

Der Verschleiß von feuerfesten Schieberplatten durch Korrosion

An der Montanuniversität Leoben eingereichte Dissertation
zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades eines
Doktors der montanistischen Wissenschaften

DI Mira Annika Müller
Leoben, 2010

Eidesstattliche Erklärung

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

DI Mira Annika Müller
Leoben, 2010

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn O. Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. mont. Harald Harmuth für seine Ideen bei der Konzeption und den eingeräumten Freiraum bei der Erstellung meiner Arbeit sowie die fachlich hervorragende Unterstützung.

Herrn Univ. Prof. Hon. Prof. Dipl. Ing. Univ. Doz. Dr. mont. Hubert Preßlinger danke ich für seine Anregungen zu den metallurgischen Fragestellungen, die in der Arbeit behandelt wurden.

Mein besonderer Dank gilt allen Kollegen des Technology Center Leoben der RHI AG, die mir mit Rat und Tat bei allen Versuchen und Untersuchungen zur Seite standen. Hier möchte ich die Möglichkeit zur Benutzung der hauseigenen Analysegeräte und die Bereitschaft der Kollegen mir dabei ihr Wissen zur Handhabung weiterzugeben erwähnen. Vor allem Herrn Dr. Martin Wiesel und Frau Dr. Viktoria Reiter möchte ich für ihre Ratschläge und fachlichen Diskussionen danken.

Meiner Familie in Finnland gilt mein Dank für die Aufmunterungen, die sie mir über die große Entfernung hinweg zugesprochen und mir so Kraft gegeben haben.

Meinem Mann Thomas danke ich von Herzen, denn er hat mich in all der Zeit voll und ganz unterstützt, motiviert und an mich geglaubt. Ohne seine wertvolle Hilfe im Alltag und auch in fachlichen Belangen wäre die Fertigstellung meiner Arbeit nicht möglich gewesen.

Und er sagte: „Lasst uns über den See fahren.“
Lk 8, 22

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Problemstellung	7
3	Ziel der Arbeit.....	8
4	Literaturlauswertung.....	9
4.1	Schieberverschlüsse	9
4.1.1	Moderne Schiebersysteme.....	9
4.1.2	Eingesetzte feuerfeste Materialien	11
4.1.3	Beanspruchungen und Verschleißphänomene von Schieberplatten im Einsatz	13
4.1.3.1	Thermoschock	13
4.1.3.2	Aufräumung der Arbeitsfläche	14
4.1.3.3	Oxidation.....	15
4.1.3.4	Korrosion.....	16
4.2	Pfannenmetallurgie in der Stahlherstellung	17
4.2.1	Stahldesoxidation.....	18
4.2.2	Calciumbehandlung zur Einschlussmodifikation und Entschwefelung	21
4.2.3	Schlackenführung in der Pfanne bzw. Schlackenfrüherkennung	24
4.2.4	Freibrennen des Gießkanals	27
4.2.5	Zusammenfassung.....	28
4.3	Korrosionsvorgänge der Schieberplatten	29
4.3.1	Theoretische Betrachtung von Korrosionsvorgängen	29
4.3.2	Korrosionsreaktionen mit Calciumoxid	35
4.3.3	Korrosionsreaktionen bei hoch-sauerstoffhaltigen Stahlsorten	40
4.4	Ableitung der Aufgabenstellung aufgrund der Literaturlauswertung	43
5	Ausbauuntersuchungen.....	44
5.1	Beschreibung der Untersuchungsmethodik.....	44
5.2	Auswahl der Schieberplatten von Stahlwerken.....	45
5.3	Durchführung der mineralogischen Untersuchungen	45
5.3.1	Beschreibung der Reaktionszonen.....	45
5.3.2	Analyse der anhaftenden Schicht.....	46
5.4	Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen	47
5.4.1	Gruppierung der Ergebnisse mittels Clusteranalyse	48
5.4.2	Gruppierung nach dem CaO-Gehalt.....	52
5.4.3	Gruppierung nach dem FeO-Gehalt	57
5.4.4	Gruppierung nach dem MnO-Gehalt	60
5.4.5	Gruppierung nach dem Cr ₂ O ₃ - und TiO ₂ -Gehalt	64
5.4.6	Zusammenfassung der unterschiedlichen Gruppen	67
5.4.7	Korrosion der Magnesiaplaten.....	73
5.4.8	Infiltration der Schieberplatten.....	73
5.4.9	Einfluss der Pfannenschlacke	74
5.5	Zusammenfassung der Ausbauuntersuchungen und Diskussion der beobachteten Korrosionsvorgänge.....	75
5.6	Der Zusammenhang von Sekundärmetallurgie und Schieberplattenverschleiß	77
6	Thermochemische Simulation von Korrosionsreaktionen	80
7	Laborversuche zur Bestimmung des Korrosionsverhaltens von Schieberplatten	89
7.1	Induktionstiegelofenversuche.....	89
7.1.1	Versuchsmethodik.....	89
7.1.2	Versuchsbedingungen und Plattensorten.....	90
7.1.3	Ergebnisse der Induktionstiegelofenversuche	92
7.2	Drehrohrofenversuche	107
7.2.1	Beschreibung der Versuchsmethodik	107
7.2.2	Versuchsbedingungen und Plattensorten.....	107
7.2.3	Ergebnisse der Drehrohrofenversuche.....	109
7.3	Zusammenfassung der Laborversuche und Ansätze zur Werkstoffentwicklung	111

