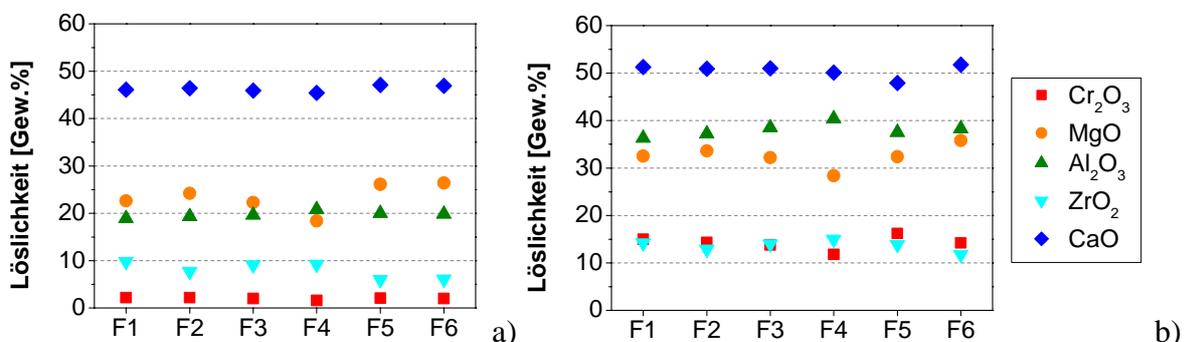
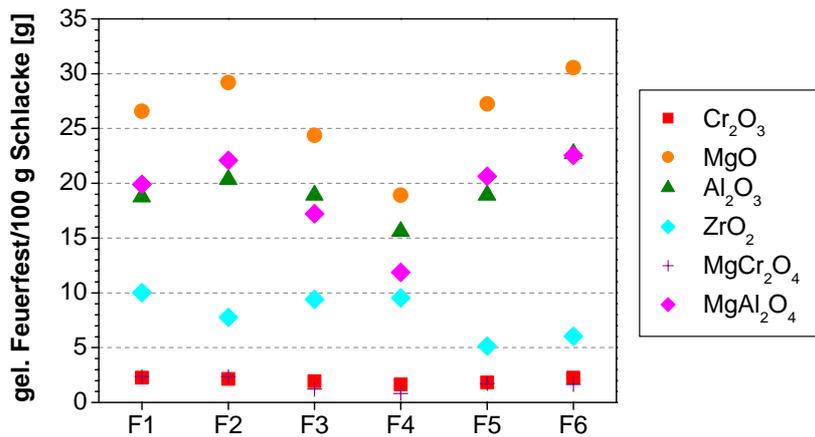


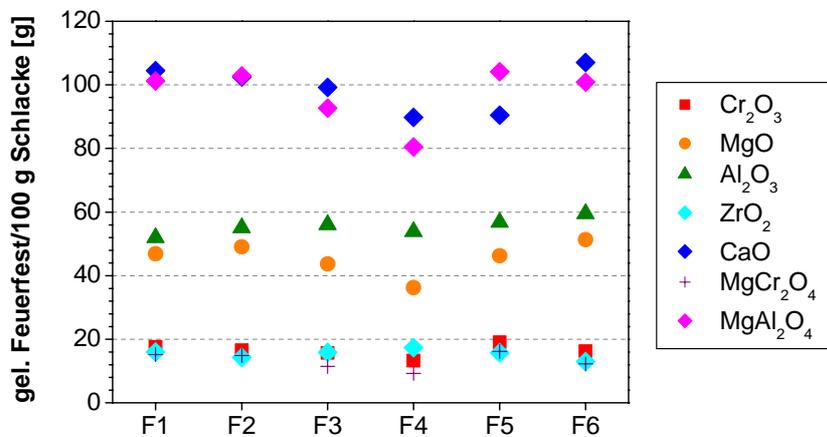
Abbildung 25: Löslichkeit der Feuerfestoxide in den fayalitischen Schlacken, a) $T = 1250^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm, b) $T = 1550^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 0,21$ atm.

Die Löslichkeit ist im Fall der direkten Lösung deutlich höher verglichen zur indirekten mit Ausnahme von ZrO_2 , das bei geringen Verhältnissen Feuerfest/Schlacke nur direkt gelöst wird und keine Reaktionsprodukte mit der Schmelze bildet. Die Oxide können mit steigender Löslichkeit folgendermaßen gereiht werden: Cr_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO und CaO . Die Löslichkeit von Cr_2O_3 ist wieder unabhängig von der Zusammensetzung der Schlacke, wobei jene von Zirkonia mit sinkendem Fe/SiO_2 Verhältnis abnimmt. Die Löslichkeit von Alumina liegt geringfügig unter jener von Magnesia und liegt bei 19-20 Gew.% und ist unabhängig von der Schlackenzusammensetzung. Die Löslichkeit von Magnesia ist in Schlacken mit hohen Gehalten an basischen Komponenten wie CaO (z.B. F4) am geringsten. Die Löslichkeit steigt mit steigender Sauerstoffaktivität und liegt bei 11 bis 15 Gew.% für Cr_2O_3 und ZrO_2 unter oxidierenden Bedingungen. Die Löslichkeit von Magnesia sinkt (28-35 Gew.%) unter jene von Alumina (36-40 Gew.%).

Cr_2O_3 und $MgCr_2O_4$ zeigen eine geringe Löslichkeit unter reduzierenden Bedingungen. Unter oxidierenden Bedingungen steigt die Löslichkeit deutlich an und liegt in der Größenordnung von ZrO_2 . Die Löslichkeit von $MgAl_2O_4$ liegt knapp über jener von Al_2O_3 bei $pO_2 = 10^{-10}$ atm. In oxidierenden Bedingungen werden jedoch über 100 g $MgAl_2O_4/100$ g Schlacke gelöst. Die Feuerfestoxide können bei $pO_2 = 10^{-10}$ atm in Hinblick auf abnehmende Korrosionsbeständigkeit folgendermaßen gereiht werden: Cr_2O_3 , $MgCr_2O_4$, ZrO_2 , Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, MgO , CaO und C_2S .



a)



b)

Abbildung 26: Menge an gelöstem Feuerfestoxid in 100 g fayalitischer Schlacke, a) $T = 1250$ °C, $pO_2 = 10^{-10}$ atm, b) $T = 1550$ °C, $pO_2 = 0,21$ atm.

Neben den Hauptphasen der feuerfesten Baustoffe wurde auch die Löslichkeit der silikatischen Nebenphasen berechnet (siehe Abbildung 27). Die Löslichkeit steigt von Forsterit über Merwinit bis hin zu Dicalciumsilikat. Die Löslichkeit der CaO-hältigen Nebenphasen nimmt mit steigendem CaO-Gehalt der Schlacke (z.B. F4) ab. Der Trend, der sich für eine direkte Lösung der Nebenphasen ergibt, kann auch auf den indirekten Fall umgelegt werden. Wegen der deutlich geringeren Löslichkeit von Forsterit ist eine forsteritische Bindung der in Kombination mit fayalitischen Schlacken eingesetzten feuerfesten Baustoffe anzustreben.

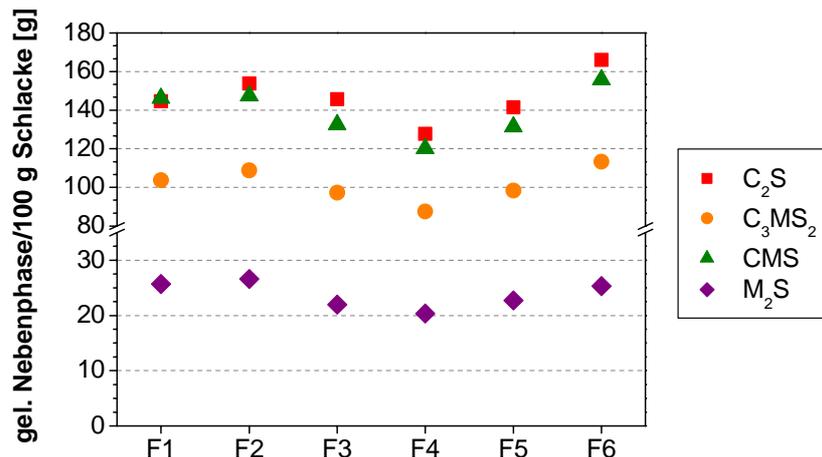


Abbildung 27: Menge an gelöster silikatischer Nebenphase in 100 g fayalitischer Schlacke bei $T = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p\text{O}_2 = 10^{-10} \text{ atm}$.

Die Menge an gelöstem Feuerfestoxid ist für Schlacke F1 bei $p\text{O}_2 = 10^{-10} \text{ atm}$ in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 28 dargestellt. Die Menge an gelöstem Feuerfestoxid nimmt linear mit der Temperatur zu. Die Zunahme der Löslichkeit wird über die Steigung definiert und führt zu folgender Reihenfolge: MgO, MgCr₂O₄, Cr₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃ und MgAl₂O₄. Cr₂O₃ und MgCr₂O₄ verhalten sich im direkten und indirekten Fall gleich, auffällig ist jedoch die geringe Zunahme an gelöstem MgO verglichen zur indirekten Lösung.

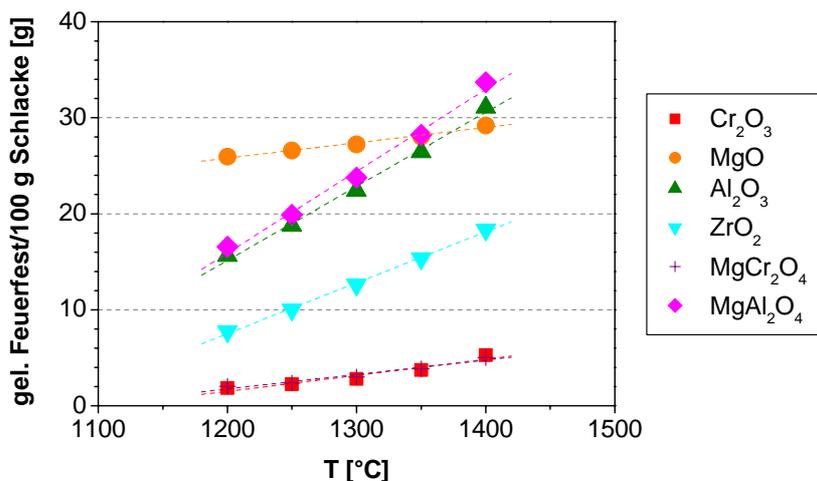


Abbildung 28: Menge an gelöstem Feuerfestoxid in 100 g Schlacke F1 bei $p\text{O}_2 = 10^{-10} \text{ atm}$ und in Abhängigkeit der Temperatur.

5.3.2 Calciumferritische Schlacken

Die Löslichkeit der Feuerfestkomponenten in der calciumferritischen Schlacke wird für die Sauerstoffpartialdrücke $pO_2 = 10^{-5}$ bzw. 10^{-8} atm beschrieben, um den Einfluss des Kupfers in der Schlacke darzustellen, da bei $pO_2 = 10^{-8}$ atm das Kupfer großteils in Form einer metallischen Kupferschmelze auftritt und nicht in der schmelzflüssigen Schlacke eingebaut ist.

Indirekte Lösung

Der Phasenbestand der calciumferritischen Schlacke im Gleichgewicht mit MgO und die Zusammensetzung der Schmelze werden für $T = 1250$ °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $pO_2 = 10^{-5}$ atm in Abbildung 29 dargestellt.

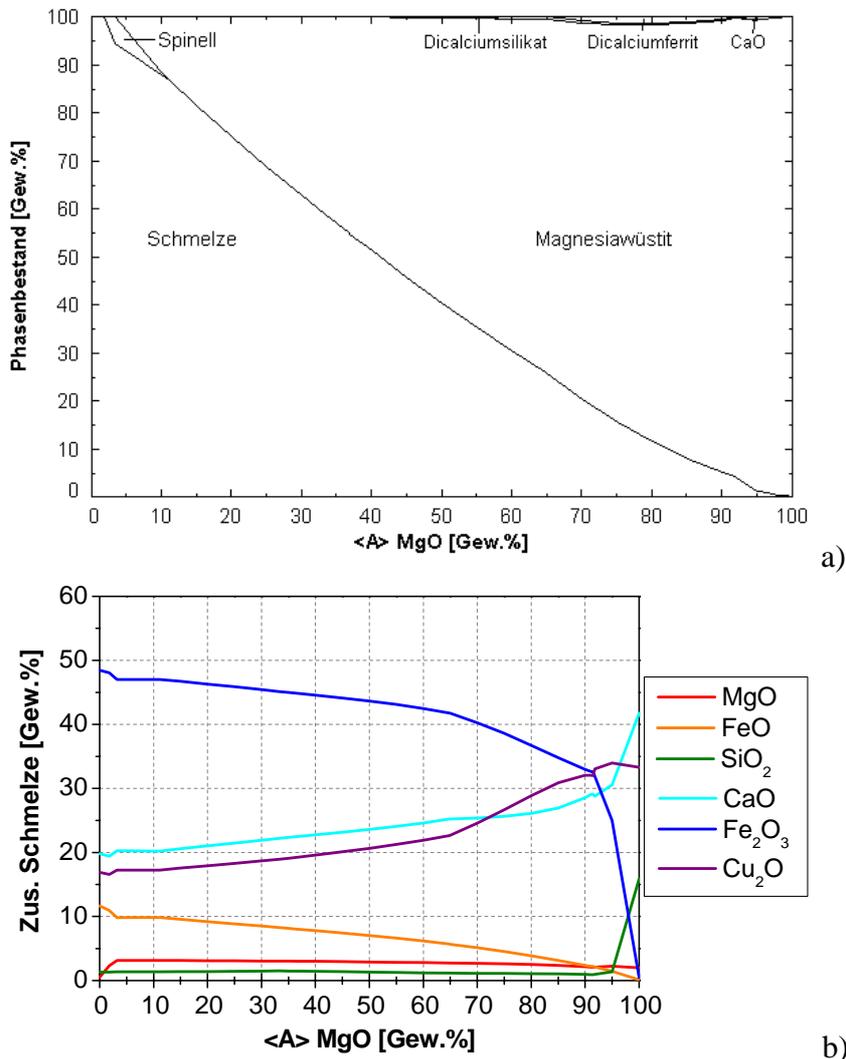


Abbildung 29: Gleichgewicht zwischen MgO und Schlacke CF1 bei $T = 1250$ °C und $pO_2 = 10^{-5}$ atm, a) Phasenbestand, b) Zusammensetzung der Schmelze.

Magnesia löst sich vollständig auf, bis bei $\langle A \rangle = 1,8$ Gew.% ein magnetit- und magnesi-ferritähnlicher Spinell gebildet wird. Ab $\langle A \rangle = 3,2$ Gew.% ist ein Magnesiawüstit stabil, der aus 70 Gew.% MgO und 30 Gew.% FeO_x besteht und mit steigendem $\langle A \rangle$ magnesiareicher und eisenärmer wird. Bei $\langle A \rangle$ -Werten über 60 scheiden sich zusätzlich geringe Mengen an Dicalciumsilikat, Dicalciumferrit und CaO aus. Bei geringen Werten von $\langle A \rangle$ steigt der MgO-Gehalt der Schmelze bis zum Ausscheiden von Magnesiawüstit. Die Bildung von

Magnesiawüstit führt zusätzlich zu einer Verringerung des Eisengehalts der Schmelze, wodurch sie an CaO und Cu₂O angereichert wird. Bei $pO_2 = 10^{-8}$ atm liegt neben der Schmelze ein erheblicher Anteil einer Kupferschmelze vor und die Schmelze ist an Dicalciumsilikat gesättigt. Die Löslichkeit von MgO bei $pO_2 = 10^{-5}$ bzw. 10^{-8} atm ist 3,1 Gew.% bzw. 1,8 Gew.%. Sie sinkt mit abnehmender Sauerstoffaktivität, da bei einem geringeren Partialdruck das zweiwertige Eisen bevorzugt wird und die Schlacke dadurch basischer wird. Zusätzlich liegt bei $pO_2 = 10^{-8}$ atm das Kupferoxid, das die Löslichkeit von Magnesia erheblich erhöht, nicht mehr in der Schmelze vor.

Die Phasen, die sich im Gleichgewicht der calciumferritischen Schlacke mit unterschiedlichen Feuerfestkomponenten bilden, sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Der Spinell, der in Kombination mit aluminahältigen Oxiden gebildet wird, ist magnetit- und hercynitähnlich und wird mit steigendem $\langle A \rangle$ reicher an Al₂O₃. In Kombination mit Cr₂O₃ bildet sich ein eisen- und zinkhaltiger Chromit und eine Mischphase der Form Ca(Cr,Fe)₂O₄. Im Gegensatz zu fayalitischen Schlacken kann sich ZrO₂ in calciumferritischen Schlacken indirekt lösen, das entsprechende Reaktionsprodukt ist CaZrO₃. CaO reagiert mit der Schlacke hauptsächlich zu Calciawüstit.

Tabelle 13: Reaktionsprodukte, die sich im Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Feuerfestkomponenten und der calciumferritischen Schlacke bilden.

Phasen	MgO	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃	MgCr ₂ O ₄	ZrO ₂	CaO	Ca ₂ SiO ₄
Spinell	X	X	X	X	X			
Magnesiawüstit	X							
Dicalciumsilikat	X			X	X		X	X
Dicalciumferrit	X						X	
Melilith		X	X					
Calciumdialuminat		X						
Hibonit		X						
Korund		X						
Calciumchromit				X	X			
Eskolait				X				
Calciumzirkonat						X		
Zirkonia						X		
Calciawüstit							X	

Analog zu den fayalitischen Schlacken wird die Menge an Schmelze in Abhängigkeit von $\langle A \rangle$ für $T = 1250$ °C und $pO_2 = 10^{-5}$ atm in Abbildung 30 dargestellt. Die Menge an Schmelze nimmt für Cr₂O₃ und ZrO₂ bei geringen Werten von $\langle A \rangle$ stark ab. Alumina hat eine hohe Löslichkeit in calciumferritischen Schlacken und Reaktionsprodukte werden erst bei höheren Werten von $\langle A \rangle$ gebildet. Die Menge an Schmelze nimmt für die Feuerfestoxide MgO, MgCr₂O₄, MgAl₂O₄ und C₂S beinahe linear ab, wodurch auf keine ausgeprägte Bildung von Reaktionsprodukten geschlossen werden kann.

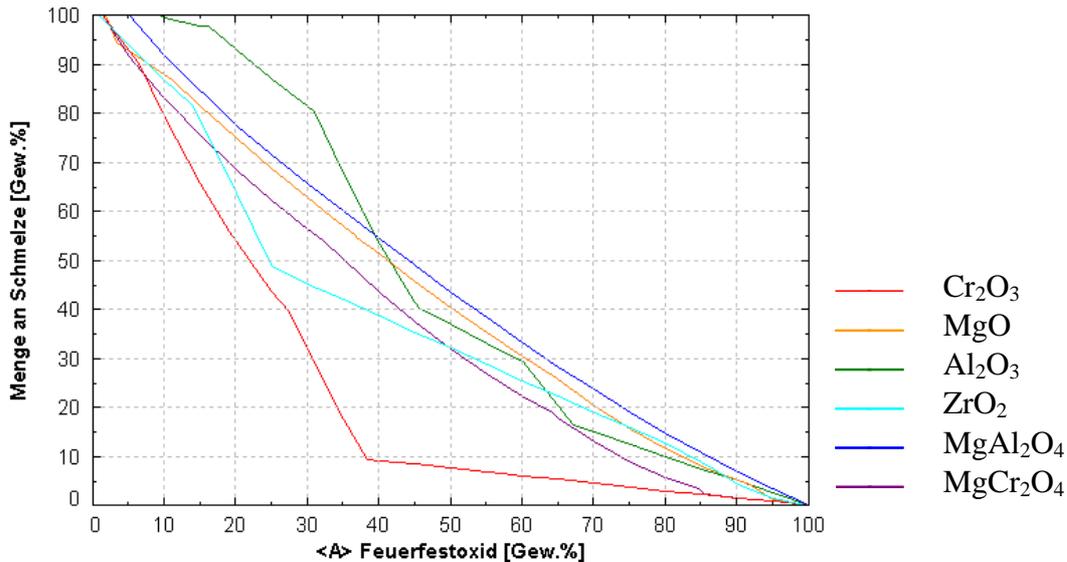


Abbildung 30: Menge an Schmelze in Abhängigkeit von <A> bei $T = 1250 \text{ °C}$ und $pO_2 = 10^{-10} \text{ atm}$ für verschiedene Gleichgewichte Feuerfestoxid/Schlacke CF1.

Die Menge an gelöstem Feuerfestmaterial in 100 g Schlacke ist in Abbildung 31 dargestellt. Die gelöste Menge an Feuerfestoxid nimmt mit Ausnahme von CaO und $MgAl_2O_4$ mit sinkender Sauerstoffaktivität ab, jedoch unterscheiden sich die Löslichkeiten für die beiden betrachteten Sauerstoffpartialdrücke nur geringfügig.

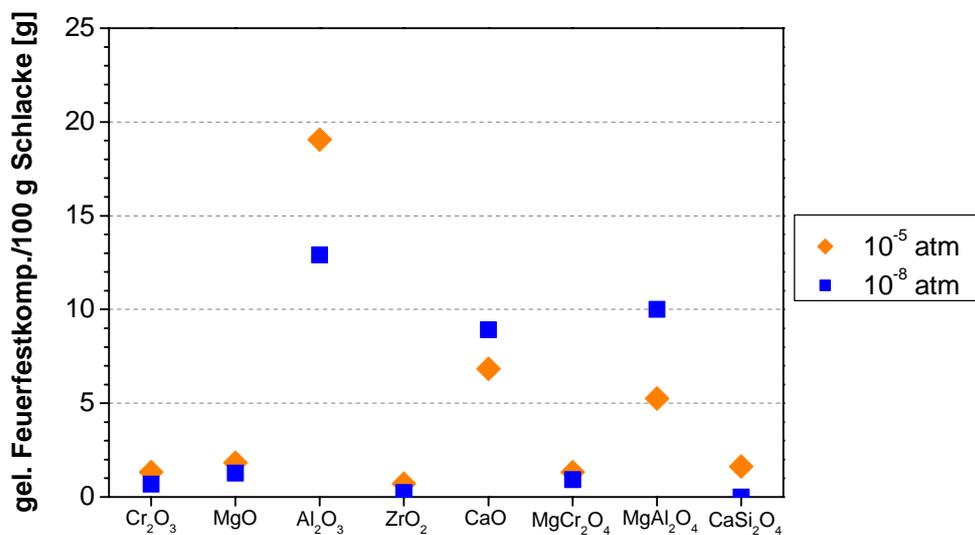


Abbildung 31: Menge an gelösten Feuerfestkomponenten in 100 g Schlacke CF1 bei $T = 1250 \text{ °C}$ und $pO_2 = 10^{-5}$ bzw. 10^{-8} atm .

Die Löslichkeit von CaO ist höher als von Al_2O_3 , jedoch ist die gelöste Menge geringer aufgrund des hohen Gehalts an CaO in den calciumferritischen Schlacken und der damit verbundenen geringeren Gehaltsdifferenz. Die Dominanz von Cr_2O_3 und chromhaltigen Phasen in Hinblick auf ihre geringen Löslichkeiten in fayalitschen Schlacken setzt sich für calciumferritische Schlacken nicht fort. Zirkonia hat im indirekten Fall die geringste Löslichkeit gefolgt von den Oxiden Cr_2O_3 , $MgCr_2O_4$ und MgO, die sich jedoch sehr ähnlich verhalten. Die Löslichkeit von Dicalciumsilikat in der calciumferritischen Schlacke ist sehr gering und bei $pO_2 = 10^{-8} \text{ atm}$ ist die Schlacke bereits an C_2S gesättigt. Alumina wird durch

CaO-hältige Schlacken stark angegriffen und bildet mit MgAl_2O_4 das Schlusslicht in Hinblick auf Korrosionsbeständigkeit. Die Löslichkeiten der silikatischen Nebenphasen Merwinit, Monticellit und Forsterit liegen in der Größenordnung von Dicalciumsilikat. Die Löslichkeit von MgO in calciumferritischen Schlacken wird in Abbildung 32 in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks dargestellt.

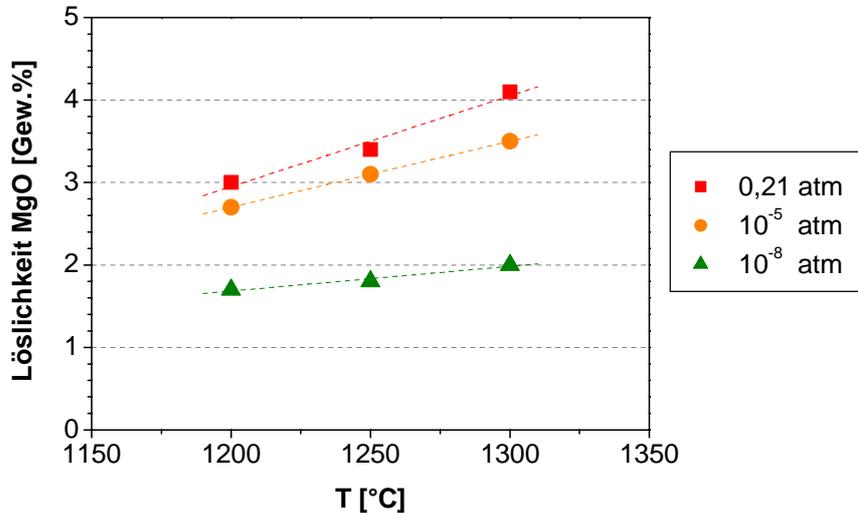


Abbildung 32: Löslichkeit von MgO in der Schlacke CF1 in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks.

