



**LEHRSTUHL FÜR METALLURGIE**  
**MONTANUNIVERSITÄT**



## **Masterarbeit**

# **Einfluss der Schlackenchemie auf den Feuerfestverschleiß in sekundärmetallurgischen Pfannen**

## Kurzfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurde das Korrosionsverhalten unterschiedlicher MgO-C Produkte in Abhängigkeit der Pfannenschlackenzusammensetzung untersucht. Als Vorarbeit wurde mittels Literaturrecherche die Frage nach den derzeit sich in Verwendung befindlichen Sekundärmetallurgieschlacken geklärt. Der experimentelle Teil wurde mittels Induktionsofentests am Leobener Standort der Firma *RHI AG* durchgeführt. Hierbei konnten einige Schwachstellen während der Versuchsdurchführung aufgedeckt werden. Ein weiterer Teil dieser Arbeit bestand in der Entwicklung eines Verschlackungstests für reduzierende Bedingungen. Zu diesem Zweck wurde vom Kandidaten eine entsprechende Versuchsvorrichtung entwickelt und am Lehrstuhl für Metallurgie erprobt. Die daraus gewonnenen Daten wurden mit den Ergebnissen aus den Induktionsofentests bezüglich einer möglichen Korrelation verglichen. Eine kritische Bewertung des erprobten Testverfahrens zeigt eindeutige Vorteile gegenüber dem Induktionsofentest, wobei eine zukünftige Weiterentwicklung und Übernahme als Standardverschlackungstest von der *RHI AG* derzeit als sichergestellt gilt. Zu diesem Zweck wird eine weitere Zusammenarbeit zwischen diesem Industriepartner und dem Lehrstuhl angestrebt.

## Abstract

The objective of the present work was to investigate the influence of different slag compositions on the refractory wear of MgO-C lined steel ladles. After a literature study aiming at identifying the composition of slags typically used in secondary metallurgy, a campaign of induction furnace tests was carried out at the RHI AG research center in Leoben. The experiment results exposed some shortcomings in the experimental procedure used by the industrial partner. Another significant part of this work consisted in the development of an alternative dynamic refractory wear test for MgO-C products. In this case, a test series identical to the induction furnace campaign was performed. A comparison between the two experimental setups showed clear advantages of the developed refractory wear test over the existing test method. For that reason, a future cooperation between the RHI AG and the Chair of Metallurgy is planned in order to upgrade the developed method and use it as a standard testing procedure for refractory wear.

## Eidesstattliche Erklärung

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

Leoben, am 12.01.2011

.....  
Jürgen Goriupp

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>II</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b> .....	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>IV</b>
<b>Allgemeine Formelzeichen</b> .....	<b>IV</b>
<b>Akronyme</b> .....	<b>V</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>2</b>
2.1 Schlackenführung in der Sekundärmetallurgie .....	2
2.1.1 Pfannenschlacken mit optimierter Schwefelaufnahmefähigkeit .....	7
2.1.2 Pfannenschlacken für Zieh- und Sondertiefziehgüten .....	10
2.1.3 Pfannenschlacken für Langprodukte mit besonderen Anforderungen bezüglich der Reinheit .....	12
2.2 Chemische Verschleißmechanismen von kohlenstoffgebundenen Magnesiasteinen in sekundärmetallurgischen Pfannen .....	13
2.2.1 Das dreistufige, kontinuierliche Verschleißmodell .....	13
2.2.2 Die MgO-Sättigung von Pfannenschlacken .....	19
2.3 Übliche Testmethoden zur Prüfung des chemischen Angriffs auf feuerfeste Baustoffe .....	22
2.3.1 Statische Verschleißtests .....	22
2.3.1.1 Das Tiegelverfahren .....	23
2.3.1.2 Der ITO-Test .....	24
2.3.1.3 Der Sessile Drop-Test .....	25
2.3.1.4 Der Dipping-Test .....	27
2.3.2 Dynamische Verschleißtests .....	28
2.3.2.1 Der Finger-Dip-Test .....	28
2.3.2.2 Der Rotorverschlackungstest .....	29

---

<b>3</b>	<b>Experimentelles .....</b>	<b>31</b>
3.1	Vorbereitende Tätigkeiten.....	31
3.1.1	Festlegung von Referenzschlacken.....	31
3.1.2	Schlackenherstellung.....	35
3.1.3	Probenherstellung.....	35
3.2	ITO-Kampagne .....	37
3.2.1.1	Aufgedeckte Defizite bei der Ausbildung eines homogenen Schlackenbades .....	40
3.3	Tammannofen-Kampagne .....	43
3.3.1	Ausarbeiten und Umsetzen eines geeigneten Versuchslayouts .....	43
3.3.2	Versuchsdurchführung, Parameter und Randbedingungen .....	46
<b>4</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>48</b>
4.1	Ergebnisse aus der ITO-Versuchsreihe .....	48
4.1.1	Planimetrische Verschleißuntersuchungen .....	48
4.1.2	Schlackenanalysen .....	51
4.1.3	Mineralogische Untersuchungen .....	56
4.1.3.1	REM-Untersuchungen des ITO-Tests mit der St44 Schlacke .....	56
4.1.3.2	REM-Untersuchungen des ITO-Tests mit der RSt Schlacke .....	66
4.1.3.3	REM-Untersuchungen des ITO-Tests mit der ULC-IF-Schlacke .....	75
4.2	Ergebnisse aus der Tammannofen-Kampagne.....	79
4.2.1	Schlackenanalysen .....	79
4.2.2	Mineralogische Untersuchungen .....	83
4.2.2.1	REM Untersuchungen der Prüfriegel bei Verwendung einer St44-Schlacke. ....	83
4.2.2.2	REM Untersuchungen der Prüfriegel bei Verwendung einer RSt-Schlacke. ....	84
4.2.2.3	REM Untersuchungen der Tammannofen-Prüfriegel mit der ULC-IF-Schlacke. ..	87
<b>5</b>	<b>Interpretation der Ergebnisse.....</b>	<b>90</b>
5.1	Auswirkung unterschiedlicher Pfannenschlacken auf die Beständigkeit ausgewählter MgO-C Produkte.....	91
5.1.1	Verschleißverhalten bei Verwendung einer St44-Schlacke .....	91
5.1.2	Verschleißverhalten bei Verwendung einer RSt-Schlacke .....	92
5.1.3	Verschleißverhalten bei Verwendung einer ULC-IF-Schlacke .....	92
5.2	Aufgedeckte Mängel bei der Versuchsdurchführung der ITO-Tests.....	93
5.3	Bewertung der Pilotanlage bezüglich deren Tauglichkeit zur Verschleißsimulation .....	94
5.4	Vorteile der Pilotanlage gegenüber des Induktionsofentests.....	95
<b>6</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>96</b>

<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>97</b>
<b>8</b>	<b>Tabellen- und Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>100</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>103</b>

## Allgemeine Formelzeichen

{ }	Gasphase
[ ]	Schmelze
( )	Schlackenphase
< >	Feuerfestmaterial, nichtmetallische Einschlüsse
$a_{(x)}$	Aktivität des Reaktionspartners X
$f_{(x)}$	Aktivitätskoeffizient des Reaktionspartners X
c	Konzentration
K	Gleichgewichtskonstante
k	Reaktionskonstante



## Akronyme

A	$\text{Al}_2\text{O}_3$
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AOX	Antioxidantien
BN	Bornitrid
C	CaO
IF	Interstitial Free
ITO	Induktionsofen
LfM	Lehrstuhl für Metallurgie
M	MgO
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSt	Schienenstahl
S	$\text{SiO}_2$
TBRC	Top Blowing Rotary Converter
ULC	Ultra Low Carbon

# 1 Einleitung

Durch die voranschreitende Prozessverlagerung in die Sekundärmetallurgie können Stahlwerkspfannen als metallurgische Reaktoren angesehen werden. Als solche sind sie durch die immer komplexer werdenden Herstellungsrouten vermehrten feuerfesten Verschleiß ausgesetzt, wobei eine durchschnittliche Pfannenreise lediglich zwischen 50 und 120 Chargen besteht. Die in der Sekundärmetallurgie verwendeten Pfannenschlacken tragen durch ihren chemischen Lösungsangriff wesentlich zur Abnützung der Pfannenzustellung bei. Um diesen Umstand entgegenwirken zu können, werden im Zuge dieser Arbeit die typischen Zusammensetzungen von sekundärmetallurgischen Schlacken sowie deren Einfluss auf den Feuerfestverschleiß von MgO-C Güten untersucht, wobei als Vorarbeit für eine Produktentwicklung der Schwerpunkt auf der Übertragung eines praxisnahen Verschleißkollektives in den Labormaßstab gelegt wurde.

## 2 Theoretische Grundlagen

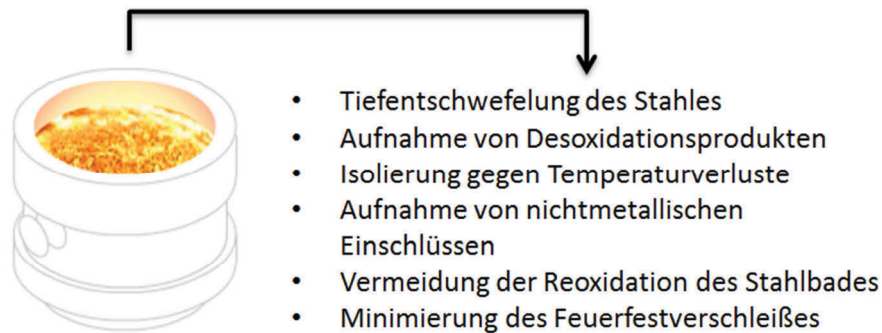
Dieses Kapitel stellt eine kritische Aufarbeitung der vorhandenen Literatur zur Klärung des chemischen Verschleißmechanismus von Stahlwerkspfannen, sowie dessen Möglichkeit zur Übertragung in den Labormaßstab zum Zwecke der praxisnahen Verschleißsimulation dar. Des Weiteren werden die daraus abgeleiteten grundlegenden komplexen Zusammenhänge auf diesem Gebiet erläutert um einen vertiefenden Einblick in diese Thematik zu gewähren. In weiterer Folge werden die in der Praxis angewandten unterschiedlichen Pfannenschlackenfahrweisen und die daraus abzuleitenden Konsequenzen für die Haltbarkeit von MgO-C Zustellungen der Schlackenzone von Stahlwerkspfannen dargestellt.

### 2.1 Schlackenführung in der Sekundärmetallurgie

Die Sekundärmetallurgie hat in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich an Bedeutung gewonnen, wobei dieser Umstand vor allem dem erhöhten Druck auf die Stahlproduzenten bezüglich Qualität sowie dem gesteigerten Konkurrenz- bzw. Preiskampf und die damit verbundene Produktivitätssteigerung zuzuschreiben ist. Die daraus folgende logische Entwicklung stellt eine Verlagerung der zeitintensiven metallurgischen Arbeit von den Einschmelz- bzw. Frischaggregaten in die Sekundärmetallurgie dar [1, 2]. Einzelne, in diesem Werksbereich durchzuführenden Tätigkeiten sind jeweils stahlsortenspezifisch ausgelegt und umfassen unter anderem [2, 3]:

- Feineinstellung der Legierungszusammensetzung
- Desoxidation,
- Entschwefelung,
- Verbesserung des Reinheitsgrades sowie Einschlussmodifikation,
- Einstellung der Gießtemperatur,
- Tiefentkohlung,
- Entgasung,
- Homogenisierung der Schmelze.

Wie sich dadurch erahnen lässt, ist für die Erfüllung der einzelnen Aufgaben eine Vielzahl von unterschiedlichen Prozessen von Nöten, wobei für die Meisten die Anwendung einer gezielten Schlackenführung von essentieller Bedeutung ist [4]. Pfannenschlacken stellen somit ein Hauptkriterium für eine wirksame Sekundärmetallurgie dar, ihre Dienste sind vielfältig und umfassen hauptsächlich die in **Abbildung 1** dargestellten Aufgaben.



**Abbildung 1:** Aufgaben von Pfannenschlacken in der Sekundärmetallurgie [5].

Neben den ursprünglichen, verfahrenstechnischen Zwecken wie dem Reoxidationsschutz, oder der Isolierung des Stahlbades gegen Temperaturverluste etablierten sich im Laufe der Zeit überwiegend metallurgische Aufgaben. So werden Pfannenschlacken heute gezielt vor allem zur Entschwefelung und zur Verbesserung des Reinheitsgrades eingesetzt. Sei es nun direkt über Entschwefelungsreaktionen oder als Aufnehmerphase für nichtmetallische Einschlüsse aus dem Stahlbad, wobei im Regelfall die Zusammensetzung und Eigenschaft der verwendeten Schlacke auf die jeweils zu produzierenden Stahlqualität abgestimmt wird [4, 5]. Ein weiteres Kriterium für die Zusammensetzung dieser Schlacken ergibt sich aus der Forderung nach minimalem Feuerfestverschleiß der Pfannenzustellung. Da die Schlacken-zusammensetzung mit der zu produzierenden Stahlqualität korreliert und diese wiederum sehr unterschiedlich sein können, ergibt sich sinngemäß eine gewisse Komplexität für dieses Thema, wobei sich die Gesamtmenge einer Pfannenschlacke im Allgemeinen aus folgenden unterschiedlichen Anteilen zusammensetzt [6]:

- abgeschiedene Desoxidationsprodukte,
- in die Pfanne mitgelaufene Frischschlacke,
- aufgeschmolzene Pfannenschlackenreste von der Vorschmelze,
- aufgelöste Feuerfeststoffe des Pfannenfutters,
- oxidierte Stahlschmelze,
- aufgegebene Schlackenbildner.

Für einen Großteil der aufgelisteten Punkte spielt der Abstich des Frischreaktors eine dominante Rolle, wodurch der Ursprung der Pfannenschlackenbildung in diesem Bereich zu suchen ist. Ein wesentliches Merkmal ist hierbei die Überführung von Mitlaufschlacke aus dem Frischaggregat, welche nach dem heutigen Stand der Technik weitgehend vermieden werden sollte. Mitlaufende unerwünschte Begleitelemente lösen sich im Zuge der sekundärmetallurgischen Prozesse wieder im Stahlbad und zu hohe Eisenoxidanteile in der Schlacke verursachen einen erhöhten Verbrauch des Desoxidationsmittels, welches während des Abstiches vom Frischaggregat zugegeben wird. [3].

Die Schlackenüberführung aus dem Konverter selbst läuft in drei Phasen ab [6]:

- Schlackenvorlauf beim Ankippen des Converters,
- Mitlaufen von Converterschlacke durch den Abstichstrudel,
- Schlackennachlauf beim Rückkippen des Converters.

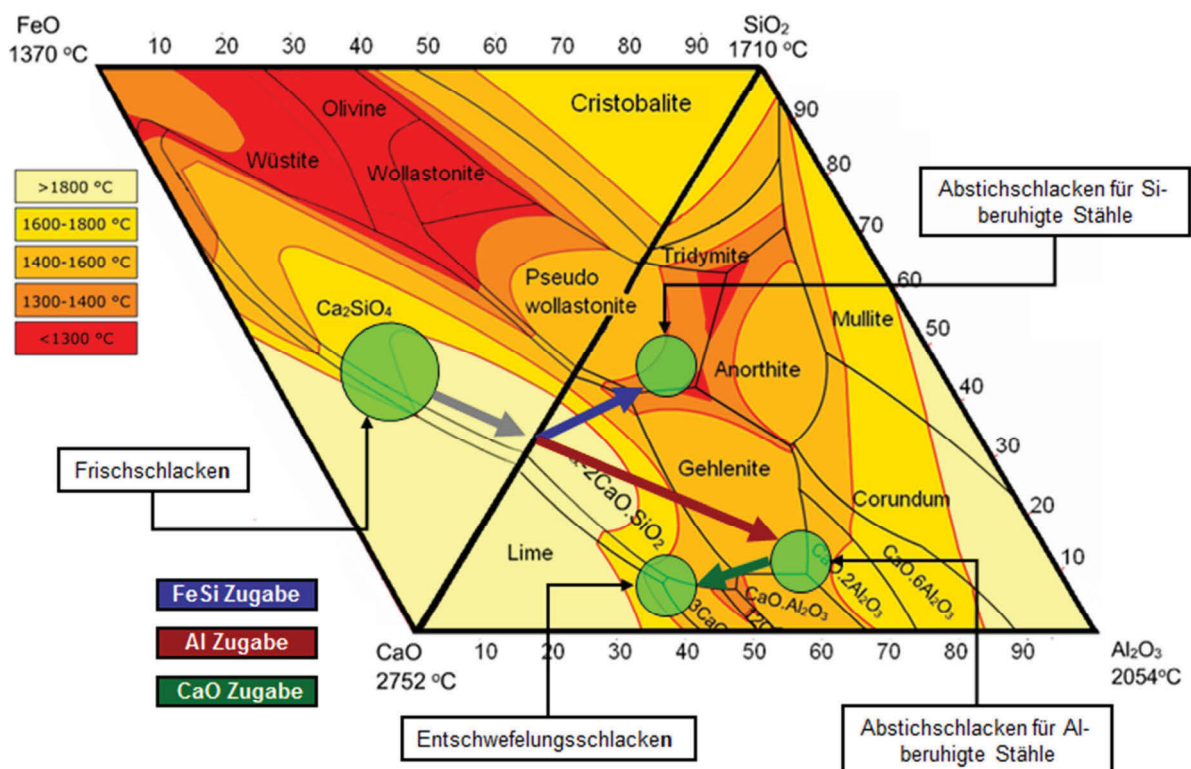
Um den Schlackenmitlauf möglichst gering zu halten werden diverse Rückhaltesysteme eingesetzt, wobei sich unter Einbeziehung von Restschlacken und aufgelöstem Feuerfestmaterial eine Gesamtmenge an Mitlaufschlacke von bis zu 1 % des Schmelzengewichtes ergeben kann [6]. Die Einstellung der gewünschten Pfannenschlackenzusammensetzung erfolgt durch Zugabe entsprechender Schlackenbildner, welche in ihrer Art und Menge mittels standortspezifischen Rezepten festgelegt werden. Die Reinheit der hierbei verwendeten Einsatzstoffe wird hauptsächlich über wirtschaftliche Kriterien festgelegt, wobei mögliche Zusammensetzungen von schlackenbildenden Zusatzstoffen in **Tabelle 1** wiedergegeben sind [7].

**Tabelle 1:** Zusammensetzung von schlackenbildenden Komponenten [7].

	FeO <sub>n</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kalk	0,15	0,2	0,04	87,4	6,4	0,3	0,01	0,02	0,01	0,001
Bauxit	19,5	1,5	0	1,05	0	70	0	0,05	2,5	0
Tonerde	0	1	0	23,35	2,53	71,16	0	0	0	0
Turbokalk	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
MgO-C Stein	0,8	0,85	0	1,8	95,5	0	0	0	0	0
Al-Abbrand		0	0	0	0	100	0	0	0	0
CaC <sub>2</sub>	0,33	0,88	0	13,85	0,55	1,07	0	0	0	0
Rohmagnesit	3,5	0,6	2,8	11,5	36	0,2	0,08	0,02	0,02	0,01

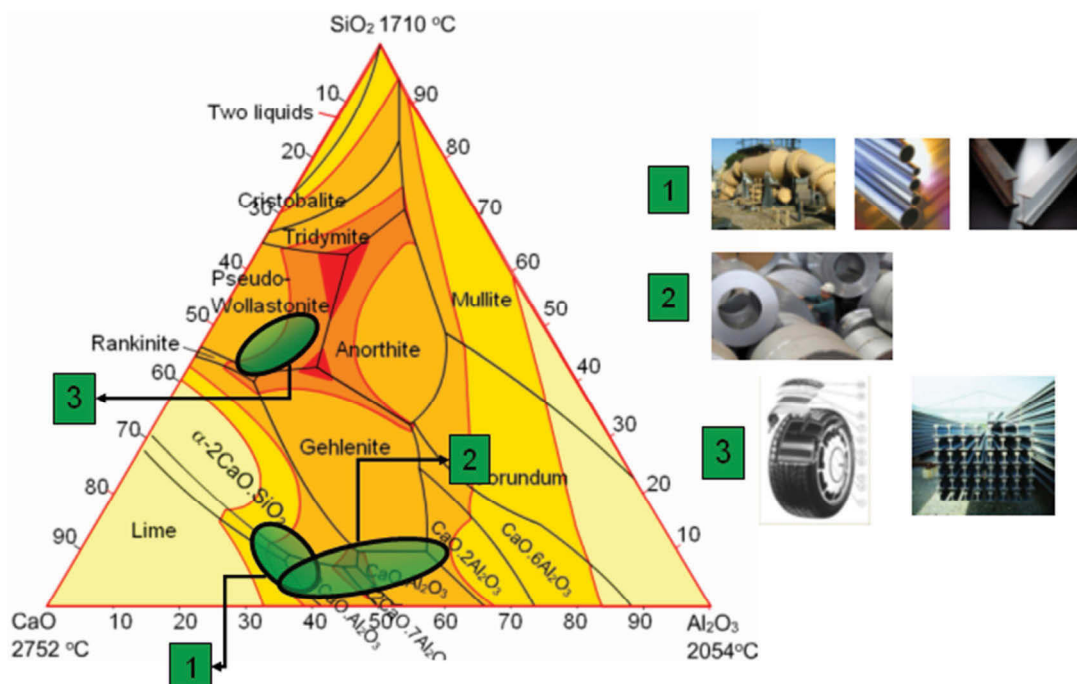
Wie man aus **Tabelle 1** erkennen kann, liefern die verwendeten Schlackenbildner je nach Zusammensetzung weitere Stoffe in das System, wobei deren Einfluss auf die End-eigenschaft der Pfannenschlacke nicht unterschätzt werden sollte. Vor allem Bauxit mit seinem 20 % Eisenoxidanteil kann sich negativ auf die Haltbarkeit von Pfannen auswirken [8] (mehr dazu im **Kapitel 3**). Um der Lösungskorrosion der Zustellung durch die Pfannenschlacke entgegenwirken zu können, besteht die Möglichkeit magnesiahaltige Zuschlagsstoffe beizumengen. Diese sättigen die Schlackenphase mit MgO, wodurch dem chemischen Verschleiß der basisch zugestellten Ausmauerung entgegengewirkt werden kann [9]. Neben Rohmagnesit werden zu diesem Zweck auch verbrauchte MgO-C Steine aus der Pfannenausmauerung verwendet [7]. Die Einsatzstoffe selbst werden in stückiger Form aufgegeben, wobei für besondere Anwendungen Granulate herangezogen werden können.

Durch die großen Mengen an beteiligten Stoffen können die Pfannenschlacken weitgehend als Multikomponentensysteme betrachtet werden, wobei ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften direkt von der jeweiligen Zusammensetzung abhängt und in einer entsprechend großen Bandbreite variiert [10]. Eine Darstellung des Bildungsweges von Pfannenschlacken ist in **Abbildung 2** dargestellt.



**Abbildung 2:** Bildungsweg von Pfannenschlacken [11].

Dieser Bildungsweg beginnt typischerweise mit den in die Pfanne überführten Mitlaufschlacken, wobei selbige vorwiegend mit dem System  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$  beschrieben werden können. Davon ausgehend verändert sich die Zusammensetzung je nach Art der während des Abstichs zugegebenen Desoxidationsmittel in Richtung  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$ , wobei wir uns nun in den für die Pfannenschlacken übliche Darstellungsweise des  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Systems befinden. Diese Abstichschlacken können nun durch Zugabe weiterer Schlackenbildner entsprechend ihren metallurgischen Aufgaben optimiert werden, wobei dies vor allem eine  $\text{CaO}$  Beimengung zum Zwecke einer Stahlschwefelung betrifft [11]. Die Hauptbestandteile solcher Schlacken sind sinngemäß Kalziumoxid, Tonerde und Siliziumoxid, wodurch die in **Abbildung 2** angewandte Darstellung im  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Dreistoffsystem von großer Bedeutung ist [5]. Daneben kommen hauptsächlich noch größere Mengen an Eisen- und Magnesiumoxid vor, wobei diese in einem breiten Spektrum variieren können. Als Haupteinflussfaktor für die Wahl der jeweiligen Pfannenschlackenzusammensetzung kann immer das zu produzierende Stahlprodukt herangezogen werden, welches je nach den geforderten Qualitätseigenschaften unterschiedliche produktspezifische Prozessrouten in der Sekundärmetallurgie zu durchlaufen hat. Für deren Beherrschung ist eine geeignete Auswahl der jeweiligen verwendeten Schlacke von essentieller Bedeutung, wodurch eine direkte Korrelation zwischen den zu produzierenden Stahlqualitäten und die zu diesem Zweck verwendeten Pfannenschlacken existiert [4]. Überträgt man die sekundärmetallurgischen Schlackenfahrweisen für unterschiedliche Stahlprodukte in ein  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Dreistoffsystem, kommt man zu dem in **Abbildung 3** dargestellten Ergebnis.



**Abbildung 3:** Lage von gebräuchlichen Stahlwerksschlacken [10]

In dieser Abbildung stellt der Bereich 1 die typische Lage von Pfannenschlacken für Langprodukte mit erhöhten Festigkeitsanforderungen, wie sie im Allgemeinen höherfeste Baustähle aufweisen sollten dar [6]. Des Weiteren werden solche kalkreichen Schlacken üblicherweise noch für die Herstellung von Röhrenstählen sowie für sauergasbeständige Stähle verwendet. Im Bereich 2 sind Pfannenschlacken für Flachprodukte bzw. Bänder für Tiefzieh- und Sondertiefziehgüten beheimatet. [7]. Schlacken mit höheren Siliziumoxidgehalten, wie sie im Bereich 3 dargestellt sind, finden hingegen vermehrt bei Qualitäten mit speziellen Anforderungen bezüglich der Stahlreinheit Anwendung. Unter anderem sind dies spezielle Drähte oder Schienen sowie Wälzlagerstähle (Bereich 3). Daneben kommen die Schlacken dieses Typus noch für die Herstellung von Betonstahl in Frage [9, 12].

An dieser Stelle ist es noch wichtig zu erwähnen, dass während der in der Sekundärmetallurgie durchgeführten Behandlungsschritte es laut Untersuchungen von *Melcher* [8] zu keinen gravierenden Änderungen der Schlackenzusammensetzung kommt, womit die in **Abbildung 3** eingetragenen Bereiche als „statisch“ angesehen werden können. Lediglich bei Schlacken für Tiefzieh- und Sondertiefziehgüten kann es aufgrund des unberuhigten Abstichs und des damit verbundenen hohen Eisengehaltes zu größeren Schwankungen kommen. Dies wirkt sich vor allem auf eine Verminderung des Eisenoxidanteils um bis zu 5 Massenprozent nach Durchlaufen der Tiefentkohlungsanlage aus [7, 8]. Um eine Vertiefung für diese Thematik zu gewähren, werden im Folgenden die jeweiligen metallurgischen Hintergründe der in **Abbildung 3** dargestellten Schlackenfahrweisen mit Bezug auf die unterschiedlichen herzustellenden Stahlqualitäten erläutert.

### 2.1.1 Pfannenschlacken mit optimierter Schwefelaufnahmefähigkeit

Diese Schlackenfahrweise mit erhöhten Kalziumoxidkonzentrationen, welche weitgehend dem Bereiche 1 in **Abbildung 3** entspricht, findet wie bereits erwähnt für Baustähle, Röhrenstähle sowie für sauergasbeständige Stähle Anwendung [5, 7]. Die Anwendungsgebiete dieser Stähle bringen erhöhte Anforderungen bezüglich Festigkeit, Zähigkeit sowie der Schweißbarkeit mit sich. Als eine der Haupteinflussfaktoren für die genannten Eigenschaften kann weitgehend der Schwefelgehalt des Stahles herangezogen werden, da dieser die geforderten Werkstoffeigenschaften durch seine versprödende Wirkung negativ beeinflusst [13]. (Für eine genauere Erläuterung sei an dieser Stelle auf einschlägige Fachliteratur verwiesen wie z.B. [22]). Zum Zwecke des Schwefelabbaus werden besonders kalkreiche Schlacken, welche eine hohe Schwefelkapazität besitzen verwendet. Die



Entschwefelungsreaktion über die Schlackenphase selbst kann mittels **Gleichung 1** beschrieben werden [2].



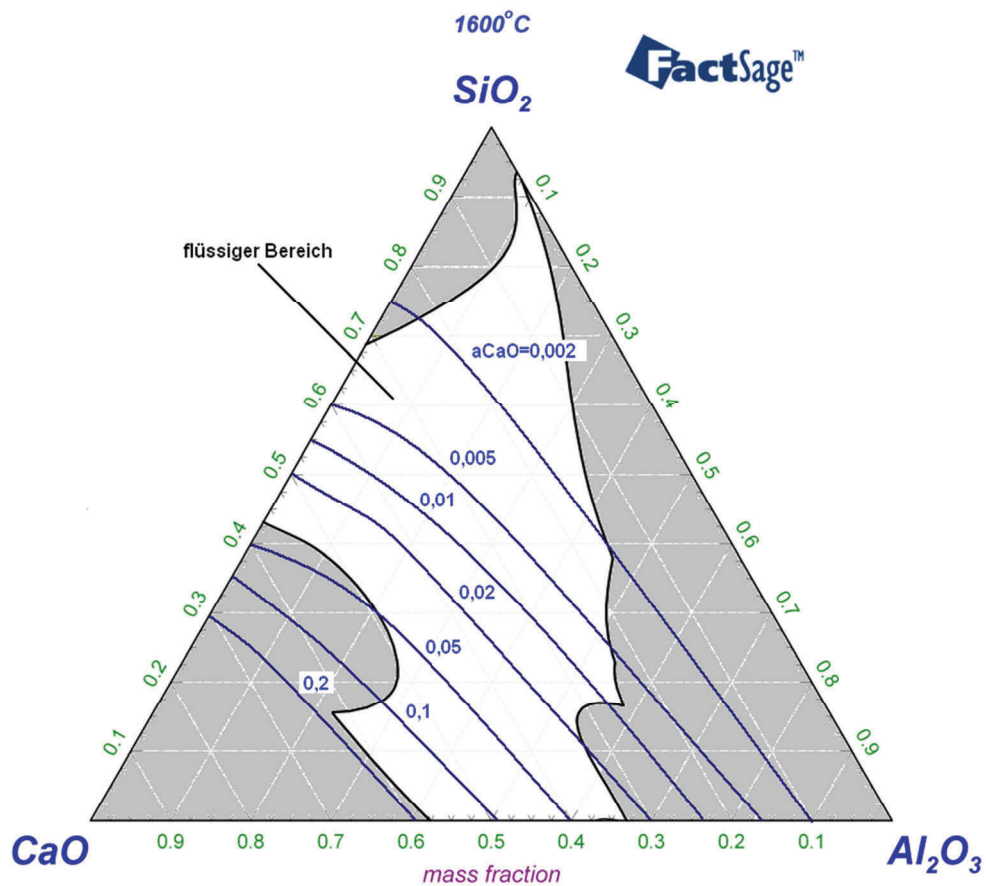
Unter Einbeziehung der entsprechenden Aktivitäten lautet die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion:

$$K = \frac{a_{(CaS)} \cdot a_{[O]}}{a_{(CaO)} \cdot a_{[S]}} \quad (2)$$

Durch eine weitere Umformung von **Gleichung 2** und der Einbeziehung des Schwefel-Aktivitätskoeffizienten werden die Einflussgrößen auf die Schwefelaufnahme der Schlacke ersichtlich [4]:

$$(S) = K \cdot \frac{a_{(CaO)} \cdot a_{[S]}}{f_{(S)} \cdot a_{[O]}} \quad (3)$$

Wie man aus **Gleichung 3** ableiten kann, wird eine Entschwefelung des Stahlbades durch Reaktion mit der Schlacke vor allem durch eine hohe Kalziumoxidaktivität der Schlackenphase, sowie niedrigen Sauerstoffaktivitäten des Stahlbades begünstigt. Die niedrigen Sauerstoffaktivitäten erfordern einen Abbau des Sauerstoffgehaltes im Stahlbad, vor allem da laut **Gleichung 1** durch die Entschwefelungsreaktion ständig Sauerstoff in das Bad nachgeliefert wird. Zu diesem Zweck muss der Stahl vor einer entsprechenden Entschwefelung mittels Aluminiumzugabe unbedingt desoxidiert werden, wobei sich das dadurch gebildete Aluminiumoxid in der Schlacke anreichert [2]. Die Frage nach der optimalen Schlackenzusammensetzung bezüglich höchster CaO-Aktivitäten kann mit Hilfe der **Abbildung 4** beantwortet werden. In dieser *Fact-Sage* Berechnung sind unterschiedlichen CaO Iso-Aktivitätslinien für 1600°C im C-A-S Dreistoffsystem eingetragen.



**Abbildung 4:** CaO Aktivitäten für unterschiedliche Schlackenzusammensetzungen bei 1600°C [10].

Wie man aus **Abbildung 4** erkennen kann, liefern Schlacken im Bereich der „Kalknase“ des flüssigen Fensters besonders hohe CaO-Aktivitäten. Des Weiteren lässt sich dadurch die nötige „Feinfühligkeit“ bei der Wahl der Zusammensetzung ablesen, da bereits geringe Abweichungen in Richtung SiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu einer erheblichen Minderung der CaO-Aktivität führen. Verändert sich die Zusammensetzung im Gegensatz dazu in Richtung CaO-Ecke, besteht die Möglichkeit, das flüssige Fenster zu verlassen, was gravierende Folgen bezüglich der Reaktivität mit sich bringt und auf jeden Fall vermieden werden sollte [4, 6]. Die Schlacken in diesem Bereich stellen somit hauptsächlich einen Kompromiss zwischen höchster CaO-Aktivität und möglichst geringem Schmelzpunkt dar.

Eine weitere wichtige Eigenschaft für die Reaktivität von Schlacken ist die Viskosität. Um diese möglichst gering zu halten, kann der Einsatz von Flussspat (CaF<sub>2</sub>) in Erwägung gezogen werden. Ein solcher Einsatz ist aber in der heutigen Zeit aufgrund von verschärften Umweltauflagen nicht mehr zeitgemäß. Stattdessen kann mit gezieltem Zusatz von Magnesiumoxid die Viskosität gesenkt werden, ohne in das Gebiet der hochschmelzenden

Phasen zu kommen. Somit kann durch MgO-Zusatz indirekt die Entschwefelung verbessert werden, wobei die dabei in der Praxis eingesetzten Mengen etwa 7 bis 10 % des aufgetobenen Schlackengewichts entsprechen [15]. Des Weiteren wirken sich MgO-Gehalte im Bereich einer möglichen Sättigung besonders günstig auf den Feuerfestverschleiß der Pfannenzustellung aus [4]. Eine typische Zusammensetzung solcher Schlacken ist in **Tabelle 2** wiedergegeben.

**Tabelle 2:** Typische Zusammensetzung von Baustahlschlacken [7].

Name	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO <sub>n</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	B3=C/(A+S)
Baustahlschlacke	46	30.0	5.0	7,4	5.0	6.0	0.2	0.1	0.2	1.3

Wie man daraus erkennen kann, weist diese Schlacke mit einer Basizität (B3) von ~1.3 einen basischen Charakter auf, wobei diese stahlwerksspezifisch etwa im Bereich zwischen 1,2 und 1,5 schwanken kann [17]. Des Weiteren sind die Schwefelgehalte mit rund 0,2 Prozent im Vergleich zu anderen Pfannenschlacken relativ hoch. Im Gegensatz dazu weisen die Gehalte an Eisen- und Manganoxid relativ niedrige Werte auf, was hauptsächlich durch die Reduktion dieser Oxide während der Desoxidation des Stahles beim Abstich begründet ist [6].

### 2.1.2 Pfannenschlacken für Zieh- und Sondertiefziehgüten

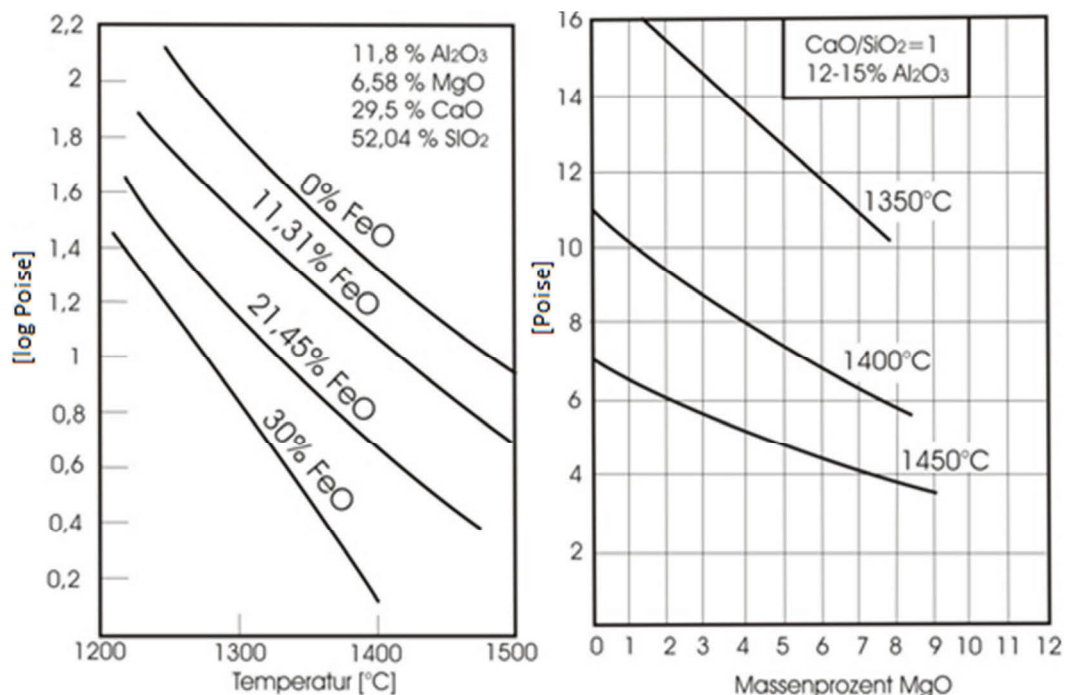
Die metallurgischen „Dienste“ solcher Schlacken sind im Vergleich zu einer Baustahlschlacke eher von primitiver Natur. Dies liegt vor allem an den geringeren geforderten Produkteigenschaften bezüglich der Festigkeit von Zieh- und Sondertiefziehgüten im Vergleich zu Baustählen [13]. Dieser Typus von Schlacke dient hauptsächlich für verfahrenstechnische Aufgaben wie zum Beispiel dem Schutz gegen Reoxidation, sowie einer Abdeckung der Stahlbadoberfläche gegen Temperaturverluste [5]. Es kann daher kaum verwundern, dass für solche Stahlqualitäten bis vor kurzem (90<sup>er</sup> Jahre) auch eine reine Mitlaufschlackenfahrweise aus dem Frischaggregat Verwendung fand [7]. Für qualitativ höherwertige Produkte ist jedoch, wie bereits erläutert, eine eigene Pfannenschlacke anzustreben. Die Lage dieser Prozessschlacken ist somit hauptsächlich wirtschaftlich begründet, da die Umgebung des Bereichs 3 in **Abbildung 3** durch besonders niedrig schmelzende Phasen gekennzeichnet ist, welche durch Zugabe von geringen Mengen an günstigen Bauxit Schlackenbildnern relativ leicht erreicht werden können. Ein weiteres wesentliches Merkmal solcher Pfannenschlacken ist auf den unberuhigten Abstich dieser Stahlqualitäten rückzuführen, wodurch die eigentliche Schlackenzusammensetzung frei von

Desoxidationsprodukten ist [2]. In **Tabelle 3** ist eine gängige Zusammensetzung einer solchen Pfannenschlacke dargestellt.

**Tabelle 3:** Typische Pfannenschlackenzusammensetzung für Tiefziehgüten [7].

Name	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO <sub>n</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	B3=C/(A+S)
Baustahlschlacke	23	24	6	12	21	12	1,2	0.1	0.02	0,8

Mit einer Basizität (B3) von ~0,8 weist dieser Schlackentypus einen sauren Charakter auf, welcher hauptsächlich auf die hohen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Konzentrationen rückzuführen ist. Typisch ist der hohe Gehalt an Eisen- bzw. Titanoxid, was sich vor allem durch den unberuhigten Abstich und der Zusammensetzung der aufgegebenen Zuschlagstoffe erklären lässt (siehe **Tabelle 1**). Die daraus resultierenden Effekte auf die Schlackeneigenschaften betreffen vor allem die Viskosität, da sowohl Titanoxid, als auch Eisenoxid diese stark verringern [10, 14]. Die Konzentration an Magnesiumoxid liegt bei dieser Zusammensetzung im Bereich der Sättigung, um eine mögliche MgO-C Zustellung der Pfanne zu schonen [7]. Die Auswirkung unterschiedlicher FeO- und MgO-Gehalte auf die Viskosität von Schlacken ist aus **Abbildung 5** ersichtlich.



**Abbildung 5:** Einfluss von FeO und MgO auf die Viskosität von Schlacken [10, 15].

### 2.1.3 Pfannenschlacken für Langprodukte mit besonderen Anforderungen bezüglich der Reinheit

Bei sicherheitsrelevanten Bauteilen wie z. B. Schienen oder Drähte für Reifencord gelten höchste Anforderungen bezüglich Dauerfestigkeit, da ein Werkstoffversagen im Betrieb zu katastrophalen Folgen führen kann [13]. Hierbei spielen vor allem Tonerdeeingänge als potenzielle Fehlerquellen im Werkstoff eine herausragende Rolle und sollten auf jeden Fall vermieden werden [9]. Als Hauptlieferant solcher Einschlüsse kann die Desoxidation des Stahlbades mit Al gesehen werden. Um diesen Umstand entgegenwirken zu können, wird der Stahl bei diesen Produktgruppen mit Siliziumträgern (FeSi, SiMn) desoxidiert, welche sich anschließend in ihrer oxidischen Form in der Schlacke anreichern [12]. Ein weiteres Phänomen welches durch zu hohe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Einschlüsse hervorgerufen wird, ist das sogenannte Clogging bei Stranggießanlagen. Hierbei werden die HTE (Hochtonerdeprodukte)-Ausgüsse durch ein Abscheiden der genannten Einschlüsse regelrecht verklebt, was extrem negative Folgen auf die Produktivität solcher Anlagen nach sich zieht. Darüber hinaus verursacht das Clogging qualitative Probleme, denn die Ablagerungen können sich ablösen und gelangen somit in der Schmelze, wodurch die Qualität des Produktes stark herabgesetzt wird, da dadurch Oberflächenfehler entstehen können. Dies stellt vor allem bei kleinen Ausgüssen ein Problem dar, womit auch für Betonstähle eine Desoxidation mit Siliziumträgern in Frage kommt [2, 16].