8	Werkstoffentwicklung	113
8.1	Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von kohlenstoffgebundenen Hochtonerde Schieberplatten.....	113
8.1.1	Einfluss des Einsatzes von Edelkorund als Ersatz für Tabulartonerde	113
8.1.2	Einfluss einer MgO- bzw. Spinellzugabe	114
8.1.3	Einfluss der Zugabe von Zirkonkorund/Zirkonmullit/Zirkonoxid.....	117
8.1.4	Einfluss der Zugabe von Chromoxid/Chromkorund	122
8.1.5	Einfluss der Zugabe von diversen Antioxidationsmitteln	125
8.1.6	Einfluss des Zusatzes von neuen Schmelzmaterialien	127
8.2	Schlussfolgerungen für die Werkstoffentwicklung für korrosive Anwendungen	131
9	Praxiseinsatz von neu entwickelten Schieberplattensorten.....	133
9.1	Ergebnisse von Praxisversuchen der Schieberplattensorte T.....	133
9.2	Beispiel: Nutzen der Praxiserfahrungen für die Entwicklungsarbeit.....	139
10	Kurzfassung	143

Literaturverzeichnis

Abkürzungen, Formeln und Symbole

Anhang Übersicht Schieberplattensorten

Anhang Übersicht der Ausbauuntersuchungen

Anhang Ausbauuntersuchungen

Anhang Phasenverteilungsdiagramme

1 Einleitung

Im Jahr 2008 wurden weltweit 1330 Millionen Tonnen Stahl erzeugt. Das ist um circa 40% mehr als im Jahr 2000 (Abbildung 1). Das bisherige Rekordjahr war 2007 mit 1350 Millionen Tonnen Stahl weltweit. Das Marktwachstum für Stahlerzeugnisse findet im wesentlichen in China statt (von 127 Mio. Tonnen im Jahr 2000 auf 500 Mio. Tonnen im Jahr 2008), gefolgt von den restlichen asiatischen Staaten und den CIS Staaten. Die neu errichteten Stahlwerke in den Wachstumsregionen folgen dem lokalen Bedarf und produzieren hauptsächlich Infrastrukturprodukte. [1, 2].