Die Löslichkeit nimmt linear mit steigender Temperatur bei konstantem Sauerstoffpartialdruck zu und sinkt mit abnehmender Sauerstoffaktivität. Die Zunahme ist umso größer je höher die Sauerstoffaktivität ist. Bei $p\text{O}_2 = 10^{-5}$ atm steigt die Löslichkeit von MgO um 0,8 Gew.%/100 °C.

Direkte Lösung

Die Menge an gelösten Feuerfestkomponenten in der Schlacke CF1 bei $p\text{O}_2 = 10^{-5}$ bzw. 10^{-8} atm ist in Abbildung 33 für den direkten Fall dargestellt.

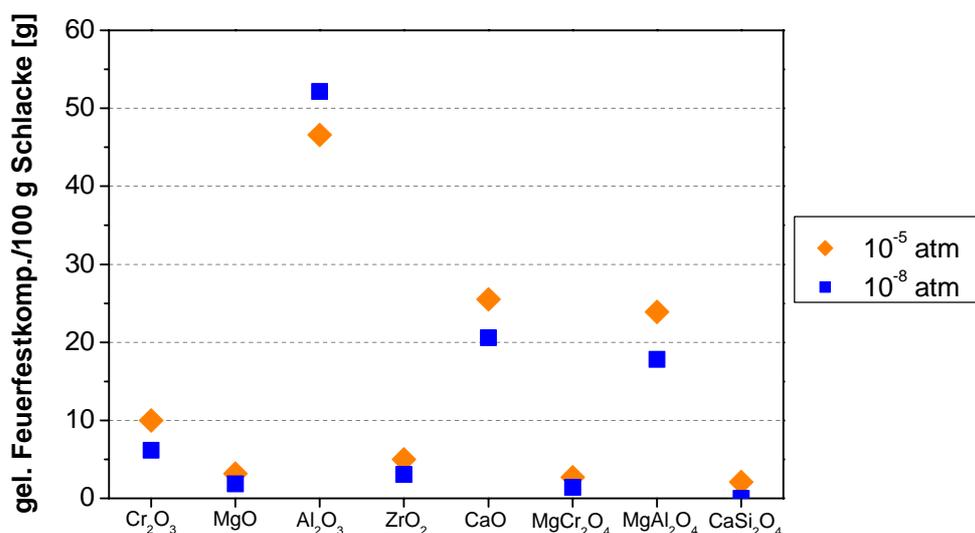


Abbildung 33: Menge an gelösten Feuerfestkomponenten in 100 g Schlacke CF1 bei $T = 1250$ °C und $p\text{O}_2 = 10^{-5}$ bzw. 10^{-8} atm.

Die Menge an gelöstem Feuerfestmaterial ist für die basische Komponente MgO am geringsten, gefolgt von ZrO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 und CaO. Verglichen zum indirekten Fall steigt die Löslichkeit von MgO nur geringfügig, jene von ZrO_2 und Cr_2O_3 um 5 bzw. 7 g/100 g Schlacke CF1. Die Löslichkeit nimmt mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck für alle Oxide außer Al_2O_3 ab. Die Menge an gelöstem Al_2O_3 nimmt mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck zu, da die Schlacke nominell CaO-reicher wird und dadurch höhere Mengen an Alumina aufnehmen kann. Bei $pO_2 = 10^{-8}$ atm ist die Schlacke an Dicalciumsilikat gesättigt. Die Löslichkeit von Cr_2O_3 ist im direkten Fall doppelt so hoch wie jene von MgO und ZrO_2 . Die Löslichkeit der silikatischen Nebenphasen steigt mit abnehmenden CaO-Gehalt der Phasen von C_2S über C_3MS_2 und ist für Forsterit (20 g/100 g Schlacke) am höchsten. In Prozessen, die mit calciumferritischen Schlacken arbeiten, ist demnach der Einsatz von feuerfesten Baustoffen mit einer dicalciumsilikatischen Bindung zu bevorzugen.

5.3.3 Eisen-calciumsilikatische Schlacken

Indirekte Lösung

Die Löslichkeit der Oxide in den FCS Schlacken wurde bei $pO_2 = 10^{-10}$ atm berechnet. Die betrachteten Temperaturen betragen 1250 °C für FCS1–FCS3 und 1300 °C für FCS4. Die Menge an gelöstem Feuerfestmaterial in 100 g Schlacke ist in Abbildung 34 dargestellt. FCS Schlacken mit geringer Basizität verhalten sich in Hinblick auf die gebildeten Reaktionsprodukte wie fayalitische Schlacken und mit steigender Basizität wie eine Kombination aus fayalitischen und calciumferritischen Schlacken. Chromoxid und chromhaltige Feuerfestoxide zeigen wie in den fayalitischen Schlacken eine hohe Korrosionsresistenz. Die Löslichkeit von Cr_2O_3 und $MgCr_2O_4$ in FCS Schlacken ist sehr gering (0,1-0,5 g/100 g Schlacke) und nimmt mit sinkendem Fe/SiO₂ Verhältnis ab. Je geringer das Fe/SiO₂ Verhältnis der Schlacken ist, desto geringer ist auch die Löslichkeit von Zirkonia. Die gelöste Menge an Magnesia korreliert mit dem C/S Verhältnis. Mit steigendem C/S nimmt die Löslichkeit von Magnesia ab, in der Schlacke FCS4 steigt die Löslichkeit von Magnesia trotz eines hohen C/S Verhältnisses aufgrund des Kupferoxidgehalts und des geringen Fe/SiO₂ Verhältnisses an. Alumina korreliert gegenläufig mit dem C/S Verhältnis verglichen zu Magnesia. Je höher die Basizität ist, desto höher ist die Löslichkeit der nichtbasischen Komponente Al_2O_3 in der basischen Schlacke. Die Löslichkeit von CaO liegt bei 30-40 Gew.% und steigt mit sinkendem Fe/SiO₂ Verhältnis. Die Menge an gelöstem CaO nimmt jedoch mit steigendem Anfangsgehalt der Schlacken ab.

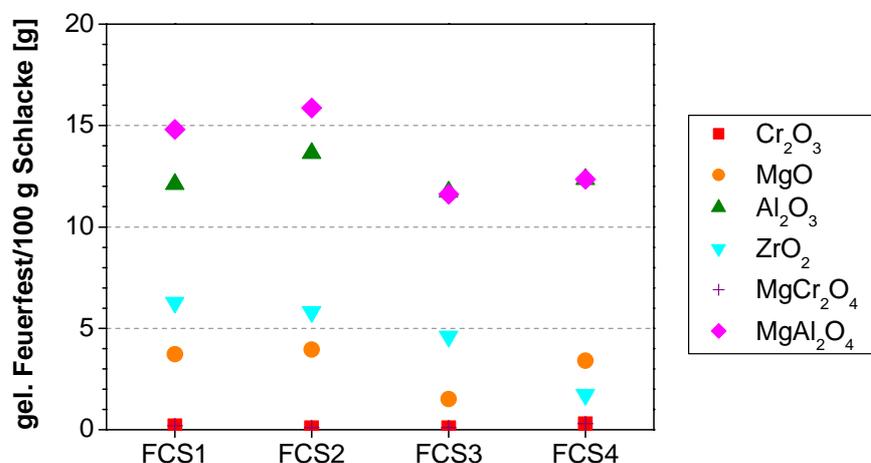


Abbildung 34: Menge an gelöstem Feuerfestoxid in 100 g FCS Schlacke bei $pO_2 = 10^{-10}$ atm und $T = 1250$ °C für FCS1-FCS3 bzw. $T = 1300$ °C für FCS4.

Die Löslichkeit der silikatischen Nebenphasen ist in Abbildung 35 dargestellt. Die Löslichkeit von Dicalciumsilikat liegt bei 0,5 – 81 g/100 g Schlacke und nimmt mit sinkendem Fe/SiO₂ und steigendem C/S Verhältnis ab.

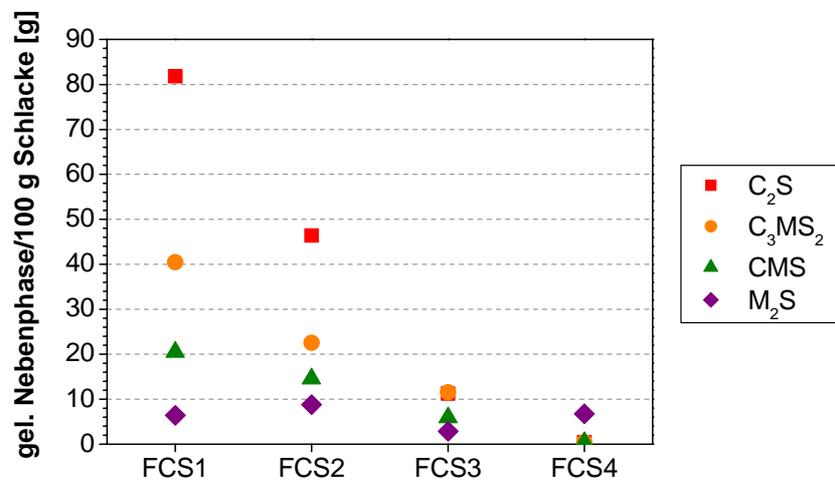


Abbildung 35: Menge an gelöster silikatischer Nebenphase in 100 g FCS Schlacke bei $p_{O_2} = 10^{-10}$ atm und $T = 1250$ °C für FCS1-FCS3 bzw. $T = 1300$ °C für FCS4.

Die Menge an gelöstem Merwinit bzw. Monticellit sinkt mit steigendem C/S Verhältnis der Schlacken. Forsterit weist in den Schlacken FCS1-FCS3 analog zu den fayalitischen Schlacken die geringste Löslichkeit auf. Schlacke FCS4 zeigt einen Anstieg in der Forsteritlöslichkeit aufgrund ihres Kupferoxidgehalts. In FCS Schlacken mit einem C/S Verhältnis > 1 unterscheidet sich die Löslichkeit der verschiedenen silikatischen Nebenphasen nur geringfügig.

Direkte Lösung

Im Fall der direkten Lösung steigt die Löslichkeit der Feuerfestoxide (siehe Abbildung 36), wobei die Menge an gelöstem Cr₂O₃, ZrO₂ und MgCr₂O₄ wiederum nur geringfügig steigt. Die Abhängigkeit der Löslichkeit der einzelnen Oxide von den C/S und Fe/SiO₂ Verhältnissen ist wie für den indirekten Fall beschrieben. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von Alumina vom C/S Verhältnis zeigt sich im direkten Fall sehr deutlich.

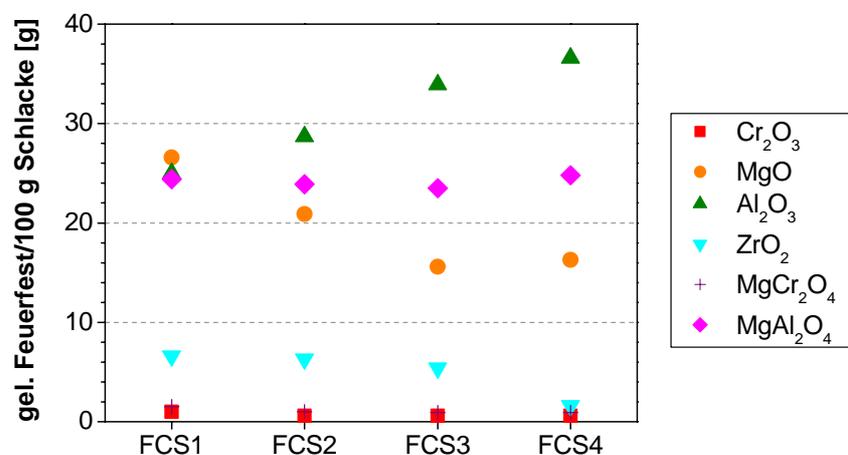


Abbildung 36: Menge an gelöstem Feuerfestoxid in 100 g FCS Schlacke bei $p_{O_2} = 10^{-10}$ atm und $T = 1250$ °C für FCS1-FCS3 bzw. $T = 1300$ °C für FCS4.

Die Löslichkeit von Forsterit steigt mit sinkendem Fe/SiO₂ Verhältnis der Schlacke (siehe Abbildung 37). Die Löslichkeit von Dicalciumsilikat, Merwinit und Monticellit nimmt mit steigender Basizität ab. In der Schlacke FCS4 beeinflusst der Kupferoxidgehalt maßgeblich die Löslichkeit der magnesiahaltigen Nebenphasen Forsterit und Monticellit.

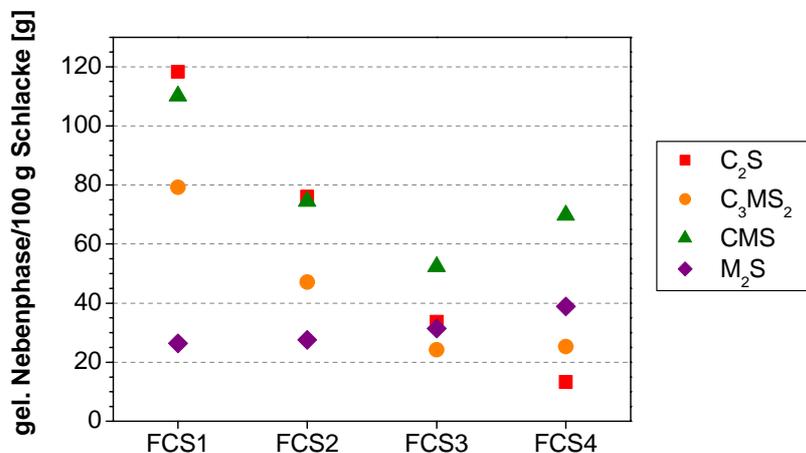


Abbildung 37: Menge an gelöster silikatischer Nebenphase in 100 g FCS Schlacke bei $p_{O_2} = 10^{-10}$ atm und $T = 1250$ °C für FCS1-FCS3 bzw. $T = 1300$ °C für FCS4.

Verschiedene FCS Schlacken wurden untersucht, um eine Zusammensetzung zu finden, welche die Löslichkeit feuerfester Oxide in den Schlacken verringert. Ein Vergleich der FCS Schlacken untereinander führt zum Ergebnis, dass im direkten und indirekten Fall die Zusammensetzung der Schlacken FCS3 bzw. FCS4 anzustreben ist, da diese Schlacken die geringste Löslichkeit für MgO, ZrO₂ und die chromhaltigen Phasen aufweisen. Der Zusammensetzungsbereich, in dem die FCS Schlacke liegen soll, wurde somit eingegrenzt und im weiteren ist eine Feinabstimmung erforderlich um die optimale Zusammensetzung zu finden, bei welcher die Lösungsrate ein Minimum erreicht.

5.3.4 Vergleich der verschiedenen Schlackentypen

Um das Lösungsverhalten der Oxide in den verschiedenen Schlacken der Nichteisenmetallindustrie im Fall der direkten und indirekten Lösung zu vergleichen, werden die fayalitischen Schlacken F1 und F4, die calciumferritische Schlacke CF1 und die eisen-calciumsilikatischen Schlacken FCS3 und FCS4 herangezogen.

Indirekte Lösung

Die Menge an gelöstem Feuerfestmaterial in 100 g Schlacke wird in Abbildung 38 dargestellt.

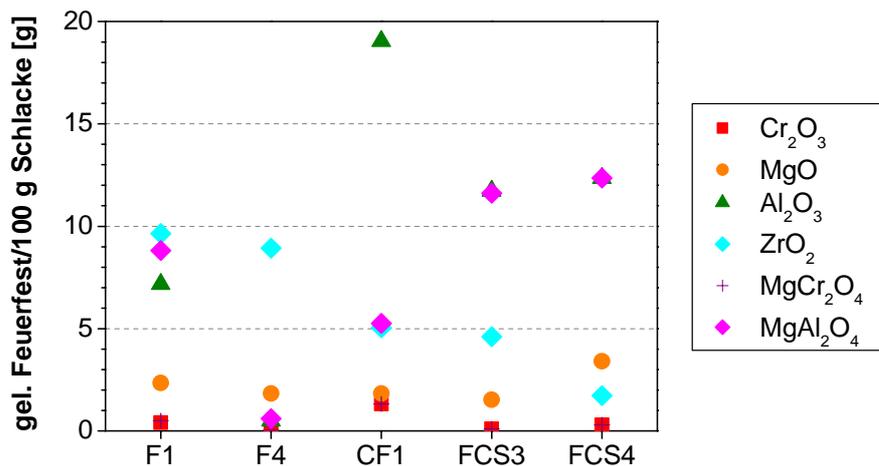


Abbildung 38: Menge an gelöstem Feuerfestoxid in 100 g Schlacke bei $pO_2 = 10^{-10}$ atm und $T = 1250$ °C für F1, F4, FCS3 bzw. $T = 1300$ °C für FCS4 und bei $pO_2 = 10^{-5}$ atm und $T = 1250$ °C für CF1.

Die Oxide Cr_2O_3 und $MgCr_2O_4$ weisen im indirekten Fall für alle Schlacken die geringsten Löslichkeiten auf, wobei sie sich bei den fayalitischen und eisen-calciumsilikatischen Schlacken deutlich von Magnesia abheben. In den FCS Schlacken führt die im Vergleich zu den fayalitischen Schlacken höhere Basizität zu einem Vorteil in Bezug auf die Korrosionsresistenz für die Feuerfestmaterialien Cr_2O_3 , $MgCr_2O_4$, ZrO_2 und teilweise MgO . Die Löslichkeit von ZrO_2 nimmt mit sinkendem Fe/SiO_2 Verhältnis ab. Die Löslichkeit von Magnesia ist in der Schlacke FCS4 höher verglichen zu den fayalitischen Schlacken und Schlacke FCS3, da die Schlacke FCS4 einerseits das geringste Fe/SiO_2 Verhältnis und andererseits einen Kupferoxidgehalt hat, der die Löslichkeit von Magnesia beeinflusst. In der basischen calciumferritischen Schlacke tritt die Dominanz von Cr_2O_3 nicht auf und Magnesia kann mit der gleichen Korrosionsbeständigkeit wie Cr_2O_3 eingestuft werden. Die geringe Löslichkeit von Alumina und $MgAl_2O_4$ in der Schlacke F4 kann auf ihre hohe Anfangskonzentration an Al_2O_3 zurückgeführt werden. Im Vergleich zu den restlichen Schlacken hebt sich in den calciumferritischen Schlacken die Aluminalöslichkeit deutlich ab, die wiederum mit dem CaO-Gehalt korreliert und demnach auch in Schlacke FCS3 und FCS4 größer ist verglichen zu den fayalitischen Schlacken.

In den Diagrammen ist die Löslichkeit von Calciumoxid und Dicalciumsilikat nicht dargestellt. Die Löslichkeit von Calciumoxid liegt bei 39 Gew.% für fayalitische Schlacken, 25 Gew.% für calciumferritische Schlacken und 33-40 Gew.% für FCS Schlacken. Die Menge an gelöstem CaO in den Schlacken wird vom Anfangsgehalt an CaO in den Schlacken beeinflusst und nimmt von den fayalitischen Schlacken bis hin zu den FCS Schlacken ab. Die Menge an gelöstem C_2S liegt bei 90-100 g/100 g fayalitischer Schlacke, jedoch nur bei 1-2 g/100 g calciumferritischer bzw. FCS Schlacke.

Direkte Lösung

Im Vergleich zum indirekten Fall steigen die Löslichkeiten für die Oxide mit Ausnahme von Cr_2O_3 , $MgCr_2O_4$ und ZrO_2 deutlich an (siehe Abbildung 39).

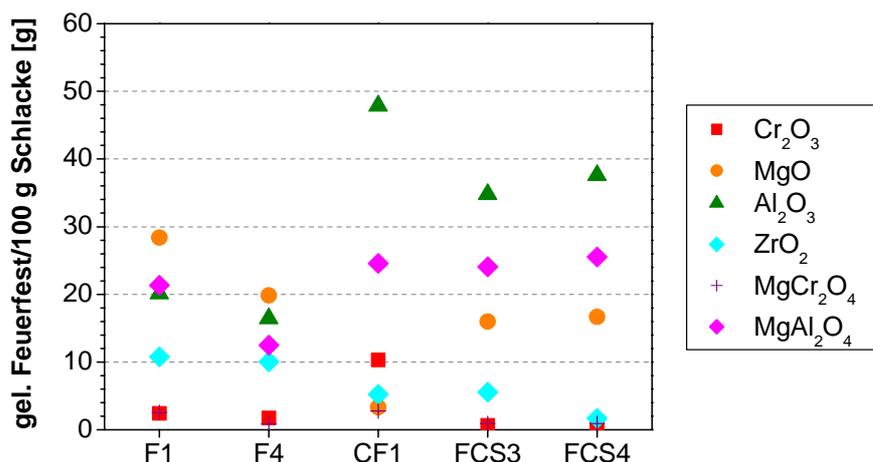


Abbildung 39: Menge an gelöstem Feuerfestoxid in 100 g Schlacke bei $pO_2 = 10^{-10}$ atm und $T = 1250$ °C für F1, F4, FCS3 bzw. $T = 1300$ °C für FCS4 und bei $pO_2 = 10^{-5}$ atm und $T = 1250$ °C für CF1.

Der Vorteil der FCS Schlacken in Hinblick auf verringerte Lösungsraten ist im direkten Fall deutlich erkennbar. In FCS Schlacken ist wie für den indirekten Fall eine Abnahme der Löslichkeit von Magnesia, Cr_2O_3 und $MgCr_2O_4$ verglichen zu den fayalitischen Schlacken ersichtlich, jedoch eine Zunahme der Aluminalöslichkeit, die durch den hohen CaO-Gehalt verursacht wird. Die Löslichkeit von Cr_2O_3 und $MgCr_2O_4$ nimmt wieder mit sinkendem Fe/SiO₂ Verhältnis ab und jene von MgO mit steigendem C/S Verhältnis. Die Korrosionsbeständigkeit von Zirkonia in FCS Schlacken liegt in der Größenordnung der chromhaltigen Oxide und würde thermochemisch gesehen eine Alternative zu Magnesiachromit darstellen. Erwartungsgemäß ist die Löslichkeit von Magnesia in der basischen calciumferritischen Schlacke geringer verglichen zu den sauren fayalitischen und FCS Schlacken. Die Löslichkeit von Zirkonia liegt in calciumferritischen Schlacken in der Größenordnung von Magnesia und ist beinahe halb so groß wie für Cr_2O_3 . Chromhaltige Phasen sind in den calciumferritischen Schlacken nicht so dominant in Hinblick auf eine hohe Korrosionsbeständigkeit verglichen zu den fayalitischen und FCS Schlacken.

Die FCS Schlacken kombinieren die Vorteile der fayalitischen und calciumferritischen Schlacken, d.h. die geringe Löslichkeit von Magnesia in calciumferritischen Schlacken und die geringe Löslichkeit chromhaltiger Phasen in fayalitischen Schlacken.

5.4 Vergleich der thermochemischen Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen

5.4.1 Vergleich mit Korrosionsstudien aus der Literatur

Die berechneten Löslichkeiten und Reaktionsprodukte werden für die fayalitischen und calciumferritischen Schlacken mit Korrosionsstudien aus der Literatur verglichen. Die experimentellen Ergebnisse müssen mit der indirekten Lösung verglichen werden, da in den Literaturstudien die feuerfesten Baustoffe nach Tiegeltests untersucht wurden, in denen sich großteils Reaktionsprodukte an der Grenzfläche Feuerfest/Schlacke gebildet haben.

Fayalitische Schlacken

Die Reaktionsprodukte, die sich an der Grenzfläche verschiedener Feuerfestoxide bilden, sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die experimentell bestimmten Phasen und ihre Zusammensetzungen stimmen mit den Berechnungen gut überein. Im Gleichgewicht zwischen Magnesia und der fayalitischen Schlacke bilden sich unter reduzierenden Bedingungen Magnesiawüstit und Olivin [77], [78]. In den Berechnungen sind die Reaktionsprodukte bei geringen Verhältnissen MgO/Schlacke eisenreicher als in den Versuchen. In den Berechnungen beträgt der maximale Gehalt an Eisenoxid im Magnesiawüstit 95 Gew.% unter reduzierenden Bedingungen und 50 Gew.% bei $p_{O_2} = 0,21$ atm, der experimentell untersuchte Magnesiawüstit enthält jedoch maximal 50-70 Gew.% FeO_x . Die Magnesiawüstitschicht wächst in den Korrosionsstudien mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck [79] und unter oxidierenden Bedingungen reagiert Magnesiawüstit zu Magnesiaferrit.