Es ist daher kaum verwunderlich, dass die im diesen Fall verwendeten Pfannenschlacken im Wesentlichen als Kalziumsilikatschlacken mit niedrigsten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gehalten angesehen werden können, wobei diese aus den oben genannten Gründen 20% nicht überschreiten sollten [12]. Eine typische Zusammensetzung für Schlacken dieses Typus ist in **Tabelle 4** wiedergegeben.

**Tabelle 4:** Zusammensetzung einer typischen Schienenstahlschlacke [17].

Name	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	MgO	$\text{FeO}_n$	MnO	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	S	$\text{B3=C/(A+S)}$
Baustahlschlacke	34	10	33	13	7	3	<0,1	<0,1	<0,1	0,82

Wie man daraus erkennen kann, ähnelt die Zusammensetzung dieses Schlackentypus sehr einer Hochofenschlacke im Pseudo-Wollastonitbereich für alkalienreiche Erze, lediglich mit einem erhöhten MgO Gehalt für die Schonung der Pfannenausmauerung [18]. Die

Basizität (B3) mit rund 0,8 entspricht etwa die der ULC-IF Schlacke. Auch in diesem Fall sollten die MgO-Gehalte im Bereich einer möglichen Sättigung liegen um die Pfannenausmauerung entsprechend zu schonen.

## **2.2 Chemische Verschleißmechanismen von kohlenstoffgebundenen Magnesiasteinen in sekundärmetallurgischen Pfannen**

Die Verwendung von MgO-C Produkten in Schlackenzone von sekundärmetallurgischen Pfannen ist hauptsächlich durch ihre besondere chemische Stabilität gegenüber basischen Schlacken, sowie in deren hervorragenden Temperaturwechselbeständigkeit begründet [19]. Ihr chemisches Verschleißverhalten war bis dato Gegenstand unzähliger Untersuchungen wie zum Beispiel von *Melcher* [8], *Lachmund* [11], *Barthel* [20], *Reisinger* [21] sowie *Lee* und *Zhang* [23], wobei sich die daraus gewonnenen Erkenntnisse weitgehend decken. Im Folgenden werden die grundlegenden chemischen Verschleißmechanismen von MgO-C Produkten, sowie deren Einflussgrößen erläutert.

### **2.2.1 Das dreistufige, kontinuierliche Verschleißmodell**

Im Allgemeinen kann der primäre chemische Verschleißmechanismus von MgO-C Produkten als geklärt angesehen und in drei charakteristischen Schritten zusammengefasst werden [20]:

- 1) Oxidation des Bindekohlenstoffs an der Feuerseite des Steines
- 2) Schlackeninfiltration in die so entkohlte Randzone, sowie Erosion der durch die Entkohlung geschwächten Steinmatrix
- 3) Lösungskorrosion und Erosion der infiltrierten Zone.

Den ersten Teilschritt stellt jeweils eine Entkohlung des Randbereiches an der Feuerseite des Steines dar. Dies ist auf eine Oxidation des Bindekohlenstoffes durch die umgebende Atmosphäre bzw. auf leicht reduzierbare Oxide der Schlacke rückzuführen [21]. Eine tendenzielle Aussage über die der Kohlenstoffoxidation durch die Bestandteile der Schlacke kann mit Hilfe des Ellingham-Richardson Diagramms gewonnen werden:

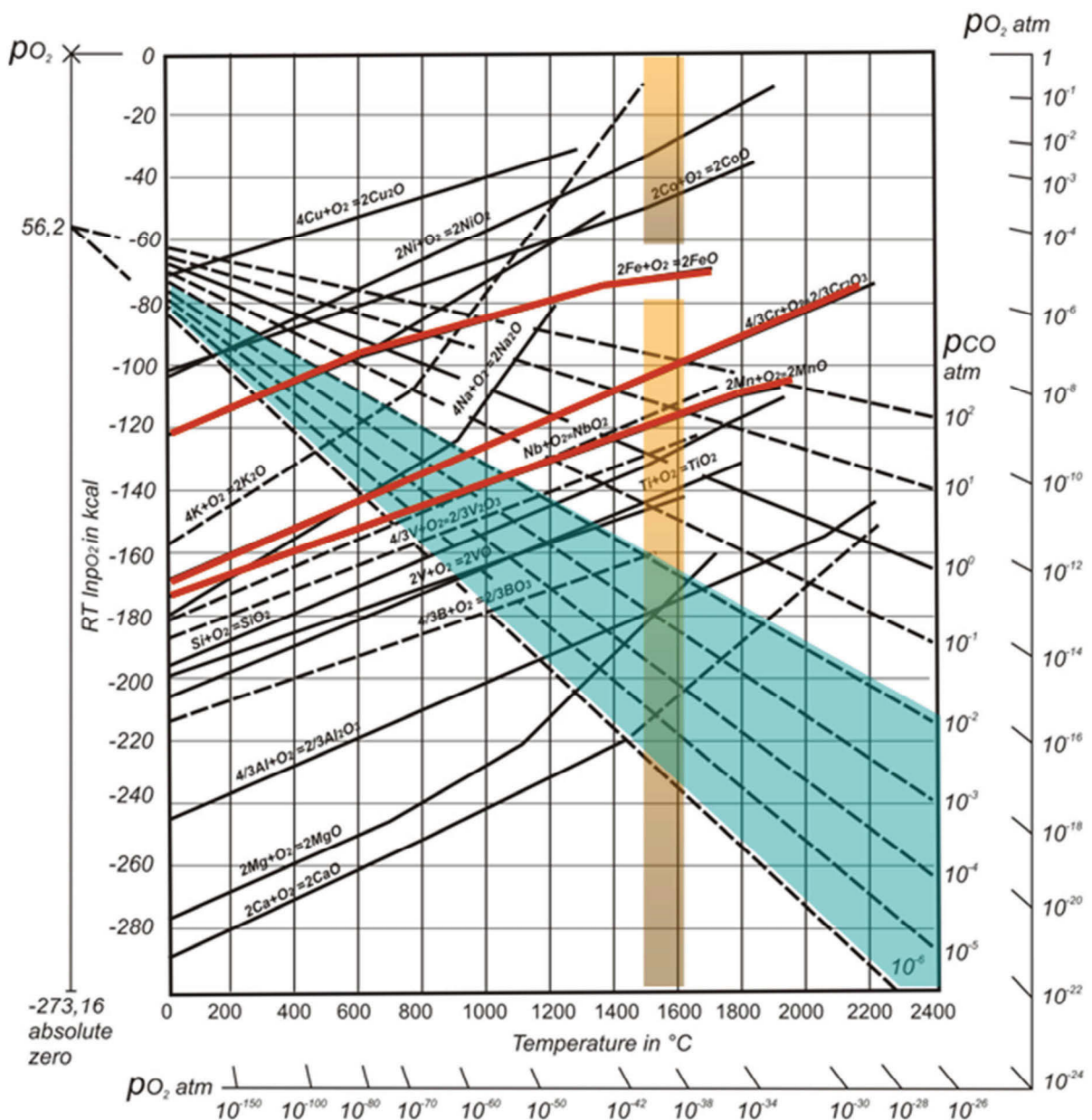
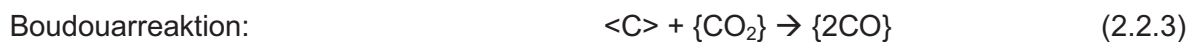
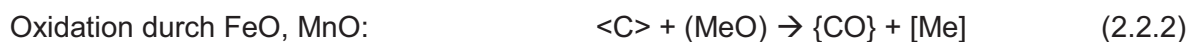


Abbildung 6: Ellingham-Richardson Diagramm [22].

Wie man aus **Abbildung 6** erkennen kann, tendieren bei den in der Sekundärmetallurgie anzunehmenden Bedingungen überwiegend die in der Pfannenschlacke zum Teil reichlich vorkommenden Eisenoxidbestandteile zur Reaktion mit dem Bindekohlenstoff der MgO-C Ausmauerung, was sich weitgehend mit den vorliegenden Untersuchungsergebnissen von *Barthel* [20], sowie von *Reisinger* [21] und *Lee / Zang* [23] deckt. Daneben kann für die Oxidation hauptsächlich noch Manganoxid, sowie eventuell Chromoxid in Betracht gezogen werden. Reaktionen mit anderen Oxiden, welche bei den gegebenen Bedingungen ebenfalls eine niedrigere Sauerstoffaffinität als der Bindekohlenstoff aufweisen können aufgrund ihrer sehr geringen Konzentrationen in der Pfannenschlacke vernachlässigt werden. Des Weiteren

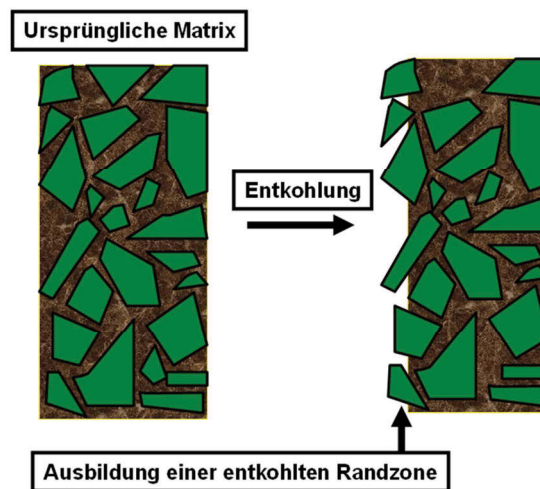
lässt sich aus **Abbildung 6** die starke Abhängigkeit des CO-Partialdruckes auf die Stabilität des Bindekohlenstoffs ableiten. Wird dieser auf ein Minimum gesenkt, besteht durchaus die Möglichkeit einer Reaktion mit den Magnesiakörnern [21]. Mehr dazu im folgenden Abschnitt. Das Gleiche lässt sich für eine starke örtliche Überhitzung, ab ca. 1600°C herleiten. Das Ellingham-Richardson Diagramm stellt somit ein wichtiges Werkzeug für die Vorhersage des Verschleißverhaltens des Bindekohlenstoffs und somit der gesamten Steinmatrix dar. An dieser Stelle muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die in der Schlacke enthaltenen Bestandteile überwiegend in ionische Komponenten vorkommen und die erläuterten Vorgänge sich jeweils auf den reinen stöchiometrischen Reaktionsablauf beziehen.

Zusammenfassend können die in Frage kommenden Reaktionsgleichungen für die Kohlenstoffoxidation wie folgt dargestellt werden:



Neben der Oxidation durch den Sauerstoff der Atmosphäre kommt noch die Umsetzung von Kohlenmonoxid nach der Boudouarreaktion in Frage, welche generell bei Temperaturen ab 700°C zu erwarten ist. Die über die Atmosphäre stattfindenden Reaktionen sind überwiegend bei Pfannenstillstandszeiten der dominierende Verschleißfaktor, wobei in der Praxis der Luftzutritt allerdings durch eine an der Pfannenwand anhaftende Schlackenschicht behindert wird [20]. Schematisch kann die Auswirkung des Entkohlungs Vorgangs auf das Gefüge der Steinmatrix wie folgt dargestellt werden [24]:

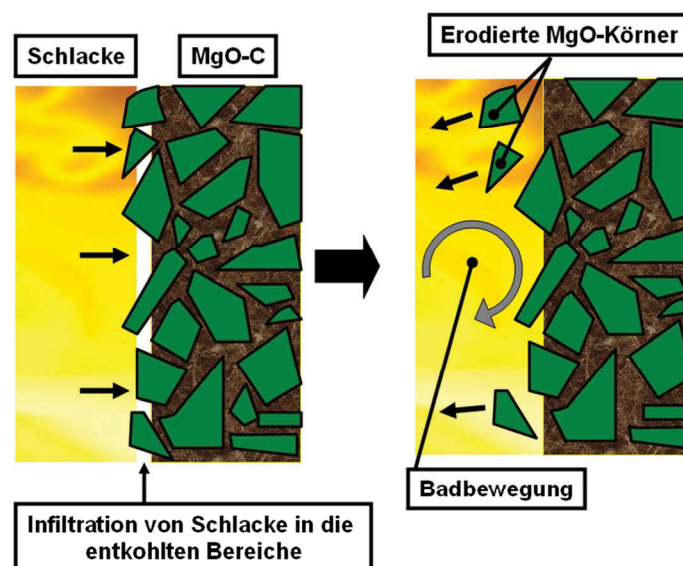




**Abbildung 7:** Darstellung des Entkohlungsvorgangs in der Steinmatrix [24].

Die Dicke der entkohlten Randzone kann je nach den vorherrschenden Bedingungen im mm-Bereich angenommen werden, wobei der Vorgang der Entkohlung den mit Abstand am wichtigsten Teilschritt des gesamten Verschleißmechanismus darstellt [21].

Den zweiten Teilschritt für die Korrosion von MgO-C Produkten stellt die Infiltration der angreifenden Schlacke in die zuvor entkohlte Zone sowie in die Poren der Steinmatrix dar [20]. In weiterer Folge können die in diesem Bereich nur mehr schwach gebundenen Magnesiakörner durch eine intensive Badbewegung, wie sie z. B. aufgrund eines Spülprozesses auftritt, von der Steinmatrix durch Erosion gelöst und in die Schlacke abtransportiert werden [24, 25]. Dieser Vorgang ist schematisch in **Abbildung 8** dargestellt.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der Gefügeerosion durch die infiltrierende Schlacke [23].

Als dritten Teilschritt kann die Korrosion und Erosion der mit Schlacke infiltrierten Steinmatrix durch die eindringende Fremdphase angesehen werden [20]. Dabei unterliegt vor allem der Magnesia-Feinanteil erhöhter Lösungskorrosion. Die Grobfraction hingegeben zeigt eine wesentlich geringere Wechselwirkung mit der infiltrierten Schlacke. Die Stabilität der MgO-Körner selbst wird hauptsächlich über den Schmelzmagnesiaanteil des Steines definiert, wobei zum Zwecke der Verschleißminimierung dieser möglichst hoch sein sollte [19]. Inwieweit eine angreifende Schlacke die Tendenz zeigt, die Magnesiakörner aufzulösen, hängt maßgeblich von der Paarung Feuerfestmaterial/Schlacke sowie in der Differenz zwischen Sättigungskonzentration und Ausgangskonzentration des zu lösenden Stoffes ab [8]. Im Falle von basischen Magnesiaprodukten bedeutet dies grundsätzlich ein erhöhtes Verschleißverhalten gegenüber sauren bzw. silikatreichen Schlacken [19]. Die jeweilige MgO-Sättigungskonzentration ist direkt von der Zusammensetzung der verwendeten Schlacke abhängig. Dieser Sachverhalt wird ausführlich in **Kapitel 2.2.2** behandelt.

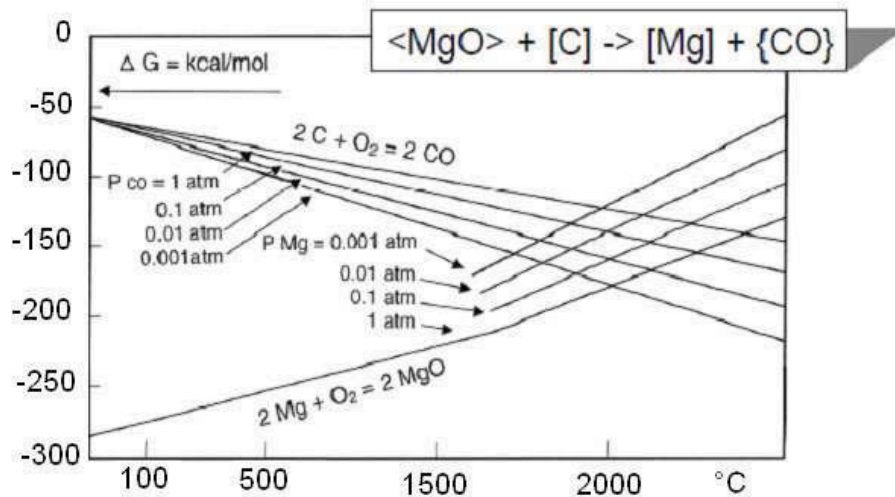
Neben der Lösungskorrosion durch die Schlacke, kann wie aus dem Ellingham-Richardson-Diagramm ersichtlich, auch folgende Reduktion des MgO's durch den Bindekohlenstoff zugeschrieben werden [22]:



Die Reaktion selbst, sowie ihre Wirkungsweisen sind Gegenstand mehrerer Untersuchungen, wobei sich laut *Melcher* [8], sowie *Lee und Zhang* [23] folgende Zusammenfassungen tätigen lassen:

Das durch die **Gleichung 2.2.4** gebildete dampfförmige Mg kann unter bestimmten Bedingungen an der Feuerseite des Steines wieder oxidieren und dort eine dichte Magnesiaschicht hinterlassen, welche ihrerseits einer Schlackeninfiltration entgegenwirkt.

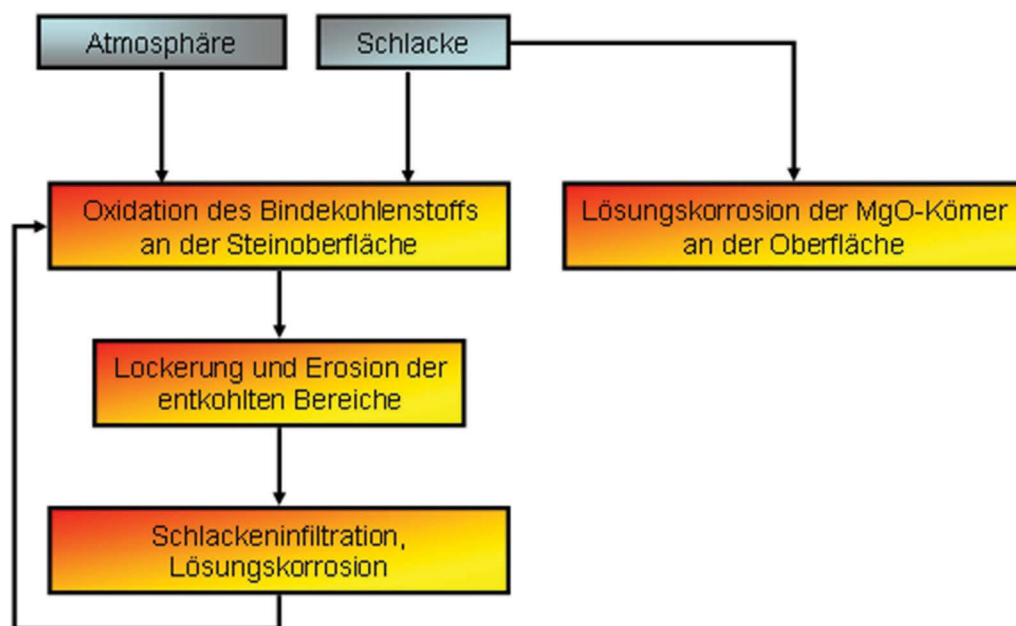
Die Einflussfaktoren auf die beschriebene Magnesiumoxidreduktion ist in **Abbildung 9** dargestellt. Wie sich daraus ableiten lässt, begünstigen vor allem niedrige CO und Mg Partialdrücke wie sie z.B. in Vakuumbehandlungsanlagen zu finden sind, sowie hohe Temperaturen die Reduktion.



**Abbildung 9:** Einflussfaktoren laut *Ellingham-Richardson* auf die MgO Reduktion [22].

Sämtliche erläuterten Teilschritte des dreistufigen Verschleißmodells können simultan ablaufen und sich gegenseitig beeinflussen. Dies betrifft unter anderem die Kohlenstoffoxidation in den Porenräumen, da die dadurch gebildeten CO-Blasen einem Eindringen der Schlacke entgegenwirken können. Schlussendlich kann jedoch von einem sich ständig wiederholenden Kreislauf ausgegangen werden, wobei der Abbrand des Bindkohlenstoffs als verschleißbestimmender Schritt angenommen werden sollte [21].

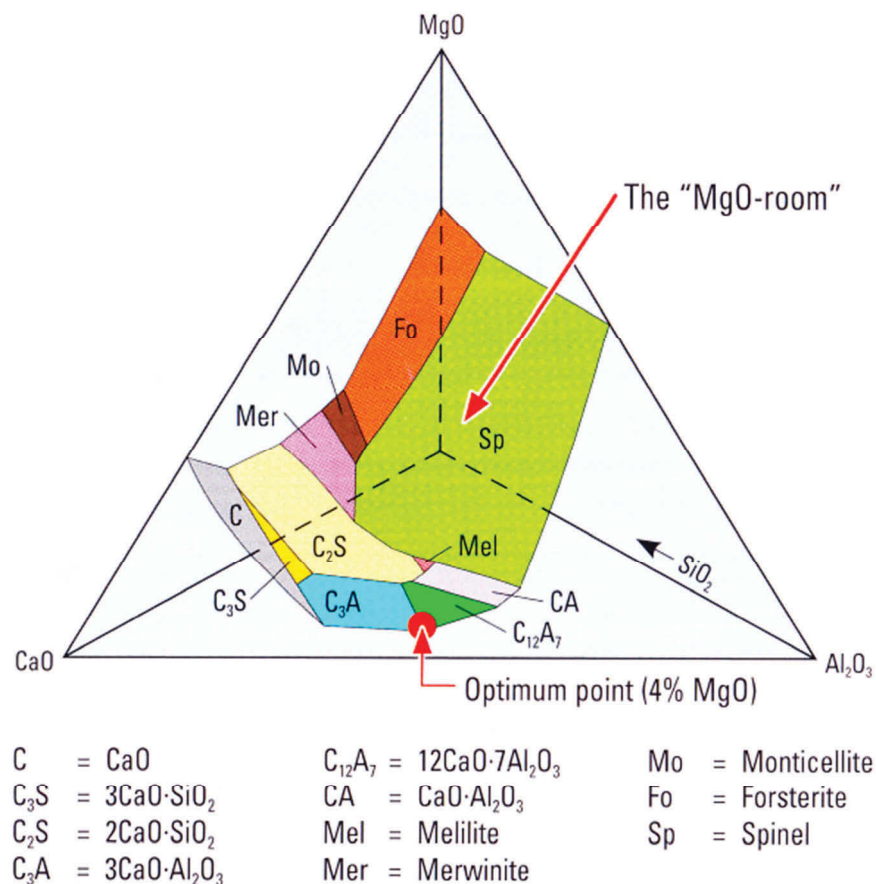
Zusammenfassend lässt sich der erläuterte Kreislauf wie in **Abbildung 10** darstellen:



**Abbildung 10:** Kontinuierliches Verschleißmodell von kohlenstoffgebundenen Magnesiasteinen nach *Barthel* [21].

## 2.2.2 Die MgO-Sättigung von Pfannenschlacken

Wie bereits erläutert wurde, stellt der Unterschied zwischen Sättigungskonzentration und der tatsächlich vorkommenden Konzentration des zu lösenden Stoffes in Schlacken eine wesentliche treibende Kraft hinter der Lösungskorrosion dar [8]. Diese Sättigungskonzentrationen sind direkt von der jeweiligen Schlackenzusammensetzung abhängig und können unter anderem mit Hilfe von Zustandsdiagrammen erläutert werden. Mit Hilfe dieser Diagramme können die entsprechenden MgO-Gleichgewichtskonzentrationen für unterschiedliche Schlackenzusammensetzungen ermittelt werden, woraus sich im Weiteren ein Sättigungsprofil in Abhängigkeit der Schlackenzusammensetzung ableiten lässt [26]. In **Abbildung 11** sind entsprechende Sättigungs- bzw. Löslichkeitsgehalte von Magnesiumoxid in  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  Schlacken und die jeweils zu erwartende ausgeschiedene Gleichgewichtsphase für unterschiedliche Zusammensetzung dargestellt.

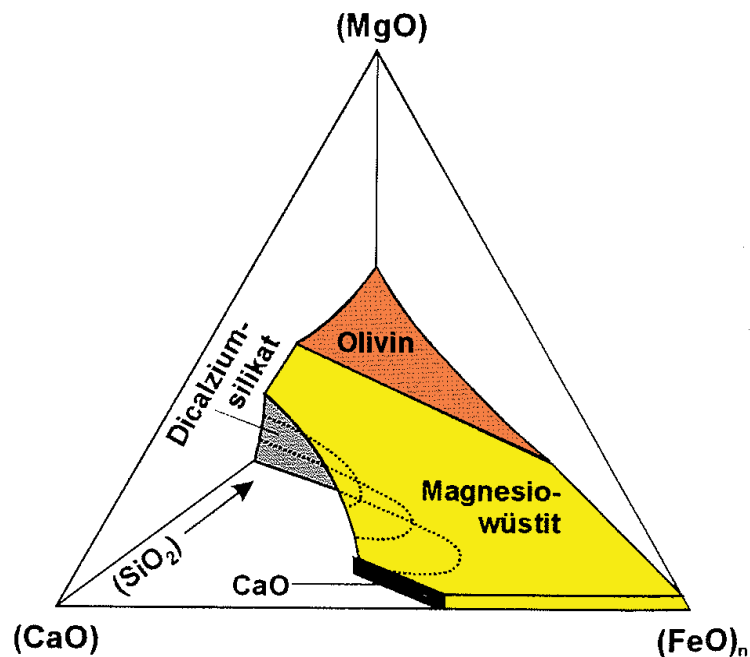


**Abbildung 11:** MgO-Sättigungskonzentrationen im  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Dreistoffsystem bei  $1600^\circ\text{C}$  [27].

Daraus lässt sich erkennen, dass vor allem siliziumoxidhaltige Schlacken zu einer erhöhten Sättigungskonzentration von Magnesiumoxid führen. Im Gegensatz dazu wird diese bei

steigenden CaO-Gehalten wesentlich verringert, womit sich basische Schlacken als besonders günstig auf die Haltbarkeit von MgO-C zugestellten Pfannen auswirken. Die kleinste theoretische Löslichkeit (Optimum point) ist mit rund 4 Prozent MgO bei geringsten SiO<sub>2</sub> Konzentrationen und einem CaO zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Verhältnis von ca. 1/1 zu suchen.

Die Gültigkeit dieser Aussage bezieht sich allerdings nur auf Schlackensysteme welche überwiegend aus den Hauptphasenbestandteilen CaO, SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehen. Pfannenschlacken stellen aber Multikomponentensysteme dar, welche neben den aufgezählten Hauptphasenbestandteilen überwiegend noch größere Mengen an Eisenoxiden aufweisen können, womit eine Einbeziehung zumindest des FeO<sub>n</sub>-Gehaltes für das Studium über die MgO-Löslichkeitsgrenzen von Pfannenschlacken von Nöten wird. Eine schematische Darstellung, welche auf Untersuchungen von *Trömel et al* [28] beruht, ist in **Abbildung 12** wiedergegeben.

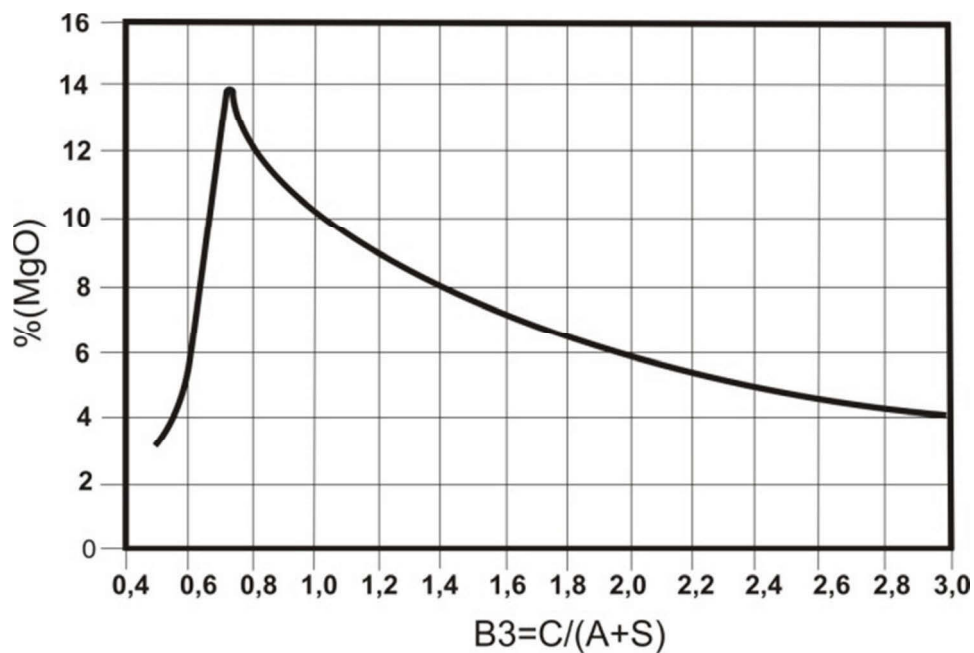


**Abbildung 12:** Räumliches Modell des Systems SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO<sub>x</sub>-MgO für 1600 °C [28].

Aus **Abbildung 12** lässt sich ableiten, dass bei steigenden Eisenoxidkonzentrationen die MgO Sättigung zunehmend geringer wird, wobei sich dieser Umstand durch die abnehmende Löslichkeit von Magnesiumoxid bei zunehmenden FeO Konzentrationen in der sich bildenden Magnesio-wüstit-Gleichgewichtphase rückführen lässt [28]. Diese Erkenntnis konnte durch Untersuchungen von *Reisinger et al* [29] weitgehend bestätigt werden. Für Variationen in der Siliziumoxidkonzentration lassen sich hier die gleichen Schlussfolger-

ungen wie aus dem C-A-S-M Vierstoffsystem (**Abbildung 11**) treffen wobei im aktuellen Fall jedoch Olivin anstelle von Forsterit als Gleichgewichtsphase auftritt.

Weitere Erkenntnisse über die Sättigungskonzentrationen von MgO in Stahlwerksschlacken konnten durch Untersuchungen von *Park und Lee* [30] gewonnen werden. In diesem Fall wurde ein direkter Einfluss der Basizität auf die MgO-Löslichkeit nachgewiesen, welcher in **Abbildung 13** dargestellt ist.



**Abbildung 13:** MgO-Sättigung in von Stahlwerksschlacken nach *Park und Lee* [30].

Hierbei konnte ein Löslichkeitsmaximum bei einer Basizität von rund 0,7 nachgewiesen werden. Darunter sinkt die Sättigungskonzentration, wobei als Gleichgewichtsphase ein Magnesia-Alumina Spinell auftritt [30].

Die allgemeine Kenntnis über die entsprechenden MgO-Löslichkeitskonzentrationen ist für die Minimierung des Feuerfestverbrauches von essentieller Bedeutung, da mit Hilfe einer gezielter Magnesiaanreicherung in der Schlacke die Haltbarkeit von MgO-C zugestellten Pfannen um ca. 1/3 erhöht werden kann [29].

## 2.3 Übliche Testmethoden zur Prüfung des chemischen Angriffs auf feuerfeste Baustoffe

Bis heute wurden eine Vielzahl unterschiedlicher Testverfahren zur Simulation des chemischen Angriffs auf feuerfeste Baustoffe entwickelt, wobei das jeweilige Ziel, ein in der Praxis vorkommendes Verschleißbild zu simulieren, in den meisten Fällen nur bedingt erreicht werden konnte [23, 31]. Dieser Umstand lässt sich hauptsächlich auf das komplexe Zusammenspiel der einzelnen Verschleißmechanismen zurückführen, welche im Labormaßstab meistens nur unbefriedigend umgesetzt werden können. Die heute angewandten Testverfahren stellen somit einen Kompromiss zwischen realistischen Verschleißbild, Reproduzierbarkeit, und Einfachheit des jeweiligen Versuches dar, wobei sich deren Aussagekraft hauptsächlich auf Vergleiche und empirisch gewonnene Verschleißdaten stützt [23]. Laut *Lee und Zang* [23] lassen sich die unterschiedlichen Methoden in zwei große Hauptgruppen, nämlich in die statischen und die dynamischen Tests unterteilen. Bei den statischen Tests besteht im Gegensatz zu den dynamischen keine Relativbewegung zwischen der angreifenden Schlacke und dem Prüfmaterial, was jedoch in keiner Art und Weise einer praxisnahen Situation entspricht. Solche Tests bestechen hauptsächlich durch ihre Einfachheit. Im Gegensatz dazu bieten die dynamischen Tests den Vorteil einer praxisnäheren Verschleißsimulation, sind in der Regel jedoch schwieriger durchzuführen und benötigen einen erhöhten Aufwand an Apparatur und fachspezifischen Wissen [23, 31, 32]. Da die gängigsten Testverfahren auch vom Industriepartner (*RHI-AG*) angewendet werden, wurden dessen Erfahrungen sowie die verwendeten Parameter in den folgenden Ausführungen eingearbeitet, wobei für diesen Fall jedoch keine explizite Literaturstelle angegeben wird.

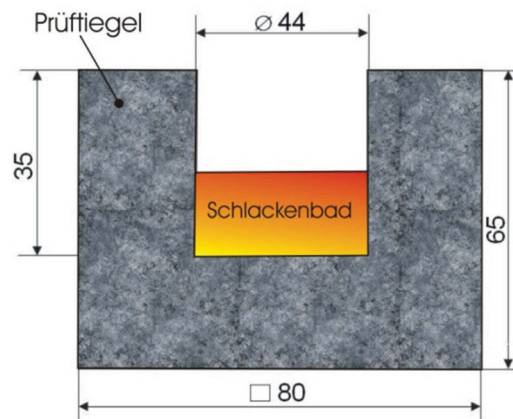
### 2.3.1 Statische Verschleißtests

Grundsätzlich gibt es zwei unterschiedliche Typen von statischen Verschleißtests. Bei dem einen befindet sich das Korrosionsmedium innerhalb eines Tiegels aus dem zu prüfenden Material. Bei dem anderen Typus, welcher in verschiedenen Modifikationen verwendet wird, taucht ein Prüfkörper in das Korrosionsmedium ein. Je nach den in der Praxis vorherrschenden Bedingungen ist der eine oder der andere Typus besser oder schlechter geeignet einen entsprechenden Anwendungsfall zu simulieren, wobei die zu diesem Zweck angewandten Testmethoden zum Teil auch genormt sind. Im Folgenden wird auf das in der

Praxis häufig angewandte Tiegelverfahren, sowie dem Sessile Drop-Test, dem Dipping-Test und dem ITO-Test eingegangen.

### 2.3.1.1 Das Tiegelverfahren

Diese nach DIN 51069 genormte Prüfmethode stellt eines der gängigsten Verfahren zur chemischen Verschleißsimulation feuerfester Werkstoffe dar. Hierbei wird durch die Ausbohrung eines Prüfkörpers ein Versuchstiegel gewonnen, welcher mit 50 g gemahlener Schlacke bestückt wird. Danach wird der Tiegel in einem indirekt beheizten Ofen auf die jeweilige Verschlackungstemperatur aufgeheizt, wobei die Haltezeit mit zwei Stunden angesetzt ist. Die genauen Abmaße sowie das Versuchslayout sind aus **Abbildung 14** ersichtlich [23, 31].



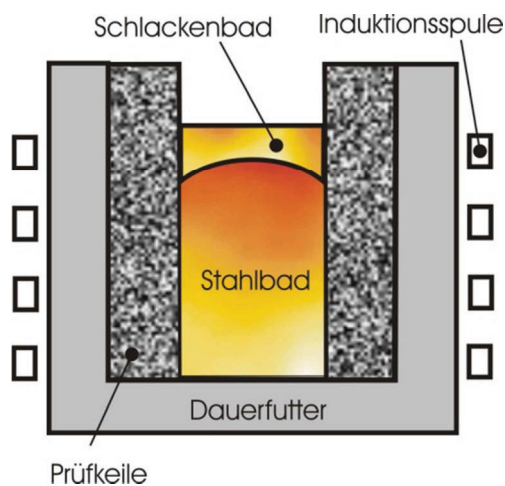
**Abbildung 14:** Schematische Darstellung des Tiegelverfahrens [31].

Nach Abschluss des Versuches wird der Tiegel diagonal zersägt, und die gelöste bzw. die mit Schlacke infiltrierte Tiegelfläche planimetrisch untersucht, wobei die jeweiligen Flächen ein Maß für den chemischen Verschleiß darstellen. Laut Aussagen der *RHI-AG* liegt der größte Vorteil dieses Tests in seiner Einfachheit und der Möglichkeit mehrere Tests gleichzeitig in einem Ofen durchzuführen. Dem gegenüber steht der Nachteil durch die schnelle Sättigung der Schlackenphase mit Reaktionsprodukten aus dem chemischen Lösungsprozess, was sich negativ auf das Reaktionspotenzial des Systems auswirkt.



### 2.3.1.2 Der ITO-Test

Eine im Grunde dem Tiegelverfahren sehr ähnliche Methode stellt der so genannte ITO-Test dar. Bei diesem Prüfverfahren wird ein Induktionsofen ringförmig mit einer bestimmten Anzahl keilförmig geschnittener Steinsorten ausgemauert, welche im Anschluss durch eine schmelzflüssige Schlacke korrodiert werden. Die Größe und die Anzahl dieser Keile werden auf die Größe des jeweiligen Induktionsofens abgestimmt. Zur Durchführung eines solchen Versuches wird der fertig ausgemauerte Ofen mit definierter Menge an Stahl chargiert und auf Versuchstemperatur aufgeheizt. Der aufgegebenen Stahl dient zur Kopplung mit dem induktiven Feld der Heizspule und stellt somit die eigentliche Wärmequelle dar. Nach Erreichen der Versuchstemperatur wird feingepulverte Schlacke auf das Stahlbad aufgegeben und somit aufgeschmolzen. Diese greift die eingemauerten Versuchssteine korrosiv an, und sorgt für den chemischen Verschleiß ähnlich wie bei dem Tiegelverfahren. Das dementsprechende Versuchsschema ist in **Abbildung 15** dargestellt [23, 31].



**Abbildung 15:** Versuchsschema des ITO-Versuches [23].

Einer schnellen Sättigung der Schlackenphase mit Reaktionsprodukten kann entgegengewirkt werden durch den mehrmaligen Wechsel der Schlacke während eines Versuches. Nach Versuchsende werden die einzelnen Keile händisch herausgebrochen und die jeweilige Verschleißtiefe sowie die Verschleißfläche bestimmt. In **Abbildung 16** ist ein typisches ITO-Versuchsergebnis dargestellt. Man kann daraus eindeutig den Unterschied zwischen der grob angegriffenen Schlackenzone, und der kaum in Mitleidenschaft gezogenen Stahlbadzone erkennen.



**Abbildung 16:** Typisches ITO-Testergebnis.

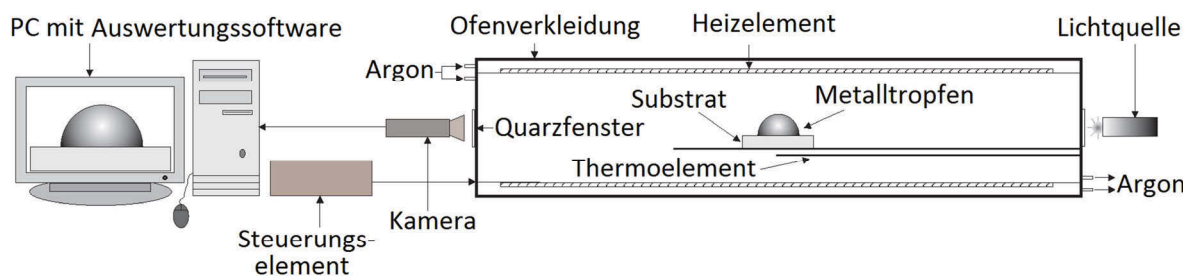
Neben der planimetrischen Verschleißauswertung findet bei diesen Tests auch oftmals eine mineralogische Untersuchung statt, welche unter anderem Aufschluss über mögliche Phasenverteilungen sowie Zusammensetzungen der mit Schlacke infiltrierten Steinzone gestattet. Aus Gesprächen mit dem Industriepartner, welcher eine entsprechende Versuchsanlage betreibt, lassen sich folgende praxisrelevanten Aussagen über den ITO-Test ableiten:

*Der ITO-Test wurde vor allem mit dem Ziel entwickelt ein der Praxis sehr nahe kommendes Verschleißaggregat zu entwickeln, was über das Zusammenspiel zwischen der ausmauerungsartigen Zustellung sowie dem vorhandenen Stahl- und Schlackenbad gewährleistet werden sollte. Bei dieser Versuchsmethodik lässt die Reproduzierbarkeit des Öfteren zu wünschen übrig. Im Regelfall können nur Steinsorten, welche in ein und demselben Versuch verwendet wurden seriös miteinander verglichen werden. Der große Vorteil des ITO-Tests, mehrere Steinsorten gleichzeitig einer Verschleißbelastung zu unterziehen, steht der enorme Zeitaufwand für die Steinherstellung, der Ofenvorbereitung (Ausmauerung) und den Ausbau der Steine gegenüber.*

### 2.3.1.3 Der Sessile Drop-Test

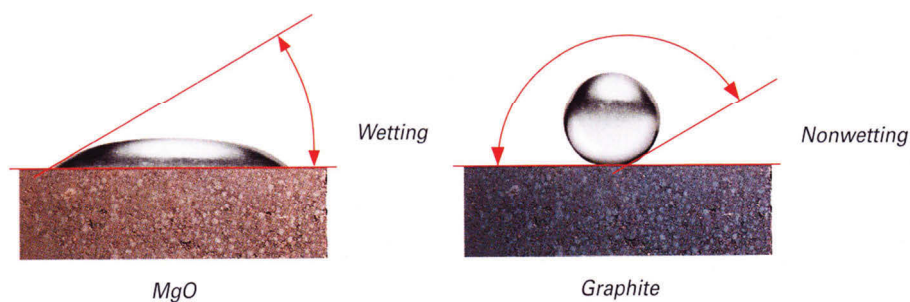
Diese Testmethode wird für die Ermittlung der Benetzbarkeit zwischen Schlacke oder flüssigen Metall und Feuerfestmaterial verwendet und stellt somit eigentlich die Messung einer physikalischen Eigenschaft des betrachteten Systems dar, welche aber für das chemische Verschleißverhalten ausschlaggebend sein kann. Über die Bestimmung des Benetzungswinkels zwischen der flüssigen Schlacke und dem Prüfmaterial erhält man eine generelle Aussagekraft inwieweit das untersuchte System Schlacke/Feuerfestmaterial

Tendenzen zeigt, miteinander in Kontakt zu treten. Neben der dadurch entstehenden Reaktionsfläche ist dies besonders für das Infiltrationsverhalten der Schlacke in die jeweilige Feuerfestqualität von Bedeutung. Je schlechter die Benetzbarkeit des Systems ist, desto weniger wird die Schlacke dazu neigen, über Kapillarwirkung in die Poren des Feuerfeststeines zu infiltrieren und den Stein dadurch zu schädigen. Die Ermittlung der Benetzbarkeit erfolgt allgemein über die Bestimmung des Benetzungswinkels zwischen den zu untersuchenden Stoffen mit Hilfe einer Tropfenkonturanalyse deren prinzipielle Versuchsanordnung in **Abbildung 17** dargestellt ist. [33, 35].