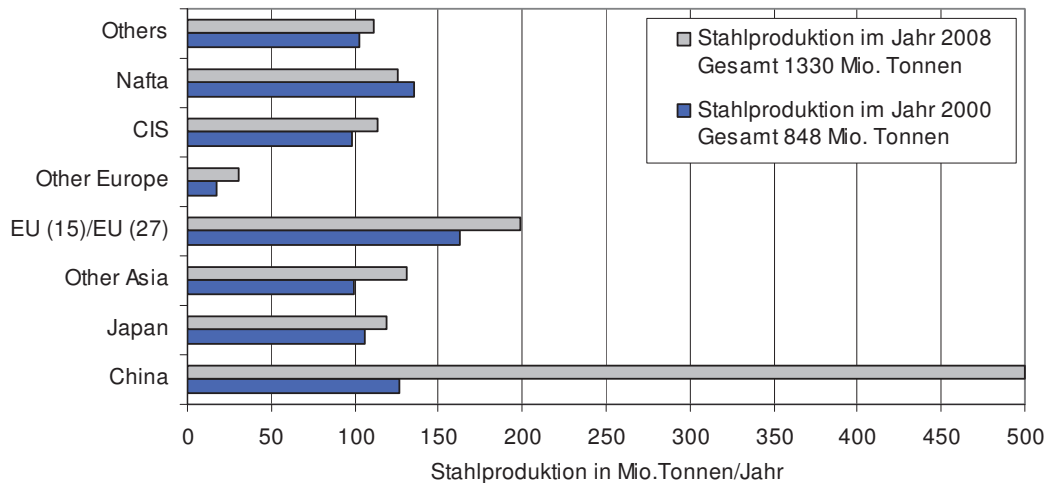


Abbildung 1: weltweite Stahlproduktion

Weltweit wird ca. 90% des hergestellten Stahls im Stranggießverfahren vergossen, in Deutschland mit einem Anteil von rund 97% [3]. Der restliche Anteil wird im Blockguss vergossen.

Stahlpfannen werden mit einem Schieberverschluss ausgerüstet, um den Stahlfluss aus der Pfanne in den Verteiler bzw. in die Kokille zu regulieren. Ein Schieberverschluss besteht aus mechanischen Metallbauteilen und aus keramischen Feuerfestbauteilen. Der Aufbau und die Funktion der Schieberverschlüsse werden in den folgenden Kapiteln genauer betrachtet.

Vor allem die Aggressivität der hergestellten Stahlsorte bzw. des Herstellprozesses hinterlassen ihre Spuren an den feuerfesten Bauteilen und begrenzen damit die Haltbarkeit. Die immer weiterführende Produktentwicklung der Feuerfestbauteile ist dort wesentlich, wo eine immer höhere Haltbarkeit gefordert wird. Dies ist vor allem in logistisch hoch optimierten Stahlwerken der Fall, da verkürzte Haltbarkeiten der Schieberkeramik zu Produktionsengpässen aufgrund der geringeren Verfügbarkeiten der Stahlpfannen führen können.

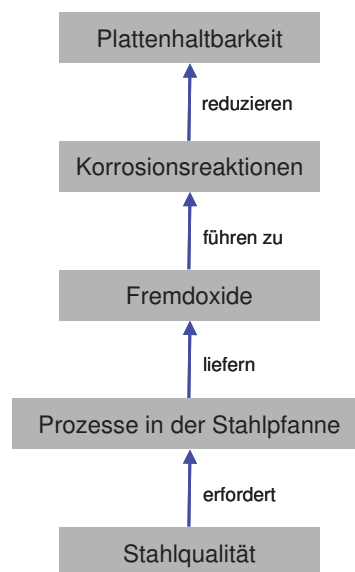
In der vorliegenden Arbeit wird das Augenmerk auf die Produktentwicklung der so genannten Schieberplatten gerichtet und dabei besonders auf den Einfluss des korrosiven Verschleißes bei diesen Produkten.

2 Problemstellung

Die Haltbarkeit von Schieberkeramikteilen wird durch mechanische, thermische und chemische Einflüsse begrenzt. Abhängig von den Gießbedingungen und den hergestellten Stahlsorten dominiert ein bestimmtes Verschleißmuster. Korrosion aufgrund von chemischen Reaktionen ist einer der Hauptverschleißmechanismen von Schieberplatten.

Durch die Prozesse in der Stahlpfanne entstehen so genannte Fremdoxide, die bei Kontakt mit den Oxiden des Plattenmaterials reagieren können.

Typische Korrosionserscheinungen sind eine Erweiterung des Bohrlochs und ein Materialverlust auf der Arbeitsfläche der Platte. Die Folge der Korrosion ist eine reduzierte Lebensdauer der Platten im Einsatz und somit erhöhte Feuerfestkosten einhergehend mit einer geringeren Verfügbarkeit der Gießpfannen wegen häufigerer Plattenwechsel.