Tabelle 14: Reaktionsprodukte, die sich im Gleichgewicht zwischen verschiedenen Feuerfestoxiden und fayalitischen Schlacken bilden.

Oxid	Referenz	Experimentell bestimmt	Thermochemisch berechnet
MgO	[74], [76]	Magnesiawüstit Olivin	Magnesiawüstit Olivin
	[77], [78], [79], [80]	Magnesiaferrit (oxidierend) Monticellit Merwinit	Magnesiaferrit - Magnetit
Cr ₂ O ₃	[81]	Chromit	Chromit - Magnetit Cristobalit
MgAl ₂ O ₄	[81], [82], [83],	Hercynit	Hercynit Olivin
MgCr ₂ O ₄	[81]	Chromit	Chromit - Magnetit Olivin

In Ausbauproben aus Kupferkonvertoren wurden an der Grenzfläche Feuerfest/fayalitische Schlacke zusätzlich Ca- und Mg-hältige Silikate wie Forsterit, Monticellit und Merwinit beobachtet, die auf die Reaktion der silikathältigen Nebenphasen des Steins mit der Schlacke zurückzuführen sind [74]. In den Berechnungen hinsichtlich der Löslichkeit der silikatischen Nebenphasen tritt als Reaktionsprodukt ein Olivin mit unterschiedlicher Zusammensetzung auf. Durch die Korrosion der Magnesia in der Matrix schwimmen die Magnesia- und Chromitkörner oft bindungslos im silikatischen Infiltrat. Magnesiachromit wird im Vergleich zu Magnesia nur geringfügig angegriffen, was wiederum durch die Berechnungen bestätigt werden konnte.

Das Potential von Feuerfestbaustoffen auf Basis MgO-Al₂O₃ als Ersatz von Magnesiachromit wurde in [82], [83] untersucht. Die fayalitischen Schlacken reagieren mit MgAl₂O₄ durch den Einbau von Fe^{2+} zu einem hercynitähnlichen Spinell und Magnesia reagiert zu Magnesiawüstit. Durch den Einbau von Eisen in den Spinell wird die Schlacke reicher an SiO₂ und durch die Änderung der chemischen Zusammensetzung viskoser.

Die Korrosion der Spinelle MgFe₂O₄, MgCr₂O₄ und MgAl₂O₄ wurde in [81] beschrieben. Die Korrosionsbeständigkeit der Spinelle nimmt von MgCr₂O₄ über MgFe₂O₄ zu MgAl₂O₄ ab. In der Infiltrationszone von Magnesiachromitbaustoffen bildet sich FeCr₂O₄. Mit steigender Entfernung von der Grenzfläche ändert sich die Zusammensetzung des Spinells Richtung (Mg,Fe)Cr₂O₄ bis hin zu reinem MgCr₂O₄. An der Grenzfläche zu MgAl₂O₄ bildet sich

Hercynit. Die experimentell bestimmten Löslichkeiten von MgO, Al₂O₃ und Cr₂O₃ unter verschiedenen Bedingungen sind in Tabelle 15 zusammengefasst und werden mit den berechneten Ergebnissen verglichen.

Tabelle 15: Löslichkeit der Feuerfestoxide in fayalitischen Schlacken.

Oxid	Referenz	Fe/SiO ₂	T [°C]	pO ₂ [atm]	Löslichkeit experimentell [Gew.%]	Löslichkeit berechnet [Gew.%]
MgO	[79]	1,44	1200	10 ⁻¹⁰	7	2,8 – 4,1
	[81]	1,44, 2,05	1200	10 ⁻⁹	2-5	
	[84]	1,64-1,71	1200 1250	10 ^{-10,5} n.b.	6 - 6,3 7,1 - 7,4	
Cr ₂ O ₃	[81]	1,44, 2,05	1200	10 ⁻⁹	0 - 0,4	0 – 0,5
Al ₂ O ₃	[81]	1,44, 2,05	1200	10 ⁻⁹	3 - 11	8 - 11
	[84]	1,64, 1,71	1250	10 ⁻¹¹	12 - 12,5	
	[85]	1,4, 2	1200	10 ⁻⁹	8,8 - 15,8	

Die experimentell bestimmten und berechneten Löslichkeiten von Cr₂O₃ in fayalitischen Schlacken stimmen überein. Die Löslichkeit von Alumina liegt ebenfalls in der Größenordnung der Berechnungen. In den Korrosionsstudien wurde gezeigt, dass die Löslichkeit von Alumina in eisenreicheren Schlacken steigt [81]. Dieser Zusammenhang konnte jedoch mit den Berechnungen nicht bestätigt werden. Die berechnete Löslichkeit von Magnesia stimmt mit den Ergebnissen in [81] überein. Die in [79] und [84] bestimmten Löslichkeiten von Magnesia liegen um 2-3 Gew.% über den berechneten Ergebnissen. Der Unterschied kann im höherem Gehalt an FeO im berechneten Magnesiawüstit und Olivin begründet sein, da diese Phasen dadurch bei geringeren Werten von <A>, d.h. geringeren Verhältnissen MgO/Schlacke, stabil werden und so die Löslichkeit von Magnesia in der Schlacke verringert wird, da das MgO aus dem feuerfesten Baustoff in diesen Reaktionsprodukten eingebaut wird.

Calciumferritische Schlacken

Die Reaktionsprodukte an der Grenzfläche verschiedener Feuerfestoxide sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Reaktionsprodukte, die sich im Gleichgewicht zwischen verschiedenen Feuerfestoxiden und calciumferritischen Schlacken bilden.

Oxid	Referenz	Experimentell bestimmt	Thermochemisch berechnet
MgO	[86]	Magnesiawüstit	Magnesiawüstit
	[87]	Magnesiaferrit (pO ₂ > 10 ^{-7,7} atm)	Magnesiaferrit
Cr ₂ O ₃	[88]	Magnetit Ca(Cr,Fe) ₂ O ₄ Ca ₂ (Fe,Cr) ₂ O ₅	Chromit - Magnetit Ca(Cr,Fe) ₂ O ₄
MgCr ₂ O ₄	[83]	Magnetit	Chromit - Magnesiachromit
	[89]	Chromit	

Magnesia reagiert mit der calciumferritischen Schlacke unter reduzierenden Bedingungen zu Magnesiawüstit mit einem maximalen Gehalt an FeO_x von 45 Gew.%. Bis zu einem pO₂ >

$10^{-7,7}$ atm ist zusätzlich Magnesiaferrit beständig. Der MgO-Gehalt des Spinells schwankt zwischen 8 und 12 Gew.%. Chromit bleibt während des Angriffs calciumferritischer Schlacken in den Versuchen großteils unverändert, es kommt nur zur randlichen Anreicherung an Eisen- und Kupferoxid. Die Lösungsrate der feuerfesten Baustoffe in calciumferritischen Schlacken scheint gering zu sein, aufgrund des geringen Gehalts an Magnesia und Chromoxid in der gebildeten Spinellschicht [83].

In Lösungsversuchen von Cr_2O_3 in calciumferritischen Schlacke treten drei Reaktionsprodukte auf: Magnetit, $\text{Ca}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$ und $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_5$. Geringere Gehalte an CaO in der Schlacke begünstigen die Bildung von Magnetit, höhere Gehalte die Bildung von Dicalciumferrit und $\text{Ca}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$. In den Berechnungen wurde die Bildung von C_2F nicht nachgewiesen. Die experimentell bestimmten Löslichkeiten verschiedener Feuerfestoxide unter verschiedenen Bedingungen sind in Tabelle 17 zusammengefasst und werden mit den berechneten Ergebnissen verglichen.

Tabelle 17: Löslichkeit der Feuerfestoxide in calciumferritischen Schlacken.

Oxid	Referenz	Cu_2O in Schlacke [Gew.%]	T [°C]	$p\text{O}_2$ [atm]	Löslichkeit experimentell [Gew.%]	Löslichkeit berechnet [Gew.%]
MgO	[87]	-	1300	$3,7 \cdot 10^{-4}$ 10^{-6} 10^{-8}	0,9 2 1,6	1,8-3,1
	[90]	-	1300	10^{-6} 10^{-8}	2,2 2	
	[90], [91]	25	1300	$3,7 \cdot 10^{-4}$	2,4	
	[89]	-	1300	0,21	3	
Cr_2O_3	[88]	-	1300	$3,7 \cdot 10^{-4}$	2	0,8-3
	[92]	9,5	1300	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,8	
Al_2O_3	[89]	-	1300	0,21	14	26-30,5
ZrO_2	[89]	-	1300	0,21	10	5
MgCr_2O_4	[90]	-	1300	$3,7 \cdot 10^{-4}$ 10^{-8}	MgO 0,18-0,33 Cr_2O_3 0,29-0,64	MgO 0,9 Cr_2O_3 1,6
	[90], [91]	25	1300	$3,7 \cdot 10^{-4}$	MgO 0,32 Cr_2O_3 0,78	

Die berechneten Löslichkeiten von MgO, Cr_2O_3 und MgCr_2O_4 sind geringfügig höher als die experimentell bestimmten. Sie liegen jedoch in der selben Größenordnung und zeigen den selben Trend. Die höheren Löslichkeiten in den Berechnungen können dem Kupfergehalt der verwendeten Schlacke CF1 zugeschrieben werden. Die Ergebnisse von Korrosionsstudien, die Cu_2O in der Schlacke berücksichtigten, zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Ergebnissen. Die Löslichkeit von Magnesia nimmt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck, steigender Temperatur und steigendem Kupfergehalt in der Schlacke zu [90], [93]. Ein Kupferoxidgehalt von 25 Gew.% erhöht die Löslichkeit von Magnesia von 0,9 auf 2,4 Gew.% bei 1300 °C und $p\text{O}_2 = 3,73 \cdot 10^{-4}$ atm [91]. Dieser Zusammenhang wurde auch mit den Berechnungen nachgewiesen.

Die thermochemisch berechnete Löslichkeit von Alumina bzw. Zirkonia weicht von der experimentell bestimmten ab, da sich die chemische Zusammensetzung der calciumferritischen Schlacke, die in den selbst durchgeführten Berechnungen verwendet

wurde, von den in den Korrosionsstudien eingesetzten Schlacken unterscheidet. Der CaO-Gehalt beeinflusst nämlich maßgeblich die Löslichkeit von Alumina und Zirkonia und die in der Literatur angeführten Schlacken sind ärmer an CaO. Die Löslichkeit von Alumina ist in den Berechnungen daher beinahe doppelt so hoch wie die in der Literatur angeführte aufgrund der steigenden Löslichkeit von Alumina in CaO-reicheren Schlacken. Die Löslichkeit von ZrO_2 in den Berechnungen ist geringer als in den Korrosionsstudien, da die Löslichkeit von Zirkonia in CaO-reicheren Schlacken abnimmt, da Calciumzirkonat bereits bei einem geringeren Verhältnis Feuerfest/Schlacke gebildet werden kann.

5.4.2 Experimentelle Bestimmung der Löslichkeit von MgO in fayalitischen Schlacken

Der berechnete Phasenbestand für das Gleichgewicht zwischen dem Magnesiasinter und der Schlacke F4 bzw. F6 ist in Abbildung 40 bei Versuchsbedingungen ($T = 1550\text{ °C}$, $pO_2 = 0,21\text{ atm}$) dargestellt. Die rot eingezeichneten Linien stellen die Zusammensetzungen der untersuchten Gemenge dar. Die auftretenden Hauptphasen sind Spinell, Olivin, Magnesiawüstit und eine Restschmelze. Die Schlacke F6 führt im Gleichgewicht mit dem Sinter zum vollständigen Verbrauch der Schmelze bei $\langle A \rangle = 32\text{ Gew.}\%$.

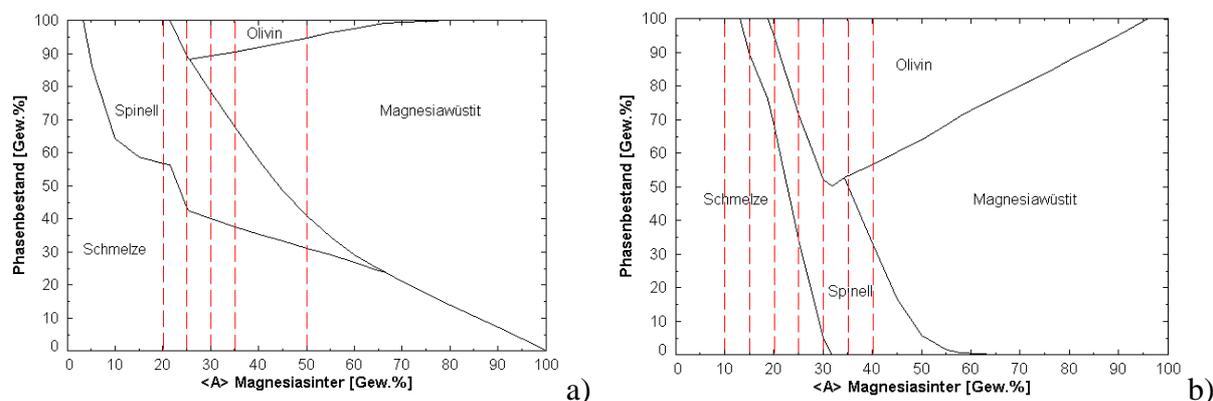


Abbildung 40: Gleichgewicht zwischen MgO und der fayalitischen Schlacke bei $T = 1550\text{ °C}$ und $pO_2 = 0,21\text{ atm}$, a) Schlacke F4, b) Schlacke F6.

Der experimentell bestimmte und berechnete Phasenbestand sowie die Zusammensetzung der stabilen Mischphasen werden verglichen, um die thermochemisch berechneten Ergebnisse zu evaluieren und die Anwendbarkeit unterschiedlicher Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit zu bewerten. Die experimentellen Untersuchungen liefern für Schlacke F4 und F6 qualitativ dasselbe Ergebnis und werden daher im folgenden nur für Schlacke F6 im Detail dargestellt.

Methode I: Gemenge Sinter/Schlacke

Der Vergleich des berechneten Phasenbestands mit den experimentell bestimmten Phasenmengen (optische Phasenanalyse) ist für Schlacke F6 in Abbildung 41 dargestellt.

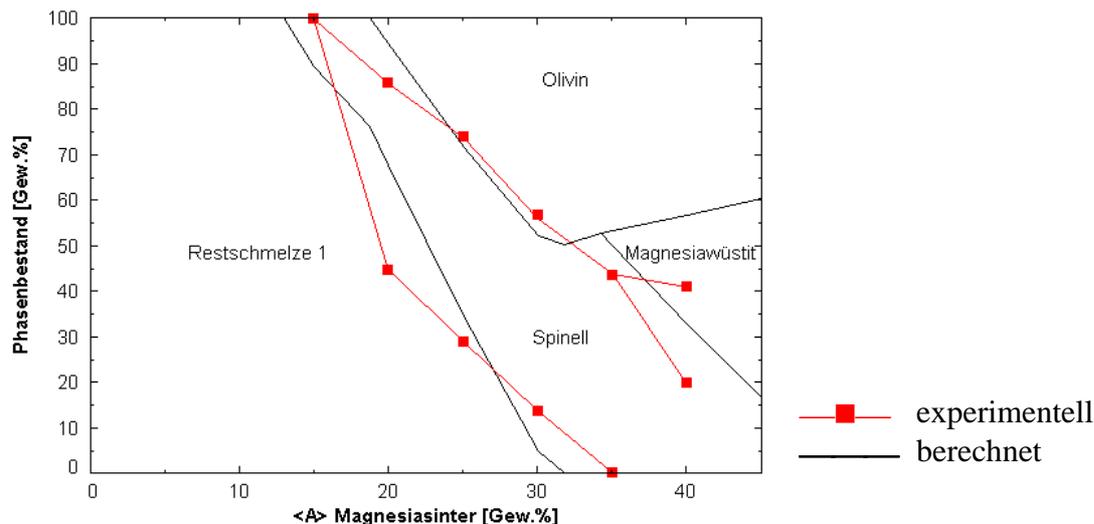


Abbildung 41: Experimentell bestimmter und berechneter Phasenbestand für das Gleichgewicht zwischen Magnesiumsinter und Schlacke F6 bei $T = 1550\text{ °C}$ und $p_{\text{O}_2} = 0,21\text{ atm}$.

Bei $\langle A \rangle = 10$ bzw. 15 Gew.% haben sich keine Phasen bei Versuchstemperatur ausgeschieden. Die schmelzflüssige Schlacke, die bei $T = 1550\text{ °C}$ vorliegt (Restschmelze 1), ist während der Kühlung jedoch nicht vollständig glasartig erstarrt und folgende Phasen haben sich aus ihr gebildet: Magnetitdendriten, Olivin und ein glasig erstarrter Teil der Restschmelze 1, der im weiteren als Restschmelze 2 bezeichnet wird. Die bei Versuchstemperatur gebildeten Phasen (primäre Phasen) können jedoch aufgrund ihrer Morphologie von den Phasen, die während der Kühlung entstanden sind (sekundäre Phasen), eindeutig unterschieden werden. Bei $\langle A \rangle = 20$ Gew.% zeigt sich eine starke Abweichung hinsichtlich der Menge an Restschmelze 1. Die experimentell bestimmte Menge liegt 20 Gew.% unter der berechneten. Diese Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass Olivin und vor allem Spinell in den Versuchen in höheren Mengen gebildet wurden. Mit steigendem $\langle A \rangle$ und steigender Menge an festen Phasen im Gleichgewicht steigt die Übereinstimmung der berechneten und experimentell bestimmten Ergebnisse. Ab $\langle A \rangle = 25$ Gew.% stimmen die ermittelten Mengen quantitativ überein. Ab $\langle A \rangle = 30$ Gew.% ist die experimentell gebildete Menge Olivin höher als die berechnete und in den thermisch behandelten Proben tritt Magnesiawüstit erst bei höheren Werten von $\langle A \rangle$, d.h. ab 40 Gew.%, auf.

Die untersuchten Gemenge Magnesiumsinter/Schlacke F6 sind in Abbildung 42 auflichtmikroskopisch dargestellt. Die bei Versuchstemperatur gebildeten Phasen zeigen eine homogene Zusammensetzung, wodurch darauf geschlossen werden kann, dass das Gleichgewicht erreicht wurde. Die Restschmelze 1 ist nicht glasartig erstarrt und befindet sich im Ungleichgewicht zum Feststoff bei 1550 °C . Die Inhomogenität der eingefrorenen Schmelze ist deutlich durch die Magnetitdendriten und die feinen Ausscheidungen erkennbar. Bei $\langle A \rangle = 30$ Gew.% ist nur noch eine geringe Schmelzmengung vorhanden und bei $\langle A \rangle = 35$ Gew.% hat die Schlacke wie in den Berechnungen bei Versuchstemperatur vollständig zu festen Phasen reagiert.

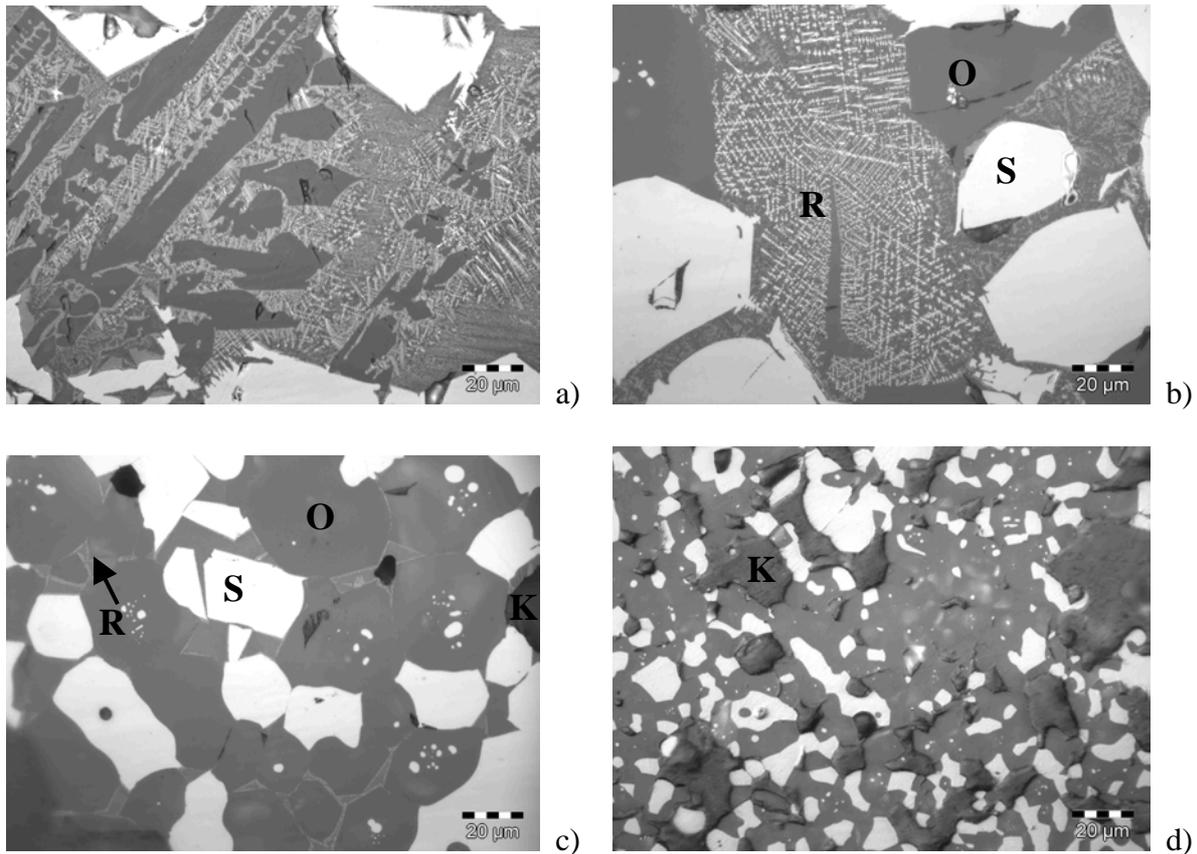


Abbildung 42: Auflichtmikroskopische Darstellung des Gleichgewichts Magnesia-sinter/Schlacke F6, a) $\langle A \rangle = 20$ Gew.%, b) $\langle A \rangle = 25$ Gew.%, c) $\langle A \rangle = 30$ Gew.%, d) $\langle A \rangle = 35$ Gew.%. S Spinell, O Olivin, R Restschmelze, K Kunstharz.

Die experimentell bestimmten (EDX) und berechneten Zusammensetzungen der Phasen Spinell, Magnesiawüstit, Olivin und Restschmelze 1 sind in Abbildung 43 dargestellt. Die Zusammensetzung des Olivins und die Änderung der Zusammensetzung mit steigendem $\langle A \rangle$ stimmen mit den Berechnungen überein. Der Spinell hat jedoch einen höheren MgO-Gehalt verglichen zu den Berechnungen.

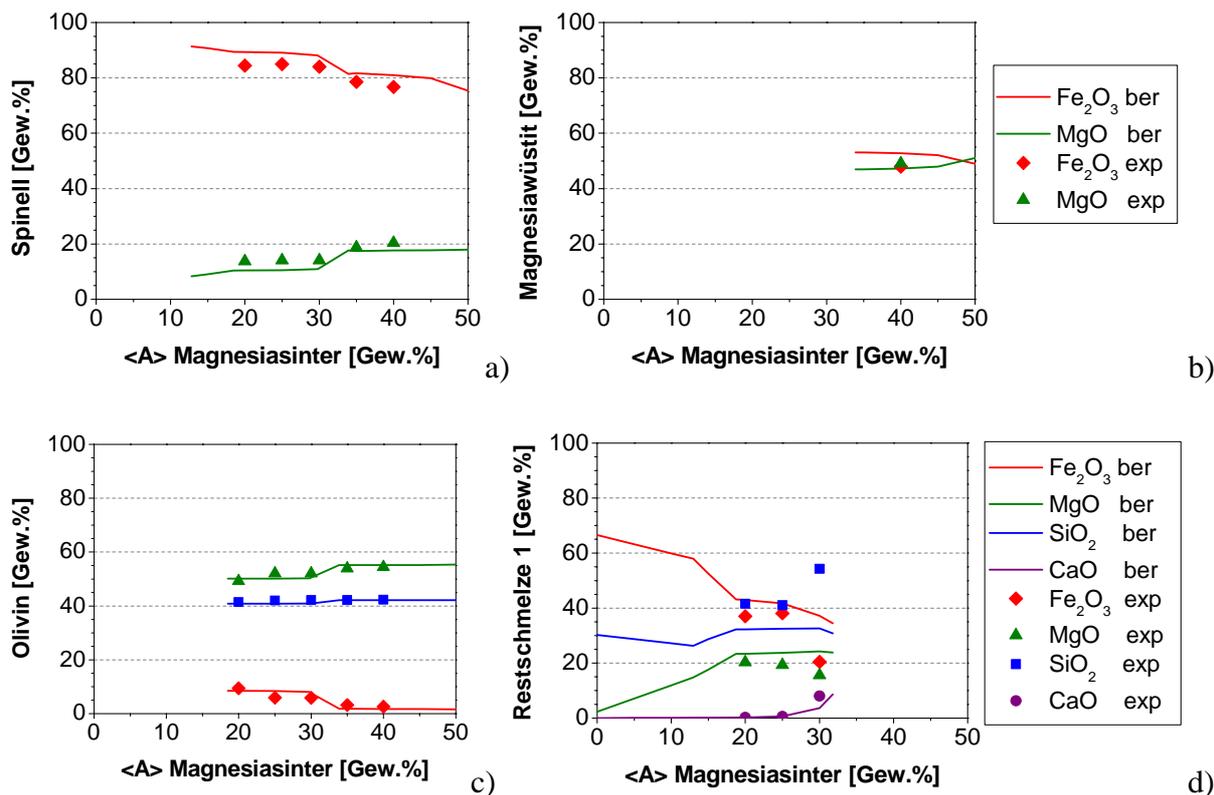


Abbildung 43: Experimentell bestimmte und berechnete Zusammensetzung der Phasen für das Gleichgewicht Magnesiasinter/Schlacke F6 bei $T = 1550\text{ °C}$ und $p_{\text{O}_2} = 0,21\text{ atm}$ in Abhängigkeit von $\langle A \rangle$, a) Spinnell, b) Magnesiawüstit, c) Olivin, d) Restschmelze 1.