**Abbildung 17:** Versuchslayout der Tropfenkonturanalyseapparatur am LfM [36].

Die Auswertung des Versuches kann mit Hilfe einer Software erfolgen, welche den entsprechenden Benetzungswinkel automatisch errechnet [36]. In **Abbildung 18** ist ein mögliches Ergebnis einer Tropfenkonturanalyse dargestellt [37]:

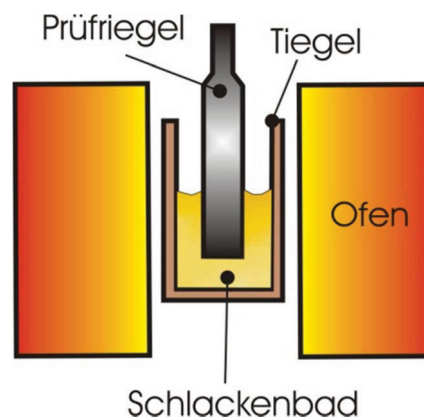


**Abbildung 18:** Beispiel einer Tropfenkonturanalyse anhand eines benetzenden (wetting) und nichtbenetzenden (nonwetting) Systems [37].

### 2.3.1.4 Der Dipping-Test

Mit Hilfe des Dipping- bzw. Finger-Tests, gelingt es einen der größten Nachteile der meisten statischen Prüfmethode auszuschließen, nämlich das kleine Verhältnis des Schlackenvolumens zur relativ großen zur Verfügung stehenden Reaktionsoberfläche des Feuerfestmaterials. Dieser Umstand führt generell zu einer schnellen Sättigung der Schlackenphase mit Reaktionsprodukten und zu den in **Kapitel 2.4.1** erläuterten Nachteilen.

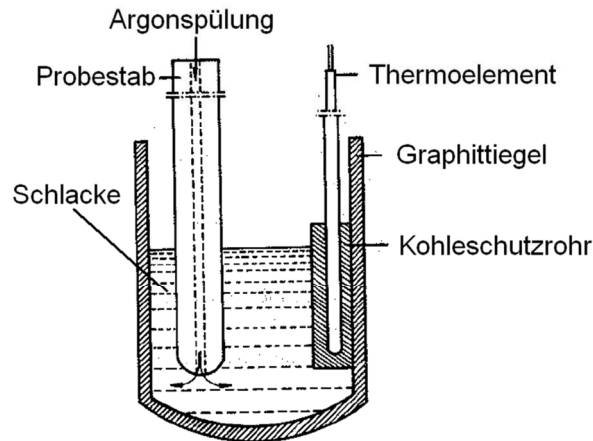
Beim Dipping-Test wird ein Tiegel mit Schlacke in einem Induktions- oder Widerstandsofen auf Prüftemperatur erhitzt. Anschließend wird eine zylindrische oder quaderförmige Probe in das Schmelzbad eingetaucht und der chemische Verschleiß simuliert. Basierend auf der Analyse der Schlackenzusammensetzung wird Aufschluss auf das Verschleißverhaltens des Prüfmaterials gewonnen. Daneben kann auch eine mineralogische und planimetrische Untersuchung des verschlissenen Riegels durchgeführt werden, wobei In **Abbildung 19** ein entsprechendes Versuchslayout dargestellt ist. Der gesamte Versuchsaufbau besteht hauptsächlich durch seine Einfachheit. Schwierigkeiten treten je nach Schlackenzusammensetzung hauptsächlich bei der geeigneten Wahl des Tiegelmateriale auf [23].



**Abbildung 19:** Versuchslayout des Dipping-Tests [23].

Um den Umstand der fehlenden Badbewegung entgegenwirken zu können, wurde dieser Test vielfach verändert und adaptiert, wobei eine sehr elegante Variante das Stabeintauchverfahren nach *Förster* und *Knacke* [31], wie es in **Abbildung 20** dargestellt ist, darstellt. Dieses Verfahren ist dem Dipping-Test sehr ähnlich, wobei der Prüfriegel jedoch mit einer Bohrung versehen wird durch welche Air strömt, und so für eine entsprechende Badbewegung sorgt. Die Bohrung des Prüfkörpers stellt eine der Hauptkriterien bei dieser Testmethode dar, da hierbei nur Steinqualitäten geeignet sind, welche sich leicht

mechanisch bearbeiten lassen, ohne zu brechen. Daneben bereitet die Auswahl eines geeigneten Tiegelmaterials die gleichen Probleme wie beim Finger-Test [31].



**Abbildung 20:** Stabeintauchverfahren nach Förster und Knacke [31].

Neben diesen Verfahren gibt es in der Praxis noch eine Fülle von weiteren Abwandlungen, wobei die meisten auf eine Kompensation der fehlenden Badbewegung durch Rotation der Prüfriegel abzielen, was unweigerlich zu den dynamischen Prüfverfahren führt.

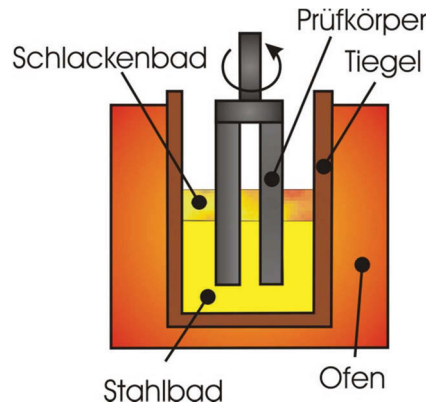
## 2.3.2 Dynamische Verschleißtests

Im Folgenden werden die gängigsten dynamischen Prüfmethode zur chemischen Verschleißsimulation von feuerfesten Werkstoffen vorgestellt, sowie deren Vor- und Nachteile erörtert.

### 2.3.2.1 Der Finger-Dip-Test

Der Finger-Dip-Test stellt im Grunde eine Abwandlung des Dipping-Tests für dynamische Versuchsbedingungen dar, und wurde ursprünglich von Feuerfestherstellern zur Überprüfung von Produkten für die Glasindustrie entwickelt [23]. Der Aufbau einer solchen Testmethode ist in **Abbildung 21** dargestellt. Wie man daraus erkennen kann, gleicht der Aufbau im Großen und Ganzen dem Dipping-Test, wobei die einzelnen Prüfriegel jedoch um eine definierte Achse rotieren. Durch diese Badbewegung gelingt es, die reaktionshemmenden Grenzschichten zwischen Prüfmaterial und flüssiger Schlacke zu zerstören, was sich positiv auf die Korrosionsrate auswirkt [23]. Des Weiteren wird dadurch noch eine optimale Homogenisierung des Schlackenbades hinsichtlich Temperatur und Zusammensetzung gewährleistet. Für die Prüfung von Feuerfestmaterialien aus der Stahlindustrie ist diese Testmethode jedoch nur bedingt geeignet, da der apparative Aufbau die dafür benötigten

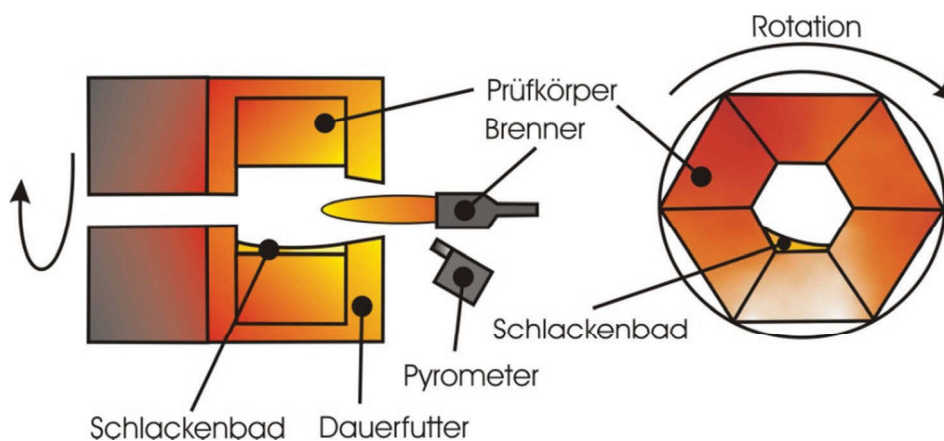
hohen Temperaturen in den meisten Fällen kaum verkräftet, und die verwendeten Schlacken die Tiegelmateriale stark angreifen. Die Auswertung der Versuchsergebnisse kann wiederum planimetrisch über die Verschleißfläche und Tiefe, sowie mineralogisch erfolgen.



**Abbildung 21:** Schematische Darstellung des Finger-Tip-Tests [23].

### 2.3.2.2 Der Rotorverschlackungstest

Bei dieser Testmethode wird ein mit keilförmigen Versuchssteinen besetzter Trommelofen mittels Gas- oder Ölbrennern auf Verschlackungstemperatur gebracht [31]. Der Rotorverschlackungstest der *RHI-AG* wird üblicherweise mit einer konstanten Umdrehungszahl von 4 Umdrehungen pro Minute betrieben, wobei die Haltezeit im Ofen je nach Bedarf durchschnittlich zwischen 12 und 24 Stunden gewählt wird. Es besteht die Möglichkeit, die aufgegebene Schlacke während eines Versuches mehrfach zu wechseln und somit einer Sättigung der Schlackenphase mit Reaktionsprodukten entgegen zu wirken. Ein entsprechendes Versuchslayout ist in **Abbildung 22** dargestellt. Obwohl die Standardversuchsparameter mit der ASTM C874 Norm festgelegt sind, werden diese in der Regel je nach Bedarf stark variiert, um für den jeweiligen Fall ein optimales Verschleißbild zu erhalten.



**Abbildung 22:** Skizze des Rotorverschlackungstests [23].

Hauptanwendung findet diese Testmethode vor allem bei der Prüfung von feuerfesten Baustoffen für die Nichteisenmetallindustrie, da das Versuchsschema stark einem Kurztrommelofen oder TBRC-Konverter gleicht. Probleme bereitet laut Industriepartner bei dieser Testmethode neben den langen Versuchszeiten die schwer zu kontrollierende Temperaturführung durch die Gas- oder Ölbrenner, sowie die stark oxidierenden Bedingungen während des Versuches, was eine Anwendung dieser Methode für die Prüfung von feuerfesten Baustoffen der Eisen- und Stahlindustrie (MgO-C Produkte ) nur bedingt zulässt.

## 3 Experimentelles

Im Zuge des experimentellen Teils der Arbeit wurde der Einfluss ausgewählter Pfannenschlacken auf das Verschleißverhalten unterschiedlicher kohlenstoffgebundenen Magnesia-karbonsteine mittels einer Induktionsofentestreihe am RHI Standort Leoben durchgeführt. Parallel dazu wurde am Lehrstuhl für Metallurgie eine alternative Testmethode zur chemischen Verschleißsimulation entwickelt und mit Hilfe einer zur Induktionsofentestreihe adäquaten Versuchskampagne auf deren Tauglichkeit überprüft.

### 3.1 Vorbereitende Tätigkeiten

Die für den experimentellen Teil notwendigen vorbereitenden Tätigkeiten waren äußerst umfangreich und sind für die Interpretation der Versuchsergebnisse von essentieller Bedeutung. Ein wesentlicher Teil umfasste hierbei die Festlegung der Referenzschlacken, sowie deren Herstellung, da die *RHI-AG* diese als zukünftige Standardtestschlacken übernehmen möchte. Daneben wird noch explizit auf die Stein- bzw. Probenherstellung eingegangen, da diese eine wesentliche potenzielle Fehlerquelle für die Verschleißversuche darstellt.

#### 3.1.1 Festlegung von Referenzschlacken

Zur Klärung der Frage nach den derzeit unterschiedlichen Schlackenfahrweisen in der Sekundärmetallurgie wurde neben einer Literaturrecherche unter anderem auch eine aktuelle Schlackensammlung des Industriepartners ausgearbeitet. Hierbei wurden Schlackenproben aus der Sekundärmetallurgie von unterschiedlichen Stahlwerken, deren Standorte in **Abbildung 23** eingetragen sind, mittels Röntgenfluoreszenzanalyse am RHI Forschungszentrum Leoben analysiert und miteinander verglichen. Die Ausarbeitung der Schlacken-sammlung diente vor allem zur Überprüfung der aus der Literatur gewonnen Erkenntnisse. Wie man aus **Abbildung 23** entnehmen kann, konnte mit Hilfe der Sammlung ein sehr breites Spektrum von Stahlproduzenten abgedeckt werden, wobei deren Produktvielfalt einen Großteil der unterschiedlichen, kommerziell hergestellten Stahlqualitäten abdeckt. Neben sehr renommierten Hüttenbetrieben wie *Thyssen-Krupp* oder



voestalpine ist hierbei auch eine Reihe von Betonstahlherstellern, wie z.B. der norwegische Schmelzbetrieb in Rana enthalten.



**Abbildung 23:** ausgewählte Stahlwerksstandorte der Pfannenschlackenproben.

Nach einer entsprechenden Aufarbeitung der vorhandenen Daten konnte ein Großteil der Pfannenschlacken in dem in **Abbildung 24** dargestellten Ausschnitt eines  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Dreistoffsystems übertragen werden. Nicht übertragen wurden Schlacken deren Zusammensetzungen Schmelzpunkte höher als  $1800^\circ\text{C}$  ergaben. Hierbei muss von Fehlern in der Probenname, oder von einer verfehlten Prozessführung ausgegangen werden.

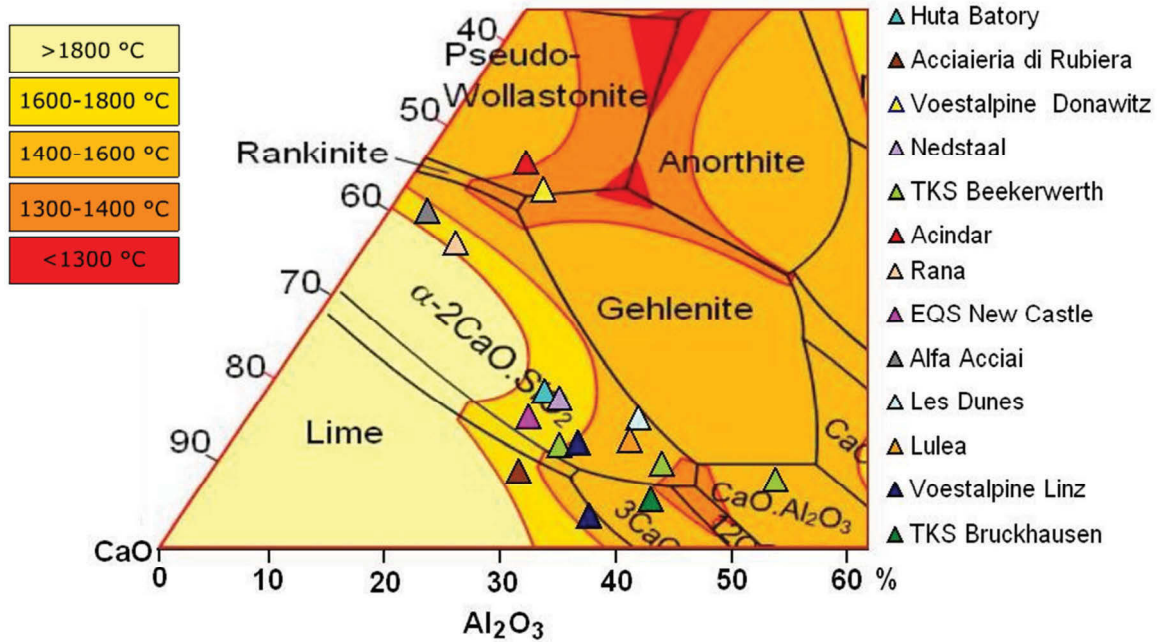


Abbildung 24: Ausgewertete Schlackensammlung [10, 17].

Wie man der **Abbildung 24** entnehmen kann, stimmen die Lagen der analysierten Schlacken weitgehend mit den produktspezifischen Feldern aus der Literaturrecherche, welche bereits in **Abbildung 3** eingetragen sind überein. Die Schlacken der mit Siliziumträgern desoxidierenden Betonstahlhersteller sind überwiegend in bzw. in der Nähe des Pseudo-Wollastonitbereiches zu finden. Das Gleiche gilt für die Pfannenschlacken eines renommierten Schienenstahlherstellers. Im Vergleich dazu findet man die Schlacken der Röhrenstahlproduzenten und der Hersteller von höherfesten Baustahl-Gütern in der Nähe der Kalknase des flüssigen Fensters für 1600°C. Weiter in Richtung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind, wie aus der Literaturrecherche vorhergesagt, die typischen Pfannenschlacken der Erzeuger von Tiefziehgütern beheimatet.

Die Ausarbeitung der vorliegenden Schlackensammlung stellt somit einen sehr nützlichen Vergleich zwischen Theorie und Praxis dar, wobei die dabei aufgedeckten Unterschiede nur marginal sind. An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass die exakten Zusammensetzungen der jeweiligen Schlacken dem **Anhang A** zu entnehmen sind. Bei der Auswahl der Referenzschlacken wurden unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Pfannenschlackenfahrweisen 3 charakteristische Schlackentypen gewählt, wobei deren Lagen in **Abbildung 25** eingetragen sind.

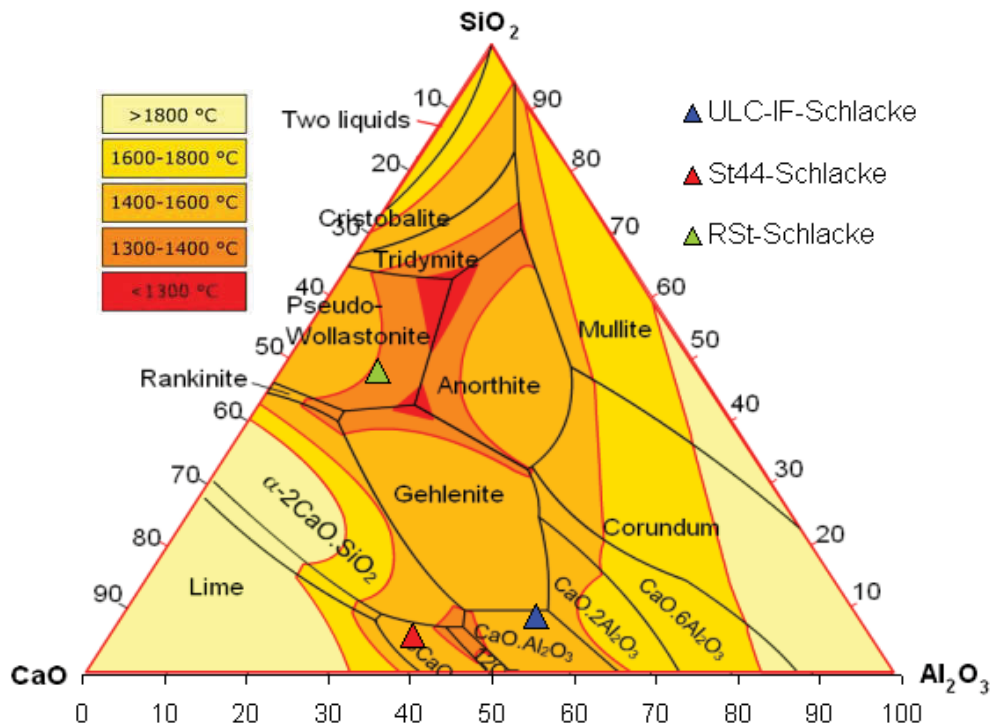


Abbildung 25: Lagen der Referenzschlacken im C-A-S Dreistoffsystem [10].

Wie sich daraus ableiten lässt, handelt es sich hierbei unter anderem um die typische Lage einer Baustahlschlacke, welche allgemein in der Nähe der Kalksättigungsnase liegt. Die Lage dieser Referenzschlacke entspricht im Wesentlichen der von der RHI AG angewendeten Testschlacke und kommt der gängigen Zusammensetzung für Baustähle, Röhrenstähle und aber auch LC- Güten gleich. Im Folgenden wird dieser Schlackentypus daher mit „St44-Schlacke“ bezeichnet. Neben dieser wurde weiteres eine silikatreiche Zusammensetzung, welche vorwiegend für Schienenstähle bzw. hochfeste Drähte verwendet wird, ausgewählt (Bezeichnung: RSt-Schlacke). Um das Gesamtbild abzudecken, war die Auswahl einer Dritten,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Schlacke wie sie für ULC-Stähle verwendet wird, von Nöten. Diese wird im Folgenden als „ULC-IF-Schlacke“ bezeichnet. Die jeweiligen Zusammensetzungen der ausgewählten Versuchsschlacken sind in **Tabelle 5** wiedergegeben. Eine Differenz zu den in der Praxis üblichen Zusammensetzungen entstand hierbei durch eine Modifikation der verschleißrelevanten Komponenten.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Referenzschlacken.

	MgO %	FeO %	$\text{Al}_2\text{O}_3$ %	CaO %	MnO %	$\text{SiO}_2$ %
ULC-IF	2,0	20,0	35,0	26,0	10,0	7,0
St44	2,0	5,0	35,5	49,0	2,5	6,0
RSt	2,0	10,0	10,0	33,0	5,0	40,0

So wurde z.B. der Gehalt an MgO jeweils stark reduziert, um das Korrosionsverhalten zu beschleunigen. Des Weiteren wurde der SiO<sub>2</sub> Gehalt der RSt-Schlacke und der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt der ULC-IF-Schlacke auf relativ hohe Werte eingestellt um mögliche Extremfälle zu simulieren (siehe **Kapitel 2**). Die MnO und FeO Gehalte sind überwiegend von der „Güte des Abstichs“ abhängig und variieren daher schmelzhüttenpezifisch, mit zum Teil erheblichen Schwankungen [6, 17]. Hierbei wurde wiederum eine leicht erhöhte Konzentration gewählt, um die Oxidation des Bindekohlenstoffs ebenfalls zu beschleunigen.

### 3.1.2 Schlackenherstellung

Diese wurde extern durch die Fa. *Isomag Ges.m.b.H. Hüttenbedarf* mit Sitz in Leoben durchgeführt. Als Einsatzstoffe wurden vornehmlich hochreine Materialien verwendet, welche nach entsprechender Mahlung im Anschluss mit einem Mischer homogenisiert wurden. Der Anlieferungszustand der Mischungen konnte als pulverförmig bezeichnet werden, wobei die maximale Korngröße etwa 0,5 mm betrug. Vorschmelzversuche in einem Widerstandsofen zeigten ein problemloses Aufschmelzen, wodurch ein etwaiges Schlackenvorschmelzen als überflüssig erachtet wurde.

### 3.1.3 Probenherstellung

Die Probenherstellung wurde am *RHI-AG* Standort Leoben durch das dort beschäftigte Personal fachmännisch durchgeführt. Hierbei wurden in 2 Sequenzen insgesamt 220 kg an kohlenstoffgebundenen Magnesiakarbonsteinen hergestellt. Detaillierte Angaben über Prozessroute und zu den Mischrezepten liegen nicht vollständig vor, da diese spezifischen Informationen Betriebs-Knowhow sind. Bei den produzierten Qualitäten handelte es sich um folgende Produkte:

- KC82: Kunstharzgebundene Standardvariante
- DX92: Pechgebundene Standardvariante
- AC82: Kunstharzgebundene Standardvariante mit rund 3 % Antioxidantien (AOX).

Der Restkohlenstoffgehalt betrug in sämtlichen Fällen rund 10 %. Bei den verwendeten Antioxidantien handelt es sich um Aluminium und Siliziumpulver im Verhältnis 6 zu 1. Da handelsübliche Produkte verwendet wurden, konnten jeweils standardisierte Herstellungs-

parameter verwendet werden. Das Mischen und das Pressen der kunstharzgebundenen Steine verliefen unter Raumtemperatur. Bei der Herstellung der pechgebundenen Steine betrug die Mischtemperatur etwa 260°C, die nachfolgende Pressung erfolgte bei rund 120°C, wobei der Pressdruck jeweils 150 bar betrug. **Abbildung 26** zeigt die verwendete Mischtrommel mit den chargierten Einsatzstoffen.



**Abbildung 26:** Mischaggregat für die Steinherstellung.

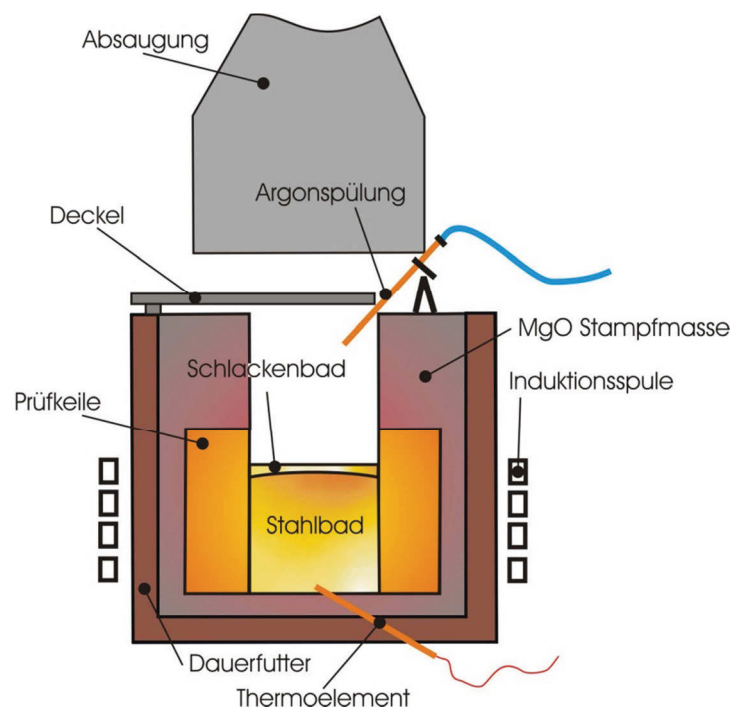
Die Steindichte der auf diesem Weg produzierten Qualitäten betrug im Schnitt etwa 3,07 g/cm<sup>3</sup>, wobei etwaige Schwankungen als vernachlässigbar eingestuft wurden. Die Dichteberechnung gab Aufschluss über die Güte der Herstellung, da konstante Werte nur bei einer homogenen Durchmischung erreicht werden konnten. Anschließend erfolgte noch eine Temperung der pechgebundenen Steine für 6 Stunden bei 280°C. Das Aushärten der kunstharzgebundenen Steine erfolgte bei 180°C, wobei die Haltezeit ebenfalls 6 Stunden veranschlagte. Die auf diesem Weg hergestellten Produkte sind in **Abbildung 27** dargestellt.



**Abbildung 27:** Von der RHI AG hergestellte kohlenstoffgebundene Magnesiakarbonsteine.

## 3.2 ITO-Kampagne

Im Zuge der ITO-Versuchsreihe wurden drei Tests mit den in **Kapitel 3.1.1** vorgestellten Referenzschlacken am RHI AG Standort Leoben durchgeführt. Als Testmaterial wurden jeweils die drei unterschiedlichen hergestellten MgO-C Qualitäten eingesetzt. Der prinzipielle Versuchsaufbau solcher ITO-Tests wurde bereits in **Kapitel 3** ausführlich erläutert und dient weitgehend als Basis für das von der RHI AG angewendete Verfahren. Im Unterschied dazu wurde am Boden des verwendeten Induktionsofens ein Thermoelement eingebaut, um eine kontinuierliche Temperaturmessung des Stahlbades zu ermöglichen. Dieses Thermoelement wurde unterhalb der Induktionsspule installiert, womit ein störender Einfluss des induktiven Feldes auf das Messergebnis vermieden werden sollte. Des Weiteren wurde am Ofenkopf eine Vorrichtung zum Aufblasen von Inertgas montiert. Mit Hilfe dieser Spülung sollte sich oberhalb des Schlackenbades eine Inertgasatmosphäre ausbilden, wodurch der unkontrollierte Abbrand des Bindekohlenstoffs durch den Luftsauerstoff minimiert werden sollte. Das dementsprechende Versuchslayout ist in **Abbildung 28** dargestellt.



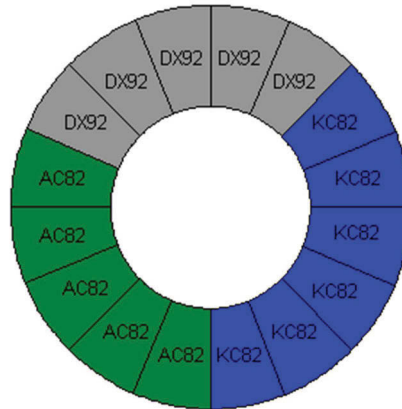
**Abbildung 28:** Versuchsaufbau des ITO-Tests der RHI AG in Leoben.

Wie bereits in **Kapitel 3** ausführlich erläutert wurde, ist für einen ITO-Versuch ein vergleichsweise hoher Aufwand zu betreiben, was hauptsächlich auf die zeitaufwändigen

Ein- und Ausbauarbeiten rückzuführen ist. Insgesamt lässt sich der Ablauf der durchgeführten Induktionsofentests daher in drei charakteristischen Teilschritten beschreiben:

- Einbauarbeiten
- Versuchsdurchführung
- Ausbauarbeiten.

Hinzu kommen noch die vorab durchzuführenden Schneidarbeiten für die Prüfkörper. Hierbei wurden die zum Prüfzweck hergestellten MgO-C-Steine mittels einer Kreissäge zu Versuchskeilen geschnitten und zu Einsetzringen vorgespannt, wobei jeweils 16 Prüfkeile verarbeitet wurden. Die Bestückung eines solchen Rings wurde entsprechend **Abbildung 29** durchgeführt. Wie man daraus erkennen kann, wurden in jedem Ring die drei unterschiedlichen Steinsorten verarbeitet und somit simultan mit der jeweiligen angewendeten Versuchsschlacke getestet.



**Abbildung 29:** Bestückungsplan der Einsetzringe.

Im Anschluss wurde der bereitgestellte Einsetzring mit Hilfe eines Krans in den bereits am Boden mit MgO-Masse aufgestampften Induktionsofen eingesetzt. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf einer konzentrischen Lage des Rings, da ansonsten das Verschleißverhalten unkontrollierbar wird. Dies liegt hauptsächlich an der Ausbreitung des induktiven Feldes, welche die Badbewegung im Ofen und somit den erosiven Verschleiß maßgeblich beeinflusst. Als abschließender Schritt der Einbauarbeiten wurde der Raum zwischen Dauerfutter und Einsetzring mit Hilfe einer MgO-Stampfmasse aufgefüllt und verfestigt. Für die nachfolgende Bestückung des Ofens mit dem Versuchsstahl wurden jeweils 60 kg Schrott aus der

Qualitätssicherung der voestalpine Schienen GmbH eingesetzt. Nach entsprechendem Aufheizen auf Versuchstemperatur (1700°C Stahltemperatur), wurden jeweils 1,5 kg Versuchsschlacke auf das schmelzflüssige Stahlbad aufgegeben, wobei eine Schlackenreise 45 Minuten betrug. Für die Entnahme der sich mit MgO gesättigten Versuchsschlacke wurde ein Mullitstein verwendet, an welchem die Schlacke nach entsprechendem Eintauchen in das Bad anpackte. Insgesamt wurden auf diesem Weg jeweils 8 Schlackenwechsel pro Versuch durchgeführt, womit die Versuchszeit für die Tests 6 Stunden veranschlagte. Der Korrosionsfortschritt selbst wurde während der Versuche händisch mit Hilfe einer am Ende gebogenen Stahlstange überprüft. Diese wurde in das Schlackenbad eingetaucht und die Verschleißtiefe am MgO-C Stein ertastet. Nach Beendigung des Versuches wurde die Schlacke und der Stahl aus dem Ofengefäß durch kippen in eine Sandmulde entleert. Dieser Vorgang ist in **Abbildung 30** dargestellt.



**Abbildung 30:** Abstich nach Beendigung eines Induktionsofentests.

Anschließend wurde die Apparatur über Nacht abgekühlt und am nächsten Tag die Ausbaurbeiten durchgeführt. Hierbei wurden die Steine händisch aus dem Ofengefäß herausgebrochen und nachfolgend das Verschleißprofil aufgenommen. Ein entsprechender Blick in einem ausgekühlten Induktionsofentest wird mit **Abbildung 31** gewährt.



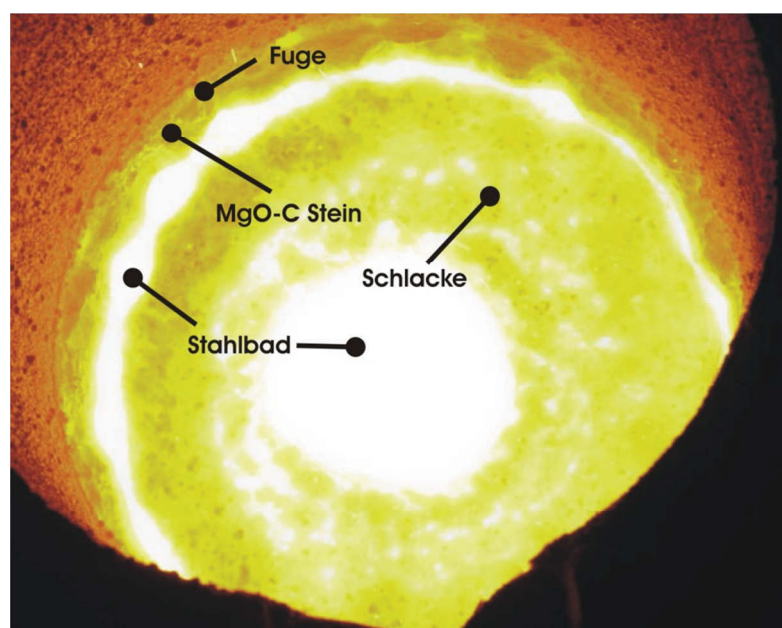


**Abbildung 31:** Ausgekühlte Schlacke nach einem ITO-Versuch.

Ein wesentliches Problem bei der Versuchsdurchführung stellte die Ausbildung und Form des jeweiligen Schlackenbades dar. Dieser Umstand wird daher im Folgenden genauer beschrieben:

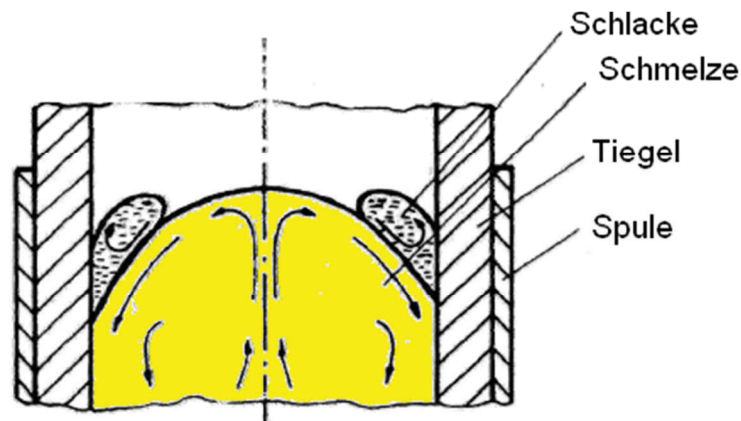
### 3.2.1.1 Aufgedeckte Defizite bei der Ausbildung eines homogenen Schlackenbades

Wie bereits angedeutet, verliefen die Ausbildung sowie die resultierende Form des Schlackenbades bei den Induktionsofentests äußerst inhomogen. Kurz vor jedem Wechsel der ersten Versuchsschlacke konnte das in **Abbildung 32** dargestellte Profil der Badoberfläche festgehalten werden.



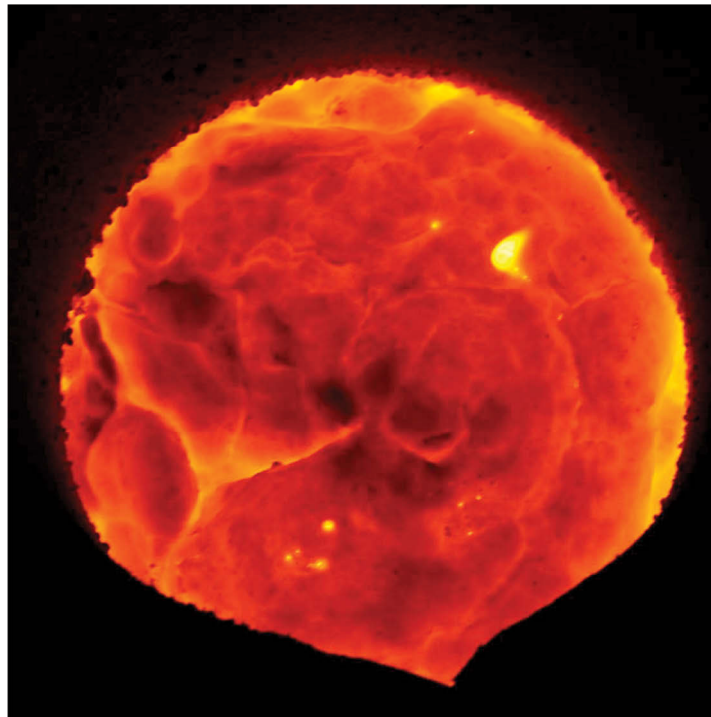
**Abbildung 32:** Ausgebildetes Schlackenbad vor dem ersten Schlackenwechsel.

Hierbei handelt es sich um eine charakteristische Ausbildung, welche bei sämtlichen Versuchen beobachtet wurde. Wie man daraus erkennen kann, bedeckt in diesem Fall die Schlacke nur einen gewissen Teil des Stahlbades, wobei im Zentrum durch die Rührwirkung des induktiven Feldes eine „Glatze“ entsteht. Die Auswirkung des induktiven Feldes auf die Ausbildung einer Badströmung, die Gegenstand einiger Abhandlungen ist, wird schematisch in **Abbildung 33** dargestellt [34].



**Abbildung 33:** Auswirkung des induktiven Feldes auf die Ausbildung einer Badbewegung in einem Induktionsofen [33].

Des Weiteren erkennt man, dass die aufgegebene Schlackenmenge, welche für eine 2 cm dicke Badhöhe ausreichen sollte, lediglich die Ausbildung eines Kranzes zur Folge hat, wobei der Randbereich ebenfalls nicht bedeckt ist. Der Hintergrund dieses Phänomens ist vermutlich in der bevorzugten Infiltration der Schlacke in die Porenräume der MgO-C Steine während des Versuchsfortschrittes bei der ersten Schlackenreise zu suchen. Das Gleiche gilt für die Fugen zwischen den einzelnen Steinen. Diese unterliegen somit einem verstärkten Verschleiß, was eindeutig aus der **Abbildung 32** abzuleiten ist. Nach dem ersten Schlackenwechsel stellte sich das in **Abbildung 34** dargestellte Profil ein. Hierbei bildete sich nach kurzem Aufschmelzen ein fester Deckel bzw. eine Haube über einen relativ dünnen Bereich mit flüssiger Schlacke.



**Abbildung 34:** Decckelbildung nach dem ersten Schlackenwechsel.

Das in **Abbildung 34** dargestellte Profil ist ebenfalls charakteristisch für sämtliche Versuche und konnte nach jedem Schlackenwechsel beobachtet werden. Die Schlackenführung selbst, sowie die Ausbildung der Badoberfläche werden durch diesen Umstand unkontrollierbar und unterliegen dadurch erheblichen Schwankungen bezüglich der Homogenität, wobei dieses Phänomen unweigerlich zu negativen Auswirkungen bezüglich der Reproduzierbarkeit führt. Es kann daher kaum verwundern, dass nach Aussage der *RHI AG* unterschiedliche Induktionsofentests nur sehr schlecht miteinander zu vergleichen sind.

Abhilfe könnte durch den Einsatz von Flusspat hinsichtlich einer Senkung der Schlackenviskosität gewonnen werden [10], wobei dies unweigerliche Folgen auf das Korrosionsverhalten nach sich ziehen würde und somit äußerst kritisch zu hinterfragen ist.