Die Auswahl von geeigneten Schieberplatten für bestimmte Bedingungen erfolgt nach Erfahrungswerten, Vergleichen mit anderen Stahlherstellern und Versuchen mit bestehenden Plattensorten.

Die Vielzahl an verschiedenen Prozessen und Bedingungen schon bei einem Stahlhersteller erschwert die Auswahl und auch die Weiterentwicklung von Schieberplatten.

Durch die systematische Bestimmung der abgelaufenen Korrosionsreaktionen auf der Oberfläche von Ausbauplatten könnten wichtige Hinweise auf die Prozessbedingungen bzw. die Aggressivität der gegossenen Stahlsorte gewonnen werden.

Die Kenntnis der auftretenden Fremdoxide in Hinblick auf deren Herkunft, Häufigkeit und Aggressivität würde eine Optimierung der Entwicklung von Schieberplatten speziell für die dabei auftretenden Korrosionsbedingungen ermöglichen. Zudem würde die Auswahl von geeigneten Platten für bestimmte Prozessbedingungen in der Stahlpfanne erleichtert werden.

3 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es fundierte Kenntnisse über die Korrosionsvorgänge von keramischen Schieberplatten, die zur Regulierung des Gießstrahls aus der Stahlpfanne eingesetzt werden, zu gewinnen. Dazu sollen die chemischen Reaktionen von Refraktäroxiden der Schieberplatte mit den jeweils vorhandenen Fremdoxiden und die dabei gebildeten Reaktionsprodukte bestimmt werden. Mit den gewonnenen Erkenntnissen soll eine Optimierung der Entwicklung von Schieberplatten auf spezielle korrosive Anforderungen hin erleichtert werden.

Zur Erreichung des oben dargestellten Zieles wird zuerst die vorhandene Literatur zu sekundärmetallurgischen Prozessen in Stahlpfannen recherchiert. Dabei werden jene Metalloxide in den verschiedenen Prozessen identifiziert, die an chemischen Reaktionen mit den Refraktäroxiden beteiligt sein können und so zu Korrosion führen. Parallel dazu wird die vorhandene Literatur zum Thema Schieberplattenkorrosion gesichtet.

In weiterer Folge erscheint die mineralogische Untersuchung von Schieberplatten, die nach dem Einsatz in der Stahlpfanne ausgebaut werden, wesentlich.

Eine Zusammenstellung einer größeren Anzahl an Ausbau-Untersuchungen aus unterschiedlichen Stahlwerken gibt in einem ersten Schritt einen besseren Überblick der Häufigkeit von bestimmten Korrosionsvorgängen.

Aus diesen Untersuchungen können die vorhandenen Fremdoxide bzw. entstandenen Reaktionsprodukte bestimmt werden, die auch als wesentliche Rahmenbedingungen für nachfolgende Laborversuche und theoretische Berechnungen zu den Korrosionsreaktionen dienen sollen.

Mit Hilfe eines thermochemischen Simulationsprogramms wird ein Vergleich von verschiedenen Schieberplattensorten, die im Kontakt mit bestimmten Fremdoxiden stehen, durchgeführt.

Als Basis für die Weiterentwicklung von Schieberplatten wird ein Überblick der Korrosionsbeständigkeit von Standardplattensorten unter verschiedenen korrosiven Bedingungen erarbeitet. Dazu werden Versuche, die den Einsatz von Plattenmaterialien in der Praxis simulieren, im Labor durchgeführt.

In weiterer Folge werden zusätzliche Laborversuche unternommen, um den Einfluss verschiedener Rohstoffe bzw. Zusätze von Schieberplatten im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit systematisch zu erfassen.