Die Restschmelze 1 konnte während der Kühlung nicht eingefroren werden und erstarrte somit nicht vollständig glasartig. Während des Quenchens haben sich Phasen gebildet, deren Analysen sehr inhomogen sind und über einen großen Bereich schwanken (siehe Tabelle 18).

Tabelle 18: Zusammensetzung der sekundären Phasen.

[Gew.%]	Spinnell	Olivin	Restschmelze 2
Fe_2O_3	96	15-30	15-40
MgO	4	22-48	15-30
SiO_2	-	33-40	50-55

Der Bereich, der die Zusammensetzung der ursprünglichen Restschmelze 1 darstellt, kann jedoch trotz Phasenausscheidung während des Quenchens von den bei $T = 1550\text{ °C}$ gebildeten Reaktionsprodukten unterschieden werden und mit Hilfe von Flächenscans wurde auf die chemische Analyse der ursprünglichen Restschmelze 1 geschlossen. Der Mittelwert dieser Flächenscans wird mit der Zusammensetzung der berechneten Restschmelze 1 in Abbildung 43d) verglichen. Die experimentell bestimmte Restschmelze ist reicher an SiO_2 und ärmer an MgO und FeO_x verglichen zu den Berechnungen. Der Unterschied ist durch die Abweichung in der gebildeten Spinnellmenge erklärbar. Durch die höhere Menge an Spinnell in den Versuchen hat mehr Eisen aus der Schmelze zu Spinnell reagiert, wodurch die in den Versuchen stabile Restschmelze eisenärmer und SiO_2 -reicher wurde verglichen zu den Berechnungen. Zusätzlich ist der MgO -Gehalt der experimentell untersuchten Spinelle höher als berechnet, wodurch mehr Magnesia in den Spinell eingebaut wurde und die gelöste Menge an Magnesia in der Schmelze somit abnimmt. Bei $\langle A \rangle = 30\text{ Gew.}\%$ steigt wie in den Berechnungen der CaO -Gehalt der Restschmelze.

Da die Zusammensetzung der bei Versuchstemperatur stabilen Phasen durch die mikroanalytischen Untersuchungen bekannt ist, wurde zum Vergleich zur optischen Phasenanalyse die Menge der stabilen Phasen mit Hilfe der Gehaltsmatrix berechnet (siehe Tabelle 19). Die mit der optischen Phasenanalyse und der Gehaltsmatrix bestimmten Mengen stimmen gut überein. Im Vergleich zu den FactSage Berechnungen ist die Menge an Spinell jedoch höher und die Menge an Restschmelze geringer.

Tabelle 19: Phasenmengen bei $T = 1550\text{ °C}$ und $\langle A \rangle = 20$ bzw. $25\text{ Gew.}\%$, die folgendermaßen bestimmt wurden: optische Phasenanalyse, Gehaltsmatrix, thermochemische Berechnungen.

[Gew.%]	$\langle A \rangle = 20\text{ Gew.}\%$			$\langle A \rangle = 25\text{ Gew.}\%$		
	Optische Phasenan.	Gehaltsmatrix	FactSage	Optische Phasenan.	Gehaltsmatrix	FactSage
Spinell	41,1	41,8	26,6	45,2	45,9	37,3
Olivin	14,5	14	5,7	26,2	30,6	28,3
Restschmelze 1	44,4	44,2	67,7	28,6	23,5	34,4

Da einerseits die Phasenmengen durch die optische Phasenanalyse und andererseits die Zusammensetzung des Olivins und Spinells durch die Mikroanalysen bekannt sind, kann die Gehaltsmatrix anstelle der Phasenmengen auch in Hinblick auf die Zusammensetzung der Restschmelze aufgelöst werden. Die mit Hilfe der Massenbilanzgleichungen ermittelte Zusammensetzung der Restschmelze wird für $\langle A \rangle = 20$ bzw. $25\text{ Gew.}\%$ mit der mikroanalytisch bestimmten und thermochemisch berechneten Zusammensetzung in Tabelle 20 verglichen. Die Zusammensetzung der Restschmelze, die mikroanalytisch bestimmt wurde, stimmt gut mit den Ergebnissen aus den Massenbilanzgleichungen überein. Dies lässt darauf schließen, dass der Bereich der bei $T = 1550\text{ °C}$ stabilen Restschmelze eindeutig von den Reaktionsprodukten abgegrenzt werden konnte und die Zusammensetzung der Restschmelze 1 somit trotz nicht glasartiger Erstarrung mit Hilfe von Flächenscans bestimmt werden kann.

Tabelle 20: Zusammensetzung der Restschmelze 1, die folgendermaßen bestimmt wurde: mikroanalytisch, Gehaltsmatrix, thermochemische Berechnungen.

[Gew.%]	$\langle A \rangle = 20\text{ Gew.}\%$			$\langle A \rangle = 25\text{ Gew.}\%$		
	Mikroanalytisch	Gehaltsmatrix	FactSage	Mikroanalytisch	Gehaltsmatrix	FactSage
MgO	20,4	19,9	23,7	19,6	22,7	24,2
SiO ₂	42,7	41,1	32,7	41,8	41,2	33,2
Fe ₂ O ₃	36,9	39,0	43,6	38,6	36,1	42,6

Um die Phasenausscheidung während des Quenchens thermochemisch zu beschreiben, wurde die Abkühlung der Restschmelze im Ungleichgewicht berechnet. Die Zusammensetzung der experimentell bestimmten Restschmelze 1, d.h. bei $T = 1550\text{ °C}$, wurde in den Berechnungen verwendet und der Phasenbestand in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt. Spinell, Olivin und Pyroxen scheiden sich während der Kühlung aus und liegen bis zur Unterschreitung der Solidustemperatur neben einer Restschmelze 2 vor. Der MgO- und Fe₂O₃-Gehalt der Restschmelze 2 sinkt mit abnehmender Temperatur und der SiO₂-Gehalt steigt. Ein Vergleich der Mikroanalysen der Restschmelze 2 der bei $T = 1550\text{ °C}$ gequenchten Probe mit den Berechnungen führt zu einer Übereinstimmung bei $T = 1350\text{--}1420\text{ °C}$, wodurch darauf geschlossen werden kann, dass die Restschmelze 2 bei diesen Temperaturen eingefroren wurde.

In den Versuchen mit der Schlacke F4 ist wie berechnet bei $\langle A \rangle = 30$ Gew.% Magnesiawüstit neben Spinell, Olivin und der Restschmelze beständig. Die Zusammensetzung des Spinells und Olivins korreliert mit den Berechnungen, wobei der Spinell wieder einen höheren MgO-Gehalt aufweist. Der Magnesiawüstit weicht jedoch deutlich von den Berechnungen ab, er ist eisenreicher und magnesiärmer. Die Zusammensetzung der Restschmelze 1 ist wiederum zu SiO₂- und CaO-reich und eisenarm.

Methode II: Feuerfester Stein/Schlacke

Die auftretenden Phasen und Phasenzusammensetzungen in den Versuchen der Methode II entsprechen den Erkenntnissen, die mit Methode I gewonnen wurden. Die Grenzfläche des feuerfesten Steins in Kontakt mit der Schlacke F6 ist in Abbildung 44 dargestellt.

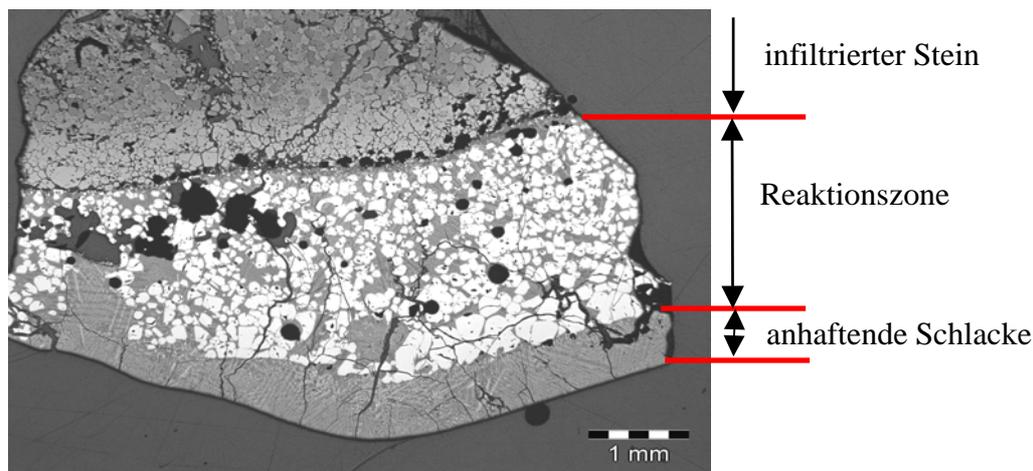


Abbildung 44: Auflichtmikroskopische Darstellung der Grenzfläche feuerfester Stein/Schlacke F6 bei $T = 1550$ °C, $pO_2 = 0,21$ atm und einer Haltezeit von 72 h.

Die Grenzfläche und die anhaftende Reaktionsschicht wurden in drei verschiedene Bereiche eingeteilt: infiltrierter Stein, Reaktionszone, anhaftende Schlacke. Die Dicke der Reaktionszone und des infiltrierten Bereichs werden in Abhängigkeit der Haltezeit in Abbildung 45 dargestellt. Das Wachstum der Infiltrations- und Reaktionszone erfolgt linear mit der Wurzel der Zeit. Der Ausreißer bei $t = 1,5$ h ist aufgrund nichtlinearer Vorgänge durch den Aufbau der Diffusionsschicht zurückzuführen.

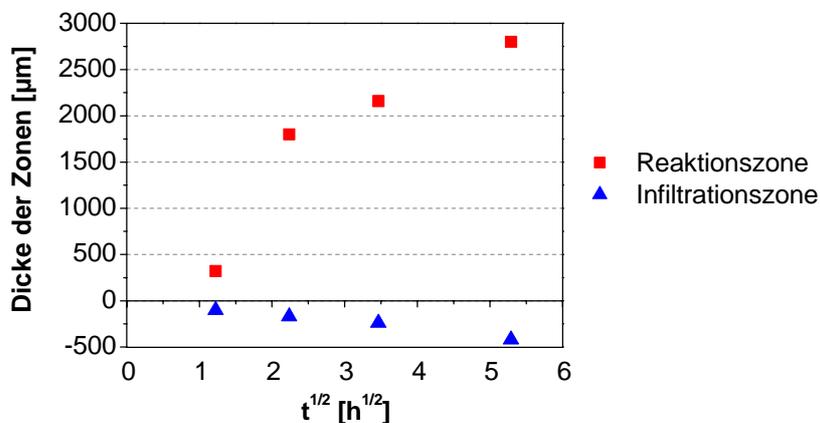


Abbildung 45: Dicke der Reaktions- und Infiltrationszone in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Das Wurzelzeitgesetz entsprechend Gleichung (21) beschreibt diesen linearen Zusammenhang, der ein Indikator für einen diffusionskontrollierten Lösungsprozess ist:

$$\Delta x = K\sqrt{t} \quad (21)$$

Die Bereiche infiltrierter Stein, Reaktionszone und anhaftende Schlacke sind in Abbildung 46 auflichtmikroskopisch dargestellt. Im Bereich infiltrierter Stein sind Magnesiawüstit und ein forsteritischer Olivin beständig. Die Magnesia hat bereits einen erheblichen Anteil an Eisenoxid ($\text{FeO}_{x/\text{max}}$ 50 Gew.%) eingebaut. Der Eisengehalt sinkt mit steigender Entfernung von der Grenzfläche. Zwischen dem infiltrierten Stein und der Reaktionszone bildet sich nach einer Reaktionszeit von 72 h eine forsteritische Olivinschicht. In der Reaktionszone ist Spinell neben Olivin und einer Restschmelze beständig. Die Restschmelze 1 ist analog zu Methode I nicht vollständig glasartig erstarrt und Phasen scheiden sich während des Kühlens aus. In der anhaftenden Schlackenschicht treten keine primären Phasen (Phasen, die sich bei Versuchstemperatur gebildet haben) auf, jedoch sekundäre Phasen (Phasen, die während der Kühlung entstanden sind) wie Spinellendriten, fein verteilte Olivine und eine Restschmelze 2.

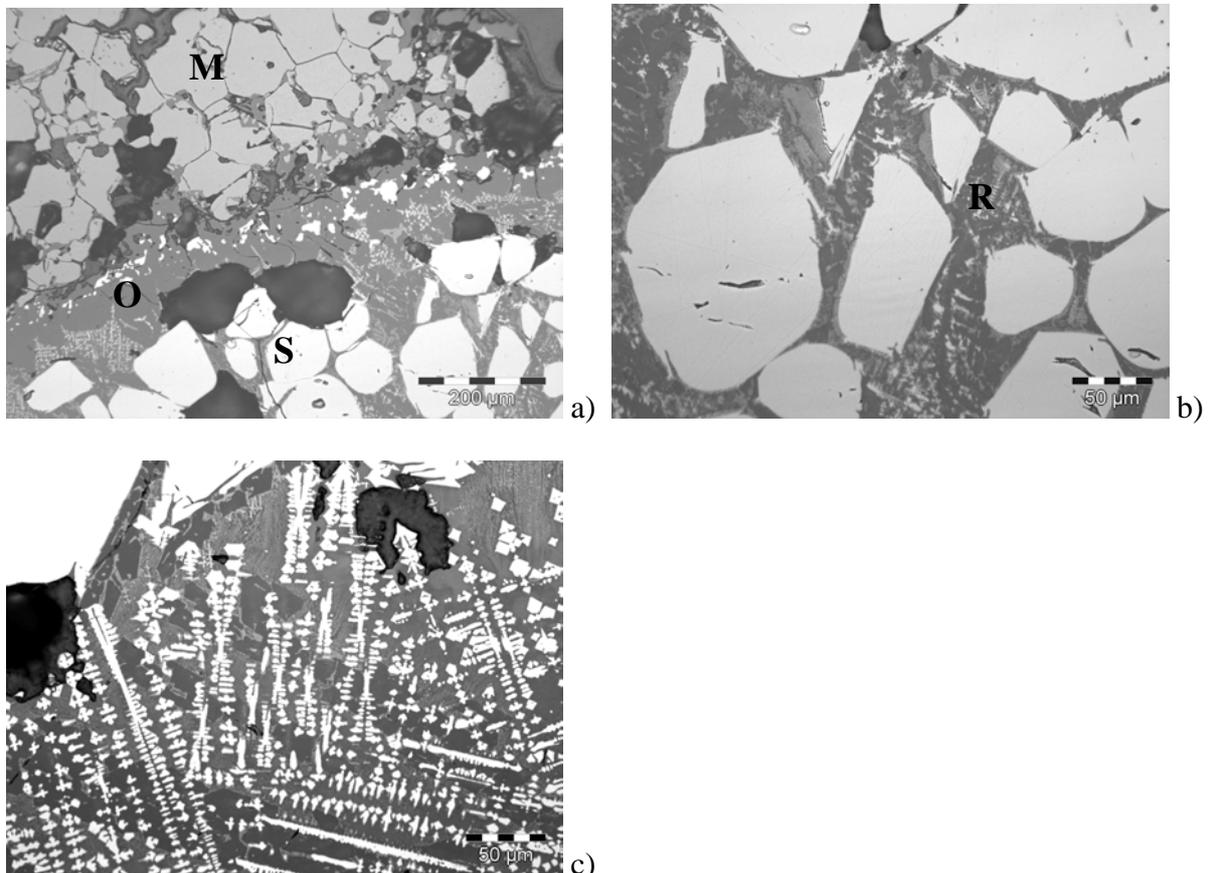


Abbildung 46: Auflichtmikroskopische Darstellung der Grenzfläche feuerfester Stein/Schlacke F6 bei $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p\text{O}_2 = 0,21 \text{ atm}$, a) Infiltrierter Stein und Reaktionszone, b) Reaktionszone, c) anhaftende Schlacke. S Spinell, O Olivin, M Magnesiawüstit, R Restschmelze.

Die chemischen Zusammensetzungen des bei Versuchstemperatur gebildeten Spinells und Olivins entsprechen den thermochemischen Berechnungen. Der Olivin, der im Gleichgewicht mit Magnesiawüstit ist, hat einen höheren MgO-Gehalt als der Olivin, der im Gleichgewicht

zu Spinell steht. Der Olivin im Bereich infiltrierter Stein ist demnach magnesiareicher als in der Reaktionszone, in welcher der Eisengehalt des Olivins um 8 Gew.% zunimmt. Die Restschmelze ist erneut zu SiO₂-reich und eisenarm verglichen zu den thermochemischen Berechnungen.

Die Ergebnisse, die mit den Versuchen der Methode I und II erzielt wurden, haben gezeigt, dass sich sekundäre Phasen während des Kühlens ausgeschieden haben und die im Wasserbad erzielte Kühlrate nicht ausreichte, um die Restschmelze bei T = 1550 °C vollständig glasartig zu erstarren. Dass die Kühlrate, die mit einer Abschreckflüssigkeit erzielt wird, nicht hoch genug ist, um eine eisenhaltige Schmelze glasartig zu erstarren, wurde auch in [94] beschrieben und zwei Methoden, mit denen höhere Abkühlgeschwindigkeiten erzielt werden, vorgeschlagen: zum einen die „splat-cooling“ Technik, bei der kleine Mengen an geschmolzener Probe gegen eine kalte Platte gedrückt werden, und zum anderen die Walzentechnik, bei der die Schmelze zwischen zwei rotierenden Walzen abgeschreckt wird. Diese beiden Versuchsanordnungen waren jedoch nicht zugänglich. Um höhere Kühlraten zu erzielen, wurden jedoch Versuche mit der Levitationstechnik durchgeführt. Mit dieser Methode werden höhere Kühlraten aufgrund kleiner Probengrößen und dem direkten Kontakt der Probe mit dem gasförmigen Kühlmedium erzielt.

Methode III: Levitation

In Abbildung 47 ist der Temperaturverlauf der Probe während des Kühlprozesses in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Die Temperatur steigt während des Kühlens an, was auf eine exotherme Reaktion, d.h. eine Kristallisation der Probe, schließen lässt.

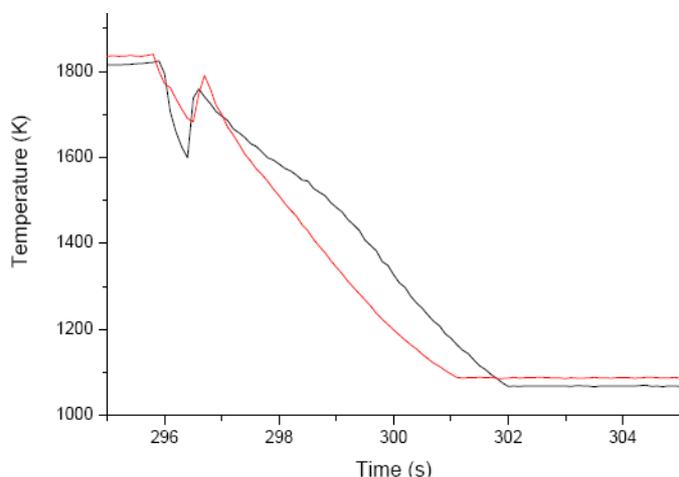


Abbildung 47. Temperaturverlauf der Probe Magnesiumsinter/Schlacke F6 während des Kühlens von T = 1550 °C und bei pO₂ = 0,21 atm. Die rote bzw. die schwarze Kurve entsprechen den gemessenen Temperaturen unter bzw. über der Probe.

Mikroskopische Untersuchungen belegen, dass sich sekundäre Phasen aus der Restschmelze 1 während des Kühlens gebildet haben (siehe Abbildung 48). Der mit Methode I und Methode III bestimmte Phasenbestand und die Zusammensetzung der Phasen unterscheiden sich nicht. Die Reaktionsprodukte sind wiederum Olivin und Spinell und in der Restschmelze 1 treten erneut feine Ausscheidungen auf. Die bei Versuchstemperatur gebildeten Reaktionsprodukte in den Proben der Methode III sind verglichen zu Methode I nicht idiomorph ausgebildet, da die Reaktionszeit kürzer ist.

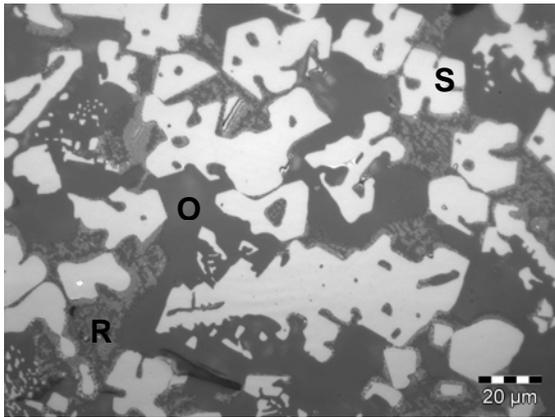


Abbildung 48: Auflichtmikroskopische Darstellung des Gleichgewichts Magnesia-sinter/Schlacke F6 bei $\langle A \rangle = 25$ Gew.%, $T = 1550$ °C und $pO_2 = 0,21$ atm. S Spinell, O Olivin, R Restschmelze.

Die thermochemisch berechneten Ergebnisse konnten mit allen drei Methoden in Hinblick auf den qualitativen Phasenbestand und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte (Olivin, Spinell) nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung der Restschmelze und die Menge an gebildeten Phasen weichen jedoch von den Berechnungen ab. Die Restschmelze ist zu SiO_2 -reich und eisenarm und des weiteren ist die Menge an Spinell in den Versuchen höher und jene an Restschmelze geringer verglichen zu den Berechnungen. Diese Abweichungen liegen jedoch in einem tolerierbaren Bereich. Die Ergebnisse, die mit den Versuchen der Methode I und II erzielt wurden, haben gezeigt, dass sich sekundäre Phasen während des Kühlens ausgeschieden haben und die im Wasserbad erzielte Kühlrate nicht ausreichte, um die Restschmelze bei $T = 1550$ °C vollständig glasartig zu erstarren. Solange jedoch der Bereich der Restschmelze klar von den Reaktionsprodukten abgegrenzt werden kann, ist es möglich ihre Zusammensetzung über Flächenscans zu bestimmen. Dennoch ist es anzustreben, dass die Restschmelze bei Versuchstemperatur vollständig eingefroren wird und glasartig erstarrt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit verschiedener Feuerfestkomponenten sollte Methode I bzw. Methode III herangezogen werden, da sich durch die verwendeten feinen Pulver das Gleichgewicht in kürzerer Zeit einstellt. Um die Restschmelze vollständig glasartig zu erstarren sollte jedoch zusätzlich die in [94] beschriebene Walzentechnik oder eine mikroanalytische In-situ Untersuchung der Probe bei Versuchstemperatur in Betracht gezogen werden.