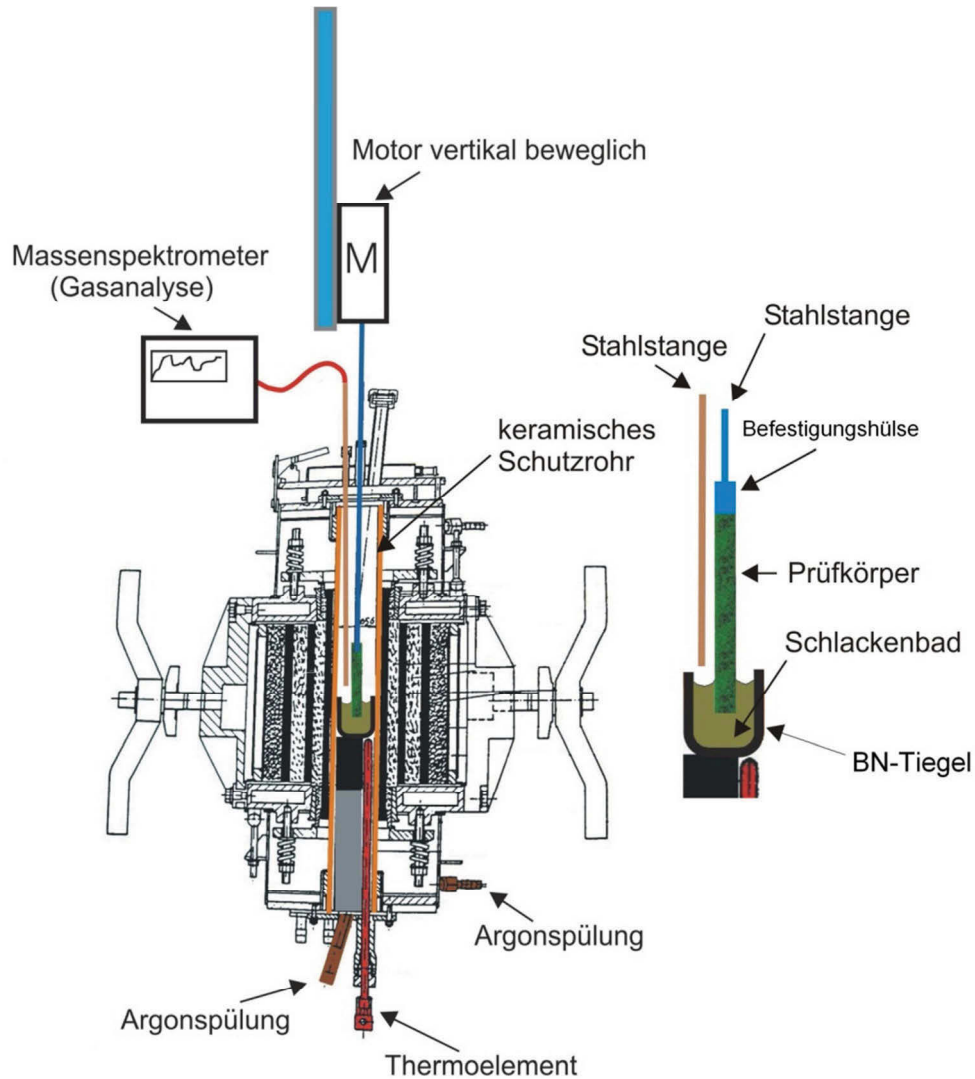
### 3.3 Tammannofen-Kampagne

Wie in **Kapitel 2.4** bereits ausführlich erläutert wurde, stellen die gängigen Testmethoden zur chemischen Verschleißsimulation von feuerfesten Baustoffen hauptsächlich einen Kompromiss zwischen möglichst geringen Versuchsaufwand und realitätsnahen Versuchsbedingungen dar. Hauptanwendung für MgO-C Produkte findet hierbei der ITO-Test, welcher durch seinen Aufbau ein der Realität sehr nahe kommendes Verschleißkollektiv zum Ziel hat. Ein wesentliches Manko dieses Versuches (siehe **Kapitel 2.4.1.2**) stellt trotz der Rührwirkung des induktiven Feldes, die zu geringe Badbewegung der Schlacke dar. Des Weiteren wird bei dieser Testmethode der Einfluss einer möglichen Kopplung des Bindekohlenstoffes mit dem induktiven Feld auf das Verschleißverhalten nicht berücksichtigt. Zur Klärung der Möglichkeiten einer alternativen Testmethode wurde im Zuge dieser Arbeit eine Pilotanlage zur dynamischen Verschleißsimulation von MgO-C Produkten entwickelt und am Lehrstuhl für Metallurgie erprobt. Die dabei durchgeführte Testreihe umfasste 9 Experimente, wobei bei jedem Versuch jeweils eine Steinsorte mit einer Referenzschlacke getestet wurde. Die folgenden Ausführungen erläutern die zu diesem Zweck durchgeführten Planungs- und Umbautätigkeiten, sowie eine Beschreibung der Versuchsdurchführung und die dabei verwendeten Parameter.

#### 3.3.1 Ausarbeiten und Umsetzen eines geeigneten Versuchslayouts

Um einem ungünstigen Verhältnis von reaktiver Steinoberfläche zu Volumen des Schlackenbades entgegenwirken zu können, wurde eine Versuchsvariante mit inertem Tiegel und sich darin befindlichen Korrosionsmedium (Schlacke) gewählt, wodurch einer schnellen Sättigung der Schlackenphase vorgebeugt werden konnte. Als Probenkörper diente ein in das Schlackenbad eintauchender MgO-C Prüfriegel, welcher von der Masse her selbst bei vollkommener Auflösung nicht im Stande war das Schlackenbad mit MgO zu sättigen. Die Stimulation der Badbewegung konnte durch eine konstante Rotation des Prüfriegels um seine eigene Achse sichergestellt werden. Um den rein chemischen Verschleiß durch die Schlacke studieren zu können, wurde ein Versuch unter Inertgasatmosphäre angestrebt. Eine Reihe von gezogenen Schlackenproben über die Versuchszeit stellte den Gewinn eines dynamischen Verschleißbildes sicher. Um die nicht kalkulierbaren Effekte einer induktiven Beheizung ausschließen zu können, wurde als Basis für die Erwärmung ein widerstandsbeheizter Ofen gewählt, wobei der sich am Lehrstuhl für Metallurgie befindliche leicht zu modifizierende Hochtemperaturwiderstandsofen der Fa. Rustrad des Typus *HTRK 32 Sond.* (allgemein bekannt als Tammannofen) in gasdichter

Ausführung verwendet wurde. Eine entsprechende Konzeptskizze ist in **Abbildung 35** dargestellt. Im Nachhinein stellte sich heraus, dass am *Royal Institut of Technology* in Stockholm sowie am *Institut für Eisenhüttenkunde* in Aachen artgleiche Geräte konzipiert wurden, wobei mit hoher Wahrscheinlichkeit noch weitere Anlagen im Umlauf sind [40, 41].



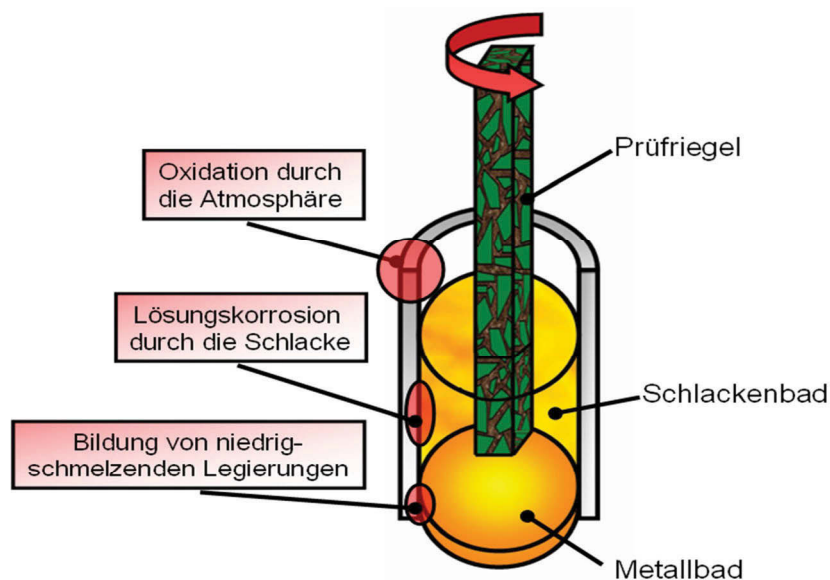
**Abbildung 35:** Modifizierter HTRK 32 Sond. des Lehrstuhls für Metallurgie.

Wie man daraus erkennen kann, wurde der Prüfriegel mit Hilfe einer Befestigungshülse über Schrauben an eine Stahlstange fixiert, die wiederum mit der sich außerhalb des Ofens montierten Antriebseinheit, welche als Drehmomentgeber für den Prüfriegel diente, montiert war. Als solche Einheit fand ein drehmomentgesteuerter Laborrührer der *Fa. Witteg* mit Sitz in Wertheim Anwendung. Die Schlackenprobennahme erfolgte über eine koaxial geführte Stahlstange, an welcher die Probe nach kurzem Eintauchen in die Schmelze erstarre. Zur Überwachung der Ofenatmosphäre wurde ein Massenspektrometer *GAM200* der *Fa.*

*InProcess Instruments* mit Sitz in Bremen verwendet. Ein wesentliches Hauptkriterium stellte eine geeignete Wahl des Tiegelmaterials dar:

Oxidische Tiegel aus Korund oder MgO lösen sich während des Versuches in der Schlacke und verändern somit deren chemische Zusammensetzung, womit der Versuch nur schwer kontrollierbar wird. Im schlimmsten Fall muss hierbei mit einer Zerstörung des Gefäßes gerechnet werden. Die Anwendung von metallischen Tiegelwerkstoffen ist ebenfalls mit erheblichen Nachteilen behaftet. Die hierbei in Frage kommenden hochschmelzenden Refraktärmetalle besitzen eine hohe Sauerstoffaffinität, womit sie durch das relativ instabile Eisenoxid der Schlacke oxidiert werden. Eine selbe Annahme ist hierbei für die Verwendung von Graphittiegeln zu treffen. Des Weiteren würde das während der Versuche gebildete metallische Eisen mit den Refraktärmetallen niedrigschmelzende Legierungen bilden, was ebenfalls eine Zerstörung des Tiegels zur Folge hätte. Aus demselben Grund muss die Verwendung eines Platintiegels ausgeschlossen werden.

Mögliche unterschiedliche Beanspruchungsszenarien des Tiegels lassen sich wie in **Abbildung 36** dargestellt zusammenfassen.



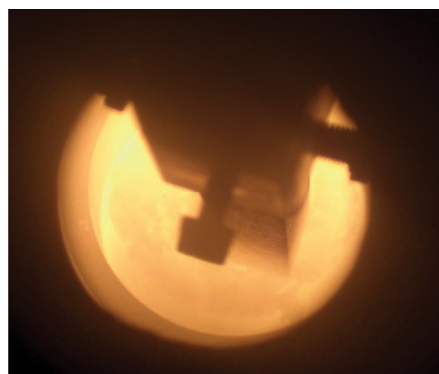
**Abbildung 36:** Mögliche Beanspruchungen des Tiegelmaterials.

Unter Berücksichtigung der oben genannten Eventualitäten fiel die schlussendliche Wahl des Tiegelmaterials auf hexagonales Bornitrid. Durch die lamellenförmige Struktur und den damit verbundenen geringen Benetzungsverhaltens gegenüber Metall- oder Schlacken-Schmelzen gelangt dieser Werkstoff zu einer hervorragenden chemischen Stabilität. Ein

gravierender Nachteil dieses Werkstoffs ist allerdings seine geringe mechanische Festigkeit, wodurch ein zerstörungsfreies Herauslösen der erstarrten Schlacke nach Versucheende kaum möglich ist. Zur Lösung dieses Problems wurde nach Ablauf des Versuches die schmelzflüssige Schlacke aus dem Tiegel gelehrt und etwaige Rückstände chemisch mittels eines mehrstündigen Salzsäurebads bei rund 80°C entfernt.

### 3.3.2 Versuchsdurchführung, Parameter und Randbedingungen

Zur Durchführung eines Versuches wurden die jeweiligen quaderförmig geschnittenen Steinsorten, mittels Schrauben an der Haltebuchse befestigt und anschließend mit Hilfe einer Stahlstange über einer Bohrung im Ofendeckel an den Laborrührer montiert. Parallel dazu erfolgte die Chargierung des Ofens mit dem Bornitridtiegel, in welchem sich die eingewogene Schlackenmischung befand. Nach anschließender 45-minütiger Spülzeit mit Ar 5.0 wurde die Heizphase gestartet, wobei die Aufheizzeit etwa 2 Stunden veranschlagte. Ab etwa 1400°C konnte das Aufschmelzen von Eisenoxiden beobachtet werden, wobei ein schmelzflüssiger Zustand der jeweiligen Schlacken kurz darauf erreicht wurde. Nach Erreichen der Haltetemperatur wurde der Versuch durch das Absenken des Prüfriegels in das Schlackenbad gestartet. Die Schlackenprobenahme erfolgte durch das sich im Ofenkopf befindliche Schaufenster mittels einer simplen Stahlstange, an welcher die Schlacke nach entsprechendem Eintauchen erstarrte. Insgesamt wurden auf diesem Weg während eines Versuches jeweils 5 Schlackenproben gezogen, wobei die zeitlichen Abstände der ersten drei mit 20 Minuten gewählt wurden. Die Abstände der beiden letzten Probenahmen betragen jeweils 30 Minuten. Danach wurde der Ofenkopf geöffnet und die Stahlstange mit dem Versuchsriegel herausgezogen. Parallel dazu wurde der BN-Tiegel mittels einer Sprezzange aus dem Ofen entfernt und die schmelzflüssige Schlacke in eine Stahlkassette abgegossen. In **Abbildung 37** ist eine Aufnahme des Ofenraums bei rund 1550°C dargestellt.



**Abbildung 37:** Blick in den Ofen während eines Tammannofenversuches.

Die Versuchsdurchführung selbst verlief Großteils ohne nennenswerte Probleme. Lediglich das Aufschmelzverhalten der Schlackenmischung führte zu einigen Ausfällen, wobei besonders die CaO reiche Baustahlschlacke starke Expansionstendenzen zeigte, was sich weitgehend mit den Untersuchungsergebnissen von *Okohira et al* [38] deckte. Dieser Umstand konnte in manchen Fällen dazu führen, dass die Schlacke über den Tiegelrand expandierte und somit den Ofenraum verklebte. Solche Versuche wurden nicht gewertet und bei Bedarf wiederholt.

In **Abbildung 38** ist ein typischer, verschlissener Prüfriegel eines Tammannofenversuches wiedergegeben. Hierbei handelt es sich um ein Ergebnis aus einem Vorversuch mit einer silikatreichen Schienenstahlschlacke bei 90 minütiger Versuchsdauer. Der stark in Mitleidenschaft gezogene Eintauchbereich weist im Gegensatz zu restlichen Prüfriegel- fläche eindeutig vorangeschrittene Korrosionserscheinungen auf (mehr dazu im Anschluss).



**Abbildung 38:** Typisches Versuchsergebnis eines Tammannofentests.

Zusammenfassend können die während der Testserie verwendeten Versuchsparameter wie folgt beschrieben werden:

- Versuchstemperatur: 1600°C
- Umdrehungszahl: 50/min
- Versuchsdauer: 120 min
- Atmosphäre: Argon 5.0
- Schlackenmenge: 100 g
- Prüfriegeleintauchtiefe: 2 cm
- Prüfriegelquerschnitt: 10 x 10 mm



## 4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die aus den Experimenten gewonnenen und ausgearbeiteten Ergebnisse dargestellt und miteinander verglichen. Hierbei wird hauptsächlich zwischen der ITO- und der Tammannofen-Versuchsserie unterschieden, wobei Schwerpunkte jeweils Schlackenanalysen sowie mineralogische Gefügeuntersuchungen darstellen.

### 4.1 Ergebnisse aus der ITO-Versuchsreihe

Prinzipiell können aus einem Induktionsofentest eine Vielzahl von Daten gewonnen werden. Die Auswertung der Versuche umfasste folgendes Tätigkeitsfeld:

- Planimetrische Verschleißbestimmungen
- Schlackenanalysen
- Mineralogische Gefügeuntersuchungen.

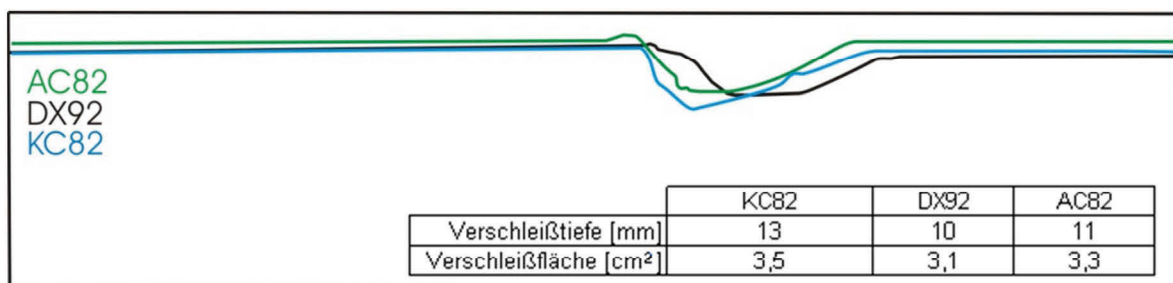
#### 4.1.1 Planimetrische Verschleißuntersuchungen

Im Zuge der planimetrischen Verschleißuntersuchungen wurde das jeweilige Abnutzungsprofil der ITO-Ausbauproben händisch aufgezeichnet. Eine solche typische Ausbauprobe ist in **Abbildung 39** dargestellt. Die daraus gewonnenen Daten wurden anschließend digitalisiert, wobei die jeweiligen Verschleißtiefen sowie die abgetragenen Flächen automatisch mittels Analysesoftware gemessen und miteinander verglichen wurden.



**Abbildung 39:** Typische ITO-Ausbauproben.

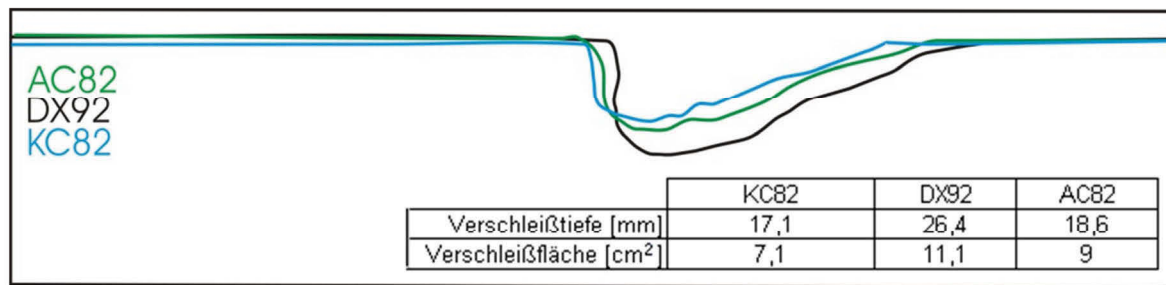
**Abbildung 40** zeigt das aufgenommene Verschleißprofil des ITO-Versuches mit der Baustahlschlacke (St44). Wie man daraus erkennen kann, lässt sich der verschlissene Querschnitt in mehrere charakteristische Bereiche aufteilen. Die linke Seite stellt die Eintauchzone des Stahlbades dar, in welchen der Stein hauptsächlich durch Erosion abgenützt wird. In der Mitte befindet sich die eigentliche Korrosionszone des Schlackenbades, welche den eigentlichen Gegenstand der Untersuchungen darstellt. In diesem Bereich werden die minimale Steindicke sowie abgenützte Fläche ermittelt, wobei hierbei jedoch nicht zwischen dem Verschleiß durch die Schlacke und der oxidativen Einwirkung der umgebenden Atmosphäre unterschieden werden kann. Der abschließende rechte Bereich ist mit der Gasatmosphäre in Kontakt. Dieser liegt bereits in einem wesentlich kälteren Ofenbereich und zeigt somit kaum Oxidationserscheinungen.



**Abbildung 40:** Verschleißbild ITO 1 (St44).

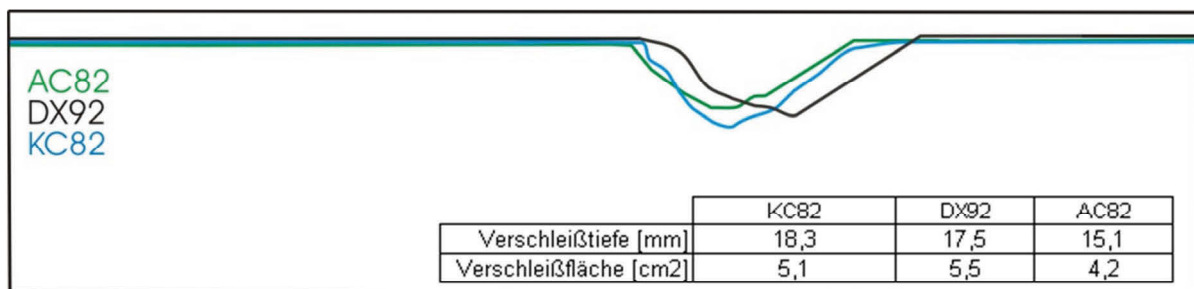
Wie man aus **Abbildung 40** erkennen kann, unterscheiden sich die Profile der untersuchten Steinqualitäten nur geringfügig. In der Korrosionszone des Schlackenbades zeigt die KC82 Qualität das stärkste Verschleißbild, wobei sich das Profil des pechgebundenen Steines (DX92) und das des antioxidantshaltigen (AC82) nur marginal unterscheiden. Eine genauere Aussage über das unterschiedliche Abschneiden der untersuchten Produkte ist in diesem Fall kaum möglich, da die dafür nötigen Profilunterschiede für einen seriösen Vergleich zu gering sind.

Die aufgenommenen Verschleißprofile des Versuches mit der Schienenstahlschlacke (RSt) sind in **Abbildung 41** dargestellt. Schon auf den ersten Blick lässt sich im Ganzen ein wesentlich ausgeprägteres Verschleißbild als das bei der Baustahlschlacke erkennen. Im Unterschied dazu zeigte in diesem Fall die DX92 Qualität mit Abstand das schlechteste Korrosionsverhalten, wobei die Beständigkeit des KC82- und des AC82-Steins starke Ähnlichkeit aufwiesen und ebenfalls kaum voneinander zu unterscheiden sind.



**Abbildung 41:** Verschleißbild ITO 2 (RSt).

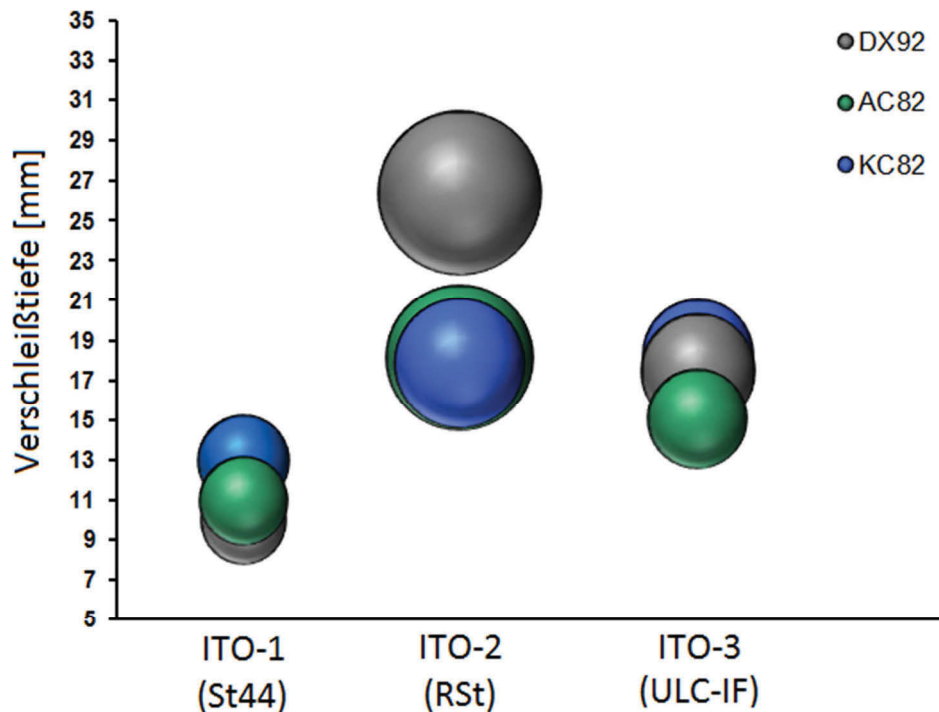
Das Verschleißprofil für den ITO-Test mit der ULC-IF Schlacke ist in **Abbildung 42** wiedergegeben. In diesem Fall lieferte der AC82-Stein die geringste Korrosionstiefe, wobei für die beiden anderen Produkte ein ähnliches Bild wie beim Induktionsofentest mit der Baustahlschlacke festzustellen ist. Auch hier zeigte die KC82 Qualität die größte Verschleißtiefe.



**Abbildung 42:** Verschleißbild ITO 3 (ULC-IF).

Eine zusammenfassende Aussage über die unterschiedlichen Korrosionswirkungen der Versuchsschlacken auf die getesteten Produkte ist mittels **Abbildung 43** möglich, wobei diese eine Gesamtübersicht über sämtliche aus den planimetrischen Versuchen gewonnenen Daten darstellt. In diesem Diagramm ist auf der Vertikalachse die jeweilige Verschleißtiefe aufgetragen. Der zugehörige Blasenradius stellt die entsprechende Verschleißfläche dar. Farblich kann zwischen den einzelnen getesteten MgO-C Qualitäten unterschieden werden. Wie man aus diesem Vergleich erkennen kann, lieferte der ITO-Versuch mit der basischen Baustahlschlacke das insgesamt günstigste Verschleißverhalten; dies gilt sowohl für die Verschleißtiefen als auch für die Flächen. Im Gegensatz dazu konnte das größte Korrosionspotenzial beim Versuch mit der silikatreichen Schienenstahlschlacke (ITO 2) festgestellt werden, wobei das Ergebnis für die pechgebundene Steinsorte in diesem Fall das absolute Maximum darstellt. Die Verwendung der ULC-Schlacke (ITO 3) führte zu ähnlichen Verschleißtiefen wie bei der Schienenstahlschlacke, im Vergleich dazu sind die

zugehörigen abgetragenen Flächen jedoch wesentlich kleiner. Insgesamt kann das Korrosionspotenzial dieser Schlacke somit zwischen den beiden anderen eingestuft werden.



**Abbildung 43:** Zusammenfassung der Ergebnisse aus den planimetrischen Verschleißuntersuchungen.

Auf eine genauere Interpretation und Auswertung der planimetrischen Verschleißuntersuchungen wird an dieser Stelle verzichtet, da die Ergebnisse zum Teil zu geringe Unterschiede aufweisen um seriös miteinander verglichen werden zu können. Dies betrifft vor allem die Unterschiede in der Verschleißtiefe, welche kleiner als 3 mm sind, da bereits der Stift zur Übertragung des Verschleißprofils mindestens 1 mm Breite aufweist.

#### 4.1.2 Schlackenanalysen

Für die Schlackenanalysen der ITO-Tests wurde vor jedem Schlackenwechsel (siehe Versuchsbeschreibung **Kapitel 3.2**) eine repräsentative Probe aus dem schmelzflüssigen Zustand mittels eines Mullitsteines gezogen. Nach anschließender Mahlung wurden diese mittels  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  aufgeschlossen und bei  $1000^\circ\text{C}$  gegläht. Für die Analyse wurde ein sich am RHI-Standort Leoben befindliches Röntgenfluoreszenzanalysegerät (RFA) verwendet. Parallel dazu wurden 3 Proben extern am Institut für Prospektion an der Montanuniversität Leoben mittels einer Atomabsorptionsspektroskopie untersucht um das verwendete RFA-Gerät kritisch auf dessen Messgenauigkeit zu überprüfen. Die Messergebnisse dieses Analysen-

vergleichs sind in **Abbildung 44** dargestellt. Wie man daraus erkennen kann, unterscheiden sich diese nur marginal im unteren Prozentbereich, womit die Messgenauigkeit der getesteten RFA für diesen Fall als ausreichend angenommen werden konnte.

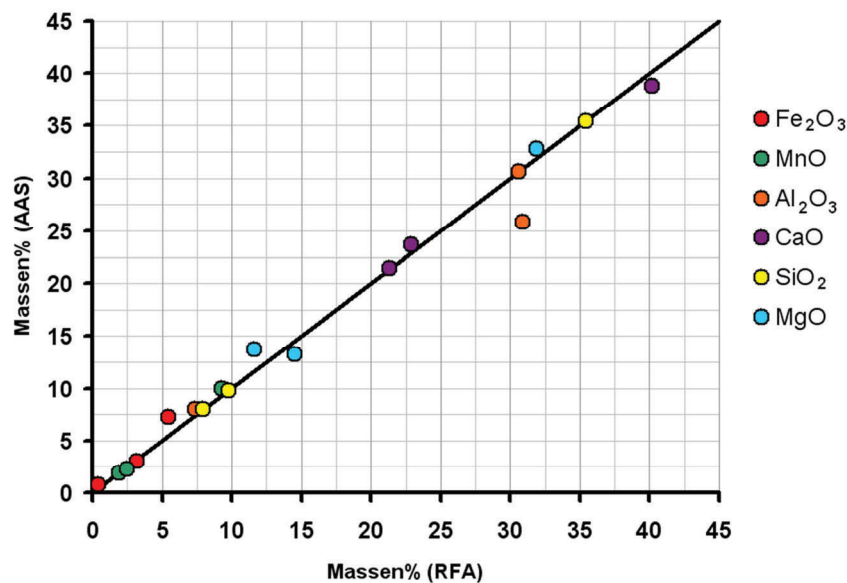


Abbildung 44: Analysenvergleich AAS zu RFA.

Vergleicht man die mittels RFA gewonnenen Schlackenanalysen des ITO-Versuches mit der Baustahlschlacke (St44) untereinander, kommt man zu dem in **Abbildung 45** dargestellten Ergebnis. Hierbei sind die jeweiligen Konzentrationen der einzelnen Schlackenkomponenten für die zugehörigen Schlackenwechsel aufgetragen, wobei Schlackenwechsel Nr. 0 der Zusammensetzung von der aufgegebenen Versuchsschlacke entspricht. Wie man daraus erkennen kann, sättigt sich die Versuchsschlacke im Laufe eines Schlackenzyklus durch die im **Kapitel 2** beschriebenen Vorgänge zunehmend mit MgO an, wobei die ermittelten Konzentrationen weit über der von *Park und Lee* [30] berechneten Grenze liegen.

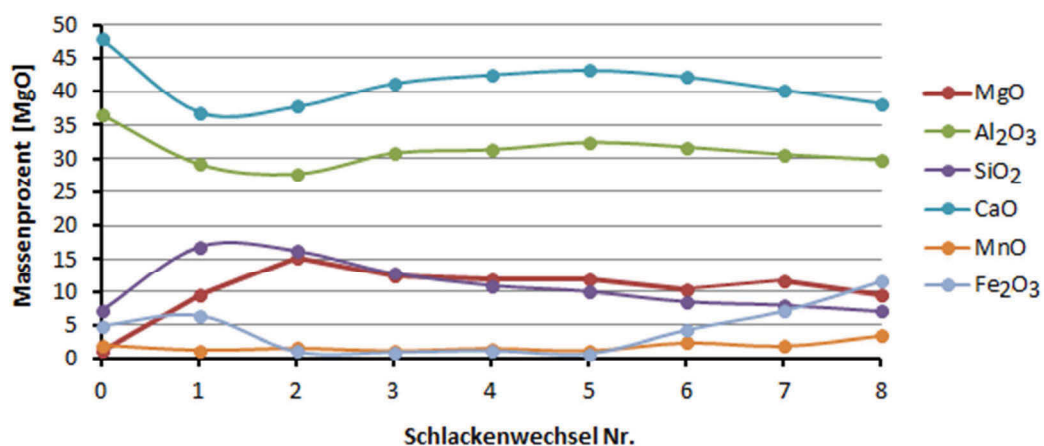
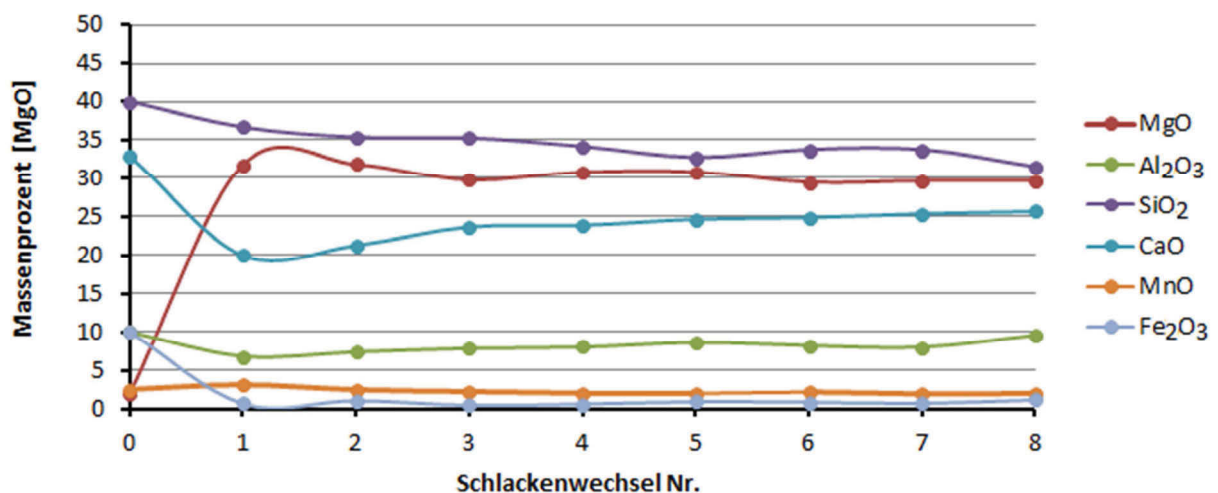


Abbildung 45: Schlackenanalyse ITO1 (St44).

Des Weiteren ist ersichtlich, dass der Gehalt an Eisenoxid während des Versuchsvorganges abnimmt und erst ab dem fünften Schlackenwechsel beinahe kontinuierlich wieder ansteigt. Die Konzentrationen der Hauptphasenbestandteile CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> sollten durch die steigende MgO-Konzentration gleichförmig abnehmen. Diese „verdünnende“ Wirkung durch die Schmelzmagnesiaauflösung konnte jedoch nur bei der Tonerde- und dem Kalziumoxidanteil beobachtet werden. Im Gegensatz dazu steigt der Siliziumoxidanteil beim ersten Schlackenwechsel weit über seine ursprüngliche Konzentration und sinkt im Laufe des Versuches annähernd kontinuierlich wieder ab.

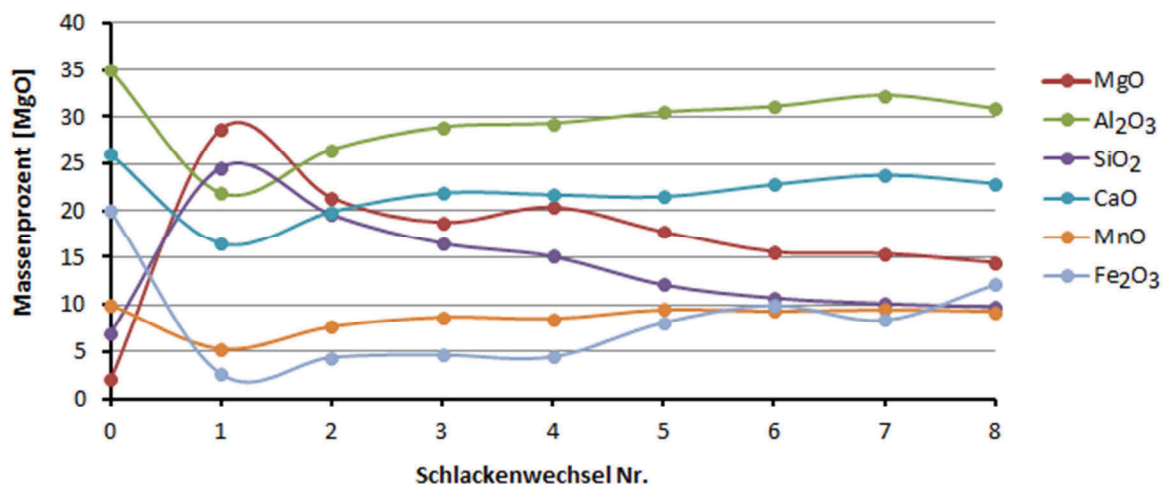
Eine gleiche Darstellung der Analyseergebnisse für den ITO Versuch mit der Schienenstahlschlacke ist in **Abbildung 46** dargestellt, wobei prinzipiell ein ähnliches Verhalten wie bei der Baustahlschlacke festgestellt werden konnte.



**Abbildung 46:** Schlackenanalysen ITO2 (RSt).

Auch hier sättigt sich die Schlacke während des Versuches durch die Lösungskorrosion zunehmend mit MgO an. Im Gegensatz dazu sind die Konzentrationen in diesem Fall jedoch wesentlich höher, was den aggressiven Charakter dieser Schlacke gegenüber MgO-C Produkten verdeutlicht. Der Gehalt an Eisenoxid nimmt durch die Reaktion mit dem Bindekohlenstoff ebenfalls ab, wobei in diesem Fall kein Anstieg nach dem fünften Schlackenwechsel nachgewiesen werden konnte. Die Konzentrationen der Hauptphasenbestandteile CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> werden bedingt durch MgO Auflösung entsprechend vermindert.

Ein sehr ähnliches Bild wie für den ersten beschriebenen Fall konnte für den ITO-Versuch mit der ULC-IF-Schlacke gefunden werden (**Abbildung 47**). Auch hier steigt der MgO-Gehalt durch die bereits beschriebenen Phänomene stark an, wobei dieser beim ersten Schlackenwechsel ein Maximum aufweist und im Anschluss mit zunehmender Zahl der Schlackenwechsel beinahe stetig wieder abnimmt. Der ursprüngliche Gehalt an Eisenoxiden wird durch die Reaktion mit dem Bindekohlenstoff wiederum stark reduziert, wobei hier ein Minimalwert beim ersten Schlackenwechsel festgestellt werden konnte.



**Abbildung 47:** Schlackenanalysen ITO 3 (ULC-IF).

Ein merklicher Konzentrationsanstieg dieser Komponente kann in diesem Fall ab dem vierten Schlackenwechsel festgestellt werden. Die jeweiligen Gehalte der Hauptphasenbestandteile CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> verhalten sich ähnlich wie beim Versuch mit der Baustahlschlacke. Auch hier stehen der Tonerde- und der Kalziumoxidanteil in einem logischen Verhältnis zueinander, wobei die Siliziumoxidkonzentrationen abermals stark erhöhte Werte aufweisen. Erst mit zunehmender Zahl der Schlackenwechsel sinken diese wieder in die Nähe ihrer ursprünglich aufgegebenen Konzentration ab.

Vergleicht man die Basizitäten sämtlicher Schlackenanalysen der ITO-Versuchsreihe miteinander, kommt man zu dem in **Abbildung 48** dargestellten Ergebnis. Diese direkte Gegenüberstellung der Soll- und Ist-Basizitäten führt unweigerlich zur Erkenntnis, dass die jeweiligen Versuchsschlacken diesbezüglich wesentlich geringere Werte als die aufgegebenen Schlackenmischungen aufweisen. Des Weiteren unterliegen diese während des Versuchsfortschrittes einem kontinuierlichen Anstieg, wobei sie sich der gesuchten Soll-Basizität annähern, deren Werte jedoch in keinem Fall erreichen können.

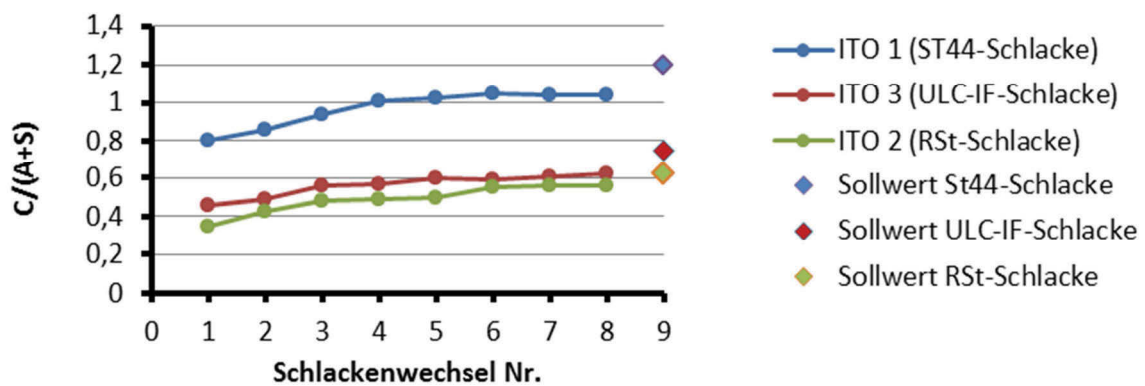


Abbildung 48: Unterschiedliche Basizitäten der ITO-Versuchsschlacken.

Überträgt man die Zusammensetzungen der einzelnen Versuchsschlacken in ein CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-System erhält man das in **Abbildung 49** dargestellte Ergebnis. Daraus sind eindeutige Abweichungen der Versuchsschlackenzusammensetzungen in Richtung SiO<sub>2</sub>-Ecke ersichtlich, wobei die einzelnen Lagen zum Teil enorm von der gewünschten Sollzusammensetzung abweichen. Die größten Differenzen sind wiederum beim ersten Schlackenwechsel zu suchen, wobei diese mit steigender Zahl der Wechsel kontinuierlich abnehmen, bis ab Erreichen des ca. siebten Schlackenwechsels eine der gewollten Versuchsschlacke sehr ähnliche Zusammensetzung der Hauptphasenbestandteile C, A und S auftritt.

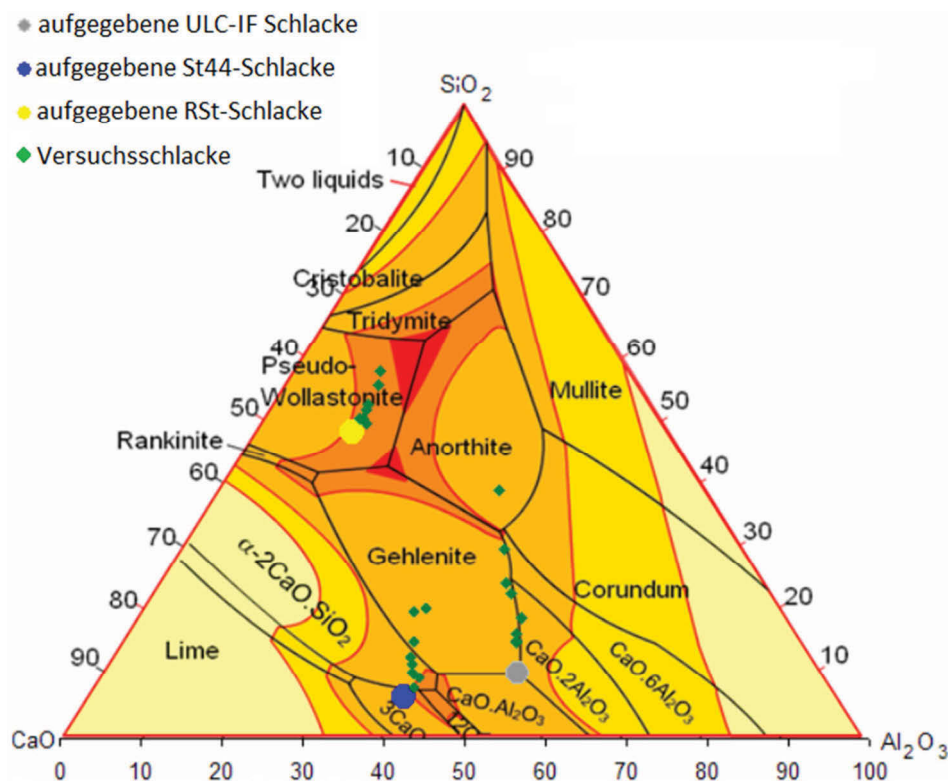


Abbildung 49: Lagen der Versuchsschlacken im C-A-S- Dreistoffsystem [10].