Abschließend werden die erarbeiteten Methoden im Rahmen von Praxisversuchen bei Stahlwerken umgesetzt und die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

4 Literaturlauswertung

4.1 Schieberschlüsse

4.1.1 Moderne Schieberysteme

Vor circa vierzig Jahren wurden Schieberchlüsse in Stahlpfannen in Einsatz genommen. Das und der beginnende Einsatz des Stranggussverfahrens haben einen großen Entwicklungsschritt in der Stahlherstellung ermöglicht. Die Schieberysteme sind heutzutage weit verbreitet und werden für das Abstechen und Dosieren des flüssigen Stahls verwendet. Ein Pfannenschieberschluss ist die Standardausrüstung in den Gießpfannen für das Regeln des Stahlflusses aus der Pfanne in den Tundish. Die Verwendung von Schieberchlüssen hat eine höhere Sicherheit und Genauigkeit gegenüber den bis dahin eingesetzten, von oben über Gestänge manipulierten Pfannenstoppeln mit sich gebracht. Dadurch wurde mit dem Einsatz von Schieberchlüssen die Spülung und somit die Sekundärmetallurgie in der Pfanne ermöglicht [4, 6, 7].

Ein Schieberchluss besteht im wesentlichen aus einem mechanischen Gehäuse und feuerfesten Bauteilen. Das mechanische Gehäuse wird mittels einer Basisplatte auf dem Pfannenboden befestigt. In der Abbildung 2 unten sind zwei Beispiele eines möglichen Aufbaus des Schiebergehäuses der Firma Stopinc dargestellt.

Die erste Abbildung zeigt die dreiteilige Konstruktion bestehend aus dem zweiteiligen Gehäuse sowie den Schieberwagen mit hydraulischer Schubstange. Die obere Schieberplatte wird im oberen Gehäuse und die untere Platte im Schieberwagen fixiert. Der Schieberwagen wird über Rollen auf Schienen bewegt. Das untere Gehäuse schließt das gesamte Schiebersystem und trägt die Schienen, auf denen der Schieberwagen bewegt wird. Die Abdichtung des Schieberchlusses wird durch ein federverspanntes System gewährleistet. Zum Öffnen des Systems wird der Schieberwagen aufgeklappt und die untere bzw. obere Schieberplatte können ausgetauscht werden.

Bei der zweiten Variante – einer zweiteiligen Konstruktion - wird auf den Schieberwagen verzichtet und das gesamte untere Gehäuse mit der unteren Platte bewegt. Das Öffnen der Konstruktion erfolgt durch Aufschwingen des äußeren Gehäuseteils über Scharniere.

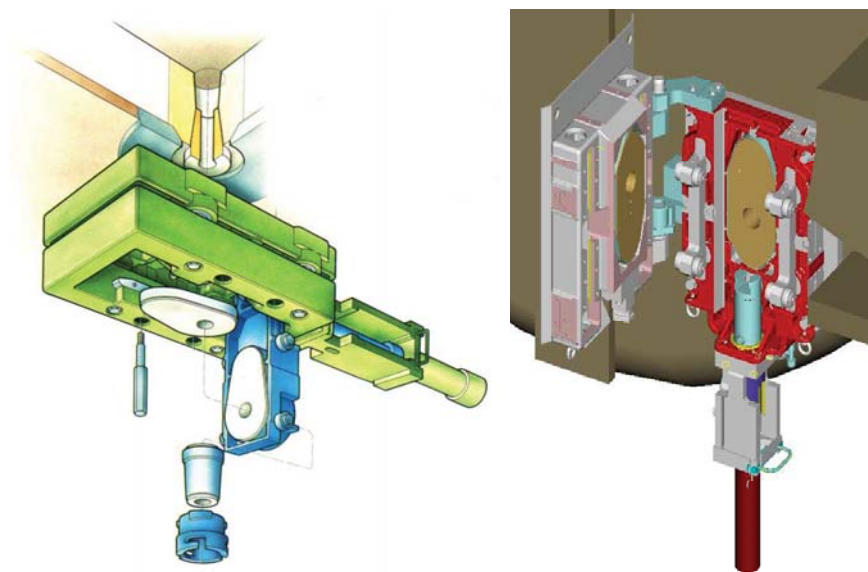


Abbildung 2: Das Schieberystem Interstop LS (links) und System Interstop CS (rechts); beide von Firma Stopinc

Die feuerfesten Teile eines Schieberverschlusses sind üblicherweise ein Lochstein, eine Hülse, eine fixierte Oberplatte, eine bewegliche Schieberplatte und ein Ausguss (Abbildung 3).