5.5 Ansätze zur Verminderung der Korrosion

Eisen-calciumsilikatische Schlacken

Das Lösungsverhalten der Feuerfestoxide in den verschiedenen Schlacken der Nichteisenmetallindustrie wurde für den direkten und indirekten Fall beschrieben. Ob in der betrieblichen Praxis eine direkte oder indirekte Lösung vorliegt, hängt maßgeblich von der Gesamtverschleißrate ab, die mit steigender Badbewegung und Erosionsrate zunimmt. Die direkte Lösung tritt im Fall hoher Verschleißraten auf und ist der maßgebliche Lösungsmechanismus in der betrieblichen Praxis wie mit Hilfe von Ausbauproben aus Aggregaten der Nichteisenmetallindustrie nachgewiesen werden kann. Die Löslichkeiten von MgO , Cr_2O_3 und MgCr_2O_4 in FCS Schlacken sind für die direkte Lösung merklich geringer verglichen zu den fayalitischen Schlacken. Zusätzlich ist die Löslichkeit von ZrO_2 in der Größenordnung der chromhaltigen Phasen und stellt thermochemisch gesehen eine Alternative zu Chromoxid dar. Die FCS Schlacken, vor allem FCS3 und FCS4, zeigen demnach eine geringere Aggressivität gegenüber dem Feuerfestmaterial und ihre Verwendung kann zu einer Verminderung der Korrosion ausgewählter Feuerfestmaterialien führen. Der Einsatz von FCS Schlacken kann einerseits zur Erhöhung der Korrosionsresistenz chromhaltiger Produkte führen, andererseits auch einen Beitrag zur chromfreien Zustellung liefern. Prozesstechnische Fragen, wie z.B. können FCS Schlacken die Schlackenarbeit übernehmen, dürfen jedoch nicht außer Acht gelassen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde der mögliche Zusammensetzungsbereich der FCS Schlacke eingegrenzt, im weiteren ist jedoch eine Feinabstimmung erforderlich um die optimale Zusammensetzung zu finden, bei welcher die Lösungsrate ein Minimum erreicht.

Calciumferritische Schlacken

In calciumferritischen Schlacken ist im Vergleich zu den fayalitischen Schlacken die Dominanz von Cr_2O_3 in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit nicht gegeben. Die Löslichkeit von Cr_2O_3 liegt im direkten Fall über jener von Magnesia und ein Ersatz der Magnesiachromitzustellung wäre demnach thermochemisch gesehen durch eine reine Magnesiazustellung möglich.

Feuerfestmaterial auf Basis $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$

Ein Ersatz von Magnesiachromit durch Zustellungen auf Basis $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ist für Schlacken mit einem hohen Anfangsgehalt an Alumina denkbar. Die Schlacke F4 weist z.B. eine geringe Löslichkeit an Alumina und MgAl_2O_4 auf. Um ein Ersatzmaterial für Magnesiachromit zu finden, muss daher bei der Auswahl der feuerfesten Baustoffe auf die Fahrweise der einzelnen Kupferhütten und der damit verbundenen Zusammensetzung der fayalitischen Schlacken Rücksicht genommen werden.

Prozesskontrolle

Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Lösungskorrosion maßgeblich von den Prozessbedingungen Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängt. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur führt zu einer erhöhten Lösungsrate. Die Prozesskontrolle spielt demnach ebenfalls eine bedeutende Rolle in der Minimierung der Lösungskorrosion. Während des Prozesses ist darauf zu achten, dass keine Erhöhung der Sauerstoffaktivität eintritt und der Sauerstoffpartialdruck so reduzierend wie möglich gehalten wird.

6 Löslichkeit feuerfester Baustoffe in Schlacken des Elektrolightbogenofens

6.1 Korrosionsbedingungen

6.1.1 Schlacke

Ein Drittel der weltweiten Stahlproduktion erfolgt bereits über die EAF-Route [95]. Zwei bis drei Schrottkörbe werden in einer Charge eingeschmolzen. In diesem Zusammenhang ist auch der Ausdruck Zyklus gebräuchlich. Nach mündlichen Informationen der Firma RHI AG werden im Elektrolightbogenofen 6,95 kg Feuerfestmaterial pro Tonne Stahl verbraucht. Davon entfallen 0,6 kg auf Magnesiicarbonsteine, 1,197 kg auf Reparaturmassen und der Rest sind Baumassen und Abstichmassen. EAF-Schlacken werden aus folgenden Komponenten gebildet: 70 Gew.% gesteinsähnliche Bestandteile des Schrotts (Schutt, oxidierte Metalle wie z.B. Fe, Mn, Si), 25 Gew.% Schlackenconditionierer (Brantkalk) und 5 Gew.% Sand, Kies und gelöstes Feuerfestmaterial.

In der vorliegenden Arbeit werden neun EAF-Schlacken aus drei unterschiedlichen Stahlwerken (A bis C) untersucht. Die Schlacken A stellen langjährige Durchschnittsanalysen dar, die Schlacken B und C wurden mit Ausnahme von B-III im Betrieb nach dem Abstich gezogen. Die Analyse B-III spiegelt die Zusammensetzung der Schlacke nach dem ersten Zyklus wieder. Die chemische Zusammensetzung der Schlacken (siehe Tabelle 21) entspricht jener, die in den thermochemischen Berechnungen eingesetzt wird und stellt 97 Gew.% der Gesamtanalyse dar, die Oxide P_2O_5 , Na_2O , TiO_2 und BaO wurden vernachlässigt.

Tabelle 21: Chemische Zusammensetzung der EAF-Schlacken.

	A-I	A-II	A-III	B-I	B-II	B-III	C-I	C-II	C-III
CaO	31,6	34,6	37,9	37,4	40,5	48,8	39,1	53,2	43,1
Fe ₂ O ₃	25,5	34,1	33,4	24,0	24,0	17,8	20,7	14,2	20,3
SiO ₂	22,4	13,5	12,5	18,8	17,7	17,8	18,6	16,3	17,3
Al ₂ O ₃	12,2	9,3	8,6	11,5	9,4	8,4	7,2	5,1	7,1
MnO	5,1	5,5	4,9	3,1	3,1	3,1	2,1	2,0	2,0
MgO	3,1	3,1	2,7	5,2	5,2	4,2	12,4	9,2	10,2
C/S	1,41	2,57	3,02	2,0	2,29	2,76	2,11	3,25	2,47

Das C/S Verhältnis der Schlacken reicht von 1,41 bis 3,25 und ist ein Indikator für die unterschiedlichen Fahrweisen in EAF-Stahlwerken [96]. Das C/S Verhältnis korreliert mit dem Eisengehalt der Schlacken, d.h. mit steigendem C/S Verhältnis sinkt der Eisengehalt. Die Analysen zeigen deutlich, dass innerhalb eines Stahlwerks die Zusammensetzung der Schlacke stark schwankt. Schlacke A-I hebt sich durch ein geringeres C/S Verhältnis von den anderen Schlacken deutlich ab. Die Fahrweise im Stahlwerk A hat sich während der Untersuchungen in Richtung Schlackenzusammensetzung A-II und A-III, d.h. zu einem höheren C/S Verhältnis, geändert. Die Schlacken B und C weisen eine ähnliche Basizität auf, unterscheiden sich aber grundlegend in ihrem Magnesiagehalt. Im Stahlwerk C wird die Schlacke anscheinend mit Magnesia gesättigt um den Verschleiß feuerfester Baustoffe zu minimieren. Nach dem ersten Zyklus (Schlacke B-III) ist die Schlacke basischer und dadurch weniger aggressiv. Zusätzlich hat sie einen geringeren Eisengehalt verglichen zu den Schlacken zum Zeitpunkt des Abstichs.

Im Elektrolightbogenofen herrschen folgende Bedingungen: $pO_2 = 10^{-12}$ atm, $T = 1600-1620$ °C beim bzw. kurz vorm Abstich [66],[95]. Der Sauerstoffpartialdruck wurde in den

Berechnungen so gewählt, dass die Oxidation des metallischen Eisens zu Wüstit vermieden wird (siehe Gleichung (22)):



Der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck dieser Reaktion wird in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 49 dargestellt.

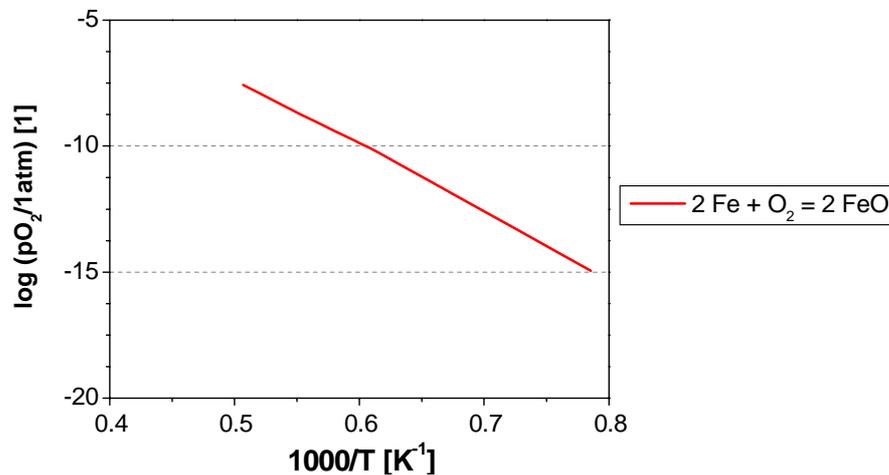


Abbildung 49: Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit der Temperatur für die Reaktion entsprechend Gleichung (22).

Bei einer Prozesstemperatur von 1650 °C ist der erforderliche Partialdruck $< 10^{-8}$ atm um eine Oxidation des Eisens zu vermeiden. Die Berechnungen wurden daher, wenn nicht weiter spezifiziert, bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 10^{-9}$ atm und einer Temperatur von 1650 °C durchgeführt.

6.1.2 Feuerfester Baustoff

In der Schlackenzone des Elektrolichtbogenofens werden Magnesiicarbonsteine und eine basische Reparaturmasse eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung der untersuchten feuerfesten Baustoffe ist in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Chemische Zusammensetzung der feuerfesten Baustoffe.

Gew. %	MgO-C Stein	Masse A	Masse B	Masse C
MgO	97	90,1	74,9	81
CaO	1,8	3,1	15,0	1,6
SiO ₂	0,6	5,4	3,0	10,0
Fe ₂ O ₃	0,4	0,4	5,7	3,5
Al ₂ O ₃	0,2	1,0	1,0	1,9
C/S	3,0	0,57	5,0	0,16
Restkohlenstoff	14	-	-	-
Bindung	Kohlenstoff	Wasserglas	Wasserglas	Chemisch

Die in den Stahlwerken eingesetzten Magnesiicarbonsteine unterscheiden sich nicht in der chemischen Analyse sondern nur in der Art der verwendeten Rohstoffe (Schmelzmagnesia, LC-Magnesiumsinter). In den Stahlwerken werden drei unterschiedliche basische Reparatur-

massen eingesetzt, die mit dem gleichen Buchstaben wie das Stahlwerk bezeichnet werden. Diese Massen unterscheiden sich im C/S Verhältnis.

6.2 Charakterisierung der EAF-Schlacken

6.2.1 Phasenbestand

Die Predominance Diagramme der Schlacken B-I und C-I werden exemplarisch in Abbildung 50 dargestellt.

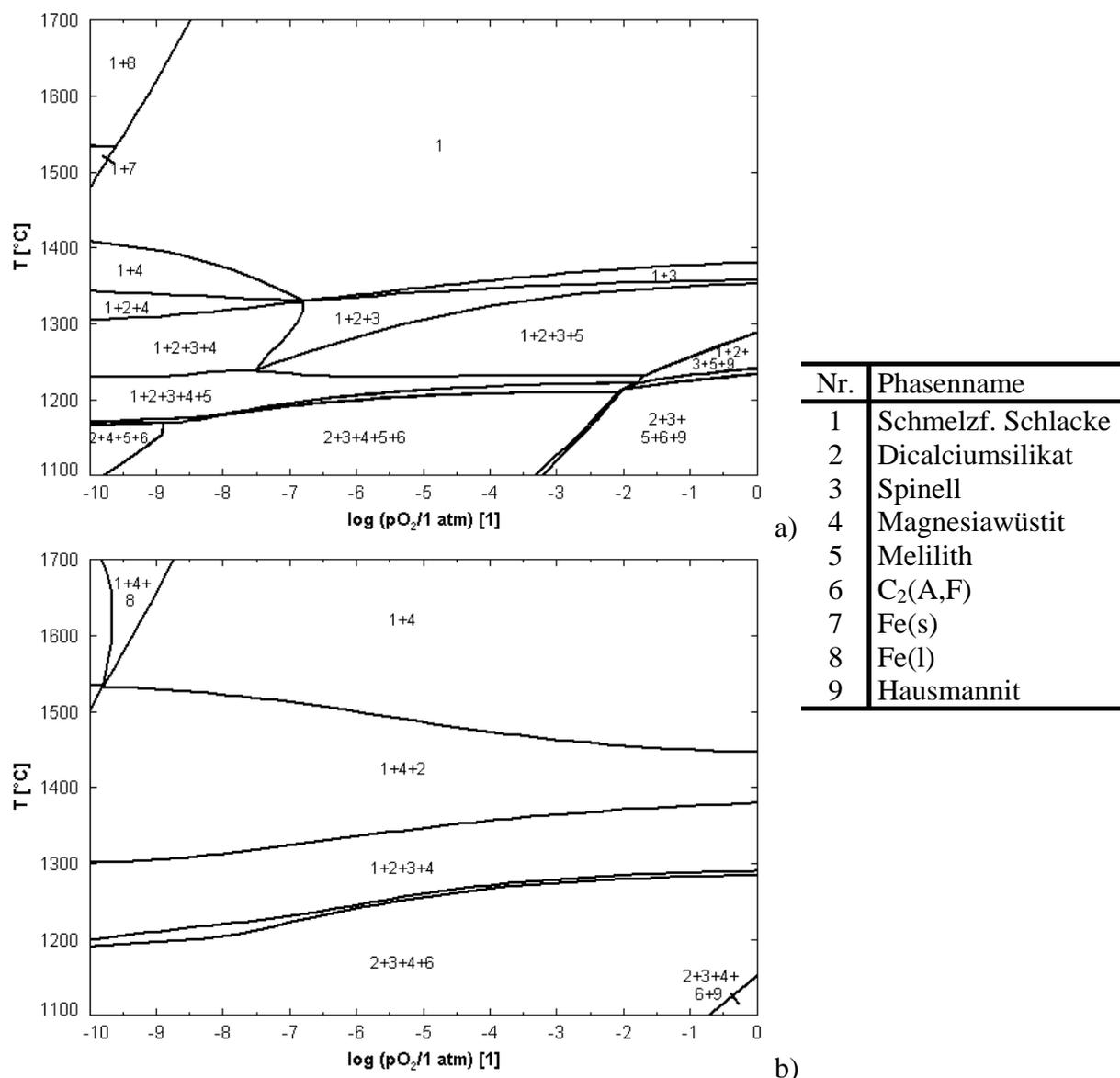


Abbildung 50: Predominance Diagramm der Schlacken a) B-I, b) C-I.

Die berechneten Hauptphasen sind Dicalciumsilikat, C₂(A,F), Spinell und ein Magnesia-Manganwüstit. Zusätzlich tritt Melilith und Hausmannit auf. Mit abnehmenden Sauerstoffpartialdruck wird neben der schmelzflüssigen Schlacke metallisches Eisen bzw. eine eisenhaltige Metallschmelze stabil. Der Spinell ist eine Mischphase aus Magnetit und Magnesiaferrit. Der berechnete Magnesiawüstit in den Schlacken A und B ist bei geringen Temperaturen manganreich ($MnO_{\max} = 70$ Gew.%) und mit steigender Temperatur nimmt der Eisenoxid- bzw. Magnesiagehalt zu (80 Gew.% bzw. 20 Gew.%). Die Schlacken C haben im

Vergleich zu den Schlacken A und B einen hohen Magnesiumgehalt. Der Magnesiawüstit hat bereits bei geringeren Temperaturen einen MgO-Gehalt von 50 Gew.%, der mit steigender Temperatur bis auf 90 Gew.% zunimmt. Aus dem Predominance Diagramm der Schlacke C-I ist ersichtlich, dass die Schlacke bei Betriebsbedingungen bereits an Magnesia gesättigt ist. Die Schlacke C-II ist zusätzlich an CaO gesättigt. Die Menge an Melilith nimmt in den EAF-Schlacken mit steigendem C/S Verhältnis ab und die Mengen an Dicalciumsilikat und Dicalciumferrit nehmen zu. Die Primärausscheidungsfelder sind mit Ausnahme von Schlacke A-I Dicalciumsilikat bzw. Spinell bei oxidierenden Bedingungen und Magnesiawüstit bei reduzierenden Bedingungen. In Schlacke A-I kommt das Primärausscheidungsfield Melilith zu tragen. Die Schlacken B und C wurden röntgendiffraktometrisch untersucht und folgende Hauptphasen bestimmt: Dicalciumsilikat, Tricalciumphosphat und ein Magnesia-Manganwüstit. Dicalciumferrit, Grossular und Calciumoxid treten vereinzelt auf.

6.2.2 Aufschmelzverhalten

Die Liquidustemperaturen der neun untersuchten EAF-Schlacken sind in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks in Abbildung 51 dargestellt.

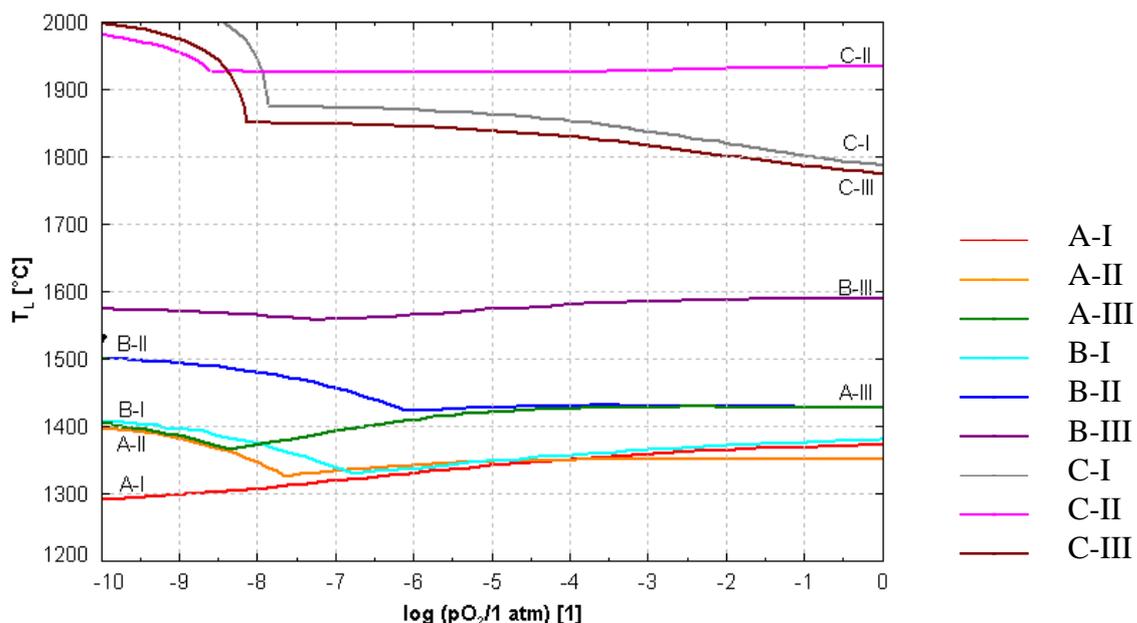


Abbildung 51: Liquidustemperaturen der EAF-Schlacken in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

Je geringer das C/S Verhältnis der Schlacken ist, desto geringer ist die Liquidustemperatur. Die Liquidustemperaturen (mit Ausnahme von A-I) weisen bei $pO_2 = 10^{-6}$ - 10^{-9} atm ein Minimum auf. Die Zunahme der Liquidustemperatur bei geringem Sauerstoffpartialdruck ist mit einer Änderung des Primärausscheidungsfieldes verbunden. Die Liquidustemperaturen der Schlacken zeigen eine geringe Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Sie unterscheiden sich mit Ausnahme von C-I und C-III unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen um weniger als 100 °C. Bei $pO_2 = 10^{-9}$ atm steigt die Liquidustemperatur mit steigendem C/S Verhältnis von 1300 °C (A-I) auf 1560 °C (B-III). Die Schlacken C schmelzen aufgrund ihrer Magnesiasättigung erst bei 1800–1900 °C vollständig auf. Die Temperatur, ab der nur Magnesia neben der schmelzflüssigen Phase stabil ist, liegt bei 1530-1640 °C und somit in der Größenordnung der Liquidustemperaturen der Schlacken B. Die Solidustemperaturen der

Schlacken steigen mit steigendem Sauerstoffpartialdruck und liegen zwischen 1100 °C und 1220°C.

Die berechneten und die mit Hilfe der Differentialthermoanalyse experimentell bestimmten Solidus- und Liquidustemperaturen unter Luftatmosphäre werden für die Schlacken B und C in Tabelle 23 verglichen.

Tabelle 23: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Solidus- und Liquidustemperaturen der Schlacken B und C bei $pO_2 = 0,21$ atm.

	T_S [°C]		T_L [°C]	
	experimentell	berechnet	experimentell	berechnet
B-I	1238	1225	1351	1378
B-II	1283	1237	1399	1411
B-III	1231	1265	n.b.	1573
C-I	1287	1281	n.b.	1780
C-II	1222	1349	n.b.	1918
C-III	1269	1281	n.b.	1751

Die Solidustemperaturen liegen mit Ausnahme von Schlacke B-II in der Größenordnung der berechneten Ergebnisse. Sie unterscheiden sich um ± 30 °C. Die Liquidustemperaturen der Schlacken B-I und B-II stimmen ebenfalls gut mit den Berechnungen überein. Die Liquidustemperaturen der restlichen Schlacken konnten nicht experimentell bestimmt werden, da sie oberhalb des Arbeitsbereiches des verwendeten Geräts liegen.

6.3 Thermochemische Berechnung der Phasenzusammensetzung der Feuerfestbaustoffe

Die stabilen Phasen und die Menge an schmelzflüssiger Phase der feuerfesten Baustoffe wurden bei einer Prozesstemperatur von 1650 °C bestimmt, siehe Tabelle 24. Für den MgO-C Stein wurde nur die Phasenzusammensetzung der entkohlten Schicht auf Basis der Oxidanalyse berechnet. Die Oxidationsbeständigkeit des Kohlenstoffs wurde nicht untersucht. Die Nebenphasen sind bei einem hohen C/S Verhältnis Dicalciumsilikat und CaO und bei einem geringen Forsterit. Die Menge an schmelzflüssiger Phase in den Massen reicht von 9,4 bis 17,4 Gew.%.

Tabelle 24: Phasenbestand der feuerfesten Baustoffe bei $T = 1650$ °C.

	MgO	C ₂ S	CaO	M ₂ S	Schmelze
Entkohlte Schicht MgO-C Stein	98,3	1,7	-	-	-
Masse A	86,2	-	-	-	13,8
Masse B	80	3,3	7,3	-	9,4
Masse C	74,2	-	-	7,5	18,3

6.4 Thermochemische Berechnung der Löslichkeit feuerfester Baustoffe

Das Lösungsverhalten feuerfester Baustoffe in EAF-Schlacken wurde sowohl für einzelne feuerfeste Komponenten als auch für geformte (MgO-C Steine) und ungeformte feuerfeste Baustoffe (Reparaturmassen) bestimmt. Die Löslichkeit unterscheidet sich für den direkten und indirekten Fall nur geringfügig und daher wird nur das Verhalten im Fall der indirekten Lösung dargestellt.

6.4.1 Feuerfeste Komponenten

Der Phasenbestand des Gleichgewichts von Magnesia mit der Schlacke B-I und die Zusammensetzung der Schmelze sind in Abbildung 52 dargestellt.

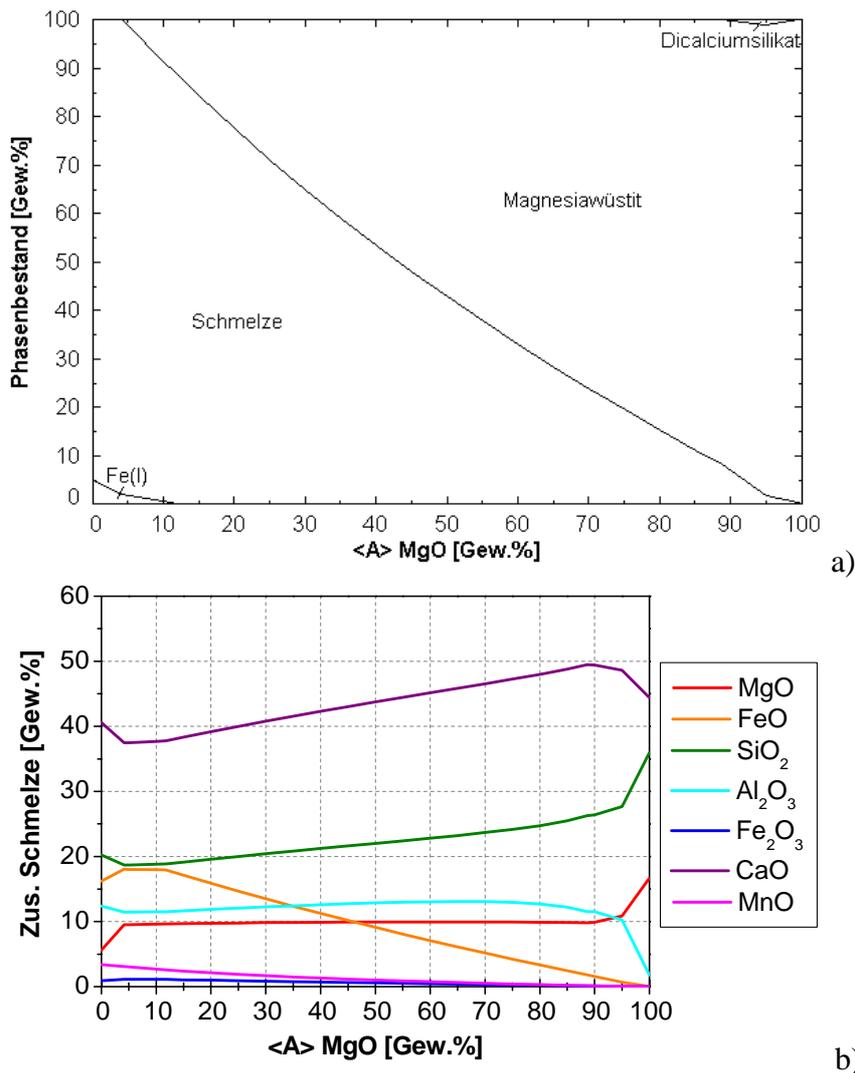


Abbildung 52: Gleichgewicht zwischen MgO und Schlacke B-I bei $T = 1650\text{ °C}$ und $p_{\text{O}_2} = 10^{-9}\text{ atm}$, a) Phasenbestand, b) Zusammensetzung der Schmelze.