Die Ursache für dieses Phänomen konnte durch die vorliegende Arbeit nicht geklärt werden. Zu diesem Zweck würden sich jedoch zusätzliche Tests und Analysen anbieten. Dem vorliegenden Umstand selbst muss auf jeden Fall größte Beachtung geschenkt werden, da bei unkontrollierter Schlackenführung die Aussagekraft der verwendeten Testmethode in auf jeden Fall in Frage gestellt werden muss.

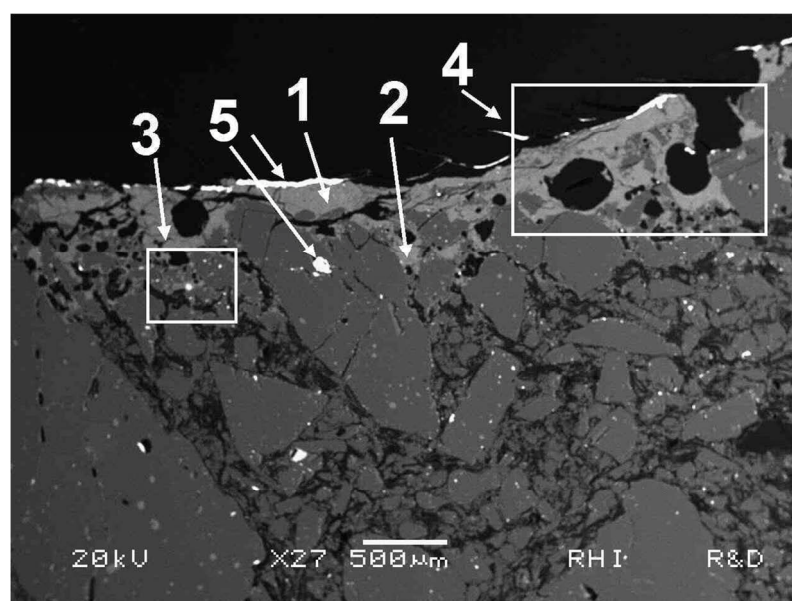
### 4.1.3 Mineralogische Untersuchungen

Zum Zwecke der mineralogischen Untersuchungen wurden Schlitze aus der jeweiligen Schlackenzone hergestellt, welche im Anschluss mit einem Rasterelektronenmikroskop der RHI AG am Standort Leoben untersucht wurden. Im Besonderen wurde der Gefügebau auf den chemischen Verschleiß der Steinmatrix, sowie Zusammensetzung und Eindringtiefe von infiltrierten Fremdphasen und auf etwaige gebildete Spinelle oder sonstige Phasen oder Anomalien untersucht.

#### 4.1.3.1 REM-Untersuchungen des ITO-Tests mit der St44 Schlacke

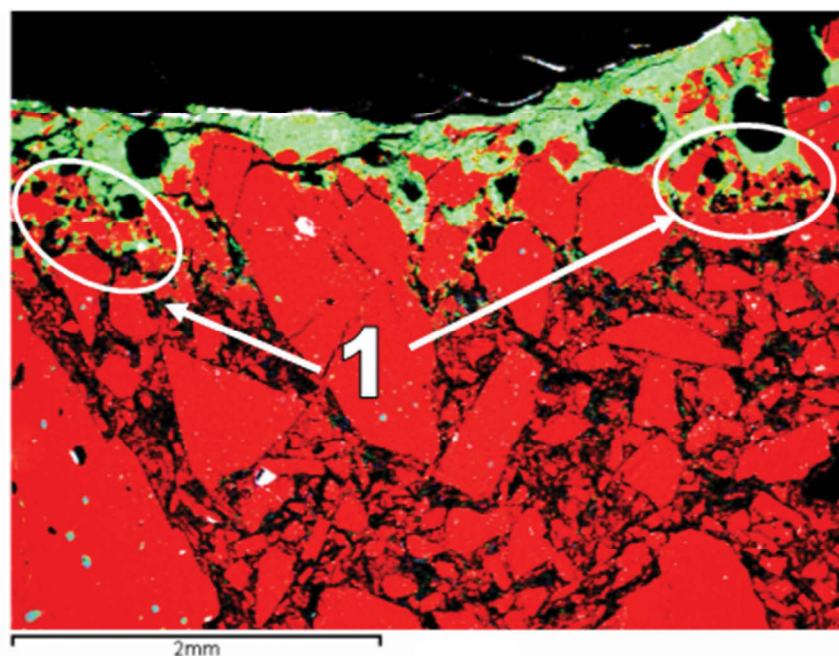
Hierbei wurden die in der Versuchsreihe verwendeten unterschiedlichen Steinqualitäten aus dem ITO-Test mit der Baustahlschlacke (St44) rasterelektronenmikroskopisch untersucht und die daraus gewonnenen Ergebnisse miteinander verglichen.

In **Abbildung 50** ist ein Übersichtsbild einer Infiltrationszone des Schlackenbereichs für die Steinqualität DX92 dargestellt.



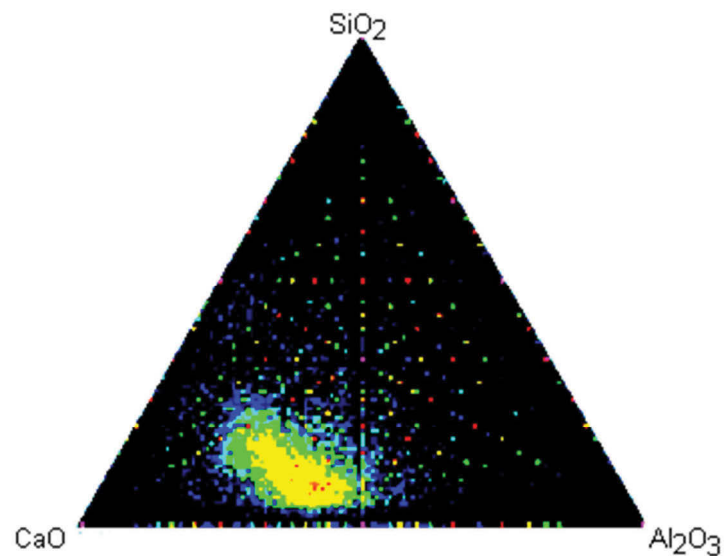
**Abbildung 50:** REM-Übersichtsbild des St44-ITO-Testergebnisses.

Wie man aus **Abbildung 50** erkennen kann, lässt sich der angegriffene Steinquerschnitt in mehrere Bereiche unterteilen. Den Ersten stellt die anpackende Schlackenschicht (Bereich 1 im Bild) dar. Durch Oxidation des Bindemittels gelingt es der Schlacke entlang der Periklas Korngrenzen weiter in das Steininnere vorzudringen (Bereich 2 im Bild), wobei die Infiltrationstiefe der Schlacke weitgehend der Abbrandtiefe des Bindekohlenstoffes entspricht. Somit kann für die St44 Schlacke mit der Paarung der KC82 Steinqualität der Abbrand des Bindekohlenstoffes als verschleißbestimmend angenommen werden. Weiters zeigt sich, dass der Schliff partiell mit Pb Verunreinigungen behaftet ist, was jedoch auf Rückstände aus der Probenpräparation rückzuführen ist. Das tatsächliche Infiltrationsprofil der Schlacke wurde mit Hilfe einer Phase-Map-Berechnung erstellt und ist in **Abbildung 51** dargestellt.



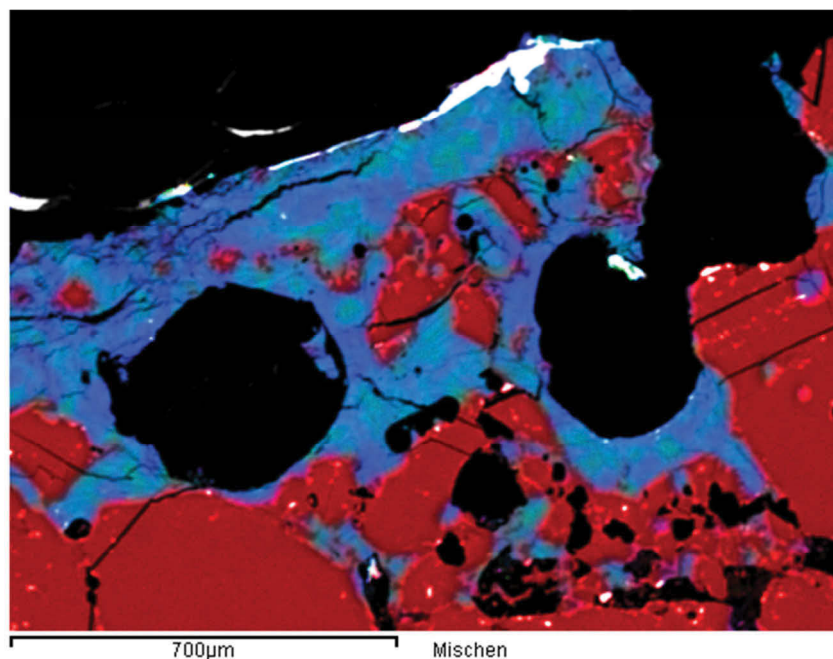
**Abbildung 51:** Phase-Map der Schlackenzzone DX92 (St44 Schlacke).

Wie man aus **Abbildung 53** erkennen kann, geht die Infiltrationstiefe kaum über 0,7 mm hinaus. Des Weiteren ist ersichtlich, dass der Verschleißmechanismus vorwiegend über den Feinanteil der Steinmatrix abläuft und der Grobkornbereich wenig angegriffen wird. Daneben zeigt der Feinkornbereich partiell die Ausbildung von MgO-Sinterbrücken, welche im Bereich 1 dargestellt sind. Einzelne Punktanalysen und eine Phasenverteilungsberechnung führen zur Erkenntnis, dass die Zusammensetzung der anpackenden Schlacke weitgehend der ursprünglich aufgegebenen Versuchsschlacke entspricht. Das Ergebnis aus der entsprechenden Phasenverteilungsberechnung ist in **Abbildung 52** dargestellt.



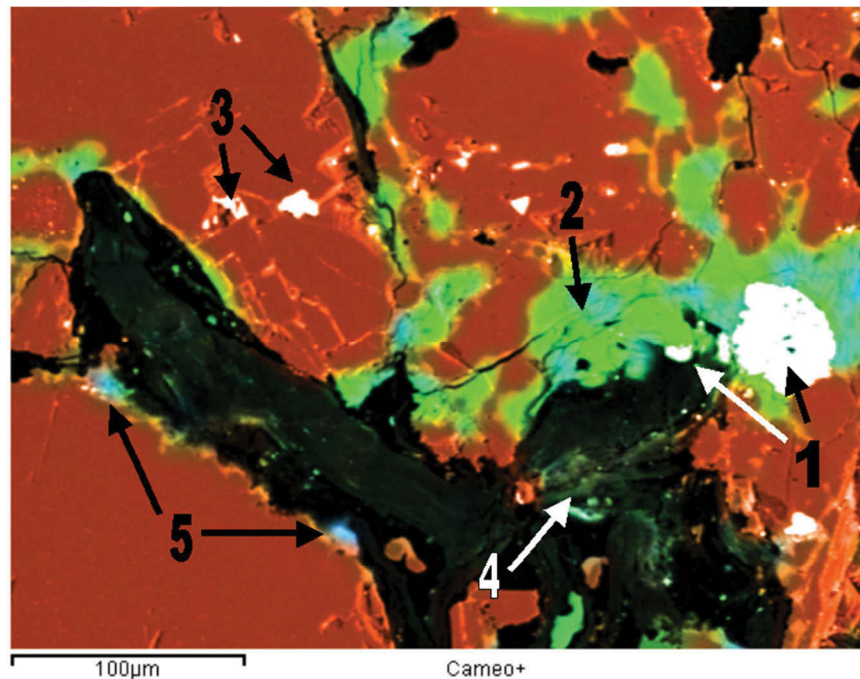
**Abbildung 52:** Phasenverteilung der infiltrierten Schlacke.

Weitere Punktanalysen mittels REM ergaben, dass sich der MgO-Gehalt der anpackenden Schlackenphase (Bereich 1 in **Abbildung 50**) nur leicht von den ursprünglichen Konzentrationen der aufgegebenen Schlacke unterscheidet und mit rund 3,5 Massen-% weit unter einer möglichen Sättigung liegt. Eine Phase-Map-Berechnung des Bereichs 4 aus **Abbildung 50** ist in **Abbildung 53** dargestellt und gibt diesen Sachverhalt wieder. Wie sich daraus erkennen lässt, sind die Kanten der Periklaskörner noch sehr stark ausgeprägt, was auf minimalen chemischen Verschleiß hinweist.



**Abbildung 53:** Phase-Map des Bereichs 4 aus **Abbildung 52**.

Die Übergangszone zwischen infiltrierter und ursprünglicher Steinmatrix ist in **Abbildung 54** dargestellt. (Vergrößerung des Bereichs 3 aus **Abbildung 50**) Auch hier lässt sich erkennen, dass sich die Schlacke vorwiegend an den Korngrenzen anlagert, wobei die Zusammensetzung der infiltrierten Schlacke wiederum weitgehend der Versuchsschlacke entspricht. Lediglich die Gehalte an FeO und MnO liegen unter den Werten der ursprünglich aufgegebenen Versuchsschlacke.



**Abbildung 54:** Infiltrationsende DX92-St44.

Daneben konnten vereinzelt Bereiche mit metallischen Fe und Mn nachgewiesen werden, was durch die Reduktion des FeO und MnO der Schlacke durch den Bindekohlenstoff der Steinmatrix zu erklären ist. Diese sind im Bereich 1 der **Abbildung 54** dargestellt. Der MgO-Gehalt der Infiltrationsschlacke (Bereich 2, **Abbildung 54**) konnte im Schnitt zwischen 3,5 und 5 % bestimmt werden, was in etwa dem Gehalt der an der Steinoberfläche anpackenden Schlackenschicht entspricht. Die durch die Präparationsarbeit auftretenden Pb Verunreinigungen sind unter anderem im Bereich 3 dargestellt. Des Weiteren zeigt sich, dass die Graphitlamellen zum Teil sehr stark mit Schlacke und Pb kontaminiert waren, was gleichmäßig über den gesamten Schliiffquerschnitt beobachtet werden konnte (Bereich 4, **Abbildung 55**). Dies sollte unter anderem wiederum auf die Probenpräparation, bzw. auf etwaige Gangart aus der Steinmatrix rückzuführen sein. Der Bereich 5 in **Abbildung 55** zeigt Schlackenphasen mit erhöhten Schwefelgehalten. Diese vereinzelt auftretenden Phasen enthalten rund 5 % S und unterscheiden sich deutlich von der ursprünglichen Schlacken-

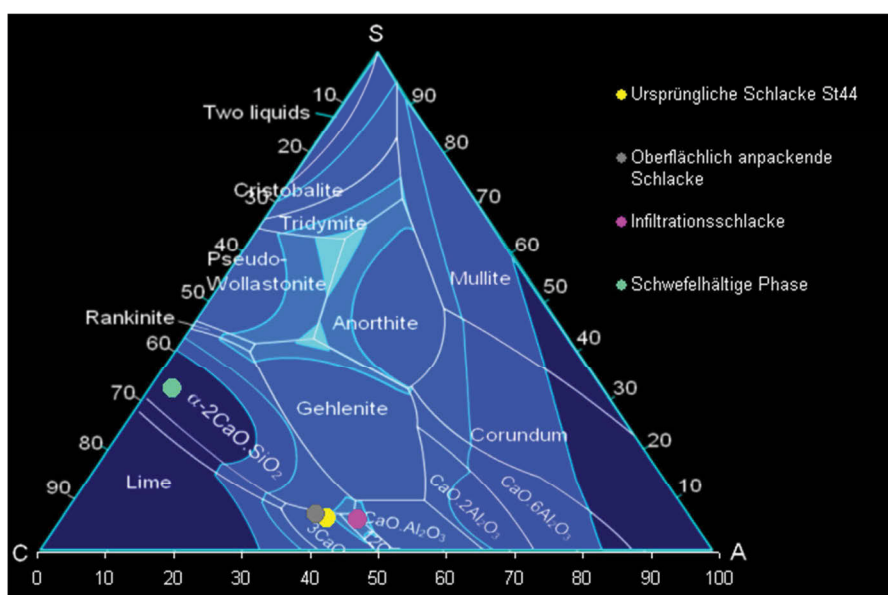
zusammensetzung, wobei als Schwefelquelle ausschließlich das schwefelhaltige Pech des Bindemittels in Frage kommt.

Auf eine genauere mineralogische Phasenbestimmung wurde an dieser Stelle verzichtet, da für den chemischen Verschleiß hauptsächlich der schmelzflüssige Zustand der Schlacke von Belangen ist. Die Zusammensetzungen der einzelnen untersuchten Phasen sind in **Tabelle 6** aufgelistet.

**Tabelle 6:** Zusammensetzung einzelner DX92-St44 Phasen.

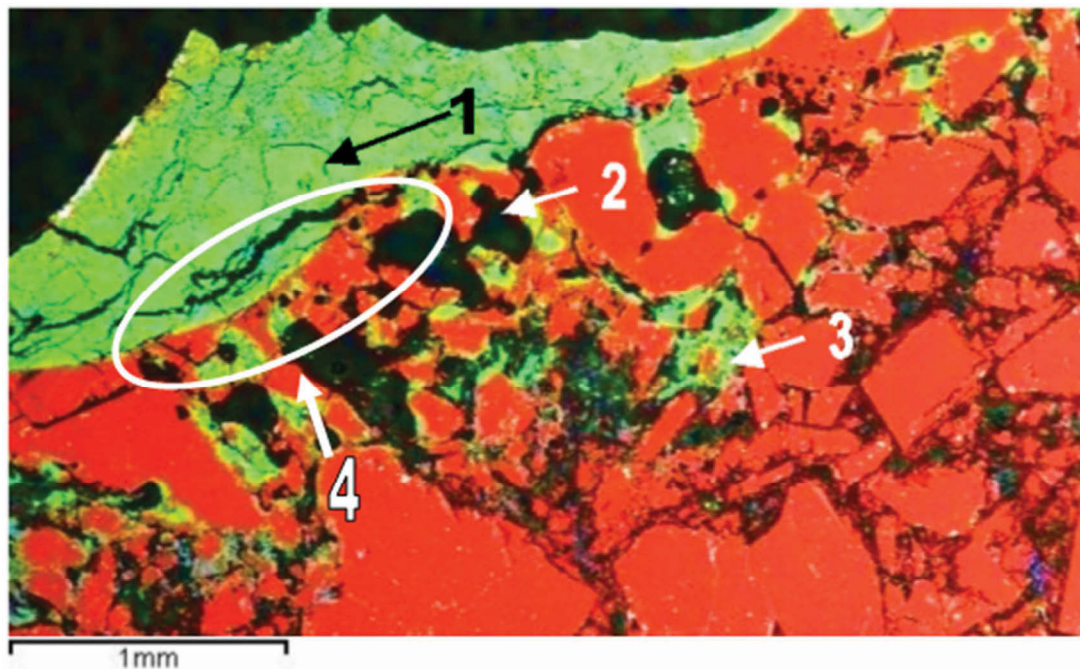
Name	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	MnO
Ursprüngliche Schlacke St44	49,0	35,5	6,0	2,0	5,0	2,5
Schwefelhaltige Schlackenphase	53,0	3,0	27,0	~15		/
Infiltrationsschlacke	47,5	41,6	6,3	~4	~1,1	~1,4
Oberflächliche Schlackenpackung	52,0	35,0	7,0	~3,5	~3-4	~2

Überträgt man die einzelnen Phasenzusammensetzungen aus **Tabelle 6** in ein CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dreistoffsystem für 1600°C kommt man zu dem in **Abbildung 55** dargestellten Ergebnis. Diese Darstellung ist jedoch nur bedingt richtig, da sich die MgO-Bestandteile der einzelnen Phasen zum Teil sehr stark unterscheiden. Trotzdem erkennt man eindeutig, dass die einzelnen CaO, SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Zusammensetzungen sehr ähnlich der ursprünglichen Schlacke sind, und lediglich die schwefelhaltige Phase eine signifikante Abweichung darstellt.



**Abbildung 55:** Phasenzusammensetzungen DX92-St44 im C-A-S-Dreistoffsystem [10].

**Abbildung 56** gibt eine repräsentative Phase-Map der Schlackenzone der KC82 Steinqualität des ITO-Versuches mit der St44 Schlacke wieder.

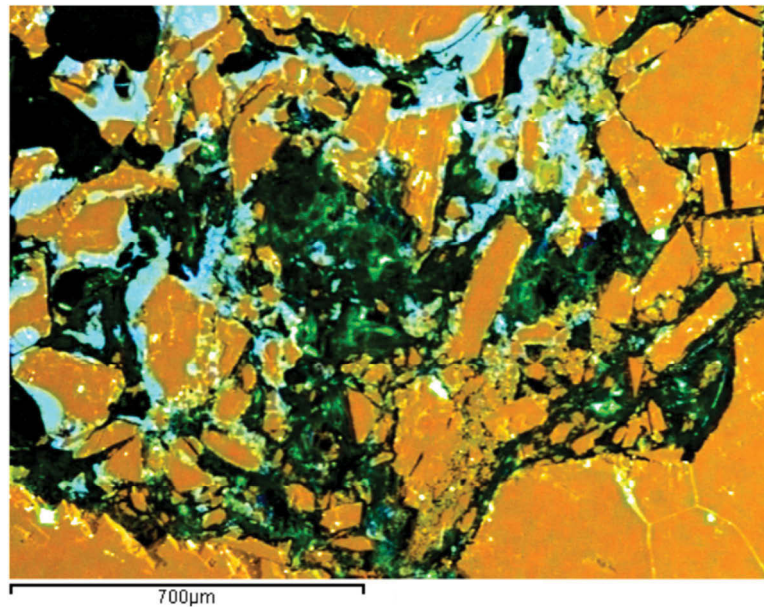


**Abbildung 56:** Übersichts-Phase-Map KC82-St44.

Im Vergleich zu **Abbildung 50** erkennt man, dass das Infiltrationsprofil im Wesentlichen der DX92 Qualität entspricht. Die Infiltrationstiefe der Schlacke liegt mit rund 1 mm etwa 300  $\mu\text{m}$  über dem pechgebundenen Stein. Des Weiteren lässt sich das Verschleißbild wieder in die gleichen Zonen einteilen. Zone 1 stellt den Bereich der anpackenden Schlackenschicht dar. Darauf folgt Zone 2, in welcher die Steinmatrix durch Ausbrennen des Bindekohlenstoffes weitgehend aufgelockert und geschwächt ist. Durch diese entkohlten Bereiche dringt die Schlacke entlang der Schmelzmagnesiakorn Grenzen weiter in das Steininnere vor, bis bei Zone 3 das Infiltrationsende erreicht ist. Auch hier lässt sich wiederum beobachten, dass der Verschleiß hauptsächlich über den Feinanteil der Steinmatrix abläuft. In Zone 4 konnte das Vorhandensein von MgO-Sinterbrücken nachgewiesen werden. Daneben zeigten sich die typischen Verunreinigungen der Grafitlamellen mit Kalziumsilikaten und Blei, welche bereits bei der DX92 Qualität nachgewiesen werden konnten.

In **Abbildung 57** ist ein repräsentativer Übergangsbereich zwischen infiltrierter Zone und ursprünglicher Steinmatrix, welcher einer Vergrößerung des Bereiches 3 aus **Abbildung 57** entspricht, dargestellt. Wie man daraus erkennen kann, dringt die Schlacke über den entkohlten Bereich bis zum Erreichen der ersten Grafitlamellen in das Steininnere vor, wobei die

einzelnen Periklaskörner wiederum ein sehr scharfkantiges Profil aufweisen, was zum Großteil ihrer ursprünglichen Form entspricht und somit auf minimalen chemischen Verschleiß hinweist.



**Abbildung 57:** Infiltrationsende KC82-St44.

Die Frage nach der Zusammensetzung der einzelnen auftretenden Phasen kann mit Hilfe der **Tabelle 7** beantwortet werden. Wie sich daraus ableiten lässt, unterscheiden sich die einzelnen Schlackenphasen in ihren Hauptbestandteilen wiederum nur marginal von der Ausgangsschlacke.

**Tabelle 7:** Zusammensetzung einzelner KC82-St44 Phasen.

Name	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	MnO
ursprüngliche Schlacke St44	49,0	35,5	6,0	2,0	5,0	2,5
Infiltrationsschlacke	46,0	42,0	5,0	~4	~1	~1,5
oberflächliche Schlackenpackung	51,0	31,0	5,5	~3,5	~3	~2

Lediglich die MgO, FeO und MnO Gehalte weisen starke Unterschiede auf, wobei dies auf die bereits in 5.1.1.2 erläuterten Zusammenhänge rückzuführen ist. Überträgt man die einzelnen Phasenzusammensetzungen aus **Tabelle 7** wiederum in ein C-A-S Dreistoffsystem, kommt man zu dem in **Abbildung 58** dargestellten Ergebnis. Durch Vergleich mit **Abbildung 55** erkennt man, dass sich die einzelnen Schlackenzusammensetzungen

zwischen der DX92 und KC82 Qualität sehr ähneln, obwohl sich die Infiltrationsschlacke scheinbar mit Tonerde anreichert, und die oberflächliche Schlackenanpackung den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt leicht verringert, wobei dieser Umstand mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Zufall zuzuschreiben ist.

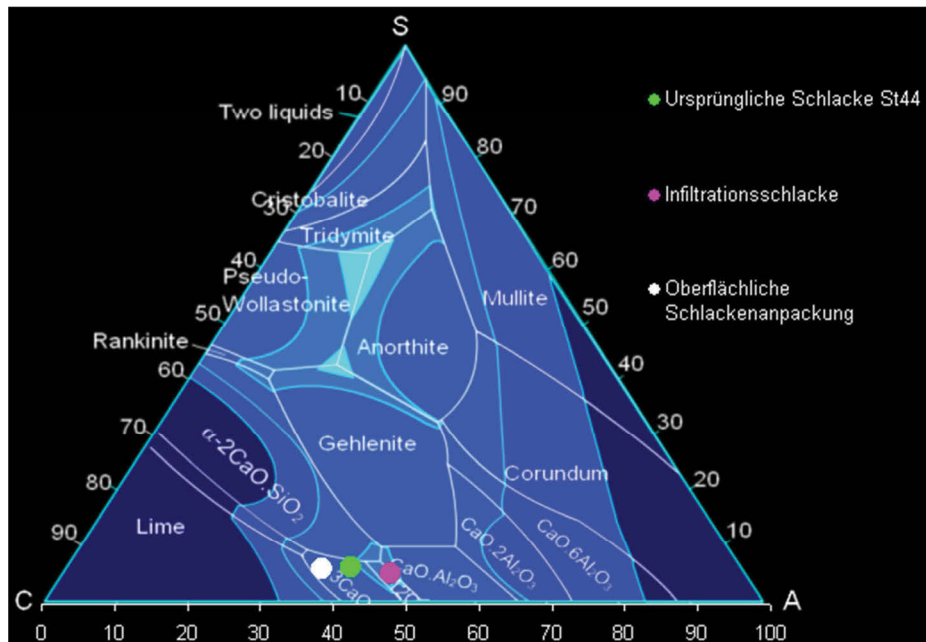


Abbildung 58: Phasenzusammensetzungen KC82-St44 im C-A-S Dreistoffsystem [10].

Eine für die AC82-Steinqualität typische Verschleißzone ist in **Abbildung 59** dargestellt:

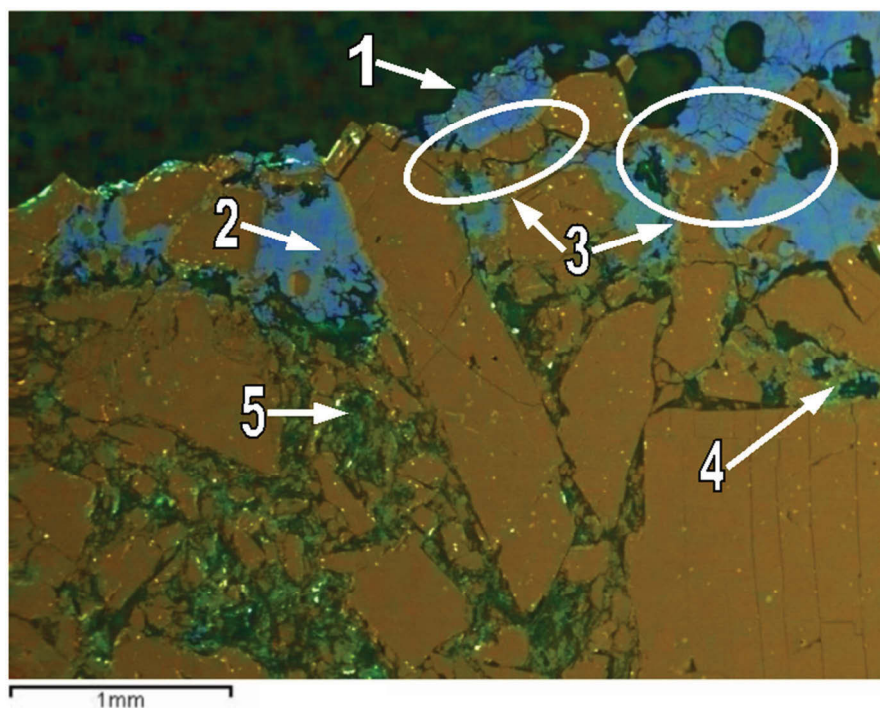
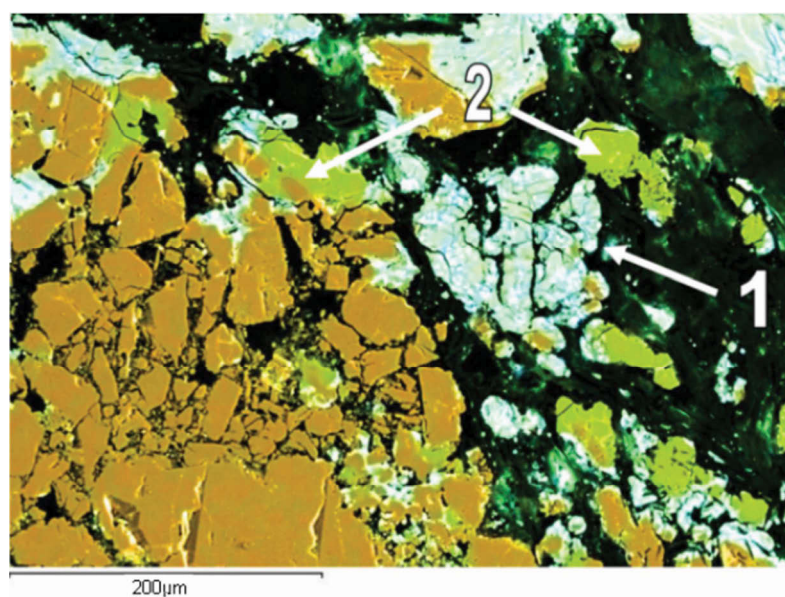


Abbildung 59: Übersichts-Phase-Map AC82-St44.



Auch in diesem Fall ähnelt das Infiltrationsprofil sehr stark den beiden anderen untersuchten Steinqualitäten, wobei die Infiltrationstiefe zwischen 0,5 und 1 mm einzuordnen ist. Wiederum lässt sich das Verschleißbild in die gleichen Zonen einteilen. Zone 1 stellt den Bereich der anpackenden Schlackenschicht dar. Darauf folgt Zone 2, in welche die Schlacke durch das Ausbrennen des Bindekohlenstoffes in die Steinmatrix vordringt, bis bei Zone 4 das Infiltrationsende erreicht ist, wobei diese auch hier der Abbrandtiefe des Bindekohlenstoffes entspricht. Ebenfalls lässt sich beobachten, dass der Verschleiß hauptsächlich über den Feinanteil der Steinmatrix abläuft. Des Weiteren zeigt sich, dass es im diesen Fall verstärkt zur Bildung von Sinterbrücken gekommen ist. Diese sind im Bereich 3 der **Abbildung 59** aufgezeigt. Erste Vermutungen, dass es sich hierbei um Spinelle handelt, welche sich durch die bei dieser Steinqualität beigemengten Antioxidantien gebildet hatten, konnten nicht bestätigt werden. Vielmehr handelt es sich hierbei wiederum MgO-Brücken. Daneben zeigen sich starke Verunreinigungen der Grafitlamellen durch Kalziumsilikaten und Blei. Die Auswirkungen auf das Gefüge durch die Einwirkung des Antioxidants Al, ist in **Abbildung 60** dargestellt. Hierbei handelt es sich um einen vergrößerten Bereich aus einer typischen Infiltrationszone. Wie man daraus erkennen kann, liegt neben der Schlackenphase (Bereich 1) und der Steinmatrix noch eine dritte Phase vor, welche aus einem MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinelle (Bereich 2) besteht. Dieser bildet sich vorwiegend durch Reaktionen des im Stein beigemengten Al mit den Periklaskörnern und hat zur Folge, dass etwaige entkohlte Bereiche sich mit diesem zum Teil füllen und die Steinmatrix wesentlich dichter wird, was der Infiltration der Schlacke entgegenwirkt. Durch diesen Mechanismus gelingt es, dieser Steinsorte ein besseres Korrosionsverhalten gegenüber gewissen Schlacken zu verleihen [34].

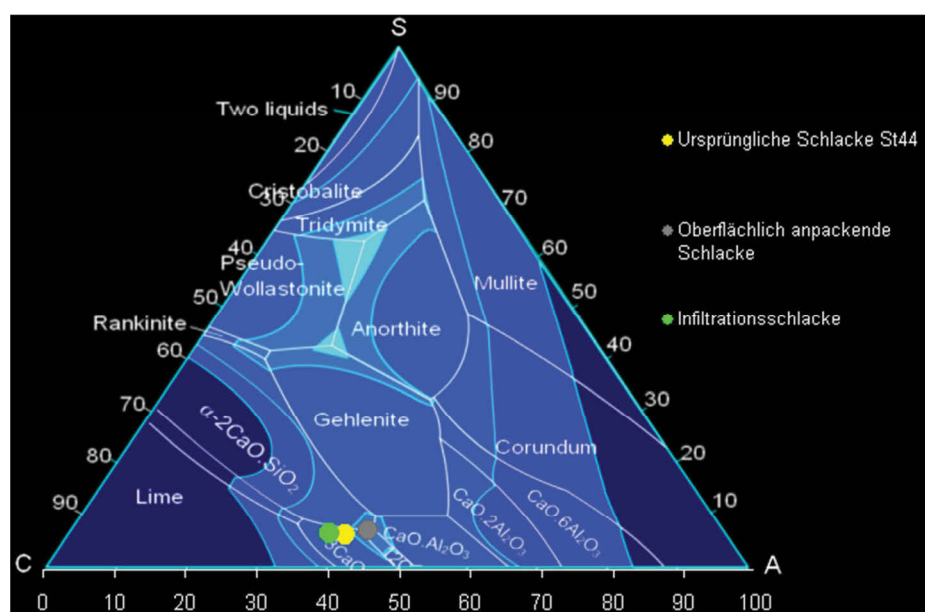


**Abbildung 60:** Phase-Map mit MA-Spinellen.

Die Zusammensetzungen der einzelnen Schlackenphasen sowie des Spinells sind in **Tabelle 8** sowie in **Abbildung 61** dargestellt.

**Tabelle 8:** Phasenzusammensetzungen AC82-St44.

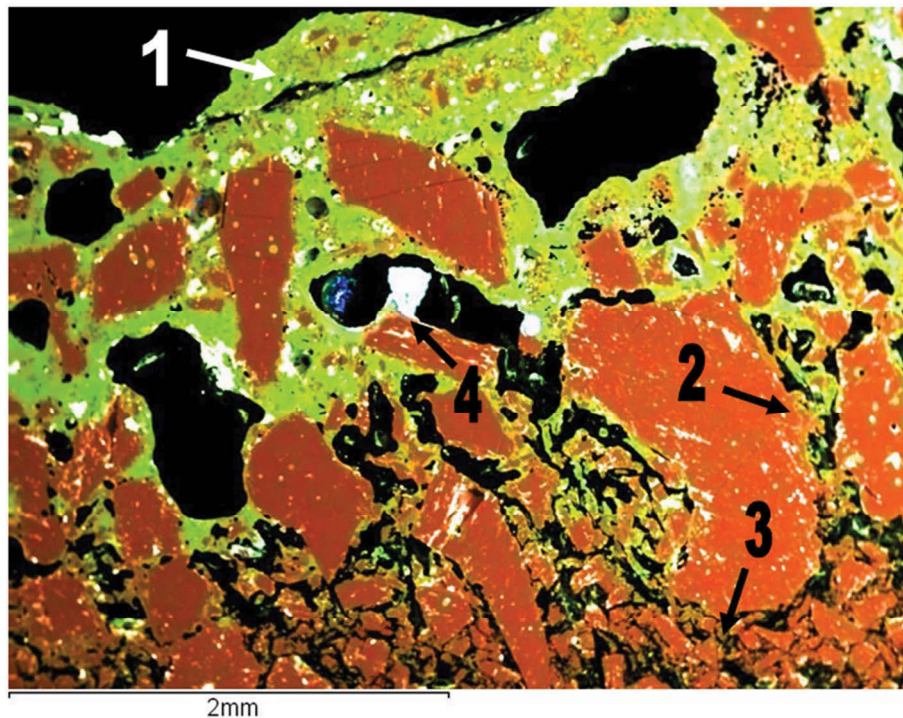
Name	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	MnO
ursprüngliche Schlacke St44	49,0	35,5	6,0	2,0	5,0	2,5
Infiltrationsschlacke	52,2	34,0	6,3	~3,8	~1,3	~1,4
oberflächliche Schlackenpackung	47,0	39,0	7,0	~3,5	~3-4	~2
MA-Spinell	0,0	73,0	0,0	26,0	0,0	0,0



**Abbildung 61:** Phasenzusammensetzungen AC82-St44 im C-A-S Dreistoffsystem [10].

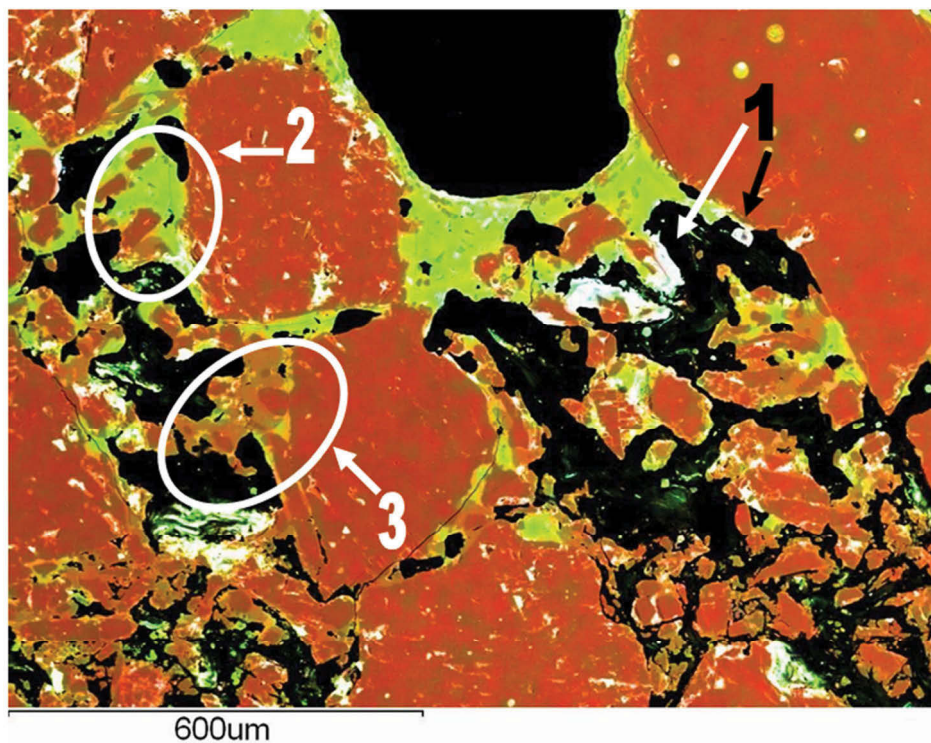
#### 4.1.3.2 REM-Untersuchungen des ITO-Tests mit der RSt Schlacke

Eine für die Verwendung der DX92-Steinqualität charakteristische Infiltrationszone ist in **Abbildung 62** dargestellt. Hierbei erkennt man auf den ersten Blick bereits größere Unterschiede zu den Verschleißprofilen mit der St44 Schlacke. Innerhalb des Areal der oberflächlichen Schlackenpackung (Bereich 1) lassen sich vermehrt Bereiche mit erhöhten Mengen an Schmelzmagnesia feststellen.



**Abbildung 62:** Infiltrationszone DX92-RSt.

Diese bestehen überwiegend aus Feinanteil und zeigen zum Großteil vorangeschrittene chemische Auflösungserscheinungen. Etwaiges darin befindliches Grobkorn zeigt durch abgerundete Kanten ebenfalls ein erhöhtes Verschleißverhalten, wobei dieses jedoch nicht so stark ausgeprägt ist wie bei dem Feinkornanteil. Der Infiltrationsbereich der Schlacke in das Steininnere (Bereich 2) zeigt ebenfalls ein sehr vorangeschrittenes Verschleißbild, wobei das ursprüngliche Steingefüge vor Ort zum Teil vollständig zerstört ist. Das Infiltrationsende der Schlacke ist im Bereich 3 der **Abbildung 62** angesiedelt und entspricht weitgehend der Abbrandtiefe des Bindekohlenstoffs. Diese kann mit rund 2 mm angenommen werden und ist somit wesentlich größer als die Infiltrationstiefe bei der Baustahlschlacke. Eine Vergrößerung des Übergangsbereichs zwischen der mit Schlacke infiltrierten Zone und der unbelasteten Steinmatrix ist in **Abbildung 65** dargestellt. Hierbei konnten neben den entkohlten Regionen vermehrt Eisen- und Manganinseln gefunden werden (Bereich 1).



**Abbildung 63:** Infiltrationsende DX92-RSt.

Aus dem Bereich 2 der **Abbildung 64** ist der Lösungsangriff der Schlacke auf die MgO-Feinfraktion erkennbar. Diese Körner weisen ein bereits stark abgerundetes Profil auf, was in keiner Art und Weise ihrer scharfkantigen, ursprünglichen Form entspricht. Neben den Hauptphasen Schmelzmagnesia und Infiltrationsschlacke konnten auch vermehrt Mischphasenbereiche aus MgO und SiO<sub>2</sub> detektiert werden.