Der Lochstein wird bei der Pfanneneneuzustellung in den Pfannenboden montiert. Der Lochstein wird jeweils bei der Pfannenbodenzustellung gewechselt. Diese Teile sind üblicherweise gegossene Bauteile.

Die Hülse wird von außen in den Lochstein gesteckt und dient als Verbindung zwischen Pfannenboden und Schiebersystem. Die Haltbarkeit der Hülse entspricht circa 3-5mal der Haltbarkeit der Platten. Es werden gepresste und gegossene Hülsen mit verschiedener Rohstoffbasis je nach den Einsatzbedingungen verwendet.

Die Platten sind durch ihre Funktionalität – die Regulierung des Stahlflusses bzw. Schließen des Gießkanals - die wesentlichsten Teile des Systems. Die Gesamtlebensdauer des Systems wird üblicherweise von den Schieberplatten limitiert. Die verwendeten Schieberplattentypen werden in den folgenden Kapiteln genauer betrachtet.

Der Ausguss dient als Verbindung zwischen dem Schiebersystem und dem Schattenrohr. Die Haltbarkeit des Ausgusses ist normalerweise gleich mit der Plattenhaltbarkeit.

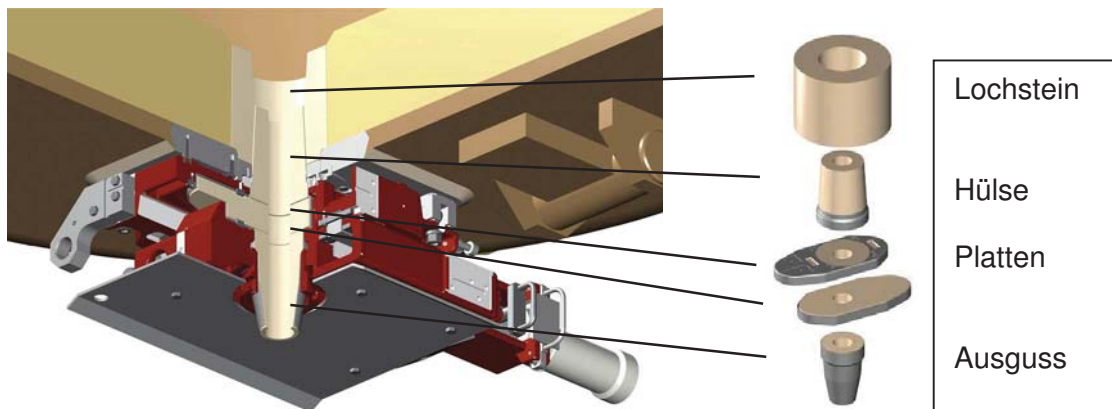


Abbildung 3: Feuerfeste Teile in einem Schiebersystem

In einem Schieberverschluss wird die untere Platte mit einem hydraulischen oder elektrischen Antrieb gegen die obere Platte verschoben und somit die Stahldurchflussmenge geregelt. Die Durchflussmengenregelung erfolgt überwiegend automatisch über elektronische Füllstands- oder Gewichtssensoren. Nur noch selten wird die Durchflussmenge manuell gesteuert [7].

Schieberverschlüsse werden in unterschiedlichen Bauformen ausgeführt. Die meisten Schiebersysteme sind linearbetrieben, wobei die untere Platte sich linear gegen die obere Platte bewegt (Abbildung 4). Die Platten sollen eine optimale Dichtheit des Gießkanals in offener und geschlossener Position gewährleisten. Dies ist ein sehr wichtiges Merkmal in Hinsicht auf die Arbeitssicherheit, wobei der mögliche Stahlauslauf an einer stark verschlissenen Stelle bzw. der totale Durchbruch verhindert werden kann [5, 7].

Auch elektrisch betriebene Drehschiebersysteme werden besonders in den großen Pfannen (circa > 200 Tonnen Stahl) verwendet (Abbildung 5). Die Platten haben jeweils zwei Gießlöcher und die untere Platte wird bei der Drosselung bzw. beim Schließen gegen die obere Platte verdreht. Die Drehbewegung ist in beide Richtungen möglich, d.h. beide Gießkanten können verwendet werden. Weiters kann durch das zweite Loch gegossen

werden. Der Nachteil dieser Systeme ist das Handling der schweren und großen Feuerfestteile.