An der Grenzfläche Magnesia/Schlacke B-I bildet sich Magnesiawüstit mit folgender Zusammensetzung: 70 Gew.% MgO, 22 Gew.% FeO und 8 Gew.% MnO. Der Magnesiawüstit wird mit steigendem Gehalt magnesiareicher und eisenärmer. Der MgO-Gehalt der Schmelze steigt durch die Lösung der Magnesia, zusätzlich steigt bei geringen Werten von <A> der Gehalt an FeO, da die vorhandene Metallschmelze aufoxidiert wird. Durch den Einbau von Eisen in den

Magnesiawüstit nimmt mit steigendem $\langle A \rangle$ der Eisengehalt in der Schmelze ab und sie wird reicher an CaO und SiO_2 . Die Löslichkeit von MgO und die dazugehörige Differenz zwischen dem MgO -Gehalt der gesättigten Schlacke g_s und dem Anfangsgehalt an MgO in der Schlacke g_0 ist für $T = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 10^{-9} \text{ atm}$ in Abbildung 53 dargestellt. Die Löslichkeit von Magnesia reicht von 4-12 Gew.% und nimmt mit steigendem C/S Verhältnis ab. Die Gehaltsdifferenz nimmt vom Schlacke A bis B ab. Die Schlacken C sind um 4 Gew.% an Magnesia übersättigt und zeigen somit negative Werte für die Gehaltsdifferenz.

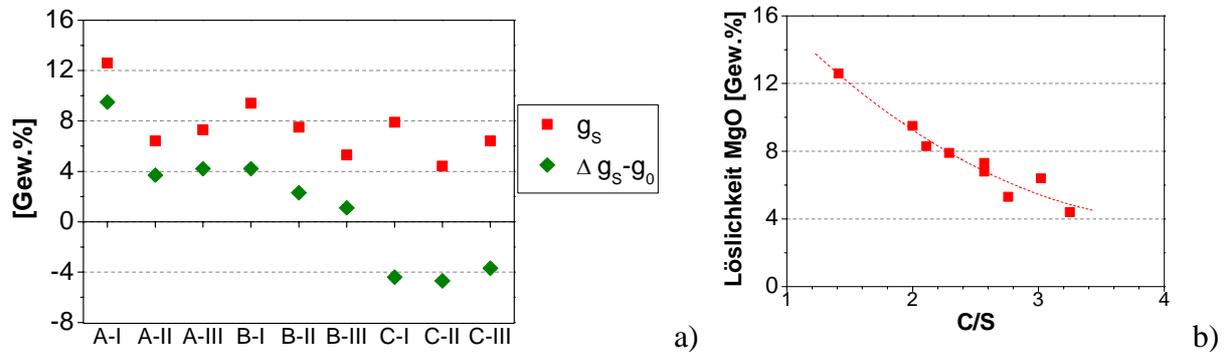


Abbildung 53: a) Löslichkeit von MgO bei $T = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 10^{-9} \text{ atm}$, b) Löslichkeit von MgO in Abhängigkeit vom C/S Verhältnis.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck ist in Abbildung 54 dargestellt. Die Löslichkeit nimmt linear mit der Temperatur bei konstantem Sauerstoffpartialdruck ($p_{\text{O}_2} = 10^{-9} \text{ atm}$) zu. Je höher die Löslichkeit ist, umso größer ist ihre Zunahme mit der Temperatur. In den Schlacken A-I bzw. C-II steigt die Löslichkeit von MgO um 2,1 bzw. 1,2 Gew.%/100 $^\circ\text{C}$. Bei konstanter Temperatur ($T = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$) nimmt die Löslichkeit linear mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck ab. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks um eine Zehnerpotenz resultiert in einer um 0,2 Gew.% erhöhten Löslichkeit.

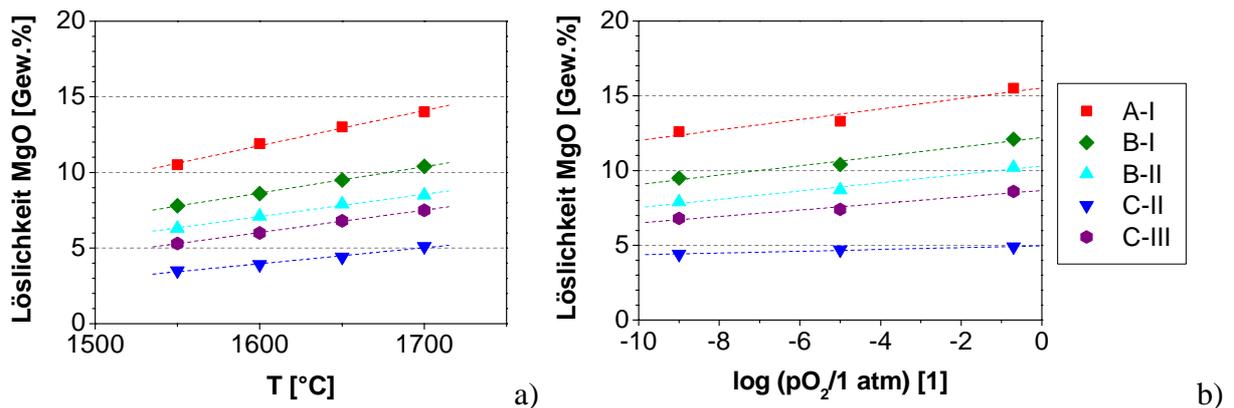


Abbildung 54: Löslichkeit von MgO in den EAF-Schlacken in Abhängigkeit a) der Temperatur bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-9} \text{ atm}$, b) des Sauerstoffpartialdrucks bei $T = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Menge an gelösten Feuerfestkomponenten in 100 g EAF-Schlacke bei $T = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 10^{-9} \text{ atm}$ ist in Abbildung 55 dargestellt. Die Löslichkeit von MgO in EAF-Schlacken liegt unter 10 g/100 g Schlacke. Im Gleichgewicht zwischen CaO und EAF-Schlacken bildet sich ein Calciawüstit, der aus 87 Gew.% CaO , 9 Gew.% MnO , 2 Gew.% MgO und 2 Gew.% FeO besteht. Die Löslichkeit von CaO liegt bei 49–54 Gew.% und zeigt keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Die Menge an gelöstem CaO liegt zwischen 10 und 40 g/100 g

Schlacke und nimmt mit steigendem C/S Verhältnis und damit einer verringerten Differenz zwischen dem Anfangsgehalt und dem Gehalt der gesättigten Schlacke ab. Ein Trend in Bezug auf die Abhängigkeit der Löslichkeit von CaO von der Zusammensetzung konnte nicht erkannt werden. Die Schlacken C sind bereits an MgO gesättigt und die Menge an gelöstem MgO sinkt auf null. Die Schlacke C-II ist zusätzlich an CaO gesättigt.

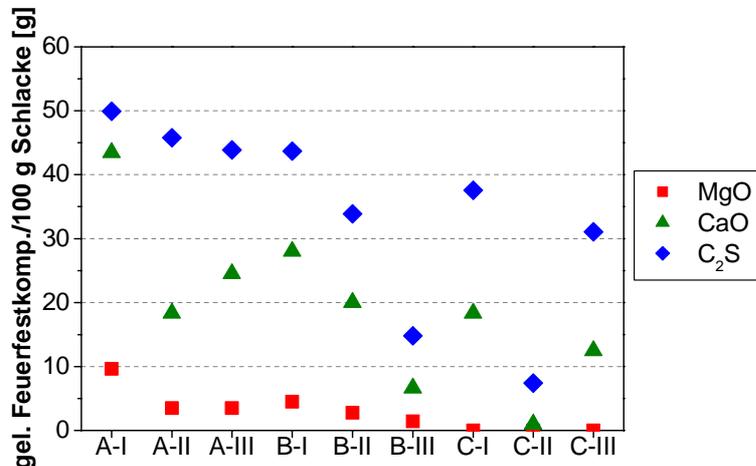


Abbildung 55: Menge an gelösten Feuerfestkomponenten in 100 g EAF-Schlacke bei $T = 1650 \text{ °C}$ und $pO_2 = 10^{-9} \text{ atm}$.

In den Schlacken A wird 45-50 g Dicalciumsilikat/100 g Schlacke gelöst, die gelöste Menge an C₂S sinkt jedoch bis auf 9-15 g/100 g Schlacke mit steigendem C/S Verhältnis. Im Gleichgewicht von Dicalciumsilikat mit EAF-Schlacken wird Eisen, Magnesium und Mangan aus der Schmelze in C₂S eingebaut. Die Korrosionsbeständigkeit der Komponenten feuerfester Baustoffe nimmt von MgO über CaO bis hin zu Dicalciumsilikat ab. Die Nebenphasen CaO und C₂S werden demnach stärker angegriffen als die Körnung.

6.4.2 Geformte feuerfeste Baustoffe

Das Lösungsverhalten der entkohlten Schicht des MgO-C Steins in der Schlacke B-I und die Zusammensetzung der Schmelze sind in Abbildung 56 dargestellt. Bei geringen Werten von $\langle A \rangle$ löst sich der Stein vollständig in der Schmelze auf. Ab $\langle A \rangle = 4,3 \text{ Gew.}\%$ beginnt sich Magnesiawüstit mit einer Zusammensetzung von 70 Gew.% MgO, 22 Gew.% FeO und 8 Gew.% MnO auszuscheiden. Der Magnesiumgehalt im Magnesiawüstit nimmt mit steigendem $\langle A \rangle$, d.h. sinkendem Verhältnis Schlacke/Feuerfest, zu. Erst bei hohen $\langle A \rangle$ -Werten (84,3 Gew.%) wird die Nebenphase des Steins, d.h. Dicalciumsilikat, beständig. Die Schmelze wird durch die Lösung des Steins magnesiareicher und durch den Einbau des Eisens in den Magnesiawüstit verringert sich ihr Eisengehalt. Ab $\langle A \rangle = 4,3 \text{ Gew.}\%$ löst sich kein Magnesia mehr in der Schlacke, jedoch wird noch die Nebenphase Dicalciumsilikat gelöst, wodurch der Gehalt an CaO und SiO₂ in der Schmelze steigt. Durch die Bildung von Magnesiawüstit an der Grenzschicht erfolgt die Lösung des Steins in den EAF-Schlacken indirekt. Da Magnesia ein Endglied der Mischungsreihe MgO-FeO ist, kann die Lösung mit einem steigendem Verhältnis der Lösungsgeschwindigkeit von Mg²⁺ zur Diffusionsgeschwindigkeit von Fe²⁺ von einer indirekten zu einer direkten Lösung übergehen.

Die Stabilitätsfelder von Magnesiawüstit und Dicalciumsilikat werden mit steigendem C/S Verhältnis der Schlacken bei geringeren $\langle A \rangle$ -Werten erreicht. Die Löslichkeit ist in Schlacken mit einem geringeren C/S Verhältnis höher, da mehr Feuerfestkomponenten gelöst

werden bis das Gleichgewicht erreicht wird. Die Schlacken C sind bereits an Magnesiawüstit gesättigt und nur Dicalciumsilikat geht in Lösung, das jedoch bereits ab $\langle A \rangle = 50-60$ Gew.% stabil wird. Schlacke C-II ist zusätzlich an CaO gesättigt und der feuerfeste Stein wird nicht gelöst.

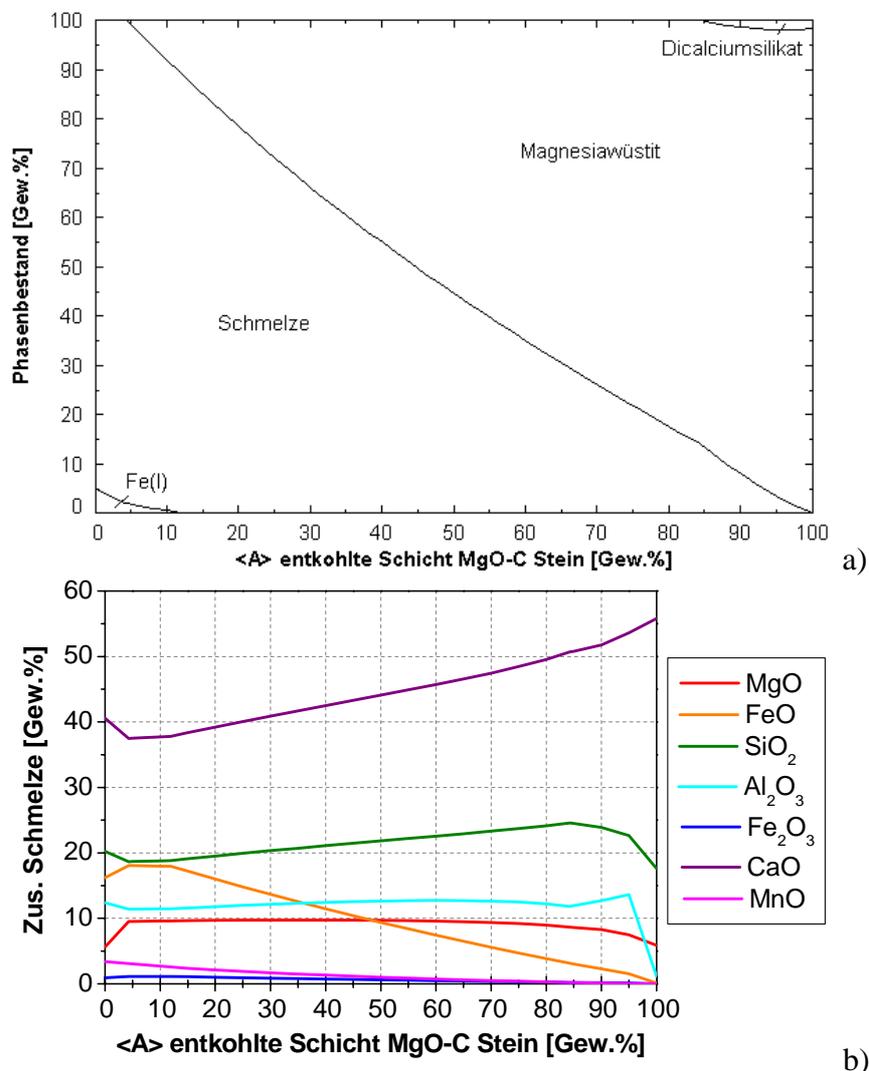


Abbildung 56: Gleichgewicht zwischen der entkohlten Schicht des MgO-C Steins und der Schlacke B-I bei $T = 1650$ °C und $p_{O_2} = 10^{-9}$ atm, a) Phasenbestand, b) Zusammensetzung der Schmelze.

Das Lösungsverhalten des Steins in den unterschiedlichen Schlacken (A-C) wird in Abbildung 57 dargestellt, indem der Anteil des gelösten Feuerfestmaterials an der Gesamtmenge feuerfester Stein in Abhängigkeit von $\langle A \rangle$ verglichen wird. Der Anteil des gelösten feuerfesten Baustoffs wurde mit Hilfe der Massenbilanzgleichungen bestimmt. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem C/S Verhältnis der Schlacken ab, d.h. von A-I bis C-III. Für die Schlacken A und B verlaufen die Kurven exponentiell, wobei für Schlacke A-I die Menge an gelöstem Feuerfestmaterial mit steigendem $\langle A \rangle$ in geringerem Ausmaß sinkt verglichen zu den Schlacken B. Ab dem $\langle A \rangle$ -Wert, bei dem die Phasen Dicalciumsilikat und Magnesiawüstit neben der Schmelze vorliegen, sinkt der Anteil an gelöstem Feuerfestmaterial auf null. Die Nebenphase Dicalciumsilikat wird stärker angegriffen als die Magnesia. Dies wurde bereits bei den feuerfesten Komponenten durch die hohe Löslichkeit von CaO und C₂S in den EAF-Schlacken verdeutlicht.

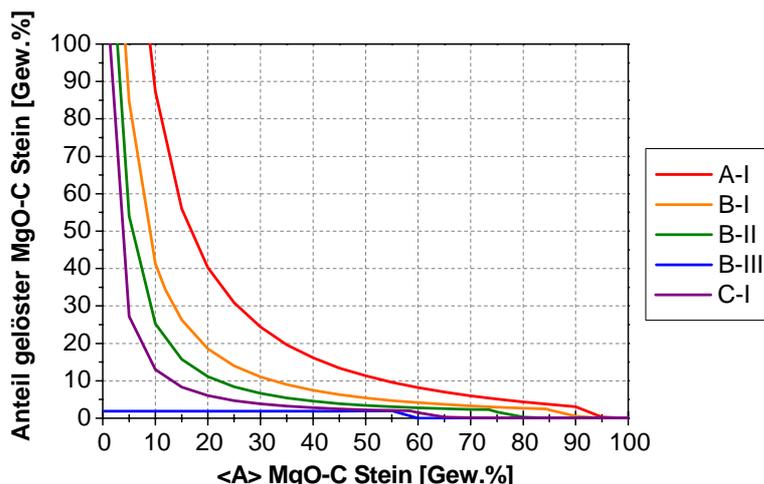


Abbildung 57: Anteil des gelösten Feuerfestmaterials an der Gesamtmenge des MgO-C Steins bei $T = 1650 \text{ °C}$ und $pO_2 = 10^{-9} \text{ atm}$.

In den MgO-gesättigten Schlacken C ist nicht das Lösungsverhalten der Magnesia verschleißbestimmend, sondern die Oxidation des Kohlenstoffs und die Bildung einer entkohlten Schicht. Durch den Verlust der Kohlenstoffbindung wird einerseits die Schlackeninfiltration und andererseits die Erosion begünstigt.

6.4.3 Ungeformte feuerfeste Baustoffe

Das Lösungsverhalten der Reparaturmassen in den EAF-Schlacken der Stahlwerke, in denen sie eingesetzt werden, wird im folgenden beschrieben, d.h. Masse A/Schlacke A usw. Die Lösung der Reparaturmassen führt wiederum zur Bildung von Magnesiawüstit (siehe Abbildung 58) mit derselben Zusammensetzung wie für geformte feuerfeste Baustoffe. Die Nebenphasen der Massen werden erst bei höheren <A>-Werten (d.h. $> 80 \text{ Gew.}\%$) beständig. Die Zusammensetzung der Schmelze wird daher mit steigendem <A> reicher an den sich noch lösenden Komponenten der Nebenphasen. Da die Masse bei 1650 °C bereits einen gewissen Anteil an Schmelze aufweist, sinkt der Gehalt an Schmelze nicht auf null bei $<A> = 100 \text{ Gew.}\%$.

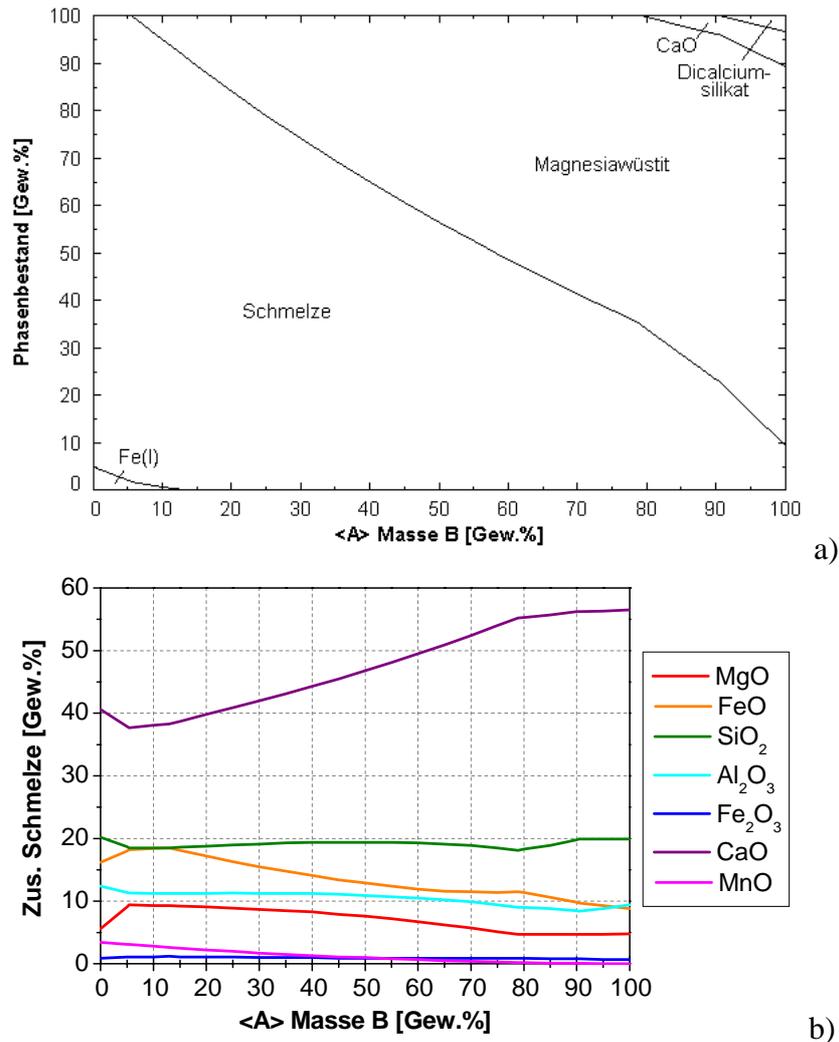


Abbildung 58: Gleichgewicht zwischen Masse B und Schlacke B-I bei $T = 1650\text{ °C}$ und $p_{\text{O}_2} = 10^{-9}\text{ atm}$, a) Phasenbestand, b) Zusammensetzung der Schmelze.

Das Lösungsverhalten der verschiedenen Massen in den EAF-Schlacken wird analog zu den geformten Baustoffen in Abbildung 59 dargestellt. Die Löslichkeit verhält sich bei geringen <A>-Werten analog zu den MgO-C Steinen und steigt mit sinkendem C/S Verhältnis der Schlacken. Mit steigendem <A> hängt der Anteil an gelöstem Feuerfestmaterial maßgeblich von den Eigenschaften der Masse ab. Neben der Art und dem Gehalt an Nebenphasen ist der Gehalt an Schmelze in den Massen bei Versuchstemperatur von Bedeutung. Der Anteil an gelöstem Feuerfestmaterial sinkt daher bei $\langle A \rangle > 50\text{ Gew.}\%$ für die sauerste Schlacke A-I unter jenem von B bzw. C, da der Anteil an Nebenphasen in Masse A um 6 bzw. 12 Gew.% geringer ist. Ab $\langle A \rangle > 90\text{ Gew.}\%$ steigt die Löslichkeit der Masse A wieder über jene von B, da sie einen höheren Gehalt an Schmelze aufweist verglichen zu Masse B. In den Schlacken C werden nur die Nebenphasen und die Schmelze der Masse C gelöst. Die Schmelze im Gleichgewicht zwischen Masse C und Schlacke C wird mit steigendem <A> reicher an MgO und SiO_2 , da die forsteritische Nebenphase gelöst wird.