Aus **Tabelle 9** ist die Zusammensetzung der einzelnen beteiligten Phasen ersichtlich. Wie man daraus erkennen kann, reichert sich die Schlacke während des Versuches sehr stark durch die Lösungskorrosion mit MgO an, was eindeutig dem sauren, silikatreichen Charakter der aufgegebenen Schlacke zuzuschreiben ist. Des Weiteren werden die FeO und MnO Gehalte der jeweiligen Schlacke durch die Reaktionen mit dem Bindekohlenstoff stark verringert. Die Hauptphasenbestandteile CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und SiO<sub>2</sub> entsprechen weitgehend wieder der ursprünglich aufgegebenen Schlacke (siehe **Abbildung 65**).

**Tabelle 9:** Zusammensetzung einzelner DX92-RSt Phasen.

Name	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	MnO
ursprüngliche Schlacke RSt	33,0	10,0	40,0	2,0	10,0	5,0
oberflächliche Schlackenpackung	32,0	6,0	36,5	~20	~2,3	~2,5
Infiltrationsschlacke	34,2	4,1	36,8	~24	~1,1	~1,8
Magnesiumsilikate	~3	/	~51	~45	/	/

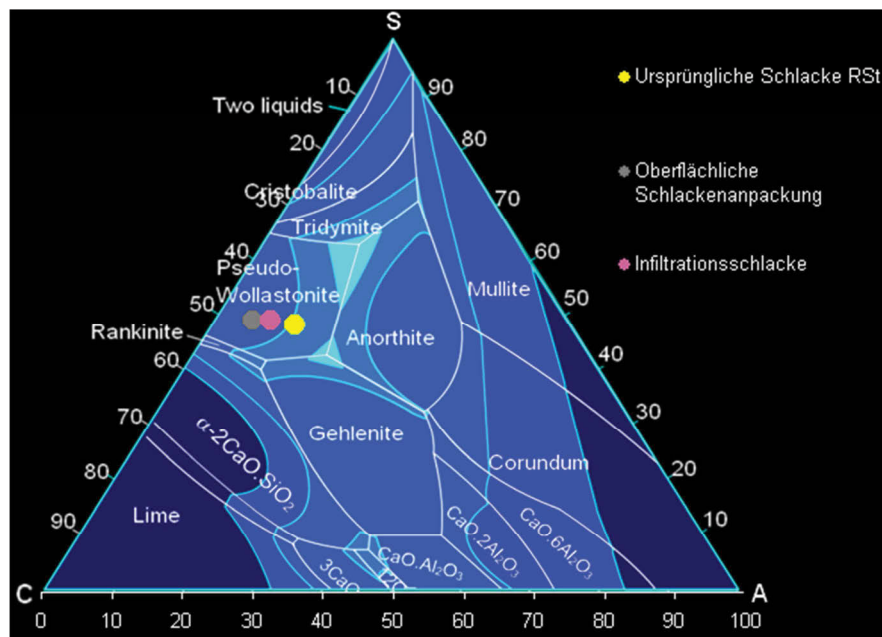


Abbildung 64: Phasenzusammensetzung DX92-RSt-Phasen im C-A-S Dreistoffsystem [10].

Für die Verwendung der KC82-Steinsorte konnte das in **Abbildung 65** dargestellte Verschleißbild festgehalten werden, welches sehr stark dem der DX92-Sorte für dieselbe Versuchsschlacke ähnelt.

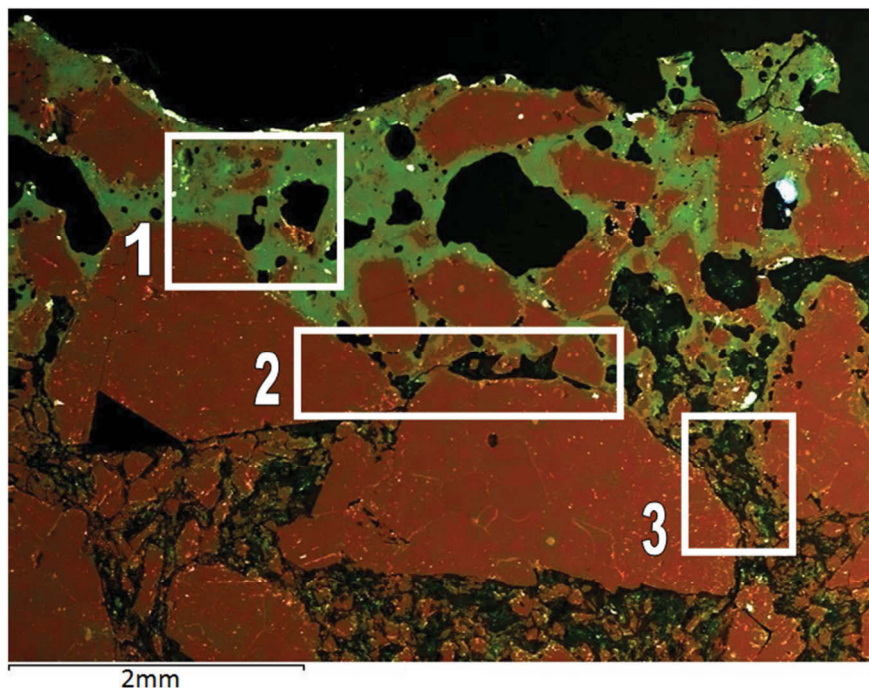
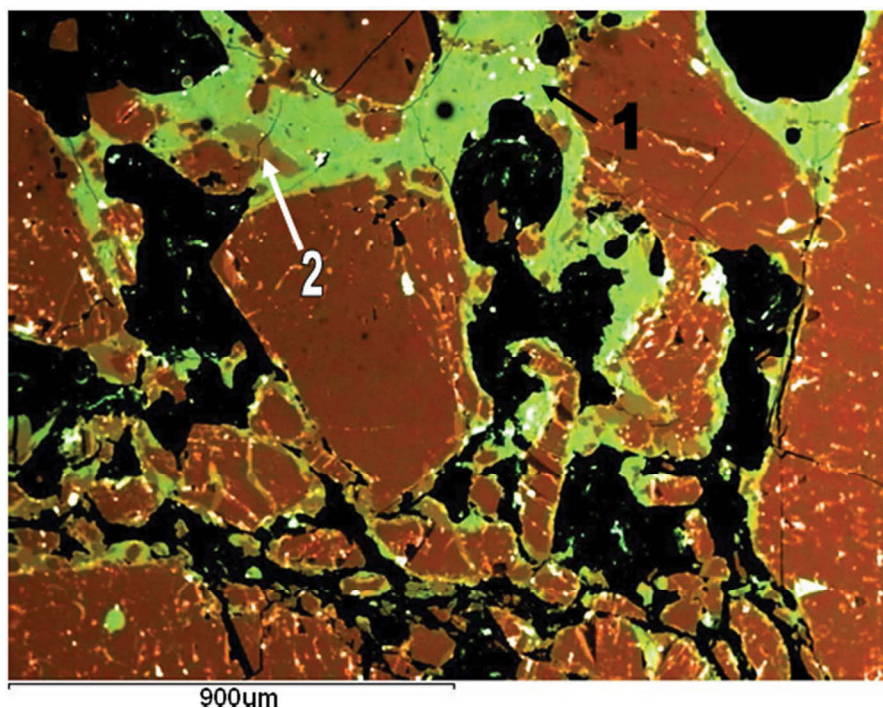


Abbildung 65: Übersichts-Phase-Map KC82-RSt.

Wiederum lassen sich in der anpackenden Schlackenschicht (Bereich 1) erhöhte Mengen an stark verschlissenen Feinanteil finden. Etwaiges sich darin befindliches Grobkorn zeigt durch

abgerundete Kanten ebenfalls bereits vorangeschrittene Korrosionserscheinungen. Weiteres ist erkennbar, dass die Infiltrationstiefe der angreifenden Schlacke hauptsächlich durch die Kornverteilung bestimmt wird, wobei die Oberflächen von Grobkörnern (Bereich 2) eine wirksame Barriere gegen Schlackeninfiltration darstellen. Im Gegensatz dazu zeigen Bereiche mit erhöhten Kohlenstoffanteil eine größere Infiltrationstiefe (Bereich 3), was auf den Abbrand des Bindekohlenstoffs rückzuführen ist. Die Vergrößerung einer typischen Infiltrationszone ist in **Abbildung 66** dargestellt. Diese gleicht wiederum sehr stark der der kunstharzgebundenen Qualität und enthält neben der infiltrierten Versuchsschlacke (Bereich 1) größere Mengen an gebildeten Magnesiumsilikaten (Bereich 2).

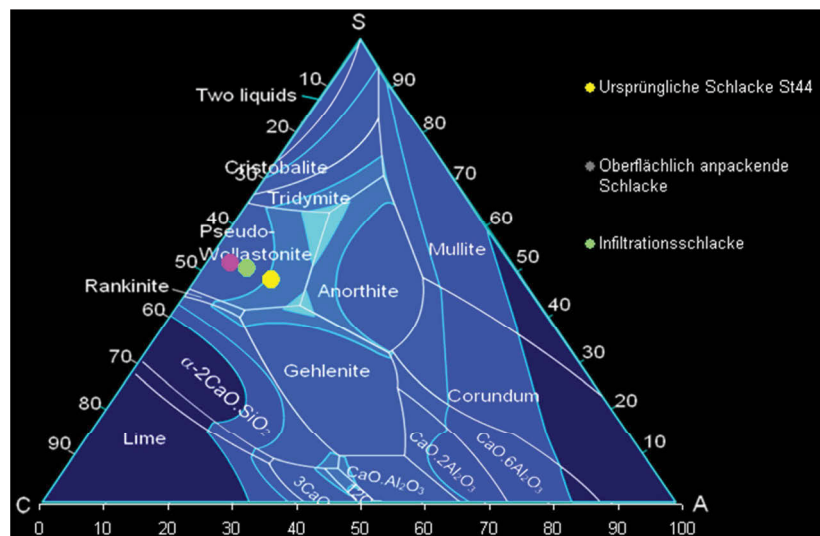


**Abbildung 66:** Infiltrationszone KC82-RSt.

Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der einzelnen Phasen, sowie das zugehörige CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Dreistoffsystem sind in **Tabelle 10** und **Abbildung 67** dargestellt.

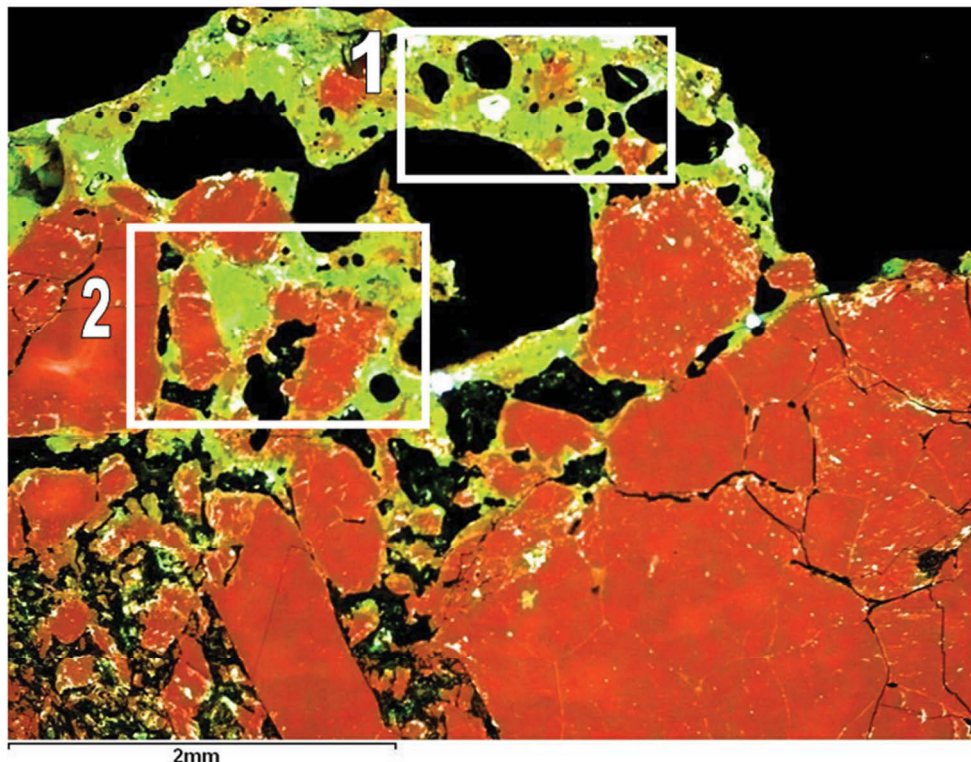
**Tabelle 10:** Zusammensetzung einzelner KC82-RSt Phasen.

Name	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	MnO
Ursprüngliche Schlacke RSt	33,0	10,0	40,0	2,0	10,0	5,0
Oberflächliche Schlackenpackung	32,9	2,9	38,5	~23,5	~3,6	~2,15
Infiltrationsschlacke	31,1	5,3	37,6	~26	~1,5	~1,4
Magnesiumsilikate	~3	/	~51	~45	/	/



**Abbildung 67:** Zusammensetzung einzelner KC82-RSt-Phasen im C-A-S Dreistoffsystem [10].

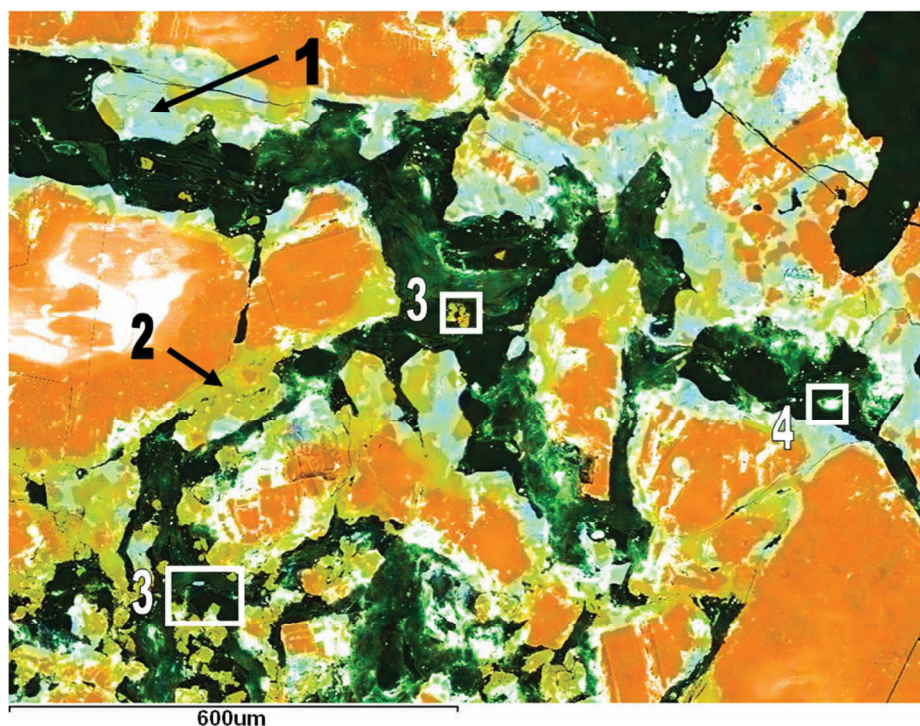
Wie bei den beiden anderen untersuchten Steinsorten, sind im Falle der AC82-Qualität ebenfalls erhöhte Mengen an MgO-Feinanteil in der anpackenden Schlackenschicht vorzufinden, wobei ein entsprechendes Übersichtsbild in **Abbildung 69** dargestellt ist.



**Abbildung 68:** Übersichts-Phase-Map AC82-RSt.

Daneben sind hier noch durch den sikikatischen Lösungsangriff gebildete Magnesiumsilikate zu finden, wodurch die anpackende Schlackenschicht somit ein Dreiphasengebiet aus

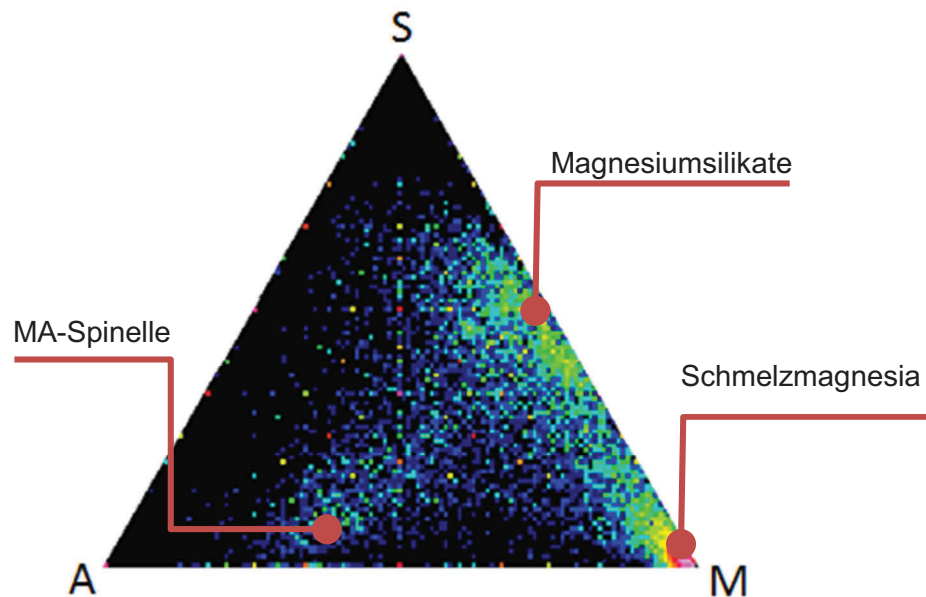
aufgegebener Versuchsschlacke, Schmelzmagnesiakörnern und Magnesiumsilikaten darstellt (Bereich 1). Die darunter liegende Reaktionszone zwischen Schlacke und Stein zeigt ein sehr ausgeprägtes Verschleißbild, wobei selbst bei etwaigen Grobkörnern keine Bindung zur Steinmatrix mehr ersichtlich ist und die entkohlten Bereiche großflächig mit Schlacke gefüllt sind (Bereich 2). Der Feinkornanteil ist in diesem Bereich zum Großteil bereits in der Schlacke aufgelöst und selbst die Grobkornfraktion zeigt durch ihre abgerundeten Profile größere chemische Verschleißerscheinungen. Eventuelle, durch die Antioxidantien gebildete Spinelle konnten in diesen Bereichen nicht nachgewiesen werden. Die Schlackeninfiltrationszone im Steininneren zeigt ein für diesen Typus von Schlacke bereits gewohntes Bild und ist in **Abbildung 69** dargestellt. Auch in diesem Fall lassen sich neben der mit MgO angereicherten Infiltrationsschlacke (Bereich 1) größere Mengen an Magnesiumsilikaten feststellen, welche mit dem Bereich 2 aufgezeigt werden. Daneben zeigt die Steinmatrix die für diese Steinqualität (laut Aussagen des Industriepartners) typischen krater- oder porenförmigen Artefakte der abreagierten Antioxidantien, welche mit den Bereichen 3 aufgezeigt werden. Umliegende MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinelle konnten in diesem Fall nur extrem vereinzelt gefunden werden, was darauf schließen lässt, dass diese gegenüber der infiltrierenden Schlacke zu instabil sind und sich bevorzugt darin auflösen. Mit dem Bereich 4 kann das Vorhandensein von Eisen- und Manganinseln nachgewiesen werden, deren Genesis in der bereits beschriebenen Reduktion des FeO und MnO der Schlacke durch den Bindekohlenstoff der Steinmatrix zu suchen ist.



**Abbildung 69:** Infiltrationszone AC82-RSt.

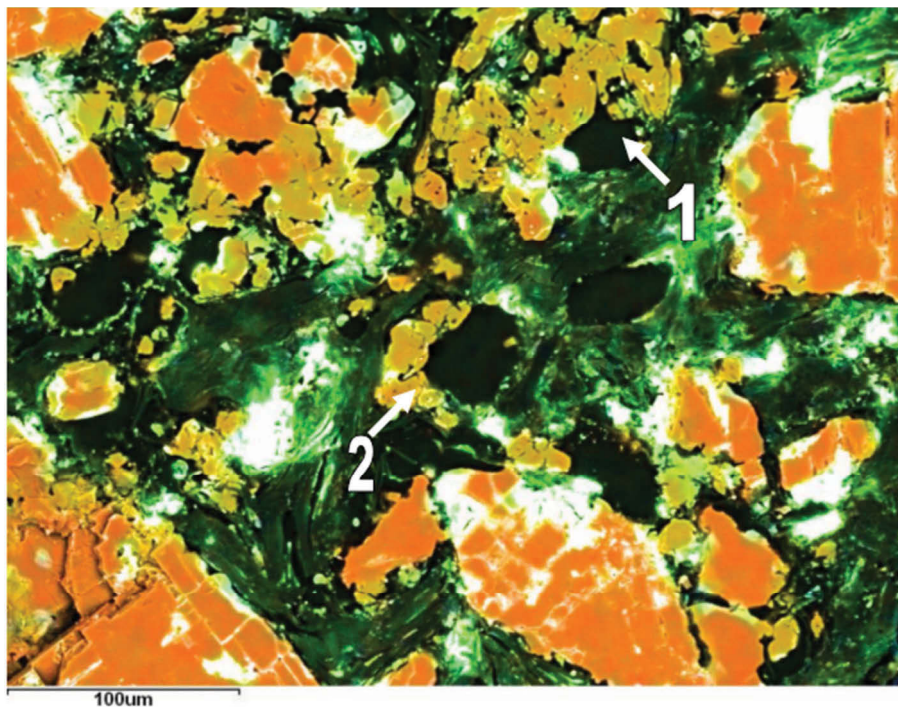


Eine Phasenverteilungsberechnung der **Abbildung 69** zeigt eindeutig die Auflösungstendenzen der MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinelle in dem mit der Schlacke infiltrierten Steinquerschnitt. Diese ist in **Abbildung 70** abgebildet und stellt ein MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Dreistoffsystem dar. Wie man daraus erkennen kann, liegen neben der Hauptphase Schmelzmagnesia (MgO-Ecke) hauptsächlich Magnesiumsilikate vor, wobei das Vorhandensein von MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinellen beinahe zur Gänze ausgeschlossen werden kann.



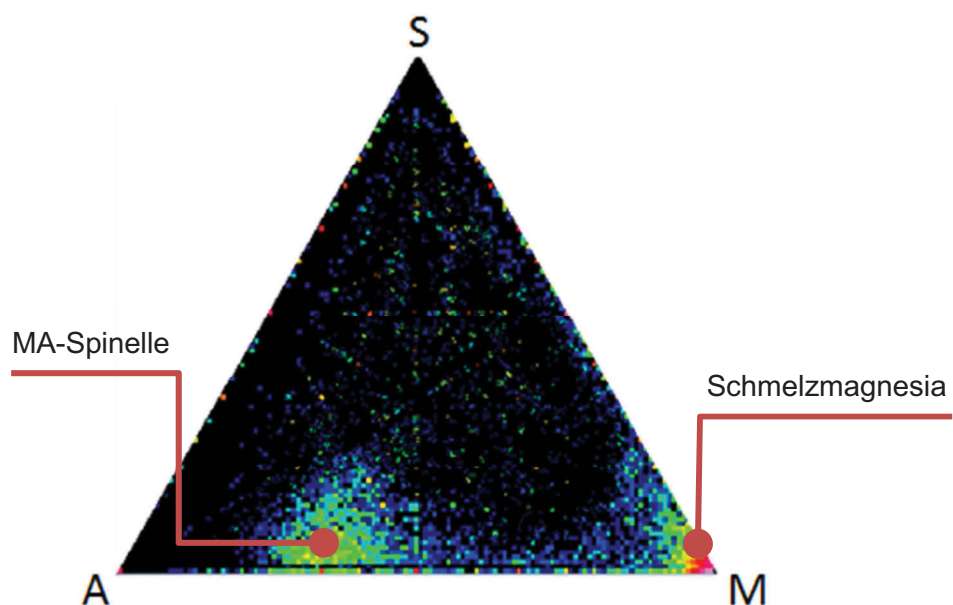
**Abbildung 70:** Phasenverteilungsberechnung einer Infiltrationszone AC82-RSt.

Untersucht man die unangegriffene Matrix im Steininneren, findet man im Gegensatz zur mit Schlacke infiltrierten Zone sehr wohl Bereiche mit MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinellen. In **Abbildung 73** ist ein solcher Bereich dargestellt. Hierbei sind im Bereich 1 die poren- oder kraterförmigen Artefakte der ursprünglich zugegebenen Antioxidantien erkennbar. Diese entstehen durch das rasche Aufschmelzen des Aluminiumpulvers bei rund 660°C und nachfolgender Reaktion mit dem Bindekohlenstoff zu Aluminiumkarbiden. Bei Luftzutritt durch die Poren im Steininneren oxidieren diese zu Tonerde, welche im Anschluss mit den Periklaskörnern zu MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinellen reagiert [34]. Diese Spinelle sind im Bereich 2 angedeutet und verteilen sich großzügig über die gesamte Steinmatrix. Im Normalfall können die so entstandenen Phasen ein Dichtsintern des Steines bewirken, was einem Luftzutritt oder einer Infiltration mit Schlacke in das Steininnere entgegenwirkt. Die Untersuchung der Infiltrationszone zeigen jedoch, dass diese Spinelle gegenüber der angewendeten pseudowollastontischen Schlacke sehr instabil sind und somit zu keiner Verbesserung des chemischen Verschleißverhaltens beitragen. (Man vergleiche dazu **Abbildung 69** mit **71**).



**Abbildung 71:** Spinellbildung in der Steinmatrix AC82-RSt.

Das Ergebnis einer Phasenverteilungsberechnung des in **Abbildung 71** dargestellten Bereiches ist in **Abbildung 72** dargestellt und zeigt eindeutig den spinellhaltigen Charakter innerhalb der Steinmatrix. Vergleicht man dieses  $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Dreistoffsystem mit der Phasenverteilungsberechnung einer mit Schlacke infiltrierten Zone (**Abbildung 70**), werden die Auflösungstendenzen des Spinells in Gegenwart der angreifenden Schlacke noch offensichtlicher.

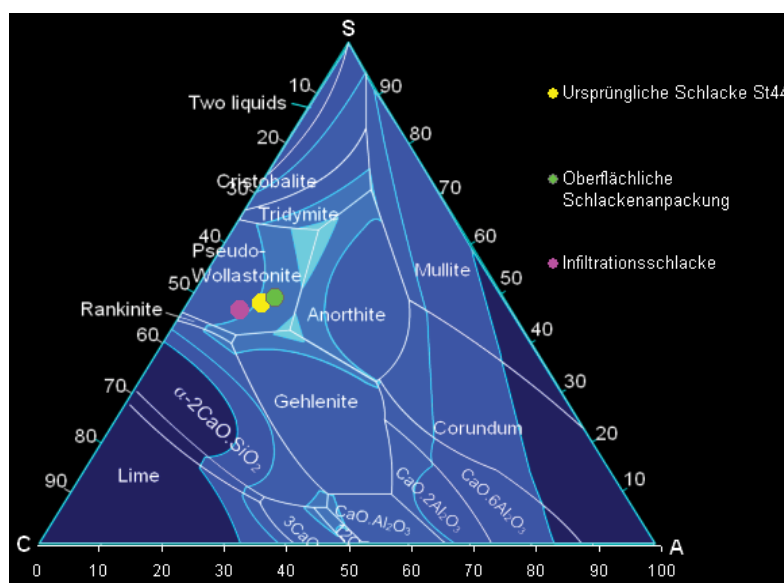


**Abbildung 72:** Phasenverteilungsberechnung der Steinmatrix AC82-RSt.

Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der einzelnen, für diesen Fall auftretenden Phasen sind in **Tabelle 11**, sowie in **Abbildung 73** zusammengefasst.

**Tabelle 11:** Zusammensetzung einzelner AC82-RSt Phasen.

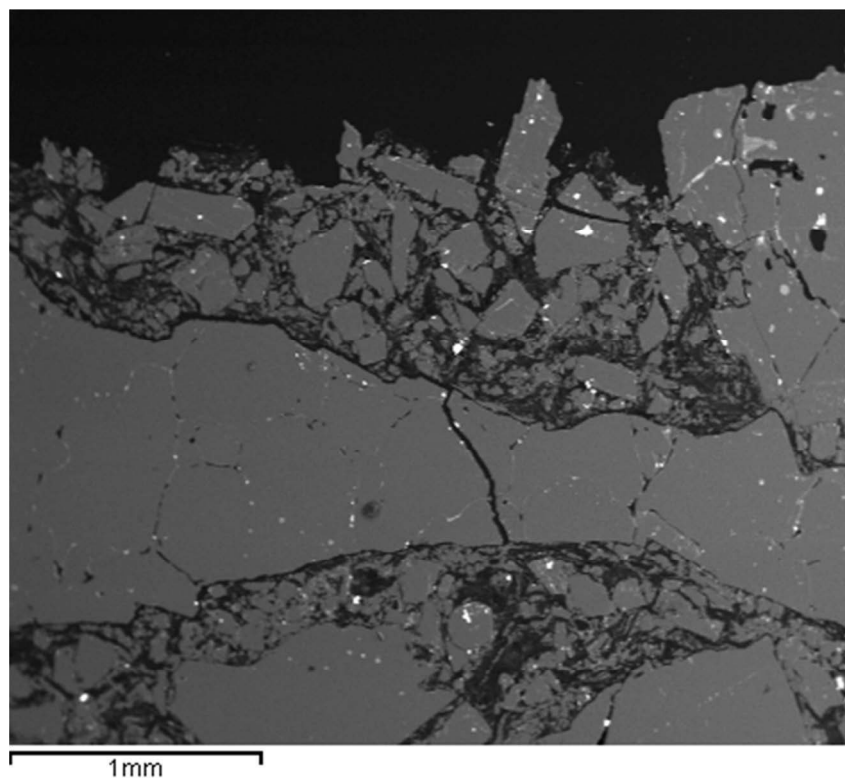
Name	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	MnO
Ursprüngliche Schlacke RSt	33,0	10,0	40,0	2,0	10,0	5,0
Oberflächliche Schlackenanpackung	22	8	29	~31	~4,3	~2
Infiltrationsschlacke	33	7	35	~25	~1,9	~1,2
Magnesiumsilikate	~3	/	~51	~45	/	/
MA-Spinell	/	~70	~2	~30	/	/



**Abbildung 73 :** Zusammensetzungen einzelner AC82-RSt-Phasen im C-A-S Dreistoffsystem [10].

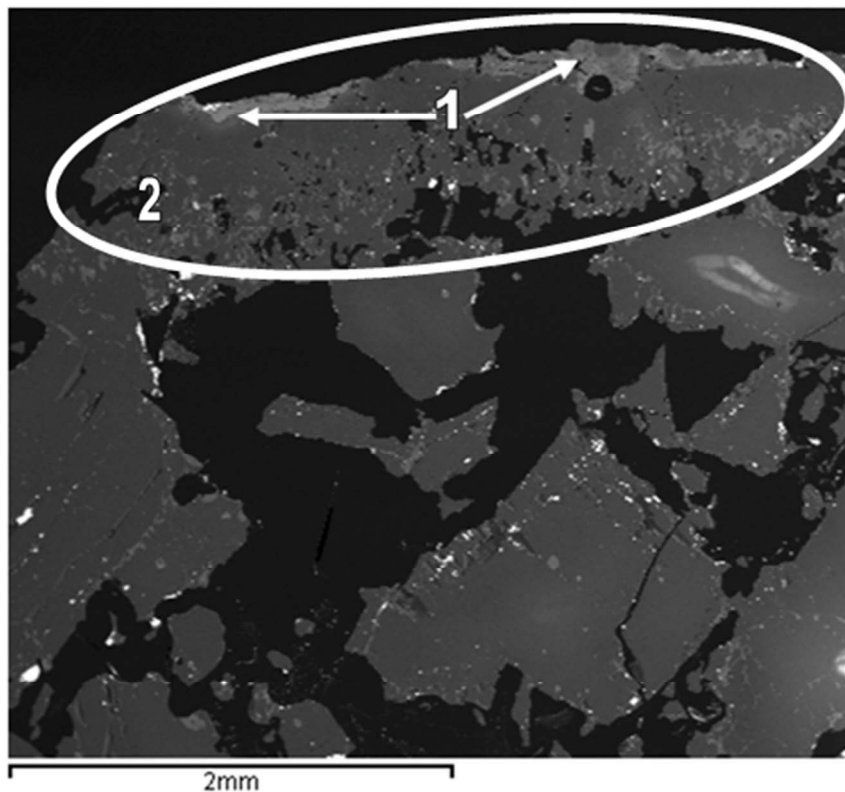
#### 4.1.3.3 REM-Untersuchungen des ITO-Tests mit der ULC-IF-Schlacke

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen für den ITO-Test mit der ULC-IF-Schlacke dargestellt. Im Falle der KC82-Steinsorte konnte bei der Schliiffuntersuchung keine anpackende Schlackenschicht gefunden werden. Das Gleiche gilt für vorhandene Infiltrationszonen. Die Ursache dieses Umstandes ist bei den getätigten Probenausbau- und Präparationsarbeiten zu suchen, bei welchen die entsprechenden Schichten unbeabsichtigt abgetragen wurden. Eine sinnvolle mineralogische Untersuchung des Korrosionsverhaltens ist in diesem Fall somit nicht möglich. In **Abbildung 74** ist eine charakteristische Abbildung der „Schlackenzone“ wiedergegeben.



**Abbildung 74:** Übersichts-REM Aufnahme der KC82 Qualität (ULC-IF Schlacke).

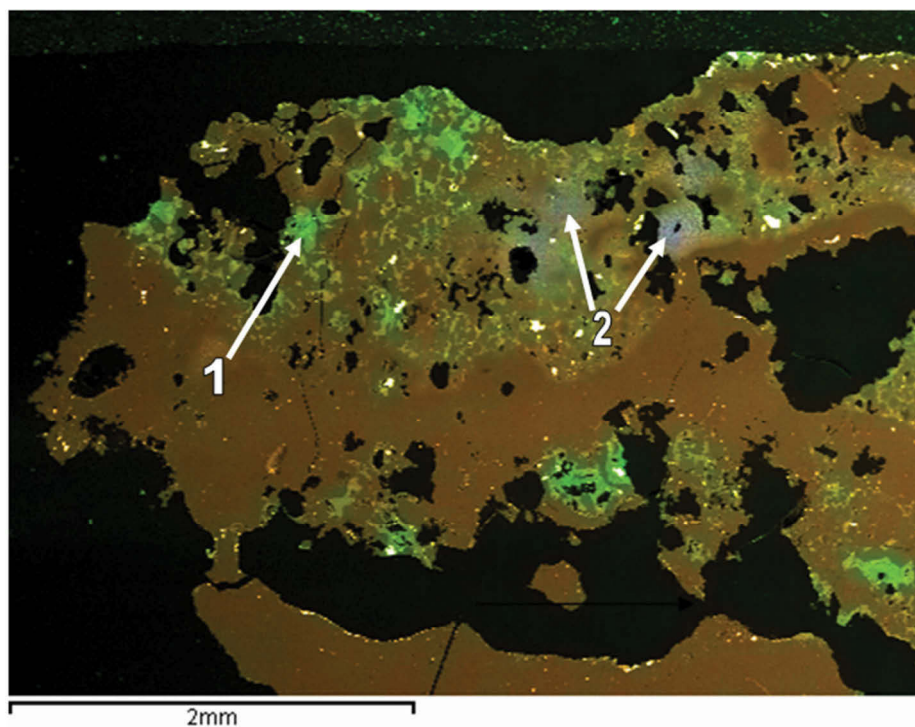
Auch bei der DX92-Qualität ist aufgrund der fehlenden anpackenden Schlackenschicht, sowie der nicht vorhandenen Infiltrationszone keine Aussage über das Korrosionsverhalten möglich. Dies lässt sich abermals auf ein unbeabsichtigtes Abtragen der beschriebenen Schichten durch die Probenausbau- und Präparationsarbeiten zurückführen. In **Abbildung 75** ist eine typische korrodierte Zone der KC82 Qualität dargestellt. Im Gegensatz zur KC82 Qualität sind hier partiell oberflächliche Schlackenanpackungen zu finden (Zone 1). Diese sind jedoch mit einer Tiefe von rund 0,1 mm viel zu schmal, um aussagekräftige Schlussfolgerungen zu erlauben.



**Abbildung 75:** Übersichts-REM Aufnahme der DX92 Qualität (ULC-IF Schlacke).

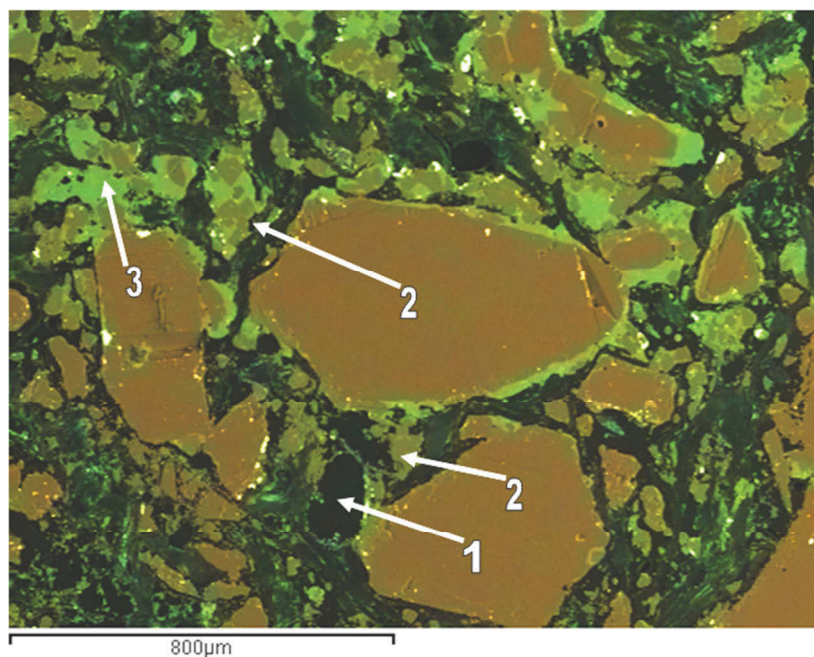
Alles im allem zeigt die korrodierte Zone über den gesamten Querschnitt hinweg ein ausgeprägtes Verschleißbild, wobei oberflächlich zum Teil die Bildung von MgO-Sinterbrücken festgestellt werden konnte (Bereich 2).

Ähnlich wie bei den beiden anderen untersuchten Steinqualitäten konnte auch in diesem Fall kein Bereich einer anpackenden Schlackenschicht gefunden werden. Im Gegensatz dazu konnten an der Oberfläche vermehrt Sinterbrücken nachgewiesen werden. Eine solche ist in **Abbildung 76** dargestellt. Wie man daraus erkennen kann, setzten sich diese aus mehreren Phasen zusammen. Der Hauptbestandteil ist MgO, deren Struktur zum Teil stark zerklüftet ist. Daneben tritt die angreifende Schlackenphase in Erscheinung, wobei diese überwiegend mit der Periklasphase innig verwachsen ist. Als dritte Phase konnten vermutlich Magnesio-wüstitphasen nachgewiesen werden (Bereich 2).



**Abbildung 76:** Typische oberflächliche Sinterbrücke AC82/ULC-IF.

Obwohl auch bei dieser untersuchten Steinqualität keine anpackende Schlackenschicht gefunden wurde, konnte das Vorhandensein einer mit Schlacke infiltrierten Zone festgestellt werden, welche in **Abbildung 77** dargestellt ist. Hierbei sind im Bereich 1 die typischen Artefakte der bei dieser Qualität beigemengten Antioxidantien ersichtlich. Die sich während des Versuches daraus gebildeten MA-Spinelle sind im Bereich 2 dargestellt. Die über den infiltrierten Querschnitt gleichmäßig verteilte Infiltrationsschlacke ist mit dem Bereich 3 gekennzeichnet. Wie man daraus erkennen kann, liegen die MA-Spinelle zum Großteil auch neben der Infiltrationsschlacke vor, was einen Gegensatz zum Verschleißverhalten der RSt Schlacke darstellt. Die Genesis der Spinellbildung ist in diesem Fall leider ungeklärt, da diese womöglich auch in den hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten der verwendeten Versuchsschlacke begründet ist und somit nicht nur allein auf die Antioxidantien rückzuführen wäre.



**Abbildung 77:** Infiltrationsbereich AC82/ULC-IF.

In **Tabelle 12** sind die Zusammensetzungen der bei dieser Steinqualität vorgefundenen Phasen aufgelistet.

**Tabelle 12:** Zusammensetzung einzelner AC82/ULC-IF Phasen.

Name	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	MnO
ursprüngliche Schlacke UIC/IF	26	35	7	2,0	20	10
vermutete Magnesiowüstitphasen	~2	~2	/	40-60	30-60	~2
Infiltrationsschlacke	30	27,5	13	~12	17,6	5
MA-Spinell	/	~70	1-2	~30	/	/

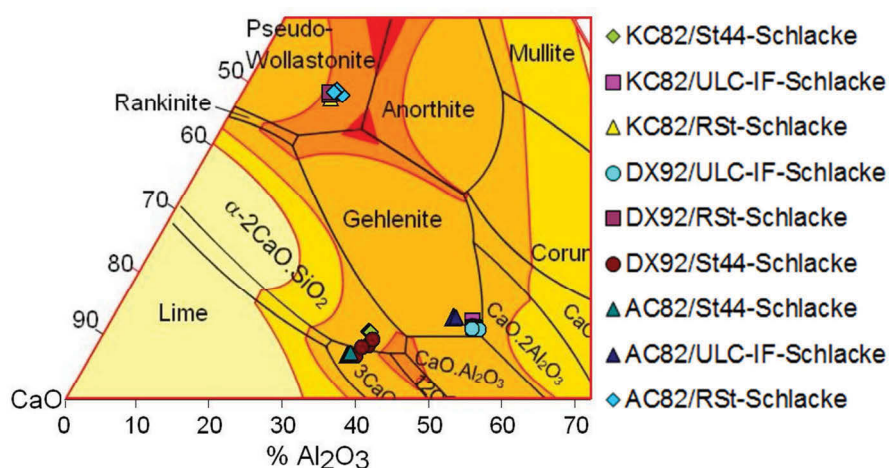
Wie man aus **Tabelle 12** entnehmen kann, zeigen die vermutlich vorgefundenen Magnesiowüstite eine erhebliche Varianz in der Zusammensetzung, welche jedoch auf den großen Existenzbereich dieser Phase rückzuführen ist. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Fällen weist die Zusammensetzung der vorgefundenen Infiltrationsschlacke deutliche Unterschiede zur aufgegebenen Versuchsschlacke auf, wobei dies vor allem den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt betrifft. Dieser Umstand kann als Indiz für die Spinellbildung aus der Infiltrations-schlacke gewertet werden.