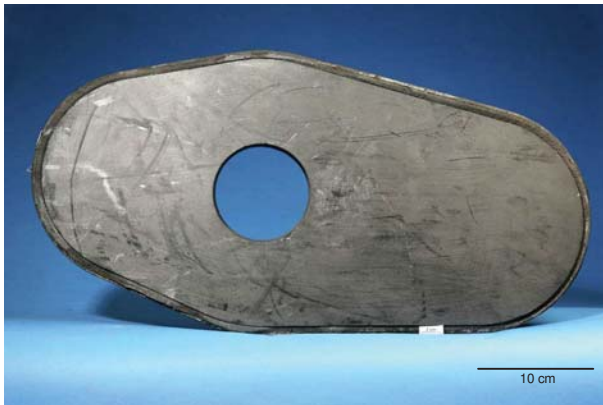


Abbildung 4: Linearschieberplatte



Abbildung 5: Drehschieberplatte

4.1.2 Eingesetzte feuerfeste Materialien

Die chemische Zusammensetzung einer Schieberplatte kann als wichtigstes Unterscheidungs- bzw. Auswahlkriterium für eine bestimmte Anwendung angesehen werden. Die meistverwendeten Plattensorten basieren auf Aluminiumoxid, das aufgrund der relativ guten Thermoschockbeständigkeit (niedrigere Wärmedehnung) und der hohen Abrasionsbeständigkeit gut für Schieberplatten geeignet ist. Zudem ist die Korrosionsbeständigkeit hoch und kann mit verschiedenen Zugaben weiter verbessert werden.

Die Anwendung von Platten auf Basis von Magnesiumoxid und Zirkonoxid wird hauptsächlich durch die hohe Korrosionsbeständigkeit dieser Rohstoffe begründet.

Mit Hilfe unterschiedlicher Additive und Bindemittel bzw. Herstellungsverfahren lassen sich charakteristische Werkstoffeigenschaften einstellen [7].

Schieberplatten können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

1. Keramisch gebundene Tonerdeplatten
2. Kohlenstoffgebundene gebrannte Tonerdeplatten
3. Kohlenstoffgebundene ungebrannte Tonerdeplatten
4. Keramisch gebundene Magnesiapplatten
5. Keramisch gebundene Zirkonoxidplatten

1. Die keramisch gebundenen Tonerdesorten gehören zu den ersten entwickelten Plattensorten, finden aber heutzutage noch ihre Anwendungen. Sie sind prinzipiell universell einsetzbar und können ohne Begrenzung der Plattengröße und Durchlauföffnung verwendet werden. Neben Tabulartonerde sind Mullit, Zirkonmullit und calcinierte Tonerde in den Plattensorten zu finden. Die Sorten weisen eine während der Fertigung entstehende keramische Bindung auf [5, 8].

Die keramisch gebundenen Tonerdesorten werden üblicherweise nach dem Brand mit Kohlenstoffträgern wie Steinkohlenteerpech imprägniert und danach getempert.

2. Die hoch-qualitativen Tonerdeplatten sind kohlenstoffgebunden und gebrannt. Nach dem positiven Einfluss des Kohlenstoffs in keramisch gebundenen Sorten (Imprägnierung), wurden Plattensorten mit Kohlenstoff in der Gefügematrix und als Bestandteil der Bindung entwickelt [8]. Typische eingesetzte Rohstoffe sind Tabulartonerde, Edelkorund, Zirkonkorund, Zirkonmullit sowie calcinierte Tonerde. Die Rohstoffe werden mit einem flüssigen Kohlenstoffträger gemischt und danach gepresst. Während der Trocknung härtet das eingesetzte Bindemittel aus. Bei der nachfolgenden Wärmebehandlung in reduzierender