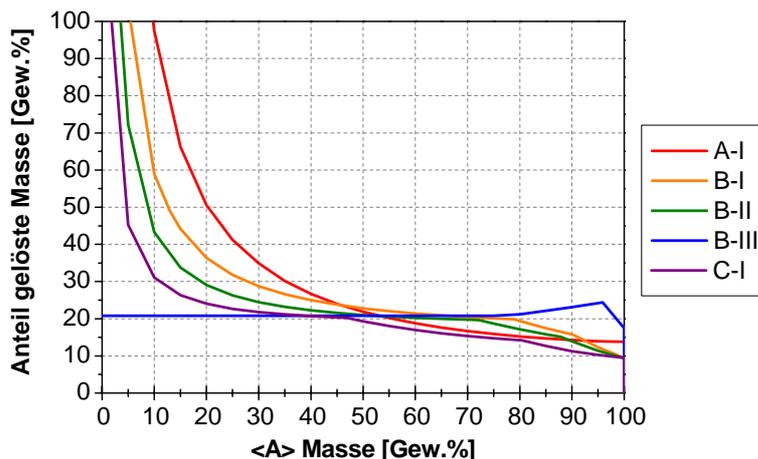


Abbildung 59: Anteil des gelösten Feuerfestmaterials an der Gesamtmenge der Reparaturmasse bei $T = 1650 \text{ °C}$ und $p_{\text{O}_2} = 10^{-9} \text{ atm}$. Folgende Paarungen wurden untersucht: Schlacke A/Masse A, Schlacke B/Masse B, Schlacke C/Masse C.

6.4.4 Vergleich des Lösungsverhaltens geformter und ungeformter feuerfester Baustoffe

Der Vergleich des Lösungsverhaltens geformter und ungeformter feuerfester Baustoffe wird exemplarisch für Schlacke B-I dargestellt. Der Unterschied liegt in den folgenden Punkten:

- Menge an Schmelze in Abhängigkeit von $\langle A \rangle$
- Zusammensetzung der Schmelze in Abhängigkeit von $\langle A \rangle$
- Menge an gelöstem Feuerfestmaterial
- Zusammensetzung des gelösten Feuerfestmaterials

Die Menge an Schmelze bei $T = 1650 \text{ °C}$ in Abhängigkeit von $\langle A \rangle$ ist für die Massen höher als für den Stein (siehe Abbildung 60), da die Masse bei dieser Temperatur bereits eine gewisse Menge an Schmelze aufweist, wodurch der Gesamtgehalt an schmelzflüssiger Phase erhöht wird. Zusätzlich hat die Masse einen höheren Gehalt an Nebenphasen, die erst bei höheren Verhältnissen Feuerfest/Schlacke beständig werden. Der $\langle A \rangle$ -Wert, ab dem Magnesiawüstit mit der Schmelze im Gleichgewicht steht, unterscheidet sich für geformte und ungeformte Baustoffe kaum.

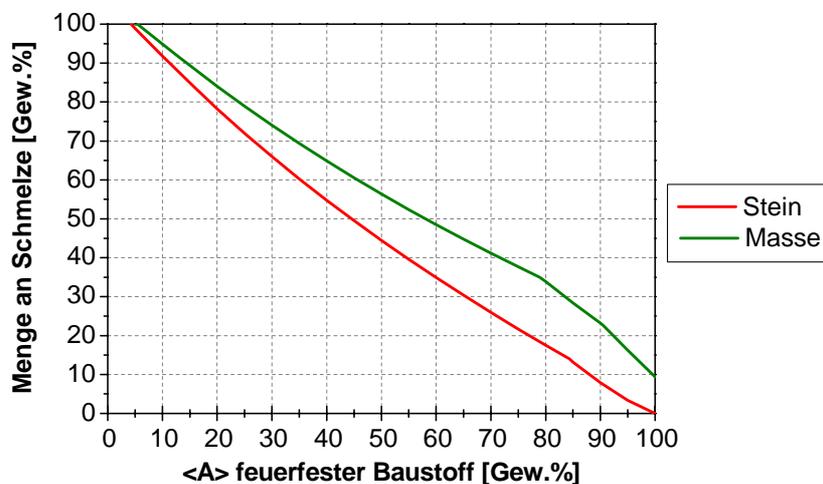


Abbildung 60: Menge an Schmelze im Gleichgewicht zwischen Schlacke B-I und MgO-C Stein bzw. Masse B bei $T = 1650 \text{ °C}$ und $p_{\text{O}_2} = 10^{-9} \text{ atm}$.

Der Anteil an gelöstem Feuerfestmaterial (MgO-C Stein bzw. Masse) in Abhängigkeit von $\langle A \rangle$ wird in Abbildung 61 dargestellt. Für die Masse wird zusätzlich der Anteil der festen Phasen, der gelöst wird, am Gesamtgehalt der gelösten Masse angeführt. Die Differenz zwischen den beiden stellt den Anteil der Schmelze der Masse dar. Bei geringen Werten von $\langle A \rangle$ wird das gesamte Feuerfestmaterial in der Schlacke gelöst. Sobald das Stabilitätsfeld Magnesiawüstit erreicht wird, nimmt die gelöste Menge stark ab, wobei die Löslichkeit des Steins unter jener der Masse liegt. Der Unterschied im Lösungsverhalten der geformten und ungeformten feuerfesten Baustoffe wird vor allem bei höheren $\langle A \rangle$ -Werten deutlich. Ab dem Ausscheiden von Dicalciumsilikat werden keine Komponenten des Steins gelöst und die Löslichkeit sinkt auf null. Die Masse weist einen höheren Gehalt an Nebenphasen auf, die vor allem noch bei hohen Verhältnissen Feuerfest/Schlacke gelöst werden. Zusätzlich ist der Anteil der Schmelze der Masse zu berücksichtigen, der in den Berechnungen den Gesamtgehalt an Schmelze erhöht.

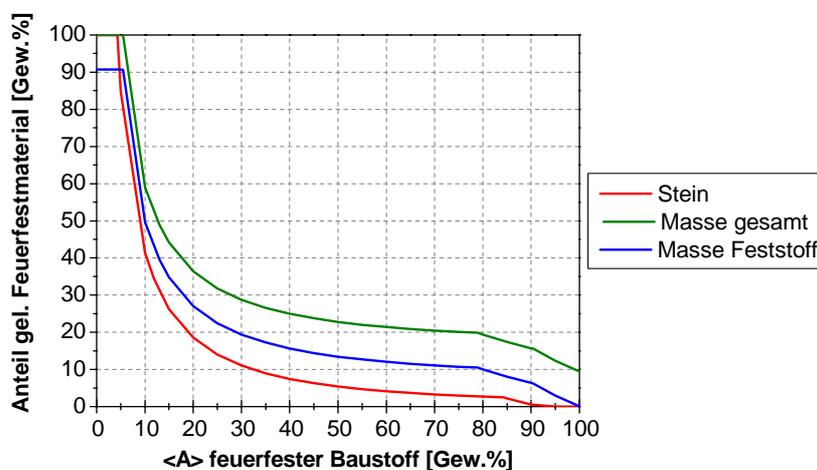


Abbildung 61: Anteil des gelösten Feuerfestmaterials an der Gesamtmenge des feuerfesten Baustoffes für Schlacke B-I bei $T = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p\text{O}_2 = 10^{-9} \text{ atm}$.

Die Zusammensetzung des gelösten Feuerfestmaterials (Stein bzw. Masse) wird für Schlacke B-I in Abbildung 62 verglichen.

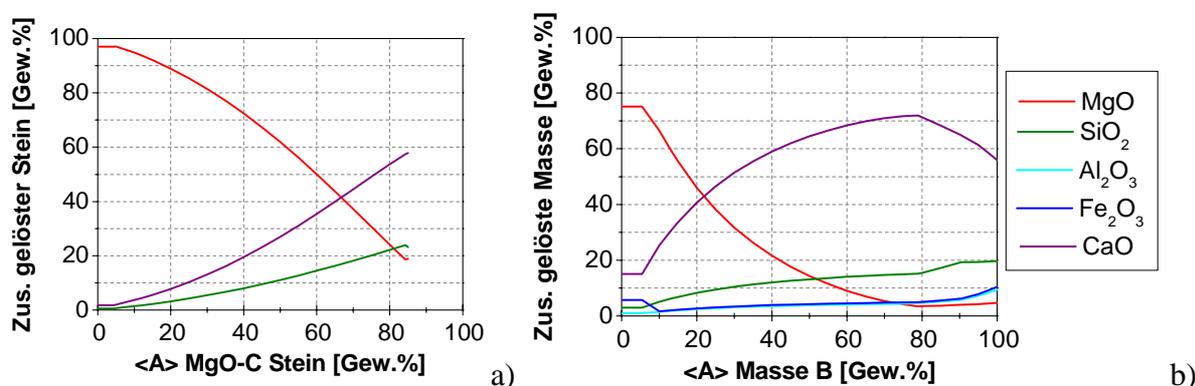


Abbildung 62: Zusammensetzung des gelösten Feuerfestmaterials bei $T = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p\text{O}_2 = 10^{-9} \text{ atm}$, a) MgO-C Stein, b) Masse B.

Wenn der gesamte feuerfeste Baustoff gelöst wird, entspricht die Zusammensetzung des gelösten Anteils der chemischen Zusammensetzung des Steins bzw. der Masse. Mit steigendem $\langle A \rangle$ wird die Zusammensetzung des gelösten Anteils reicher an den Oxiden der

Nebenphasen. Im Fall des Steins bestehen die gelösten Komponenten bei geringen Werten von $\langle A \rangle$ hauptsächlich aus MgO. Mit steigendem $\langle A \rangle$ steigt der Gehalt an CaO und SiO₂, da vor allem die Nebenphase C₂S gelöst wird. Im Fall der Masse B nimmt der MgO-Gehalt stärker ab und der CaO-Gehalt der gelösten Komponenten steigt mit steigendem $\langle A \rangle$ stärker an, da sowohl C₂S als auch CaO als Nebenphasen auftreten. In Abbildung 63 wird das Lösungsverhalten des MgO-C Steins und der Masse in Schlacke A-I bzw. C-I verglichen. Die Massen haben eine deutlich höhere Löslichkeit in EAF-Schlacken als die untersuchten MgO-C Steine.

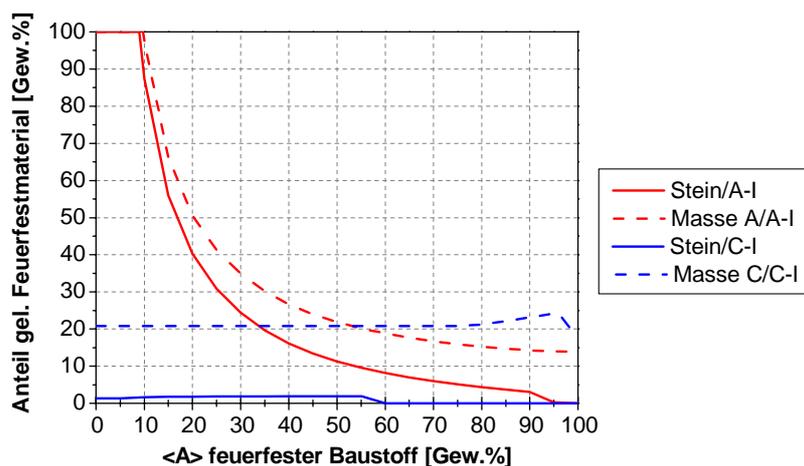


Abbildung 63: Anteil des gelösten Feuerfestmaterials (Stein bzw. Masse A und C) an der Gesamtmenge des feuerfesten Baustoffs für Schlacke A-I bzw. C-I bei $T = 1650 \text{ °C}$ und $p\text{O}_2 = 10^{-9} \text{ atm}$.

Die geringe Löslichkeit der feuerfesten Baustoffe in der Schlacke C-I, die ein hohes C/S Verhältnis hat, ist bei geringen $\langle A \rangle$ -Werten sowohl für die Masse als auch für den Stein ersichtlich. Nur die Nebenphasen und die Schmelze der Masse gehen in Lösung und nicht die Magnesia, da die Schlacke bereits an MgO gesättigt ist. Mit steigendem $\langle A \rangle$ sinkt die Löslichkeit des Steins auf null. Bei höheren $\langle A \rangle$ -Werten spielt im Fall der Masse ihre Zusammensetzung (Nebenphasen, Schmelzmenge) eine besondere Rolle und die Löslichkeit der Masse C steigt über die Löslichkeit der Masse A, aufgrund ihrer Schmelzmenge von 18,3 Gew.%.

6.5 Vergleich der thermochemischen Berechnungen mit Korrosionsstudien aus der Literatur

In [66] wurde ein thermochemisches Modell, das den Einschmelzvorgang im Elektrolichtbogenofen beschreibt, entwickelt. Die Basizität der Schlacke während des Einschmelzvorgangs wurde dargestellt. Zu Beginn des Einschmelzens steigt die Basizität der Schlacke an und nimmt danach bis zum Abstich auf 1,5 ab. Diese berechneten Werte stimmen gut mit dem Verlauf der Basizität der Schlacke B überein. Schlacke B-III entspricht der Schlackenzusammensetzung nach dem 1. Zyklus und weist ein höheres C/S Verhältnis auf verglichen zu den Schlacken B-I und B-II. Zusätzlich wurde der Phasenbestand der Schlacke bestimmt, der sich vor allem aus Calciumsilikaten, Calciumaluminaten und Magnesiachromit zusammensetzt.

In [20] und [64] wurde die Korrosion von Sinter- und Schmelzmagnesia in EAF- und BOF-Schlacken bei einer Temperatur von 1600 °C bzw. 1700 °C mikroanalytisch untersucht. Die

EAF-Schlacke weist ein C/S Verhältnis von 1,38 auf und ist mit Schlacke A-I vergleichbar. Die BOF-Schlacke hat ein hohes C/S Verhältnis (3,29) und entspricht der Schlacke C-II. Die mikroanalytischen Untersuchungen stimmen mit den berechneten Ergebnissen der vorliegenden Arbeit sehr gut überein. Die Phasen in EAF-Schlacken sind Spinell, Melilith und Dicalciumsilikat. Die Diffusion von Eisen- und Manganionen aus der Schlacke in die Magnesia und die Bildung von Magnesiawüstit wurde experimentell nachgewiesen. Die Magnesiawüstitschicht, die sich im Gleichgewicht mit der EAF-Schlacke bildet, ist eisenreicher im Vergleich zu jener, die sich im Gleichgewicht mit der BOF-Schlacke bildet. In den thermochemischen Berechnungen beträgt der maximale Eisengehalt des Magnesiawüstits 22 Gew.% im Gleichgewicht mit der Schlacke A-I bzw. 9 Gew.% im Gleichgewicht mit der Schlacke C-II. Der Unterschied im Eisengehalt kann auf das unterschiedliche C/S Verhältnis rückgeführt werden, da mit steigendem C/S das Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in der Schmelze sinkt [97]. Die EAF-Schlacke zeigt eine geringere Schlackeninfiltration, da die Restschmelze durch den hohen Eiseneinbau SiO_2 -reicher und damit viskoser wird. Die Löslichkeit von MgO in den Schlacken wurde mit klassischen Phasendiagrammen bestimmt. Die Löslichkeit von MgO in den EAF-Schlacken beträgt bei 1700 °C 17,1 Gew.% und in den BOF-Schlacken 7 Gew.%. Die Löslichkeit in dieser Arbeit beträgt für Schlacke A-I 14 Gew.% und für Schlacke C-II 5,1 Gew.% bei 1700 °C.

In [65] wurde das Lösungsverhalten von Magnesiakörnern in der oben beschriebenen EAF-Schlacke bestimmt. Die Massen bestehen aus einer Magnesiakörnung und als Nebenphase tritt hauptsächlich Forsterit auf. Magnesia und Forsterit lösen sich in der EAF-Schlacke, wobei der Forsterit in der Matrix leichter korrodiert als die Magnesiakörnung. Die Magnesia reagiert mit dem Eisen und Mangan der Schmelze zu Magnesiawüstit. Der Forsterit reagiert mit den Calciumionen aus der Schmelze zu Monticellit. Der gesamte Forsterit ist in Lösung gegangen, dafür sind nur geringe Verhältnisse Schlacke/Masse erforderlich. Dies konnte auch mit den thermochemischen Berechnungen nachgewiesen werden.

Kwong und Bennett untersuchten den Einfluss einer MgO-gesättigten EAF-Schlacke auf den Verschleiß feuerfester Baustoffe [1], [98], [99], [100]. Drei verschiedene Vierstoffsysteme (MgO-CaO-FeO-SiO_2 , $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-FeO}$) wurden ausgewertet um ein Computermodell zu erstellen, das die Schlackenchemie in Hinblick auf einen verringerten Feuerfestverschleiß und ein verbessertes Schäumverhalten der Schlacke optimiert. Es wurde gezeigt, dass die Löslichkeit von MgO eine Funktion der Basizität, der Temperatur und des Eisengehalts der Schlacke ist. Die Abnahme der Löslichkeit von MgO mit steigendem C/S Verhältnis wird in [99] gezeigt. Die berechnete Löslichkeit von MgO in einer EAF-Schlacke mit einem C/S Verhältnis von 1,14 beträgt 17,3 Gew.% und fällt bei einem C/S von 2,83 auf 6,26 Gew.% und liegt in der Größenordnung der in dieser Arbeit berechneten Ergebnisse.

6.6 Lösungsmechanismen in EAF-Schlacken

Die Korrosion feuerfester Baustoffe in EAF-Schlacken erfolgt indirekt über den Einbau von Eisen und Mangan in die Magnesia und der Bildung einer Magnesiawüstitschicht an der Grenzfläche. Da Magnesia ein Endglied der Mischungsreihe MgO-FeO ist, kann die Lösung mit einem steigendem Verhältnis von der Lösungsgeschwindigkeit von Mg^{2+} zur Diffusionsgeschwindigkeit von Fe^{2+} von einer indirekten zu einer direkten Lösung übergehen. Um zu beurteilen ob die Lösung wirklich indirekt erfolgt, muss daher das Verhältnis Lösungsgeschwindigkeit/Bildungsgeschwindigkeit in den Überlegungen miteinbezogen werden. Der maximale Eisengehalt in der Magnesiawüstitschicht nimmt mit steigendem C/S Verhältnis der Schlacke ab. Die Nebenphasen der Massen und des Steins zeigen eine höhere Löslichkeit verglichen zur Magnesia und sind erst bei hohen Verhältnissen feuerfester Baustoff/Schlacke beständig. Durch die Lösung der Nebenphasen kommt es zum Bindungsverlust, wodurch die Erosion der Körnung begünstigt wird. Der Einfluss der Schlackenführung auf die Lösungskorrosion feuerfester Baustoffe in EAF-Schlacken konnte dargestellt werden. Mit steigendem C/S Verhältnis nimmt die Löslichkeit von Magnesia ab und somit auch die Löslichkeit der MgO-C Steine. Der korrosionsbestimmende Schritt für MgO-C Steine in magnesiagesättigten Schlacken (z.B. Stahlwerk C) ist die Bildung einer entkohlten Schicht durch die Oxidation des Kohlenstoffs. Die Löslichkeit von den Massen hängt bei geringen Verhältnissen Feuerfest/Schlacke von der Zusammensetzung und der Basizität der EAF-Schlacken ab. Bei hohen Verhältnissen kommt jedoch die Zusammensetzung der Massen in Hinblick auf Nebenphasen und Schmelzmenge zu tragen. Je höher der Anteil der Nebenphasen in den Massen ist, desto höher ist auch ihre Löslichkeit.

7 Diskussion und Schlussfolgerung

Den thermochemischen Berechnungen liegt der Gleichgewichtscharakter zu Grunde. Grundsätzlich ist für feuerfeste Baustoffe die Annahme, dass sich das Gleichgewicht einstellt, gerechtfertigt, da sie bei hohen Temperaturen eingesetzt werden und sich so größtenteils dem Gleichgewichtszustand nähern. In der betrieblichen Praxis können jedoch Mikrostruktureffekte, mangelnde Zeit und langsame Diffusionsprozesse dem Gleichgewicht entgegenwirken. So kann sich an der Grenzfläche feuerfester Baustoff/Schlacke nicht immer das Gleichgewicht einstellen, da der Feinanteil der feuerfesten Baustoffe verglichen zur Körnung hochreaktiv ist und somit zuerst gelöst wird und dadurch zu einer modifizierten chemischen Zusammensetzung des Infiltrats führt. Die Körnung hingegen nimmt nicht bzw. nur im Randbereich des Kornes am Gleichgewicht teil. Die thermochemischen Berechnungen müssen daher verschiedene Bedingungen wie z.B. die höhere Reaktivität des Feinanteils, unterschiedliche Schlackenzusammensetzungen, verschiedene Verhältnisse Feuerfest/Schlacke, Temperaturen und Atmosphären berücksichtigen.

Die Berechnungen wurden sowohl für die direkte als auch die indirekte Lösung durchgeführt. Die folgenden Überlegungen zu den Lösungsmechanismen von Magnesia in fayalitischen Schlacken sollen bei der Beurteilung behilflich sein, ob sich an der Grenzfläche Schlacke/Feuerfestbaustoff Reaktionsprodukte bilden können und ob die Lösung somit direkt oder indirekt erfolgt (siehe Abbildung 64). Im Fall der indirekten Lösung bildet sich an der Grenzfläche Magnesia/Schlacke Olivin und Magnesiawüstit. Diese beiden Prozesse werden durch die Geschwindigkeit der Olivinbildung und den Diffusionsstrom der Eisenionen bestimmt. Neben der Bildung der Reaktionsprodukte ist die Gesamtverschleißrate der Magnesia und der damit verbundene Massestrom zu berücksichtigen. Die Gesamtverschleißrate steigt mit einer sinkenden Grenzschichtdicke, die von der Badbewegung und turbulenten Strömungsbedingungen im Aggregat abhängt.

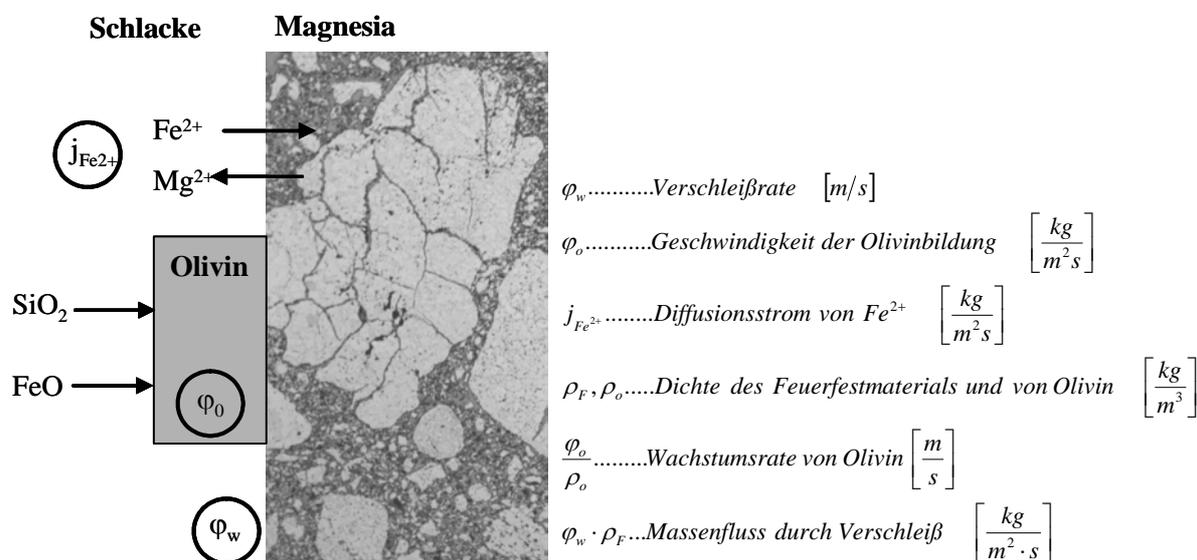


Abbildung 64: Schematische Darstellung des Gleichgewichts von Magnesia mit einer fayalitischen Schlacke.

Die Gesamtverschleißrate und die Wachstumsrate von Olivin bzw. der Diffusionsstrom des Eisens können in Relation gesetzt werden und eine direkte Lösung liegt vor, wenn folgende Beziehungen erfüllt sind:

$$\varphi_w > \frac{\varphi_o}{\rho_o} \quad (23)$$

$$\varphi_w \cdot \rho_F > j_{Fe^{2+}} \quad (24)$$

Wenn die Gesamtverschleißrate höher ist als die Bildungsrate von Olivin bzw. der Diffusionsstrom des Eisens, kommt es zu einer direkten Lösung. Die Zusammensetzung der Magnesia ist wie im originalen Baustoff und Magnesiawüstit und Olivin bilden sich nicht an der Grenzfläche. Ist die Gesamtverschleißrate jedoch geringer, können Reaktionsprodukte an der Grenzfläche Feuerfest/Schlacke gebildet werden und die Lösung erfolgt indirekt. Steigende Strömungsgeschwindigkeiten der Schlacke, z.B. durch Badbewegung, führen zu höheren Gesamtverschleißraten und damit zu einer direkten Lösung, die der maßgebliche Lösungsmechanismus in der betrieblichen Praxis ist wie mit Hilfe von Ausbauproben aus metallurgischen Aggregaten nachgewiesen werden kann.

Neben den Strömungsbedingungen im Aggregat darf die Diffusion der Systemkomponenten nicht vernachlässigt werden. Die gelösten Komponenten müssen aus der gesättigten Grenzschicht in die Schmelze diffundieren, damit der Lösungsprozess voranschreiten kann. So kann zum Beispiel der Ionenstrom einer Komponente A trotz eines höheren Konzentrationsgradienten verglichen zu Komponente B aufgrund eines geringeren Diffusionskoeffizienten unter dem Ionenstrom von B liegen.