## 4.2 Ergebnisse aus der Tammannofen-Kampagne

Im folgenden Kapitel werden die aus der Pilotanlage gewonnenen und ausgearbeiteten Versuchsergebnisse dargestellt und miteinander verglichen.

### 4.2.1 Schlackenanalysen

Im Gegensatz zu den Induktionsofentests verlief die Schlackenführung in der Pilotanlage weitgehend homogen, wobei die einzelnen Versuchsschlackenzusammensetzungen nur marginale Unterschiede zum jeweiligen Sollwert aufwiesen. Lediglich die Eisenoxidkonzentrationen wurden durch den niedrigen Sauerstoffpartialdruck in der Ofenatmosphäre stark verringert, wodurch die eigentlichen Versuchsschlacken als eisenoxidfrei eingestuft werden mussten. Daneben konnte noch eine merkliche Anreicherung der Schlackenphase mit Boroxid (~6-13 %) festgestellt werden, wobei als Quelle ausschließlich der verwendete BN-Tiegel in Frage kommt. Hierbei kann jedoch nicht unterschieden werden ob es durch die Versuche zu einer Erosion von BN-Partikeln in die schmelzflüssige Schlacke gekommen ist, was keinen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Schlacke hätte, oder ob eine Oxidation des BN während der Versuche vorliegt. Zur Klärung dieses Sachverhaltes könnte eine röntgendiffraktometrische Untersuchung angewendet werden, welche jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit war. Sollte der zweite Fall eingetroffen sein, würde mit steigenden Boroxidanteil vor allem der Schlackenschmelzpunkt und die Viskosität gesenkt werden, wobei aufgrund der sehr komplexen Schlackenzusammensetzung an dieser Stelle keine genauere Aussage getätigt werden kann [10]. Eine entsprechende Übertragung der Analyseergebnisse in ein  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Dreistoffsystem ist in **Abbildung 78** dargestellt, die exakten Zusammensetzungen sind dem Anhang B zu entnehmen.

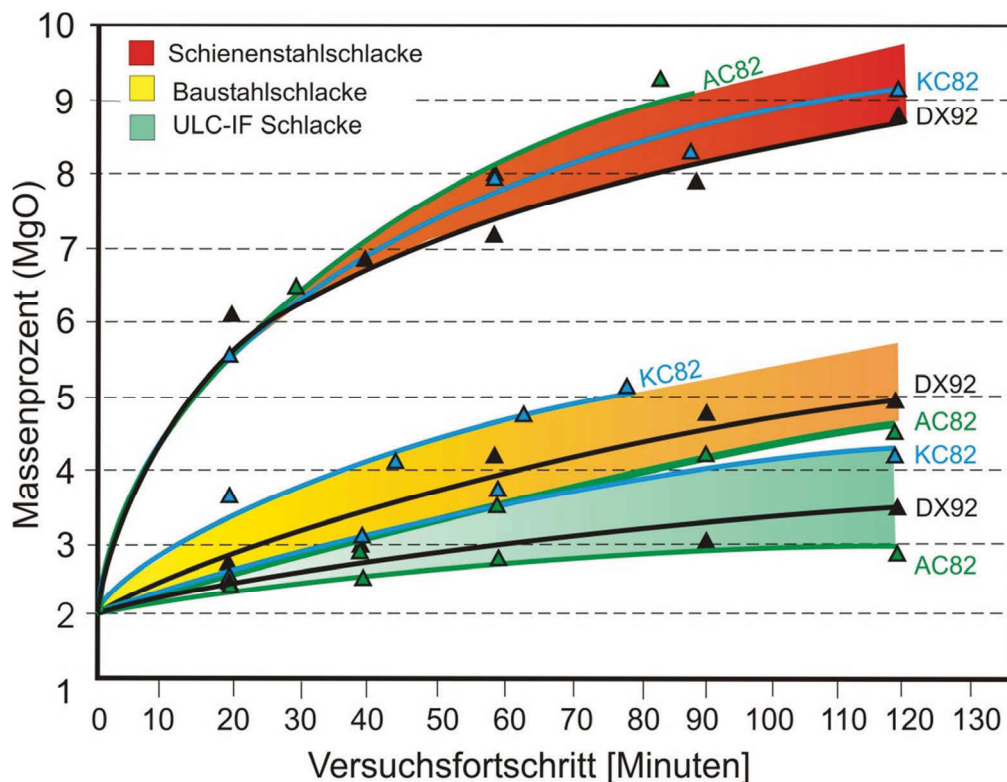


**Abbildung 78:** Analysierte Versuchsschlacken im C-A-S Dreistoffsystem [10].



Wie aus **Abbildung 78** ersichtlich ist, weisen die analysierten Versuchsschlacken nur marginale Unterschiede in deren Hauptphasenzusammensetzungen auf. Des Weiteren sind die jeweiligen Zusammensetzungen innerhalb eines Versuches kaum voneinander zu unterscheiden.

Ein Vergleich der einzelnen MgO-Konzentrationen zu unterschiedlichen Versuchszeiten stellt den Gewinn eines dynamischen Verschleißbildes dar und ist in **Abbildung 79** dargestellt. Aus diesem Diagramm lässt sich der Vorschritt der Lösungskorrosion bei den einzelnen getesteten MgO-C-Produkten für die jeweilige Schlackenpaarung sehr gut ableiten.



**Abbildung 79:** MgO-Konzentrationen der Versuchsschlacken zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

Bei der Erstellung der Trendlinien wurden mehrere Varianten ausprobiert, wobei eine polynomische Annäherung mittels *MS Excel* das größte Bestimmtheitsmaß aufwies und somit verwendet wurde. Wie man aus **Abbildung 79** erkennen kann, unterscheiden sich die jeweiligen MgO-Analyseergebnisse hauptsächlich im unteren Prozentbereich, wobei bei diesem Versuchsaufbau zwischen zwei benachbarten Produkten eine durchschnittliche Differenz von ca. 0,5 % angenommen werden kann. Für diesen Messbereich beträgt der absolute Messfehler der verwendeten Röntgenfluoreszenzanalyse 0,01 Massenprozent, wodurch der in **Abbildung 79** dargestellte Vergleich der Analyseergebnisse als konform angenommen werden kann.

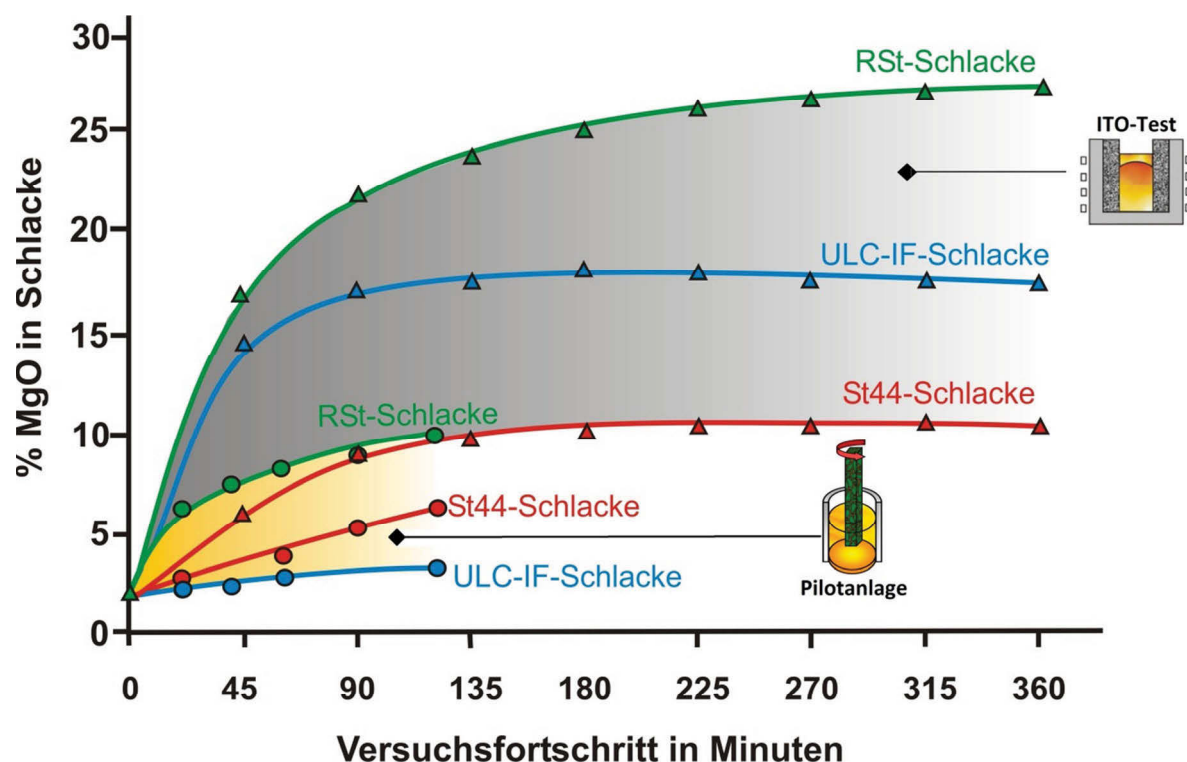
Des Weiteren lassen sich mit Hilfe der **Abbildung 79** einzelne charakteristische Schlackenbereiche festlegen, womit ein direkter Vergleich der jeweiligen Korrosionspotenziale der verwendeten Pfannenschlacken gegenüber der Schmelzmagnesia möglich wird. Darüber hinaus bestünde die Möglichkeit für den jeweiligen Schlackenbereich Angaben über die unterschiedliche Beständigkeit der getesteten MgO-C-Produkte abzuleiten. An dieser Stelle muss jedoch eindringlich darauf hingewiesen werden, dass es sich bei den getätigten Experimenten um eine Testserie handelt, welche lediglich die prinzipiellen Möglichkeiten eines solchen Versuchsaufbaus aufzeigen soll.

Durch den Vergleich der einzelnen Schlackenanalysen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen :

- Die Aggressivität der silikatreichen Schienenstahlschlacke wirkte sich besonders negativ auf die Haltbarkeit der getesteten Produkte aus. Die bei der AC82-Qualität zugefügten Antioxidantien führten zu keiner Verbesserung der Beständigkeit gegenüber diesem Schlackentypus. Hierbei kann sogar das Gegenteil angenommen werden, da in diesem Fall die höchsten MgO-Konzentrationen in der Schlacke nachgewiesen werden konnten. Im Vergleich dazu zeigte die pechgebundene DX92-Qualität für die Paarung mit dieser Schlacke die geringsten Verschleißerscheinungen, wobei die MgO-Konzentrationen der kunstharzgebundenen KC82-Standardvariante im Mittelfeld liegen.
- Das Verschleißverhalten bei der Verwendung einer Baustahlschlacke (St44), war generell wesentlich geringer als bei der Schienenstahlschlacke. Hier erwies sich die AC82-Qualität als besonders beständig.
- Den geringsten Korrosionsfortschritt konnte bei der Verwendung einer ULC-IF-Schlacke festgestellt werden. Auch in diesem Fall zeigte die antioxidantshältige AC82-Qualität die günstigsten Verschleißerscheinungen.

Wie bereits angedeutet, stellen die gewonnenen Erkenntnisse lediglich erste Vermutungen über die prinzipiellen Möglichkeiten bzw. Anwendungsgebiete der entwickelten Testmethode dar, und können daher nicht für praxisrelevante Entscheidungen herangezogen werden.

Besonders Interessant ist jedoch der Umstand, dass im Fall der Tammannofen-Kampagne das Korrosionspotenzial der ULC-IF-Schlacke wesentlich geringer ist, als das der Baustahl-schlacke (St44). Dieser Fall steht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus den ITO-Tests, wobei eine entsprechende Gegenüberstellung in **Abbildung 80** dargestellt ist. Da bei den ITO-Versuchen Schlackenwechsel durchgeführt wurden, bezieht sich die Darstellung auf die jeweiligen MgO-Konzentrationen der bis zum Zeitpunkt eingesetzten Gesamtschlackenmenge. Für die Pilotanlage wurde das Ergebnis einer Steinsorte eingetragen, da bei Auftragung sämtlicher Resultate diese Art der Darstellung, aufgrund der relativ engen Konzentrationsunterschiede, zu unübersichtlich werden würde.



**Abbildung 80:** Gegenüberstellung der Schlackenanalysen aus der ITO-Versuchen und der Pilotanlagen-Kampagne.

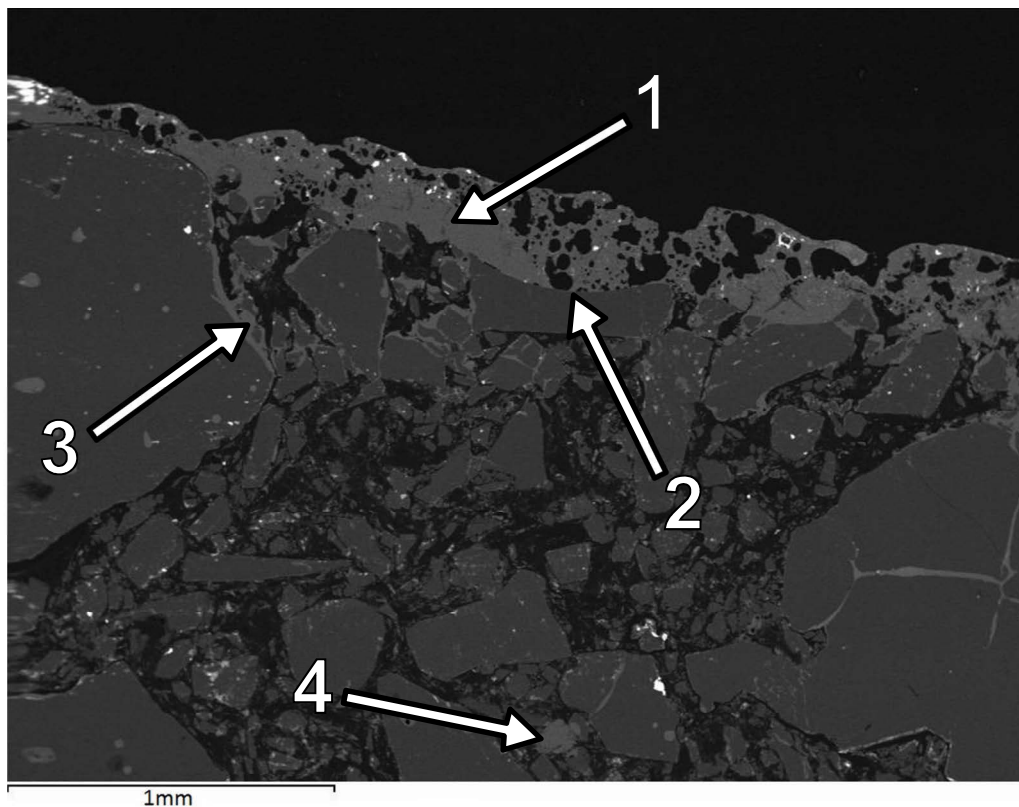
Eine entsprechende Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen den beiden verwendeten Testverfahren liefern die mineralogischen Untersuchungen der Tammannofen-Prüfriegel welche im Anschluss beschrieben werden.

## 4.2.2 Mineralogische Untersuchungen

Hierbei wurden rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen an den zuvor getesteten Tammannofen-Prüfkörper durchgeführt. Es zeigte sich, dass sich die einzelnen Verschleißbilder innerhalb eines verwendeten Schlackentypus nur sehr geringfügig unterscheiden. Aus diesem Grund wird im Folgenden für die jeweilige Schlacke lediglich ein repräsentativer Fall erläutert.

### 4.2.2.1 REM Untersuchungen der Prüfriegel bei Verwendung einer St44-Schlacke.

Ein typisches Gefüge der Steinoberfläche bei einer Verwendung der Baustahlschlacke ist in **Abbildung 81** dargestellt. Mit dem Bereich 1 ist die äußerlich anpackende Schlackenschicht gekennzeichnet. Das sich darunter befindliche oberflächliche Schmelzmagnesia zeigt durch abgerundete Profile erste Korrosionserscheinungen (Bereich 2). Die Infiltration der Schlacke erfolgt in diesem Fall bevorzugt über die Korngrenzen (Bereich 3), wobei die Infiltrationstiefe im Schnitt mit 0,7 mm angenommen werden kann. Vereinzelt konnten jedoch Schlackenbereiche wesentlich tiefer in der Steinmatrix vorgefunden werden, wie sie zum Beispiel im Bereich 4 dargestellt sind.

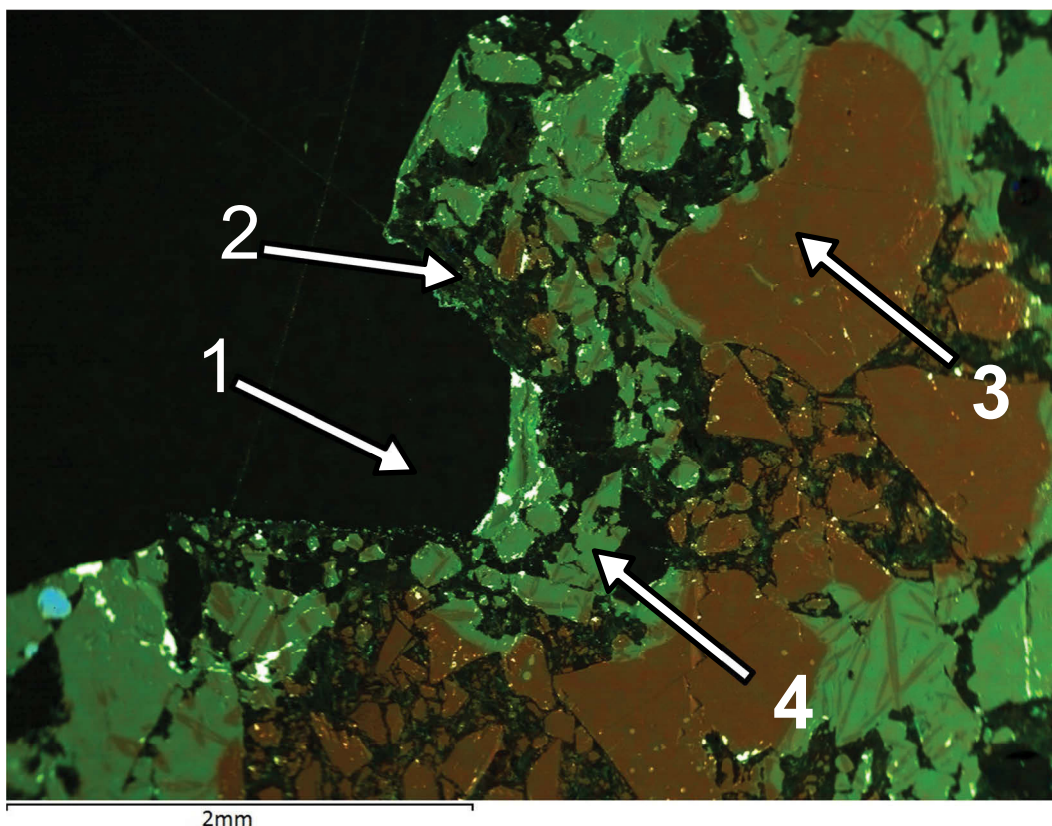


**Abbildung 81:** Typische Steinoberfläche bei Verwendung der St44 Schlacke.

Die Zusammensetzung der Infiltrations- und der oberflächlich anpackenden Schlackenschicht unterschied sich nur marginal von den zugehörigen Versuchsschlacken. Dieser Umstand ist eindeutig der Badhomogenisierung durch die Rotation des Prüfriegels zuzuschreiben. Etwaige Anomalien konnten in diesem Fall nicht vorgefunden werden, wodurch auf eine ausführlichere Darstellung der vorgefundenen Phasenzusammensetzungen an dieser Stelle verzichtet wird. Summa summarum ähneln die Ergebnisse für diesen Beanspruchungsfall sehr stark denen aus den Induktionsofentests. Einen wesentlichen Unterschied zu den Ergebnissen aus der ITO-Kampagne stellt jedoch die Tatsache dar, dass im Falle der Pilotanlage keine Bildung von oberflächlichen MgO-Sinterbrücken festgestellt werden konnte.

#### 4.2.2.2 REM Untersuchungen der Prüfriegel bei Verwendung einer RSt-Schlacke.

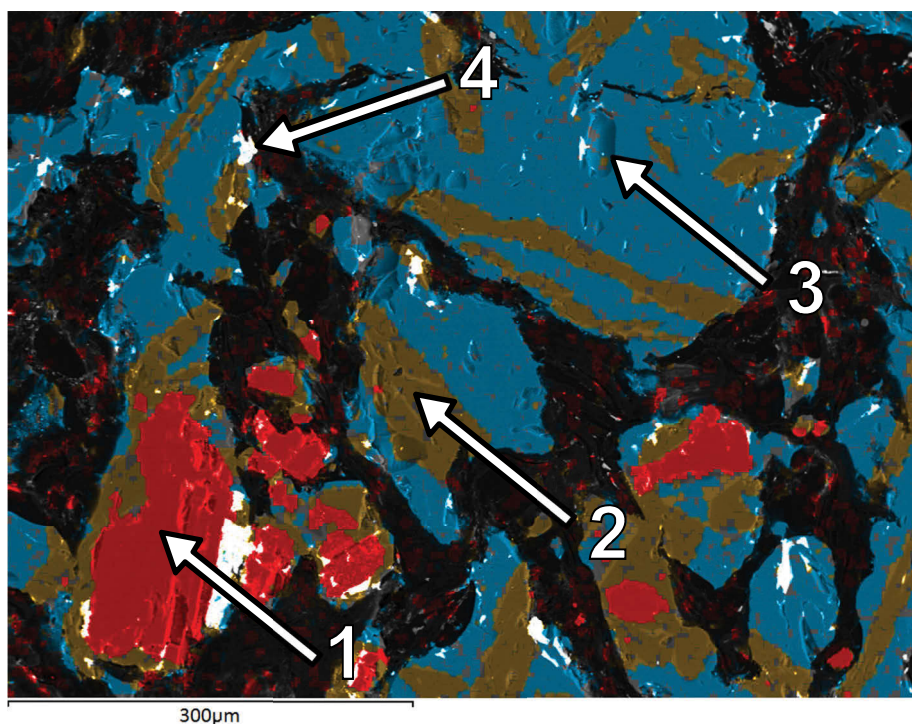
Die silikatreiche Schienenstahlschlacke führte im Vergleich zum vorigen Fall zu einer wesentlich desolateren Gefügeausbildung, wobei ein charakteristisches Verschleißbild in **Abbildung 82** dargestellt ist.



**Abbildung 82:** Typische Gefügeausbildung bei Verwendung einer Schienenstahlschlacke.

In diesem Beanspruchungsfall wurden einzelne oberflächliche Schmelzmagnesiakörner vollkommen aus der Steinmatrix entfernt, was durch die Lösungskorrosion der silikatreichen

Schlacke in Kombination mit der ausgeprägten Badbewegung erklärt werden kann (Bereich 1). Grafitlamellen lassen sich bis an der Steinoberfläche vorfinden, wobei dies einen ernstzunehmenden Unterschied zu den Ergebnissen aus der ITO-Kampagne darstellt (Bereich 2). Dies lässt sich durch die sauerstofffreie Ofenatmosphäre, sowie durch die fehlenden Eisenoxidbestandteile der Versuchsschlacken begründen, welche den Bindekohlenstoff wie bei den ITO-Versuchen entsprechend oxidiert hätten. Die Schmelzmagnesiakörner selbst, welche mit dem Bereich 3 gekennzeichnet sind, lassen sich nur mehr in der Prüfriegelmittle vorfinden und zeigen durch abgerundete Profile zum Teil starke Auflösungserscheinungen. Die restliche Steinmatrix besteht überwiegend aus Infiltrationsschlacke, welche in einem Skelett aus Bindekohlenstoff eingebettet ist. Dadurch kann der eigentliche Steinaufbau als vollkommen zerstört angesehen werden. Der Angriff der silikatreichen Schlacke auf die Schmelzmagnesia wird durch **Abbildung 83** verdeutlicht, welche eine Vergrößerung eines mit Schlacke infiltrierten Steinbereiches darstellt.



**Abbildung 83:** Typischer Infiltrationsbereich bei Verwendung einer silikatreichen Schienenstahlschlacke.

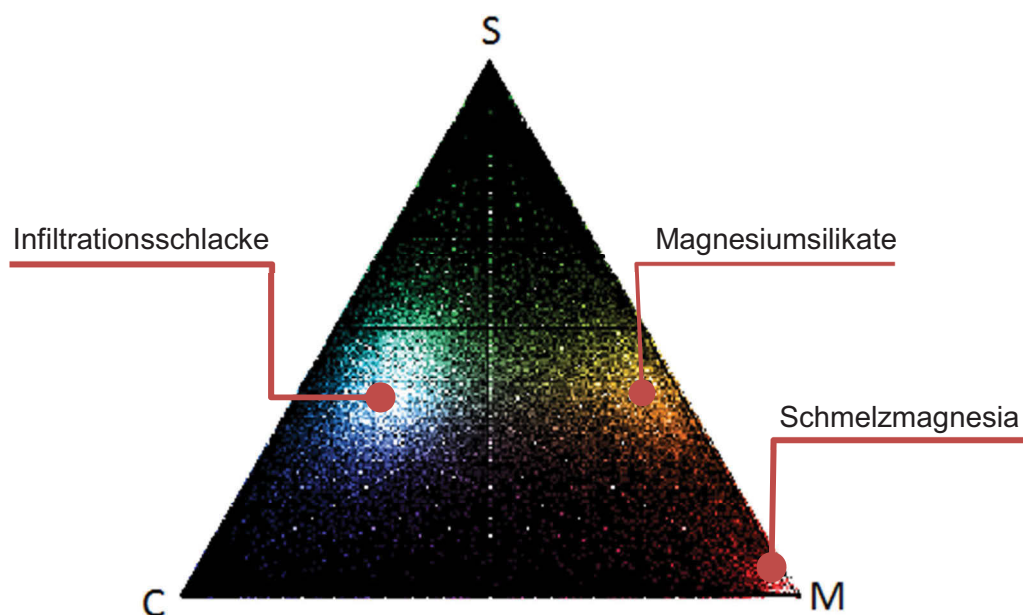
Mit dem Bereich 1 werden die nur mehr spärlich vorhandenen Schmelzmagnesiakörner der ursprünglichen Steinmatrix dargestellt. Daneben befinden sich große Mengen an Magnesiumsilikaten welche hauptsächlich in länglich gestreckter Form vorliegen und über den gesamten Steinquerschnitt gleichmäßig verteilt sind (Bereich 2). Diese gleichen in ihren Aufbau jenen, welche bei den untersuchten ITO-Ausbauproben nachgewiesen werden

konnten, wodurch ebenfalls ein silikatischer Lösungsangriff gegen die Schmelzmagnesia über die Bildung dieser niedrigschmelzenden Magnesiumsilikatphasen angenommen werden sollte (siehe 4.1.3.2). Mit dem Bereich 3 ist die allgegenwärtig vorzufindende Infiltrationsschlacke gekennzeichnet, welche im Grunde genommen den ursprünglichen „Platz“ der Schmelzmagnesia in der Steinmatrix eingenommen hat. Daneben lassen sich noch vereinzelt Präparationsrückstände aus Blei nachweisen (Bereich 4). Die entsprechenden Zusammensetzungen werden in **Tabelle 13** aufgelistet:

**Tabelle 13:** Phasenzusammensetzungen bei Verwendung der RSt-Schlacke in der Pilotanlage.

Name	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	MnO
Ursprüngliche Schlacke RSt	33,0	10,0	40,0	2,0	10,0	5,0
Infiltrationsschlacke	34	9	40	~13	0	~3,18
Magnesiumsilikate	~3	/	~50	~47	/	/

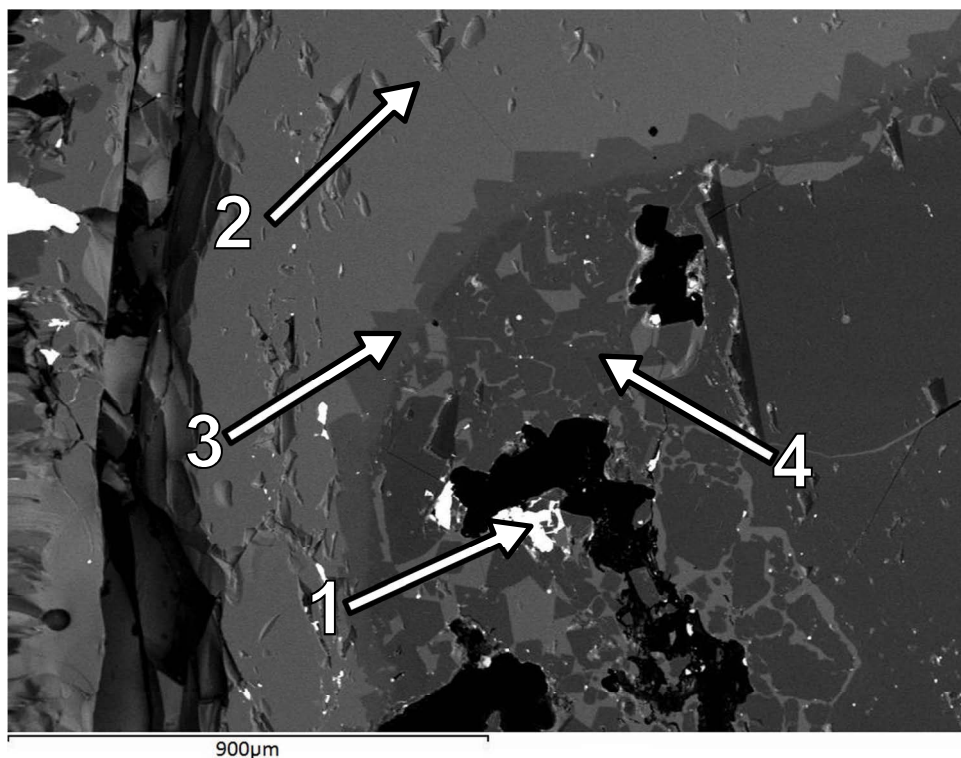
Hieraus erkennt man, dass sich die Infiltrationsschlacke von der ursprünglich aufgegebenen Schlackenmischung hauptsächlich in den erhöhten MgO-Gehalten unterscheidet, was durch die Lösungskorrosion der Schmelzmagnesia begründet ist. Daneben können die Eisenoxidbestandteile durch die in **Kapitel 4.2.1** erläuterten Vorgänge als eliminiert angesehen werden. Eine Phasenverteilungsberechnung aus **Abbildung 84** verdeutlicht zusätzlich die Existenzbereiche der vorgefundenen Gefügebestandteile, wobei hier eindeutig zwischen den in **Tabelle 13** beschriebenen Phasen unterschieden werden kann:



**Abbildung 84:** Phasenverteilungsberechnung der Abbildung 85.

#### 4.2.2.3 REM Untersuchungen der Tammannofen-Prüfriegel mit der ULC-IF-Schlacke.

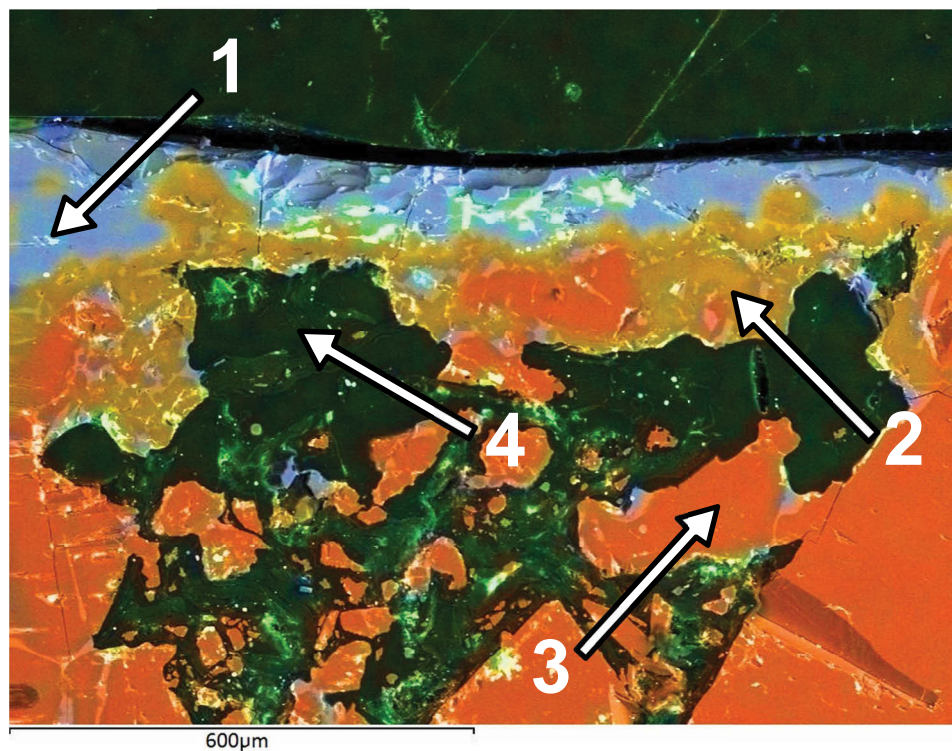
In diesem Fall konnte an der Steinoberfläche die Bildung einer MA-Spinellschicht nachgewiesen werden. Diese umhüllt fast vollständig den Schlackeneintauchbereich der Prüfriegel, wobei deren Dicke im Schnitt zwischen 70 und 200  $\mu\text{m}$  variiert. Zwischen der Steinoberfläche und dieser Spinellschicht konnten partiell Bereiche einer korrodierten Steinmatrix mit Infiltrationsschlacke vorgefunden werden, wobei eine entsprechende Aufnahme in **Abbildung 85** dargestellt ist.



**Abbildung 85:** Typische Steinoberfläche bei Verwendung einer ULC-IF-Schlacke.

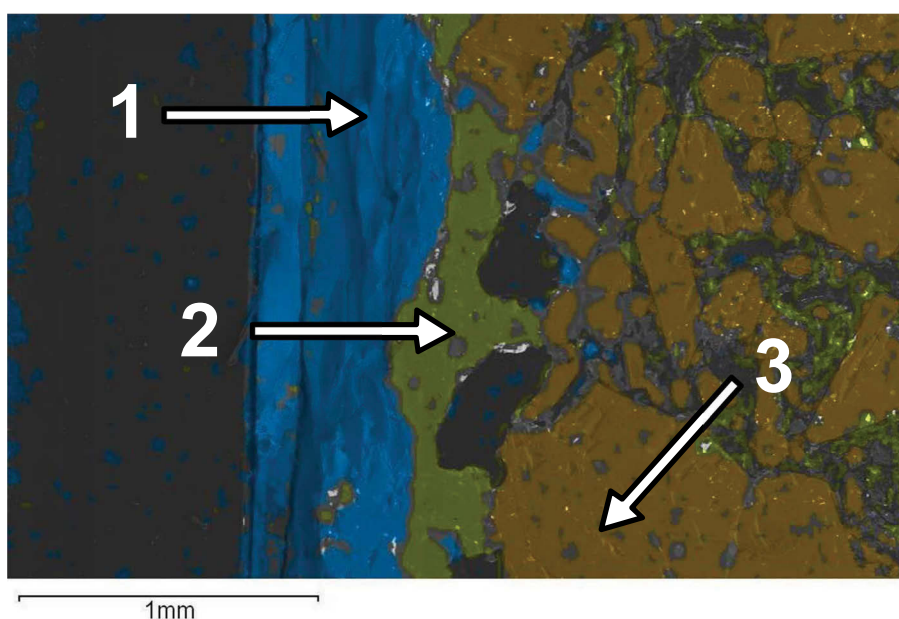
Mit dem Bereich 1 sind die in sämtlichen Schliffen vorgefundenen Bleiverunreinigungen aus der Probenpräparation dargestellt. Auf die oberflächlich anpackende Schlacke (Bereich 2) folgt die umhüllende Schicht aus MA-Spinellen (Bereich 3), wobei in diesem Fall ein darunterliegender Bereich mit korrodierten Steinmatrix vorzufinden ist. Diese konnte jedoch nicht in sämtlichen Fällen nachgewiesen werden, wie aus der **Abbildung 86** verdeutlicht wird. Hierbei fungiert die Spinellschicht als Pufferzone zwischen der Schmelzmagnesia bzw. den Grafitlamellen und der oberflächlichen Schlackenpackung.





**Abbildung 86:** REM-Aufnahme einer typischen Gefügeentwicklung bei Verwendung der ULC-IF-Schlacke.

Die anpackende Schlackenschicht wurde mit dem Bereich 1 deklariert. Darunter folgt eine Schicht aus MA-Spinellen (Bereich 2) welche entweder direkt auf der Schmelzmagnesia (Bereich 3) oder auf den Grafitlamellen (Bereich 4) aufliegt. Eine äquivalente Abbildung mit der gleichen Bereichsdeklaration wie in **Abbildung 86** ist in **Abbildung 87** dargestellt:



**Abbildung 87:** MA-Spinellschicht bei Verwendung einer ULC-IF-Schlacke.

Die für diesen Beanspruchungsfall charakteristische Ausbildung der MA-Spinellschicht sollte auf jeden Fall positiv bewertet werden, da die Steinmatrix dadurch feuerseitig zusätzlich vor Lösungskorrosion der Schmelzmagnesia und Oxidation des Bindekohlenstoffs geschützt werden kann, was durch die Schlackenanalysen aus **Kapitel 4.2.1** entsprechend bestätigt wurde. Die Zusammensetzungen der vorgefundenen Phasen sind in Tabelle 14 aufgelistet.

**Tabelle 14:** Phasenzusammensetzungen bei Verwendung der ULC-IF-Schlacke.

Name	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	MnO
ursprüngliche Schlacke UIC/IF	26	35	7	2,0	20	10
Oberflächliche Schlackenpackung	39,4	38,4	9,38	~3,8	0	7,8
MA-Spinell	/	~70	1-2	~30	/	/

Wiederum können die Eisenoxidbestandteile durch die in **Kapitel 4.2.1** erläuterten Vorgänge als eliminiert angesehen werden. In diesem Fall lassen sich für die MgO-Gehalte der Schlackenpackung nur leicht erhöhte Werte nachweisen, was durch die schützende Wirkung der Spinellschicht erklärt werden kann. Weiters unterscheidet sich die Zusammensetzung vor allem durch niedrigere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte, wobei dieser Umstand durch die Spinellbildung aus der Schlackenphase begründet ist. Die vorgefundenen Spinelle selbst entsprechen jenen, welche bei den ITO-Versuchen nachgewiesen werden konnten.

Zusammenfassend können durch eine Phasenverteilungsberechnung aus **Abbildung 88** die Existenzbereiche der vorgefundenen Gefügebestandteile dargestellt werden, wobei eine relativ eindeutige Unterscheidung der einzelnen Phasen möglich ist.

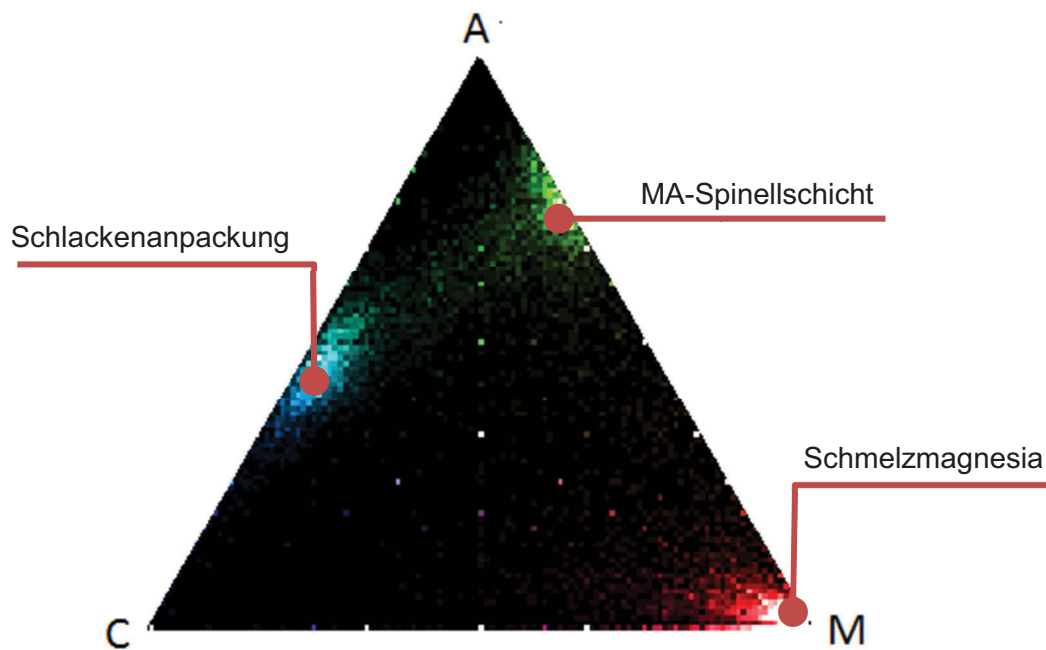


Abbildung 88: Phasenverteilungsberechnung aus Abbildung 88.

## 5 Interpretation der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die aus den Versuchen gewonnenen Erkenntnisse kritisch aufgearbeitet, wobei zur Aussage über die Beständigkeit der getesteten Produkte gegenüber unterschiedlichen Pfannenschlackenfahrweisen lediglich die Ergebnisse aus der ITO-Serie herangezogen wurden, da die Experimente in der Pilotanlage nur die prinzipiellen Möglichkeiten eines solchen Versuchsaufbaus aufzeigen sollten. Weiters wird die entwickelte Testmethode bezüglich ihrer Tauglichkeit hinterfragt, sowie die aufgedeckten Mängel bei den Induktionsofentests erläutert.

## 5.1 Auswirkung unterschiedlicher Pfannenschlacken auf die Beständigkeit ausgewählter MgO-C Produkte

Die folgenden Aussagen beziehen sich lediglich auf den Untersuchungsergebnissen aus der Induktionsofenserie, da die Experimente mit der Pilotanlage als eisenoxidfrei eingestuft werden mussten und somit für eine praxisrelevante Aussage nicht zur Verfügung stehen.