In Simulationsstudien spielt die Evaluierung der Ergebnisse in Hinblick auf Genauigkeit, Richtigkeit und Praxisrelevanz eine entscheidende Rolle. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Ergebnisse und die Ergebnisse in Korrosionsstudien aus der Literatur zeigen eine gute Übereinstimmung mit den thermochemischen Berechnungen. Damit die berechneten Ergebnisse mit experimentellen Arbeiten und betrieblichen Beobachtungen verifiziert werden können, ist darauf zu achten, dass die tatsächlichen Bedingungen mit den Idealbedingungen der Berechnungen übereinstimmen. Die Berechnungen korrelieren vor allem mit Korrosionstests, in denen das Gleichgewicht erreicht wird (z.B. Tiegeltest). In hochviskosen silikatischen Schlacken können langsame Diffusionsprozesse die Erreichung des Gleichgewichts jedoch verhindern und die thermochemisch bestimmten Phasen stimmen daher teilweise qualitativ bzw. quantitativ nicht mit den experimentell bestimmten Phasen überein. Anstelle des indirekten Falls wird dann der direkte beobachtet. Zusätzlich wurde gezeigt, dass das Einfrieren der Schmelze bei Versuchstemperatur und die Bildung von Nicht-Gleichgewichtsphasen während der Kühlung nur eingeschränkt mit den Berechnungen dargestellt werden kann. Während der Kühlung bilden sich zudem großteils einfache binäre bzw. ternäre Verbindungen und nicht die komplexen Mischphasen aus den Berechnungen.

8 Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit thermochemischen Berechnungen zur Ermittlung der Löslichkeit feuerfester Komponenten, die über die Konzentrationsdifferenz in die Berechnung des Ionenstroms j einfließt:

$$j = D \frac{c_s - c_0}{\delta} \quad (25)$$

Die beiden Parameter effektiver Diffusionskoeffizient und effektive Grenzschichtdicke wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt und sollen daher in weiterführenden Arbeiten bestimmt werden, damit der Ionenstrom bzw. die chemische Korrosionsrate vollständig beschrieben werden kann. Die Interdiffusionskoeffizienten können sowohl experimentell mit der „diffusion couple method“ als auch durch Atomistic Modelling bestimmt werden. Mit Hilfe von Strömungssimulationen können die Grenzschichtdicke sowie die Wandschubspannungen, die einen Hinweis auf die Erosionsbeanspruchung liefern, berechnet werden. Zusätzlich sind zur Beschreibung der Lösungskorrosion Kenntnisse über die Prozessbedingungen in metallurgischen Aggregaten, wie z.B. Atmosphäre, Temperatur und Zusammensetzung der Schlacke in Abhängigkeit der Zeit, erforderlich, die mit Hilfe von Prozesssimulationen ermittelt werden können.

Die thermomechanischen und chemischen [3] Verschleißmechanismen wurden in der Literatur hauptsächlich getrennt voneinander beschrieben, deren Wechselwirkungen wurden nur vereinzelt berücksichtigt [18]. Die Erstellung eines umfassenden Modells, das alle Verschleißmechanismen berücksichtigt, ist eine große Herausforderung für die Zukunft. Die Berücksichtigung von thermochemischen Berechnungen in Modellen, die einerseits die Strömungsbedingungen und andererseits den Wärmestrom berechnen, ist vielversprechend. Dazu ist jedoch ein umfassendes Verständnis und eine vollständige Beschreibung der einzelnen Verschleißmechanismen (thermomechanisch, chemisch, Erosion) mit verschiedenen experimentellen Methoden und Simulationswerkzeugen unumgänglich.

Neben der Anwendung der thermochemischen Berechnungen kommt der Optimierung und Modellierung der Daten eine besondere Bedeutung zu. Einerseits müssen die bis jetzt optimierten Zusammensetzungsbereiche erweitert werden (z.B. für Alkalien, Fluor), andererseits müssen neue Komponenten und Mischphasen in die Datenbanken aufgenommen werden (z.B. SiAlON).

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz thermochemischer Berechnungen zur Beschreibung der Lösungsmechanismen feuerfester Baustoffe in Schlacken der Nichteisenmetallindustrie und des Elektrolichtbogenofens (EAF). Da die Korrosionsrate proportional zur Konzentrationsdifferenz steigt, kann sie zur Bewertung der Korrosionsbeständigkeit feuerfester Komponenten herangezogen werden. Der Schwerpunkt der Berechnungen lag auf der Bestimmung der Löslichkeit eines großen Spektrums an feuerfesten Komponenten und in der Charakterisierung ihrer Wechselwirkungen in geformten und ungeformten Baustoffen.

Zunächst wurden die in den metallurgischen Aggregaten vorherrschenden Prozessbedingungen bestimmt und die dazugehörigen Schlacken untersucht. Danach wurde die Lösungskorrosion durch die Löslichkeit, die Menge an gelöstem Feuerfestmaterial in 100 g Schlacke und die potentiellen Reaktionsprodukte an der Grenzfläche beschrieben. Sowohl die direkte, die im Fall hoher Verschleißraten (z.B. durch Badbewegung) auftritt, als auch die indirekte Lösung wurden beschrieben. Die direkte Lösung ist der maßgebliche Lösungsmechanismus in der betrieblichen Praxis. Die Berechnungen zur Lösungskorrosion in den Schlacken der Nichteisenmetallindustrie haben gezeigt, dass die Lösungsrate im Fall der direkten Lösung deutlich höher ist verglichen zur indirekten Lösung.

Zur Evaluierung der berechneten Ergebnisse wurden Korrosionsstudien aus der Literatur herangezogen und die Löslichkeit von MgO in fayalitischen Schlacken wurde experimentell bestimmt. Die berechneten Ergebnisse stimmen gut mit den Korrosionsstudien aus der Literatur in Hinblick auf die gebildeten Reaktionsprodukte und Löslichkeiten überein. In den selbst durchgeführten Versuchen korrelieren die bei Versuchstemperatur gebildeten Reaktionsprodukte und ihre Zusammensetzungen ebenfalls mit den thermochemischen Berechnungen, die Zusammensetzung der Schmelze und somit die Löslichkeit von MgO weicht jedoch ab. Diese Abweichung liegt in einem tolerierbaren Bereich und eine Methode wurde gefunden, mit der die Löslichkeit von Oxiden mit fehlenden thermochemischen Daten experimentell bestimmt werden kann.

Es wurde gezeigt, dass die Lösungskorrosion von einer Vielzahl an Variablen beeinflusst wird, unter anderem von den Eigenschaften des feuerfesten Baustoffs (z.B. Zusammensetzung der Masse), von den Eigenschaften der Schlacke (z.B. Chemie, Basizität) und von den vorherrschenden Prozessbedingungen (z.B. Strömungsverhältnisse, Temperatur, Atmosphäre). Um den chemischen Verschleiß zu verringern muss sowohl an der Produktauswahl und -entwicklung als auch an den Prozessbedingungen, wie z.B. Schlackenfahrgeweise und Sauerstoffpartialdruck, angesetzt werden. Die Verwendung von FCS Schlacken in der Nichteisenmetallindustrie kann zum Beispiel zu einer Verbesserung der Korrosionsresistenz ausgewählter Feuerfestmaterialien führen und die Lösungsraten verringern. Für EAF-Schlacken wurde der Einfluss der Schlackenführung auf die Lösungskorrosion feuerfester Baustoffe dargestellt und gezeigt, dass mit steigender Basizität der Schlacke die Löslichkeit von Magnesia abnimmt.

Da die berechneten und experimentell bestimmten Ergebnisse grundsätzlich gut korrelieren, haben sich thermochemische Simulationen zu einem brauchbaren Werkzeug zur Beschreibung der Lösungskorrosion etabliert und ihre Anwendung sollte in Zukunft forciert werden, z.B. durch Kopplung mit Strömungssimulationen.

10 Literatur

- [1] K.S. Kwong, J.P. Bennett: Extending MgO-Refractory Service Life by Using an MgO Saturated Slag in the Electric Arc Furnace. In: Proceedings of Unitecr '01, Cancun, Mexico, 447-464 (2001).
- [2] J. Cappel: The Link Between Refractories, Slag and Steel in Ferrous Metallurgy. RHI-Bulletin, Vol. 1, 61-69 (2007).
- [3] W.E. Lee, S. Zhang: Melt corrosion of oxide and oxide carbon refractories. Int. Materials Review, Vol. 44(3), 77-104 (1999).
- [4] C.A. Schacht: Thermomechanical behaviour of refractories. Key Engineering Materials, Vol. 88, 193-218 (1993).
- [5] D. Gruber, T. Auer, H. Harmuth, R. Zirkl: Thermal and thermo-mechanical modeling of a 300 t torpedo ladle. In: Proceedings of Unitecr '05, edited by Jeffrey D. Smith, Orlando, Florida, 896-899 (2005).
- [6] D. Gruber: Simulation des thermomechanischen Verhaltens von ausgewählten feuerfesten Zustellungen und Bauteilen. Dissertation am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde, 2006.
- [7] K. Andreev, H. Harmuth: Modelling of the thermomechanical behaviour of the lining materials of teeming ladles. In: Proceedings of Unitecr '01, Cancun, Mexico, 830-840 (2001).
- [8] S. Zhang, W.E. Lee: Use of phase diagrams in studies of refractory corrosion. Int. Materials Review, Vol. 45(2), 41-58 (2000).
- [9] A. Yamaguchi: Behaviour of SiC and Al Added to Carbon-Containing Refractories. Taikabutsu Overseas, Vol. 4(3), 14-18 (1984).
- [10] A. Yamaguchi: Application of Thermochemistry to Refractories. Ceram. Trans., Vol. 125, 157-170 (2001).
- [11] C. Chan, B.B. Argent, W.E. Lee: Influence of Additives on Slag Resistance of Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C Refractory Bond Phases under Reducing Atmosphere. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81(12), 3177-3188 (1998).
- [12] F. Melcher, V. Reiter, H. Harmuth: Investigations of corrosion of different alumina spinel castables by ladles slags. In: Proceedings of Unitecr '07, Dresden, Germany, 230-233 (2007).
- [13] I.H. Jung, S. Decterov, A. Pelton: Computer Application of Thermodynamic Database to Corrosion of Refractories. In: Proceedings of Unitecr '03, Osaka, Japan, 252-255 (2003).
- [14] C.G. Marvin: Chrome-Bearing Hazardous Waste. Bull. Am. Ceram. Soc., Vol. 72(6), 66-68 (1993).
- [15] S. Riaz, K.C. Mills, K. Bain: Experimental examination of slag/refractory interface. Ironmaking and Steelmaking, Vol. 29(2), 107-113 (2002).
- [16] Slag Atlas 2nd Edition. Edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995.
- [17] S. Seetharaman, K. Mukai, D. Sichen: Viscosities of Slags – an Overview. Steel Research Int., Vol. 76(4), 267-278 (2005).
- [18] E. Blond, N. Schmitt: Effect of Slag Impregnation on Thermal Degradations in Refractories. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 90(1), 154-162 (2007).
- [19] M. Rigaud: Corrosion of industrial refractories. In: Fundamentals of Refractory Technology, edited by J.P. Bennett, Verlag American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 135-153 (2001).
- [20] W.E. Lee, S. Zhang: Direct and Indirect Corrosion of MgO and MgO-C Refractories. In: Proceedings of Unitecr '99, Berlin, Germany, 367-368 (1999).

-
- [21] F. Melcher, V. Reiter, H. Harmuth: Investigations of refractory/slag equilibria in steel ladles. In: Abstracts of Calphad XXXVI, edited by Z.-K. Liu, Pennsylvania, 72-73 (2007).
- [22] R.A. McCauley: Corrosion of Ceramics. Marcel Dekker Inc., New York, USA, 1995.
- [23] M. Cable: Attempting to predict the high temperature corrosion of oxide ceramics by molten silicates. In: Corrosion of Advanced Ceramics, edited by K.G. Nickel, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 285-296 (1994).
- [24] G. Routschka: Feuerfeste Werkstoffe, 3. Auflage. Vulkan-Verlag, Essen, 2001.
- [25] P. Reisinger, H. Presslinger, H. Hiebler, W. Zednicek: MgO-Löslichkeit in Stahlwerksschlacken. BHM, Vol. 144 (5), 196-203 (1999).
- [26] 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.
- [27] B. Zhao, E. Jak, P.C. Hayes: The Effect of Al₂O₃ on Liquidus Temperatures of Fayalite Slags. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 30B, 597-605 (1999).
- [28] E. Jak, P.C. Hayes: Phase equilibria determination in complex slag systems. In: Proceedings of the VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, the South African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, South Africa, 85-103 (2004).
- [29] A. Ilyushechkin, P.C. Hayes, E. Jak: Liquidus Temperatures in Calcium Ferrite Slags in Equilibrium with Molten Copper. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 35B, 203-215 (2004).
- [30] F. Millot, J.C. Rifflet, G. Wille, V. Sarou-Kanian, B. Glorieux: Analysis of Surface Tension from Aerodynamic Levitation of Liquids. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85(1), 187-192 (2002).
- [31] <http://www.factsage.com>
- [32] FactSage 5.5, database documentation, 2007
- [33] <http://www.npl.co.uk/mtdata>
- [34] <http://www.thermocalc.com>
- [35] <http://www.esm-software.com/hsc>
- [36] <http://thermodata.online.fr>
- [37] <http://www.kagaku.com/malt/emalt2.html>
- [38] <http://titan.minpet.unibas.ch/minpet/theriak/theruser.html>
- [39] <http://melts.ofm-research.org/>
- [40] http://gsc.nrcan.gc.ca/sw/twq_e.php
- [41] http://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/
- [42] 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).
- [43] H. Gaye, J. Welfringer: Modelling of the thermodynamic properties of complex metallurgical slags. In: Proceedings of 2nd Int. Symposium on slags and fluxes, edited by H.A. Fine and D.R. Gaskell, Metallurgical Society of AIME, USA, 357-375 (1984).
- [44] A.D. 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).
- [45] A. Pelton: Thermodynamic databases and equilibrium calculations in metallurgical processes. Pure & Appl. Chem., Vol. 69(5), 969-978 (1997).
- [46] M. Hillert: Some Properties of the compound energy model. Calphad, Vol. 20(3), 333-341 (1996).
- [47] G. Eriksson, K. Hack: ChemSage – A computer program for the calculation of complex chemical equilibrium. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 21B, 1013-1023(1990).

- [48] M. Hillert: Phase Equilibria and Phase Diagrams and Phase Transformations, Their Thermodynamic Basis. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1998.
- [49] W.E. Lee, B.B. Argent, S. Zhang: Complex Phase Equilibria in Refractories Design and Use. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85(12), 2911-2918 (2002).
- [50] S. Zhang, N.J. Marriott, W.E. Lee: Thermochemistry and Microstructures of MgO-C Refractories Containing Various Antioxidants. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 21(8), 1037-47 (2001).
- [51] P. Taskinen, A. Dinsdale, J. Gisby: Industrial slag chemistry: A case study of computational thermodynamics. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, Vol. 34, 100-107 (2005).
- [52] E. Jak, A. Kondratiev, S. Christie, P.C. Hayes: The Prediction and Representation of Phase Equilibria and Physicochemical Properties in Complex Slag Systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 34B, 595-603 (2003).
- [53] P. Tan: Applications of thermodynamic modelling in copper converting operations. *Int. J. Mat. Res.*, Vol. 98(10), 995-1003 (2007).
- [54] E. Heikkinen, T. Fabritius, T. Kokkonen, J. Härkki: An Experimental and Computational Study on the Melting Behaviour of AOD and Chromium Converter Slags. *Steel Research International*, Vol. 75(12), 800-806 (2004).
- [55] F. Kongoli, A. Yazawa: Liquidus Surface of FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO Slag Containing Al₂O₃, MgO and Cu₂O, at Intermediate Oxygen Partial Pressures. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 32B, 583-592 (2001).
- [56] A. Yazawa, F. Kongoli: Liquidus surface of newly defined "Ferrous Calcium Silicate Slag" and its Metallurgical Implications. In: Proceedings of the 6th International Conference on Slags, Fluxes and Molten Salts, edited by S. Seetharaman and D. Sichen, Stockholm, Helsinki, paper 016, 1-13 (2000).
- [57] E. Jak, B. Zhao, P. Hayes: Phase Equilibria in the System FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-CaO-SiO₂ with Applications to Non-ferrous Smelting Slags. In: Proceedings of the 6th International Conference on Slags, Fluxes and Molten Salts, edited by S. Seetharaman and D. Sichen, Stockholm, Helsinki, paper 02, 1-16 (2000).
- [58] B. Zhao, E. Jak, P.C. Hayes: The Effect of MgO on Liquidus Temperatures of Fayalite Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 30B, 1017-1026 (1999).
- [59] F. Kognoli, I. McBow, A. Yazawa: Liquidus Surface of "Lime ferrite" slags at Intermediate Oxygen Potentials. *Materials Transactions*, Vol. 44(10), 2136-2140 (2003).
- [60] S. Zhang, H.R. Rezaie, H. Sarpoolaky, W.E. Lee: Alumina Dissolution into Silicate Slag. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83(4), 897-903 (2000).
- [61] S. Zhang, H. Sarpoolaky, N.J. Marriott, W.E. Lee: Penetration and Corrosion of Magnesia Grain by Silicate Slag. *Br. Ceram. Trans.*, Vol. 99(6), 248-255, 2000.
- [62] K. Goto, B.B. Argent, W.E. Lee: Corrosion of MgO-MgAl₂O₄ Spinel Refractory Bricks by Calcium Aluminosilicate Slag. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80(2), 461-471 (1997).
- [63] H. Sarpoolaky, S. Zhang, W.E. Lee: Corrosion of High Alumina and Near Stoichiometric Spinel in Iron-Containing Silicate Slags. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 23(2), 293-300 (2003).
- [64] S. Zhang, H. Sarpoolaky, N.J. Marriott, W.E. Lee: Penetration and corrosion of magnesia grain by silicate slags. *Br. Ceram. Trans.*, Vol. 99(6), 248-255 (2000).
- [65] S. Zhang, W.E. Lee: Penetration and Corrosion of Magnesia Castables by Silicate Slags. In: Proceedings of Unitecr '01, Cancun, Mexico, 65-79 (2001).
- [66] S. Arnout, F. Verhaeghe, B. Blanpain, P. Wollants, R. Hendricks, G. Heylen: A Thermodynamic Model of the EAF Process of Stainless Steel. *Steel Research International*, Vol. 77(5), 317-323 (2006).

-
- [67] S.A. Decterov, A. Pelton: Thermodynamic Calculation of Gas/Slag/Refractory Equilibria in Coal Gasification. In: Corrosion of Materials by Molten Glass, edited by G. Pecoraro, Verlag American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 91-103 (1996).
- [68] <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr>
- [69] V. Sarou-Kanian, J.C. Rifflet, F. Millot: IR Radiative Properties of Solid and Liquid Alumina: Effects of Temperature and Gaseous Environment. *Int. Journal of Thermophysics*, Vol. 26(4), 1263-1275 (2005).
- [70] J.W. Matousek: Oxygen Potential of copper smelting slags. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 32(2), 97-101 (1993).
- [71] R. Matuszewicz, J. Sofra: Ausmelt Technology – Developments in copper converting. In: Proceedings of EMC 2005, edited by GDMB, Dresden, Germany, 21-33 (2005).
- [72] W.G. Davenport: Extractive metallurgy of copper. Verlag Pergamon, Oxford, 2002.
- [73] A. Vartiainen, M. Kytö: Olivine slags: the ultimate solution to low copper slags?. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, Vol. 31, 298-306 (2002).
- [74] D. Gregurek, Ch. Majcenovic: Wear Mechanisms of Basic Brick Linings in the Non Ferrous Metals Industry – Case Studies from Copper Smelting Furnaces. *RHI-Bulletin*, Vol. 2, 17-21 (2003).
- [75] DIN 51730, Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens. Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1998.
- [76] C.M. Acuna, A. Yazawa: The Solubility of Silica in Calcium Ferrite Slags. *JOM*, Vol. 49 (10) (1997).
- [77] A.J. Rigby: Wear mechanism of refractory linings of converters and anode furnaces. In: Proceedings of Converting, Fire, Refining and Casting, San Francisco, USA, edited by J.D. McCain and J.M. Floyd, TMS, 155-168 (1994).
- [78] A. Sarafraz, S. Roshanferk, F. Farad: The effect of slag basicity on corrosion of refractories in copper converter. In: Proceedings of Unitecr '01, Cancun, Mexico, 514-523 (2001).
- [79] H. Fukuyama, J.R. Donald, J.M. Toguri: Wetting Behaviour between Fayalite-Type Slags and Solid Magnesia. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80(9), 2229-2236 (1997).
- [80] M. Makipaa, P. Taskinen: Fayalite slag-refractory interactions in copper converters. In: Proceedings of the 12th Scandinavian Corrosion Congress & Eurocorr'92, 601-611 (1992).
- [81] J.R. Donald, J.M. Toguri, C. Doyle: Surface Interactions between Fayalite Slags and Synthetic Spinels and Solid Solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 29B, 317-323 (1998).
- [82] M.E. Schlesinger, M. Karakus, M.D. Crites: Chrom-free refractories for copper production furnaces. In: Proceedings of Unitecr '97, New Orleans, USA, edited by M.A. Stett, 1703-1709 (1997).
- [83] M.D. Crites, M. Karakus, M.E. Schlesinger, M.A. Somerville, S. Sun: Refractory Interactions with Calcium Ferrite Slags. *Interceram*, Vol. 49(2), 88-91 (2000).
- [84] S.R. Simeonov, R. Sridhar, J.M. Toguri: Sulfide Capacities of Fayalite-Base slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 26B, 325-334 (1995).
- [85] J.R. Donald, H. Fukuyama, J.M. Toguri: Interfacial phenomena between alumina and fayalite slag. In: Proceedings of TMS Annual Meeting, 123-135 (1996).
- [86] N. Allen, S. Sun, S. Jahanshahi: In: Proceedings of the 2nd Australian Melt Chemistry Symposium, Clayton, Melbourne, 55-58 (1995).
- [87] S. Yan, S. Sun, S. Jahanshahi: Reactions of dense MgO with calcium ferrite-based slags at 1573 K. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 36B, 651-656 (2005).
- [88] N.P. Fahey, D.R. Swinbourne, S. Yan, J.M. Osborne: The solubility of Cr₂O₃ in calciumferrite slags at 1573 K. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 35B, 197-202 (2004).

-
- [89] K. Yamaguchi, F. Ogino, E. Kimura: Refractory Corrosion by ferrite slag at elevated temperatures. In: Proceedings of the EPD Congress 1994, San Francisco, USA, edited by G. Warren, 803-812 (1994).
- [90] A. Yazawa, Y. Takeda: Equilibrium relations between liquid copper and calciumferrite slag. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, Vol. 23, 328-333 (1982).
- [91] S. Yan, S. Sun, S. Jahanshahi: Reactions of MgO and MgCr₂O₄ with calciumferrite based slags at 1300 °C. In: Proceedings of Unitecr '01, Cancun, Mexico, 1553-1562 (2001).
- [92] S. Yan, S. Sun, S. Jahanshahi: Solubility and dissolution rate of dense Cr₂O₃ in calcium ferrite based slags at 1300 °C. In: Proceedings of the 6th World Congress of Chemical Engineering 2001, Melbourne, Australia, edited by the Institute of Chemical Engineers.
- [93] H. Sato, F. Tanaka, S. Okabe: Mechanism of refractory wear by calcium ferrite slag. In: Proceedings of EPD Congress 1999, San Diego, TMS, Warrendale PA, 281-297 (1999).
- [94] S. Woltz: Herstellung nanoskaliger Magnetit-Teilchen durch Glaskristallisation. Dissertation an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich Schiller Universität Jena, 2004.
- [95] <http://www.steeluniversity.org>
- [96] Y. Hoshiyama, Y. Ishihara: Refractory Use and Wear in Electric Arc Furnaces (EAF). *Journal of the Technical Association of Refractories*, Vol. 21(4), 247-251 (2001).
- [97] E.T. Turkdugan: Physicochemical properties of molten slags and glasses, 1983, London, The Metal Society.
- [98] K.S. Kwong, J.P. Bennett: Applying a Computer Modeling Predicting MgO Saturated Slag Chemistry To Extend Basic Refractory Service Life. In: Proceedings of CIMTEC 2002, 10th International Ceramics Congress, 35-42 (2002).
- [99] J.P. Bennett, K.S. Kwong: Modeling of EAF Slag Chemistry For Optimal Slag Foaming and Refractory Service Life. In: Proceedings of Yazawa International Symposium, 753-765 (2003).
- [100] K.S. Kwong, J.P. Bennett: The Environmental Benefits From Computer Modeling EAF Slag Chemistry. In: Proceedings of EPD Congress 2002, 339-348 (2002).