Die durchgeführten Untersuchungen bestätigten den vorliegenden Korrosionsvorgang als dreistufiges, kontinuierliches Verschleißmodell nach *Barthel* [20]. In sämtlichen Fällen konnte der Kohlenstoffabbrand als verschleißbestimmender Faktor eingestuft werden, wobei sich hohe FeO-Gehalte in der Schlacke als besonders schädlich herausstellten. Dies konnte durch die eisenoxidfreien Experimente der Tammannofen-Kampagne zusätzlich bestätigt werden. Die Lösungskorrosion der MgO-Körner selbst stand für den Korrosionsfortschritt weitgehend im Hintergrund. Hier zeigte sich jeweils eine hohe Beständigkeit gegenüber der basischen Baustahlschlacke. Im Unterschied dazu führte die Verwendung der silikatreichen Schlacke generell zu sehr ausgeprägte Verschleißerscheinungen.

Aufgrund der getätigten Experimente kann die Auswirkung auf die Haltbarkeit der getesteten MgO-C-Produkte bei unterschiedlichen Pfannenschlackenfahrweisen wie folgt beschrieben werden:

### 5.1.1 Verschleißverhalten bei Verwendung einer St44-Schlacke

Die Ergebnisse aus den Induktionsofentests führen eindeutig zur Erkenntnis, dass sich die Verwendung einer basischen Schlacke im Bereich der Kalksättigung besonders günstig auf die Haltbarkeit von kohlenstoffgebundenen Magnesiakarbonsteinen auswirkt. Dieser Schlackentypus zeigte im Vergleich zu den beiden anderen getesteten Pfannenschlacken weitaus geringere Verschleißerscheinungen. Mineralogische post-mortem Untersuchungen der Steinmatrix ergaben, dass sich die verwendete Schmelzmagnesia hervorragend gegenüber dem Lösungsangriff der basischen Referenzschlacke bewährte. Des Weiteren zeigten die untersuchten Gefüge vergleichsweise nur geringe Entkohlungerscheinungen, was durch den niedrigen Eisenoxidgehalt bei diesem Schlackentypus erklärbar ist. Besonders positiv wirkte sich in diesem Fall die Verwendung der pechgebunden Steinsorte

aus, wobei im Gegensatz dazu die Verwendung einer antioxidantshältigen AC82-Qualität zu keiner ersichtlichen Verbesserung des Verschleißverhaltens führte.

### **5.1.2 Verschleißverhalten bei Verwendung einer RSt-Schlacke**

Die Untersuchungsergebnisse der ITO-Versuche mit der RSt-Schlacke zeigten ein hohes Korrosionspotenzial von MgO-C Güten gegenüber silikatreichen Schlacken. Diesen Umstand sollte generell Beachtung geschenkt werden, da die Verwendung von basischen Produkten bei sauren Schlacken oder umgekehrt tunlichst vermieden werden sollte. Des Weiteren zeigte sich, dass die Versuche zur Bildung von größeren Mengen an niedrigschmelzenden Magnesiumsilikatphasen führten. Die Verwendung des Antioxidationsmittels Al führte zu keiner wesentlichen Verbesserung der chemischen Verschleißbeständigkeit, da die gebildeten MA-Spinelle keine erhöhte Beständigkeit gegenüber dieser Schlacke aufwiesen. Für das sehr schlechte Abschneiden der pechgebundenen Steinqualität gibt es in diesem Fall keine Begründung. Hier sollte das Untersuchungsergebnis nicht gewertet, und als Ausreißer behandelt werden.

### **5.1.3 Verschleißverhalten bei Verwendung einer ULC-IF-Schlacke**

Das Korrosionspotenzial dieses Schlackentypus ist im Allgemeinen im Mittelfeld zwischen den beiden anderen getesteten Referenzschlacken einzuordnen. Im Zuge der Proben- ausbau- und Präparationsarbeiten wurden bei der KC82 und DX92 Qualität die zu untersuchende anpackende Schlackenphase sowie eine etwaige vorhandene Infiltrations- zone unbeabsichtigt abgetragen. Ein Aussagekräftiges mineralogisches Studium über das Verschleißverhalten dieser Produkte war somit nicht möglich. Bei der AC82-Qualität konnten neben oberflächlich gebildeten MgO-Sinterbrücken vereinzelt Bereiche mit Magnesiowüstit nachgewiesen werden. Die bei dieser Steinqualität beigemengten Antioxidationsmittel wirkten sich positiv auf das Verschleißverhalten aus, da die während des Versuches gebildeten MA-Spinelle eine erhöhte Beständigkeit gegenüber der  $Al_2O_3$  reichen Schlacken- phase aufwiesen.

## 5.2 Aufgedeckte Mängel bei der Versuchsdurchführung der ITO-Tests

Im Laufe der ITO-Kampagne konnten eine Reihe von äußerst negativen Begleiterscheinungen aufgedeckt werden, wodurch die Sinnhaftigkeit eines solchen Versuches zum Zwecke einer Produktoptimierung ernsthaft in Frage gestellt werden sollte:

- Unterschiedliche Gasanalysen verdeutlichten die Sinnlosigkeit der verwendeten Argonspülung. Der sich über den Ofen ausbildende konvektive Gasstrom verhindert gänzlich die Bildung einer schützenden Argonatmosphäre.
- Das induktive Feld des Ofens bewirkt eine Kopplung und somit eine Erwärmung des Bindekohlenstoffes in der Steinmatrix. Es muss angenommen werden, dass dieser Umstand wesentlich zur Bildung von Sinterbrücken beiträgt und somit das Verschleißverhalten entfremdet.
- Ein weiteres, wesentliches Manko betrifft die chaotische Schlackenführung während der Induktionsofentests. Hierbei unterschieden sich die Zusammensetzungen der aufgegebenen Versuchsschlacken gravierend von der jeweiligen Sollzusammensetzung. Dies betrifft vor allem den  $\text{SiO}_2$  Gehalt, wodurch die getesteten Schlacken wesentlich saurer als beabsichtigt waren. Dieser Umstand wirkt sich unweigerlich negativ auf die Reproduzierbarkeit solcher Versuche aus und kann bei etwaiger Unkenntnis zu falschen Interpretationen der Versuchsergebnisse führen.
- Die Bildung eines festen Schlackendeckels über dem Schmelzbad muss ebenfalls als Defizit gewertet werden. Dadurch werden die Versuchsdurchführung selbst, sowie die vorherrschenden Bedingungen in der Schlackenzone kaum kontrollierbar. Die Folge sind ebenfalls potenzielle Fehler in der Auswertung sowie eine Verschlechterung der Reproduzierbarkeit.

Die vorliegenden Mängel führen zum Schluss, dass beim verwendeten Versuchsaufbau dringender Handlungsbedarf zur Verbesserung der aktuellen Situation besteht.

### 5.3 Bewertung der Pilotanlage bezüglich deren Tauglichkeit zur Verschleißsimulation

- Die Erprobung des entwickelten Versuchsaufbaus verlief überraschend positiv. Aufgetretene „Kinderkrankheiten“ konnten bereits frühzeitig und ohne größeren Aufwand behoben werden. Die Versuchsdurchführung selbst verlief generell unproblematisch. Lediglich das Aufschmelzverhalten der aufgegebenen Schlackemischung führte bei manchen Versuchen zu einer Volumexpansion der Schlacke über den Tiegelrand. Diese Versuche wurden bei Bedarf jedoch wiederholt. Abhilfe könnte leicht durch Schlackenvorsmelzen oder einem größeren Freiboard des Tiegels gewonnen werden.
- Größeres Augenmerk liegt auf einer geregelten Einstellung der Ofenatmosphäre, da der niedrige Sauerstoffpartialdruck der Verwendeten zu einer Ausscheidung von metallischen Fe aus den Versuchsschlacken führte, wodurch das in der Schlacke normalerweise enthaltene Eisenoxid nicht mehr für die Oxidation des Bindekohlenstoffes zur Verfügung stand. Um diesen Umstand entgegenwirken zu können, sollte die verwendete Ofenatmosphäre aus mindestens 1 % O<sub>2</sub> bestehen.
- Durch die begrenzten Abmessungen des adaptierten Ofens musste die jeweilige Probengröße minimiert werden, wodurch die Reproduzierbarkeit und Aussagekraft der Ergebnisse zwangsläufig ebenfalls abnimmt. Die Analyseergebnisse aus den Experimenten zeigten jedoch, dass selbst bei diesem Versuchsmaßstab die Möglichkeit zur Unterscheidung des Verschleißverhaltens unterschiedlicher MgO-C Produkte prinzipiell gegeben ist.
- Die Schlackenführung verlief äußerst homogen, was positive Folgen bezüglich der Reproduzierbarkeit nach sich bringt. Die Anreicherung der Schlacke mit Boroxid ist jedoch nachteilig zu bewerten.

Fazit: Das verwendete Versuchslayout kann zum Zwecke einer Verschleißsimulation von eisenoxidfreien Schlacken nach dem derzeitigen Status als funktionstüchtig eingestuft werden. Zur Testung von eisenoxidhaltigen Schlacken ist jedoch eine Anpassung der

Ofenatmosphäre von Nöten. Daneben wäre eine Optimierung des verwendeten Tiegelmateriale ebenfalls vorteilhaft.

## 5.4 Vorteile der Pilotanlage gegenüber des Induktionsofentests

Zusammenfassend lassen sich die Vorteile der entwickelten Testmethode wie in **Tabelle 13** beschreiben:

**Tabelle 15:** Vergleich Pilotanlage zu Induktionsofentest.

	<b>ITO-Test</b>	<b>Pilotanlage</b>
<b>Schlackenführung</b>	chaotisch	homogen
<b>Temperaturführung</b>	empirisch	geregelt
<b>Badströmung</b>	willkürlich	geregelt
<b>Atmosphäre</b>	willkürlich	geregelt
<b>Reproduzierbarkeit</b>	schlecht	?
<b>Versuchsaufwand</b>	enorm	gering
<b>Versuchskosten</b>	hoch	gering

Wie sich daraus ableiten lässt, stellt die entwickelte Testmethode mit ihrem Versuchslayout eine ernstzunehmende Konkurrenz zur der sich derzeit in Verwendung befindlichen Induktionsofentestanlage dar. Lediglich über die Reproduzierbarkeit kann an dieser Stelle noch keine Auskunft gegeben werden, da zu diesem Zweck weitere Versuchsreihen von Nöten wären. Aufgrund der homogenen Schlackenführung sollte nach einem entsprechendem „up-scaling“ der Anlage, durch welches die Größe der Probenkörper optimiert wird, ein Höchstmaß an Reproduzierbarkeit erreicht werden. Des Weiteren konnten durch den verwendeten Versuchsaufbau sämtliche Kritikpunkte des Induktionsofentests beseitigt werden. Dies betrifft unter anderem die geregelte Badströmung in der Pilotanlage sowie die Art der Beheizung, da das induktive Feld bei den ITO-Testverfahren Wechselwirkungen mit dem Bindekohlenstoff der Probenkörper eingeht. Doch die Vorteile beziehen sich nicht nur allein auf wissenschaftliche Aspekte. So ist der Versuchsaufwand bei der Pilotanlage durch den simplen Aufbau wesentlich geringer als bei den Induktionsofentests, bei welchem langwierige Probenein- und Ausbaurbeiten durchgeführt werden müssen.



## 6 Ausblick

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse bestätigten weitgehend die bereits bekannten Auswirkungen verschiedener Pfannenschlackenfahrweisen auf das chemische Verschleißverhalten von MgO-C- zugestellten Stahlwerkspfannen, wie sie aus der Literatur zu vorhersagen sind. Eine wesentliche Verbesserung der Haltbarkeit könnte durch die gezielte Bildung von „in Situ Refractories“ erzielt werden, wobei zu diesem Zweck eine Optimierung der Pfannenschlackenzusammensetzung zu hinterfragen wäre. Nach den Ergebnissen aus der entwickelten Pilotanlage würde sich prinzipiell eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reiche Schlacke, wie sie z. B für die Produktion von Tiefziehgüten verwendet wird, bei einer entsprechenden Modifizierung des Eisenoxidgehaltes über die MA-Spinellbildung zu diesem Zweck durchaus eigenen. Hierbei wäre jedoch die Wechselwirkung bei einem Kontakt mit anderen Pfannenschlacken zu berücksichtigen, sowie die resultierende Auswirkung auf die zu produzierende Stahlqualität.

Aufgrund des im Zuge der Arbeit aufgedeckten suboptimalen Versuchlayouts des verwendeten Induktionsofentests wird eine weitere Zusammenarbeit mit dem Industriepartner angestrebt. Hierbei sollen die Vorteile der entwickelten und erprobten Pilotanlage großtechnisch in einem neuen Standarttestverfahren verwirklicht werden. Eine entsprechende Umsetzung könnte z.B. mit Hilfe eines Bottom-Loading-Furnace wie in **Abbildung 89** ersichtlich, realisiert werden.



**Abbildung 89:** BL-Furnace der Fa. Carbolite [39].

---

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Shieldalloy Metallurgical Coporation, Synthetic Slags for Steelmaking, [http://www.metallurgvanadium.com/downloads/synthetic\\_slags.pdf](http://www.metallurgvanadium.com/downloads/synthetic_slags.pdf), abgerufen am 16. November 2010.
- [2] Bernhard, C. et al, Skriptum zu Eisen und Stahlmetallurgie 1-4 (2009), Montanuniversität Leoben.
- [3] Stahlinstitut VDEh (Hrg.), Stahlfibel, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2002.
- [4] Bergmann, B. und N. Bannenber, Schlackenführung und Schlackenoptimierung in der Sekundärmetallurgie, Stahl und Eisen 111 (1991), 1, 125-131.
- [5] Presslinger H., Stahlwerksschlacken, BHM 145 (2000), 1, 6-13.
- [6] Löscher, W., W. Pluschkell, und R. Scheel, Pfannenschlacken bei der Stahlnachbehandlung in Schlacken in der Metallurgie, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1984.
- [7] Jandl, C., Einfluss unterschiedlicher Zugabezeitpunkte, Mengen und Zugabeorte von Legierungen und Schlackenbildnern auf die Schlackencharakteristik und auf das Feuerfestmaterial von Stahlgießpfannen, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Metallurgie, Montanuniversität Leoben, 2005.
- [8] Melcher, F., Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Pfannenschlacken auf den Verschleiß der Feuerfestauskleidung von Stahlgießpfannen und RH-Anlage, Dissertation, Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde, Montanuniversität Leoben, 2009.
- [9] Sormann, A. and E. Hollerer, Production of Spezial Steels for Long Products with High Cleaness Requirements on the Route on the BOF-LF-CC, BHM 148 (2003), 7, 271-277.
- [10] Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Slag Atlas 2<sup>nd</sup> Edition, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995.
- [11] Lachmund, H., Demands on Refractory Material for Secondary Metallurgy, International Symposium of Refractories Technology: Steel Ladle Lining, Linz, (2006), 1-9.
- [12] Pochmarski, L. und Deutsch H., Herstellung hochreiner Stähle für Langprodukte, BHM 140 (1995), 11, 463-496.
- [13] Buchmayr, B., Skriptum zur Vorlesung Werkstoffkunde der Stähle, Montanuniversität Leoben, 2007.
- [14] Bills, P.M., Viscosity of slags, Iron and Steel Inst 201 (1963), 133-140.

- 
- [15] Wiedner, S. und H. Harmuth.: Feuerfestmaterialien und Schlacken bei der Entschwefelung in Rohrpfannen, Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde, Montanuniversität Leoben, 2004.
- [16] Krassnig, J. und C. Bernhard, Skriptum zu Herstellungswege von ausgewählten Produktgruppen, Lehrstuhl für Metallurgie, Montanuniversität Leoben, 2009.
- [17] Forschungsabteilung RHI, Schlackensammlung Sekundärmetallurgie, 2010.
- [18] Ivanov, O., Metallurgische Grundlagen zur Optimierung von Hochofenschlacken mit Bezug auf die Alkalienkapazität, Dissertation, TU Freiberg, Freiberg, 2002.
- [19] Schulle, W., Feuerfeste Werkstoffe, deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990
- [20] Barthel, H., Die Wirkung des Kohlenstoffs in teergetränkten gebrannten Magnesiasteinen beim Verschleiß in Sauerstoff-Gefäßen, Stahl und Eisen 86 (1966), 2, 81-88.
- [21] Reisinger, P., Auswirkungen einer geänderten Schlackenführung auf die Pfannenwirtschaft und die Feuerfestkosten, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 1997.
- [22] Trenkler, H. und W. Krieger, Gmelin Durrer – Metallurgie des Eisens. Theorie der Stahlerzeugung 1, 5b, 1978.
- [23] Lee, W.E. and S., Zhang, Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories, International Materials Reviews 44 (1999), 3, 77-103.
- [24] Lee, W.E. and S., Zhang, Direct and indirect slag corrosion of oxide and oxide-c refractories, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg (2004), 309-319.
- [25] Zoglmeyr, G., Entwicklung von Magnesiakohlenstoffsteinen und erste Erfahrungen beim Einsatz von Sauerstoffblaskonvertern, Stahl und Eisen 100 (1980), 15, 822-832.
- [26] Lee, W.E. and S., Zhang, Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion, International Materials Reviews 45 (2000), 2, 41-57.
- [27] Koch K. et al, Das Zustandsdiagramm  $Al_2O_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> in polythermischer Darstellung, Tonind.-Z. 99 (1975), 3, 57-62.
- [28] Trömel, A. et al, Der Einfluss des Magnesiumoxids auf die Schlackengleichgewichte im System Fe-CaO-FeO<sub>n</sub>-SiO<sub>2</sub> und auf die Schwefelverteilung bei 1600°C, Archiv Eisenhüttenwesen 12 (1969), 969-978.
- [29] Reisinger, P. et al, MgO-Löslichkeit in Stahlwerksschlacken, BHM 144 (1999), 5, 169-203.
- [30] Park, J.M., and K.K., Lee, 76<sup>th</sup> Steelmaking Conference, Reaction equilibrium between liquid iron and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO-MnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- Slags, Pittsburgh, (1996), 165-172.
- [31] Agst. J., Die feuerfesten Baustoffe, 7, VG Wort, Moers, 1994.
- [32] Routschka, G., Feuerfeste Werkstoffe und Feuerfestbau, Vulkan Verlag GmbH, 7, Essen, 2010.

- [33] Heinen, K.H., Elektrostahlerzeugung, Verlag Stahleisen, 4, Düsseldorf, 1997.
- [34] Lipinski, R.T., Reaktionen von Metallzusätzen in Magnesia-Kohlenstoffsteinen in einem Sauerstoffkonverter, Stahl und Eisen 108 (1998), 22, 1049-1059.
- [35] Butt H.J., K. Graf, and M. Kappl. Physics and Chemistry of Interfaces. Wiley-VHY GmbHCo. KGaA, 2nd edition, (2006).
- [36] Kubin M., Benetzungsverhalten von Fe-Ti-Al-Legierungen auf Aluminiumoxidsubstraten, unveröffentlichte Bakkalaureatsarbeit am Lehrstuhl für Metallurgie, Montanuniversität Leoben, 2007.
- [37] Kunz G., Ladle Refractories for Clean Steel Production, RHI Bulletin, 2 (2010), 30-40.
- [38] Kitamura, S. and K., Okohira: Influence of Slag Composition and Temperature on Slag Foaming, ISIJ International, 32, 6 (1992), 741-746.
- [39] Carbolite furnaces, Bottom-Loading-Furnace Products, [http://www.carbolite.us/images/BLF\\_furnace\\_jpg.jpg](http://www.carbolite.us/images/BLF_furnace_jpg.jpg), abgerufen am 30. November 2010.
- [40] Bleck W., D. Senk, Annual Report aus dem Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, 46 (2001), 52.
- [41] Jansson S., A Study on Molten Steel/Slag/Refractory Reactions during Ladle Steel Refining, Royal Institut of Technology in Stockholm, 2005.

## 8 Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Zusammensetzung von schlackenrelevanten Zuschlagsstoffen [7].	4
<b>Tabelle 2:</b> Typische Zusammensetzung von Baustahlschlacken [7].	10
<b>Tabelle 3:</b> Typische Pfannenschlackenzusammensetzung für Tiefziehgüten [7].	11
<b>Tabelle 4:</b> Zusammensetzung einer typischen Schienenstahlschlacke [17].	12
<b>Tabelle 5:</b> Zusammensetzung der Referenzschlacken.	34
<b>Tabelle 6:</b> Zusammensetzung einzelner DX92-St44 Phasen.	60
<b>Tabelle 7:</b> Zusammensetzung einzelner KC82-St44 Phasen.	62
<b>Tabelle 8:</b> Phasenzusammensetzungen AC82-St44.	65
<b>Tabelle 9:</b> Zusammensetzung einzelner DX92-RSt Phasen.	67
<b>Tabelle 10:</b> Zusammensetzung einzelner KC82-RSt Phasen.	69
<b>Tabelle 11:</b> Zusammensetzung einzelner AC82-RSt Phasen.	74
<b>Tabelle 12:</b> Zusammensetzung einzelner AC82/ULC-IF Phasen.	78
<b>Tabelle 13:</b> Phasenzusammensetzungen bei Verwendung der RSt-Schlacke in der Pilotanlage.	86
<b>Tabelle 14:</b> Phasenzusammensetzungen bei Verwendung der ULC-IF-Schlacke.	89
<b>Tabelle 15:</b> Vergleich Pilotanlage zu Induktionsofentest.	95
<b>Abbildung 1:</b> Aufgaben von Pfannenschlacken in der Sekundärmetallurgie [5].	3
<b>Abbildung 2:</b> Bildungsweg von Pfannenschlacken [11].	5
<b>Abbildung 3:</b> Lage von gebräuchlichen Stahlwerksschlacken [10].	6
<b>Abbildung 4:</b> CaO Aktivitäten für unterschiedliche Schlackenzusammensetzungen bei 1600°C [10].	9
<b>Abbildung 5:</b> Einfluss von FeO und MgO auf die Viskosität von Schlacken [10, 15].	11
<b>Abbildung 6:</b> Ellingham-Richardson Diagramm [22].	14
<b>Abbildung 7:</b> Darstellung des Entkohlungsvorgangs in der Steinmatrix [24].	16
<b>Abbildung 8:</b> Schematische Darstellung der Gefügeerosion durch die infiltrierende Schlacke [23].	16
<b>Abbildung 9:</b> Einflussfaktoren auf die MgO Reduktion [22].	18
<b>Abbildung 10:</b> Kontinuierliches Verschleißmodell von kohlenstoffgebundenen Magnesiasteinen nach <i>Barthel</i> [21].	18
<b>Abbildung 11:</b> MgO-Sättigungskonzentrationen im CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> Dreistoffsystem bei 1600°C [27].	19
<b>Abbildung 12:</b> Räumliches Modell des Systems SiO <sub>2</sub> -CaO-FeO <sub>x</sub> -MgO [28].	20
<b>Abbildung 13:</b> MgO-Sättigung in von Stahlwerksschlacken nach <i>Park und Lee</i> [30].	21
<b>Abbildung 14:</b> Schematische Darstellung des Tiegelverfahrens [31].	23
<b>Abbildung 16:</b> Versuchsschema des ITO-Versuches [23].	24
<b>Abbildung 17:</b> Typisches ITO-Testergebnis.	25
<b>Abbildung 18:</b> Versuchslayout der Tropfenkonturanalyseapparatur am LfM[36].	26
<b>Abbildung 19:</b> Beispiel einer Tropfenkonturanalyse anhand eines benetzenden (wetting) und nichtbenetzenden (nonwetting) Systems [37].	26
<b>Abbildung 20:</b> Versuchslayout des Dipping-Tests [23].	27
<b>Abbildung 21:</b> Stabeintauchverfahren nach <i>Förster und Knacke</i> [31].	28
<b>Abbildung 22:</b> Schematische Darstellung des Finger-Tip-Tests [23].	29
<b>Abbildung 23:</b> Skizze des Rotorverschlackungstests [23].	29
<b>Abbildung 24:</b> ausgewählte Stahlwerksstandorte der Pfannenschlackenproben.	32

<b>Abbildung 25:</b> Ausgewertete Schlackensammlung [10, 17].....	33
<b>Abbildung 26:</b> Lagen der Referenzschlacken im C-A-S Dreistoffsystem [10]. .....	34
<b>Abbildung 27:</b> Mischaggregat für die Steinherstellung. ....	36
<b>Abbildung 28:</b> Von der RHI AG hergestellte kohlenstoffgebundene Magnesiakarbonsteine. .....	36
<b>Abbildung 29:</b> Versuchsaufbau des ITO-Tests der RHI AG in Leoben. ....	37
<b>Abbildung 30:</b> Bestückungsplan der Einsetzringe. ....	38
<b>Abbildung 31:</b> Abstich nach Beendigung eines Induktionsofentests.....	39
<b>Abbildung 32:</b> Ausgekühlte Schlacke nach einem ITO-Versuch.....	40
<b>Abbildung 33:</b> Ausgebildetes Schlackenbad vor dem ersten Schlackenwechsel.....	40
<b>Abbildung 34:</b> Auswirkung des induktiven Feldes auf die Ausbildung einer Badbewegung in einem Induktionsofen [34].....	41
<b>Abbildung 35:</b> Decckelbildung nach dem ersten Schlackenwechsel. ....	42
<b>Abbildung 37:</b> Modifizierter HTRK 32 Sond. des Lehrstuhls für Metallurgie. ....	44
<b>Abbildung 38:</b> Mögliche Beanspruchungen des Tiegelmaterials. ....	45
<b>Abbildung 39:</b> Blick in den Ofen während eines Tammannofenversuches. ....	46
<b>Abbildung 40:</b> Typisches Versuchsergebnis eines Tammannofentests. ....	47
<b>Abbildung 41:</b> Typische ITO-Ausbauproben. ....	48
<b>Abbildung 42:</b> Verschleißbild ITO 1 (St44). ....	49
<b>Abbildung 43:</b> Verschleißbild ITO 2 (RSt). ....	50
<b>Abbildung 44:</b> Verschleißbild ITO 3 (ULC-IF). ....	50
<b>Abbildung 45:</b> Zusammenfassung der Ergebnisse aus den planimetrischen Verschleißuntersuchungen. ....	51
<b>Abbildung 46:</b> Analysenvergleich AAS zu RFA. ....	52
<b>Abbildung 47:</b> Schlackenanalyse ITO1 (St44). ....	52
<b>Abbildung 48:</b> Schlackenanalysen ITO2 (RSt). ....	53
<b>Abbildung 49:</b> Schlackenanalysen ITO 3 (ULC-IF).....	54
<b>Abbildung 50:</b> Unterschiedliche Basizitäten der ITO-Versuchsschlacken.....	55
<b>Abbildung 51:</b> Lagen der Versuchsschlacken im C-A-S- Dreistoffsystem [10].....	55
<b>Abbildung 52:</b> REM-Übersichtsbild des St44-ITO-Testergebnisses. ....	56
<b>Abbildung 53:</b> Phase-Map der Schlackenzone DX92 (St44 Schlacke).....	57
<b>Abbildung 54:</b> Phasenverteilung der infiltrierten Schlacke.....	58
<b>Abbildung 55:</b> Phase-Map des Bereichs 4 aus Abbildung 52.....	58
<b>Abbildung 56:</b> Infiltrationsende DX92-St44. ....	59
<b>Abbildung 57:</b> Phasenzusammensetzungen DX92-St44 im C-A-S-Dreistoffsystem [10]. ....	60
<b>Abbildung 58:</b> Übersichts-Phase-Map KC82-St44. ....	61
<b>Abbildung 59:</b> Infiltrationsende KC82-St44. ....	62
<b>Abbildung 60:</b> Phasenzusammensetzungen KC82-St44 im C-A-S Dreistoffsystem [10]. ....	63
<b>Abbildung 61:</b> Übersichts-Phase-Map AC82-St44. ....	63
<b>Abbildung 62:</b> Phase-Map mit MA-Spinellen. ....	64
<b>Abbildung 63:</b> Phasenzusammensetzungen AC82-St44 im C-A-S Dreistoffsystem [10]. ....	65
<b>Abbildung 64:</b> Infiltrationszone DX92-RSt. ....	66
<b>Abbildung 65:</b> Infiltrationsende DX92-RSt.....	67
<b>Abbildung 66:</b> Phasenzusammensetzung DX92-RSt-Phasen im C-A-S Dreistoffsystem [10]. ....	68
<b>Abbildung 67:</b> Übersichts-Phase-Map KC82-RSt.....	68
<b>Abbildung 68:</b> Infiltrationszone KC82-RSt.....	69
<b>Abbildung 69:</b> Zusammensetzung einzelner KC82-RSt-Phasen im C-A-S Dreistoffsystem [10]. ....	70
<b>Abbildung 70:</b> Übersichts-Phase-Map AC82-RSt.....	70
<b>Abbildung 71:</b> Infiltrationszone AC82-RSt.....	71
<b>Abbildung 72:</b> Phasenverteilungsberechnung einer Infiltrationszone AC82-RSt.....	72
<b>Abbildung 73:</b> Spinellbildung in der Steinmatrix AC82-RSt. ....	73
<b>Abbildung 74:</b> Phasenverteilungsberechnung der Steinmatrix AC82-RSt. ....	73

---

<b>Abbildung 75</b> : Zusammensetzungen einzelner AC82-RSt-Phasen im C-A-S Dreistoffsystem [10].	74
<b>Abbildung 76</b> : Übersichts-REM Aufnahme der KC82 Qualität (ULC-IF Schlacke).	75
<b>Abbildung 77</b> : Übersichts-REM Aufnahme der DX92 Qualität (ULC-IF Schlacke).	76
<b>Abbildung 78</b> : Typische oberflächliche Sinterbrücke AC82/ULC-IF.	77
<b>Abbildung 79</b> : Infiltrationsbereich AC82/ULC-IF.	78
<b>Abbildung 80</b> : Analysierte Versuchsschlacken im C-A-S Dreistoffsystem [10].	79
<b>Abbildung 81</b> : MgO-Konzentrationen der Versuchsschlacken zu unterschiedlichen Zeitpunkten.	80
<b>Abbildung 82</b> : Gegenüberstellung der Schlackenanalysen aus der ITO-Versuchen und der Pilotanlagen-Kampagne.	82
<b>Abbildung 83</b> : Typische Steinoberfläche bei Verwendung der St44 Schlacke.	83
<b>Abbildung 84</b> : Typische Gefügeausbildung bei Verwendung einer Schienenstahlschlacke.	84
<b>Abbildung 85</b> : Typischer Infiltrationsbereich bei Verwendung einer silikatreichen Schienenstahlschlacke.	85
<b>Abbildung 86</b> : Phasenverteilungsberechnung der Abbildung 85.	86
<b>Abbildung 87</b> : Typische Steinoberfläche bei Verwendung einer ULC-IF-Schlacke.	87
<b>Abbildung 88</b> : REM-Aufnahme einer typischen Gefügeentwicklung bei Verwendung der ULC-IF-Schlacke.	88
<b>Abbildung 89</b> : MA-Spinellschicht bei Verwendung einer ULC-IF-Schlacke.	88
<b>Abbildung 90</b> : Phasenverteilungsberechnung aus Abbildung 88.	90
<b>Abbildung 91</b> : BL-Furnace der Fa. <i>Carbolite</i> [39].	96

## 9 Anhang

### A Anhang: Schlackensammlung der RHI AG (2010):

Tabelle A 1: Schlackensammlung RHI AG, Teil 1.

Kunde	RFA												
	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	
Rana	8,0	6,1	5,1	0,1	54,0	1,8	23,7	0,5	<0,01	0,1	0,1	0,5	
Rana	8,3	2,0	11,1	<0,01	49,6	0,9	26,5	0,5	<0,01	0,1	0,1	0,7	
Rana	7,7	3,6	6,4	0,1	44,6	7,0	29,0	0,7	0,0	<0,01	0,3	0,6	
Rana	7,1	2,1	6,3	0,1	52,2	2,0	29,7	0,6	<0,01	<0,01	<0,05	0,1	
Huta Batory	5,1	3,1	21,4	0,5	52,1	1,4	15,0	0,5	0,6	<0,01	0,2		
Huta Batory	8,5	4,1	19,5	<0,01	45,7	0,5	17,6	0,4	3,5	<0,01	<0,05		
Huta Batory	10,5	1,1	18,6	<0,01	50,9	0,2	16,3	0,3	2,0	<0,01	<0,05		
Huta Batory	13,1	1,1	19,0	<0,01	46,6	0,2	17,5	0,3	1,8	0,1	<0,05		
Huta Batory	8,0	1,1	22,5	<0,01	47,8	0,5	17,4	0,4	1,9	<0,01	0,1		
Huta Batory	9,6	2,6	20,6	<0,01	45,6	0,3	19,0	0,3	1,8	<0,01	0,1		
Huta Batory	6,4	5,6	20,2	0,1	46,8	3,5	15,4	0,4	1,1	0,1	0,1		
Huta Batory	5,9	1,7	24,4	0,1	48,6	0,3	15,3	0,4	3,0	<0,01	0,1		
Huta Batory	6,0	2,7	20,9	<0,01	52,3	0,3	14,9	0,6	2,3	<0,01	<0,05		
Huta Batory	5,0	1,9	21,2	<0,01	54,8	1,8	13,1	0,5	1,6	<0,01	<0,05		
EQS New Castle	18,0	0,5	19,0	<0,1	46,0	0,3	12,0	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	1,0	
EQS	15,0	<1	22,0	<1	55,0		6,0						
EZDK	9,6	12,1	2,4	0,0	50,7	4,2	20,5	0,1	0,1	<0,01	<0,05	0,1	
EZDK	6,0	5,8	5,8	<0,01	60,6	0,2	20,7	0,1	<0,01	<0,01	<0,05	0,63	
EZDK	3,5	3,8	23,1	0,0	61,1	0,1	7,2	0,4	<0,01	<0,01	<0,05	0,6	
Potenza	19,3	10,9	4,1	0,1	43,3	2,1	19,3	0,5	<0,01	<0,01	<0,05	0,2	
Potenza	17,0	12,9	3,7	0,1	45,4	2,0	17,5	0,4	<0,01	<0,01	<0,05	0,9	
ETC Dubai	2,2	0,2	41,3	1,0	34,9	0,6	19,6	0,1	<0,01	0,0	<0,05	0,1	
HOD Steel	5,5	3,4	7,9	0,0	55,8	2,4	23,7	0,4	<0,01	<0,01	<0,05	0,8	
Acciaieria di Rubiera	5	0,7	25	0,02	59		8,5	0,07				1,33	
Acciaieria di Rubiera	15,0	10,0	16,0	10,0	50,0	0,2	6,0					0,4	
Alfa Acciai	11,1	0,6	3,2	<0,01	48,6	0,9	34,6	0,7	<0,01	<0,01	<0,05	0,1	



**Tabelle A 2:** Schlackensammlung RHI AG, Teil 2.

**Tabelle A-2:** Schlackensammlung RHI AG, Teil 2.

Alfa Acciai	5,5	2,8	3,1	0,1	55,7	3,4	28,5	0,2	0,1	<0,01	0,1	0,2
Alfa Acciai	7,9	0,8	4,3	<0,01	52,0	0,9	33,0	0,8	<0,01	<0,01	<0,05	0,3
HOD Steel	15,0	13,0	17,0	0,9	25,0	3,0	25,0	0,6	0,4	<0,1	0,2	<0,5
HOD Steel	20,0	2,0	15,0	<0,1	32,0	2,0	28,0	0,2	<0,1	<0,1	0,2	<0,5
HOD Steel	27,0	0,2	16,0	<0,1	27,0	0,4	29,0	0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,9
Donawitz	13	1	10		36	3	34			0,3	0,3	0,5
Les Dunes	12,5	0,89	28,5	0,15	42	0,35	12,9	0,39				2,2
Nedstaal	13,4	0,36	22	0,05	47	0,14	15	0,15				2,2
Lulea	7,9	5,8	26,5		40	10,6	9,8	0,5				
TKS- Beeckenwerth	8,6	30,9	15,5	1,2	31,4	3,9	6,6	1,3	0,3	0,2		0,1
TKS- Beeckenwerth	11,4	26,6	20,3	0,4	26,6	7,2	5,2	1,7	0,1	0,4		0,0
TKS- Beeckenwerth	12,2	24,4	27,3	0,2	23,1	6,3	4,5	1,9		0,1		0,0
Ovako Hofors	2,0	8,6	72,2	0,1	12,7	0,3	2,9	0,0	0,1	<0,01	0,7	0,5
Linz	7,2	1,4	31,6	0,1	53,4	1,5	3,5	0,4	<0,01	<0,01	0,4	0,7
Linz	10,0	0,9	26,6	0,0	49,8	0,4	11,0	0,6	<0,01	0,0	<0,05	0,7
Acindar	18,7	0,8	6,4	0,0	38,2	1,8	33,3	0,5	<0,01	<0,01	0,2	0,1
Acindar	27,5	6,3	5,8	0,1	27,9	3,5	28,4	0,4	<0,01	<0,01	0,1	0,1
TKS- Bruckhausen	2,9		39,0		52,5		5,6					
NIKSIC	30,0	6,9	6,1	0,1	37,4	0,5	14,4	0,2	<0,01	<0,01	<0,05	4,5
Ugina Ardcise	2,1	1,2	2,0	0,5	64,8	0,2	27,8	0,4	0,0	<0,01	<0,05	0,9
VA Donawitz	5,6	24,7	1,2	0,5	43,9	9,1	12,6	0,3	1,9	<0,01	0,1	<0,01

---

## B Anhang: Schlackenzusammensetzungen der Tammannofen-Kampagne

Die Boroxidkonzentrationen der einzelnen Versuchsschlacken wurden aufgrund des verwendeten Probenaufschlusses (siehe **Kapitel 4.1.2**) nur stichprobenartig ermittelt.

**Tabelle B-1:** Schlackenanalyse Tammannofen-Versuch KC82/St44-Schlacke:

RFA		Versuchszeit (Minuten):	20	45	65	80
MgO	Gew%		3,7	4,0	4,6	5,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		34,9	34,7	34,6	34,7
SiO <sub>2</sub>	Gew%		11,3	11,3	11,2	11,0
CaO	Gew%		49,4	49,5	49,0	48,7
MnO	Gew%		0,6	0,4	0,4	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		0,1	0,1	0,2	0,0

**Tabelle B-2:** Schlackenanalyse Tammannofen-Versuch KC82/UIC-IF- Schlacke.

RFA		Versuchszeit (Minuten):	20	40	60	90	120
MgO	Gew%		2,8	3,1	3,7	4,3	4,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		44,2	43,9	44,3	44,7	44,3
SiO <sub>2</sub>	Gew%		9,8	10,9	10,0	9,6	9,7
CaO	Gew%		33,1	33,2	33,5	33,2	32,9
MnO	Gew%		9,5	8,7	8,1	7,9	7,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		0,6	0,2	0,5	0,3	1,5

**Tabelle B-3:** Schlackenanalyse Tammannofen-Versuch KC82/RSt-Schlacke.

RFA		Versuchszeit (Minuten):	20	40	60	90	120
MgO	Gew%		5,6	6,8	8,0	8,2	9,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		11,0	11,2	10,9	11,2	11,3
SiO <sub>2</sub>	Gew%		43,4	42,7	42,0	42,1	41,2
CaO	Gew%		34,9	34,3	34,2	34,2	34,4
MnO	Gew%		4,5	4,4	4,2	4,1	3,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		0,6	0,6	0,7	0,3	0,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							~6,5

**Tabelle B-4:** Schlackenanalyse Tammannofen-Versuch DX92/UIC-IF- Schlacke.

RFA		Versuchszeit (Minuten):	20	40	60	90	120
MgO	Gew%		2,9	2,9	3,5	3,0	3,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		43,6	44,1	44,1	45,1	44,4
SiO <sub>2</sub>	Gew%		10,1	10,0	9,8	9,7	9,8
CaO	Gew%		33,0	33,1	33,2	32,9	33,9
MnO	Gew%		9,9	9,5	9,2	8,8	8,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		0,5	0,3	0,2	0,6	0,2

**Tabelle B-5:** Schlackenanalyse Tammannofen-Versuch DX92/RSt-Schlacke.

RFA		Versuchszeit (Minuten):	20	40	60	90	120
MgO	Gew%		6,1	6,9	7,1	7,9	8,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		11,3	11,3	11,3	10,9	10,8
SiO <sub>2</sub>	Gew%		42,5	42,5	41,9	41,8	41,9
CaO	Gew%		34,7	34,4	33,9	34,4	34,0
MnO	Gew%		4,8	4,5	4,5	4,4	4,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		0,7	0,4	1,2	0,6	0,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							~7.2

**Tabelle B-6:** Schlackenanalyse Tammannofen-Versuch DX92/St44-Schlacke.

RFA		Versuchszeit (Minuten):	20	40	60	90	120
MgO	Gew%		2,9	3,2	4,1	4,6	4,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		36,9	35,1	36,6	35,5	36,7
SiO <sub>2</sub>	Gew%		8,7	12,6	8,1	8,9	7,8
CaO	Gew%		50,6	48,1	50,2	49,9	50,1
MnO	Gew%		0,6	0,6	0,6	0,5	0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		0,3	0,5	0,5	0,5	0,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							~6,2

**Tabelle B-7:** Schlackenanalyse Tammannofen-Versuch AC82/St44-Schlacke.

RFA		Versuchszeit (Minuten):	20	40	60	90	120
MgO	Gew%		5,4	2,8	3,6	4,1	4,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		36,9	37,5	37,2	37,1	37,1
SiO <sub>2</sub>	Gew%		6,6	6,9	6,8	6,8	6,8
CaO	Gew%		50,4	51,9	51,3	51,5	51,0
MnO	Gew%		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		0,7	0,8	1,1	0,4	0,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							~13,6

**Tabelle B-8:** Schlackenanalyse Tammannofen-Versuch AC82/UIC-IF- Schlacke.

RFA		Versuchszeit (Minuten):	20	40	60	90	120
MgO	Gew%		2,7	2,7	2,8	3,5	2,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		41,4	41,8	41,7	41,4	42,6
SiO <sub>2</sub>	Gew%		13,2	12,9	13,2	13,0	13,0
CaO	Gew%		33,9	34,0	34,0	33,8	34,4
MnO	Gew%		8,6	8,0	7,6	7,4	7,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		0,4	0,6	0,8	1,0	0,1

---

**Tabelle B-9:** Schlackenanalysen Tammannofen-Versuch AC82/RSt- Schlacke.

RFA		Versuchszeit (Minuten):	30	60	85
MgO	Gew%		6,4	8,0	9,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		12,5	11,1	11,1
SiO <sub>2</sub>	Gew%		42,0	41,5	41,9
CaO	Gew%		33,0	32,3	33,4
MnO	Gew%		4,5	4,5	3,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew%		1,6	2,6	0,4