Atmosphäre und einer Temperatur zwischen 500-1400°C bildet sich eine Koksmatrix. Der Prozess wird als „Verkokung“ bezeichnet. Die Bindung erfolgt somit über die verkokte Kohlenstoffmatrix. Verschiedene Antioxidantien (Si, B₄C, SiC) werden verwendet, um die Kohlenstoffbindung und weitere zugegebene Kohlenstoffträger vor der Oxidation zu schützen. Metallpulver, wie Si, bilden in einer reduzierenden Brennatmosfera SiC-Whisker, die das Gefüge noch zusätzlich verfestigen. Weiters können reaktive Pulver eingesetzt werden, um eine keramische Bindung zu bilden. Die Platten werden häufig zusätzlich imprägniert und getempert. [9]

Durch die Kohlenstoffbindung werden die großen Vorteile dieser Produktgruppe erzielt. Die Kohlenstoffbindung vereinigt mehrere günstige mechanische Eigenschaften, und zwar eine ausreichende Festigkeit bei einer gegenüber der keramischen Bindung verminderten Sprödigkeit und verringertem Elastizitätsmodul. Die vorhandenen Poren in der Matrix sind sehr fein (0,1-2µm) womit die Infiltration von Stahl und Schlacke minimiert wird [5,6]. Auch das Anhaften von Stahl und Schlacke auf der Oberfläche wird durch den vorhandenen Kohlenstoff erschwert (non-wetting). Der hohe Kohlenstoffgehalt bildet eine reduzierende Atmosphäre auf der Oberfläche und schützt so gegen einen FeO-Angriff.

Die kohlenstoffgebundenen Tonerdeplatten sind Produkte mit der höchsten Leistung und werden in allen Plattengeometrien verwendet. Unter gleichen Bedingungen zeigen die kohlenstoffgebundenen Tonerdeplatten eine bessere Haltbarkeit als keramisch gebundene Tonerdeplatten [7, 8].

3. Die ungebrannten kohlenstoffgebundenen Tonerdeplatten werden nicht hochgebrannt, sondern nur bei niedriger Temperatur getempert. Das Koksgewüst in der Matrix wird nicht vollständig vor dem Einsatz gebildet, sondern erst in-situ im Einsatz. Durch die verwendeten Rohstoffe Tabulartonerde und Edelkorund besitzen diese Platten ein gutes Korrosionsverhalten. Durch die Zugabe von Antioxidantien wird die Kohlenstoffbindung geschützt.

Ein Nachteil von diesen Produkten ist eine niedrigere Festigkeit im Temperaturbereich von 300-700°C im Vergleich zu gebrannten kohlenstoffgebundenen Sorten [10]. Das wird durch die Zersetzung der üblicherweise verwendeten Harzbindung verursacht. Oberhalb dieser Temperaturen wird durch Carbidbildung (metallische Additive und Kohlenstoff reagieren miteinander) die Gefügematrix verfestigt.

Wegen der Empfindlichkeit der Platte im Bereich von 300-700°C wird in bestimmten Fällen ein Verschleiß durch Oxidation an den Plattenrändern, wo diese Temperaturen herrschen können, beobachtet. Das Aufrauen der Arbeitsfläche ist auch eine Folge der niedrigeren Oxidationsbeständigkeit. Diese Plattensorten können in Stahlwerken eingesetzt werden, die mit kurzen Pfannenumlaufzeiten und kurzen Stillständen produzieren.

4. Der Rohstoff für Magnesiapplatten ist Sintermagnesia, wobei keine anderen Rohstoffe beigemischt werden. Die Plattensorten besitzen somit einen hohen MgO-Gehalt. Um eine Matrix-Sinterung zu gewährleisten, erfolgt der Brand bei einer Temperatur ab 1500°C. Diese Plattensorten werden üblicherweise anschließend imprägniert und getempert. Die MgO-Platten werden in speziellen Anwendungsbereichen eingesetzt, wobei der wichtigste Vorteil von MgO die hohe Korrosionsbeständigkeit ist, die besonders gegen basische Oxide ausgeprägt ist. Andererseits setzen die hohe Wärmedehnung und niedrigere Härte der Körner im Vergleich zu Al₂O₃ Grenzen bei der Herstellbarkeit der Platten bzw. deren Anwendung [7]. Diese Platten werden in Stahlwerksprozessen mit hoch-aggressiven Bedingungen eingesetzt, wie z.B. dem teilweisen Mitgießen von Schlacke, hohen Gießtemperaturen oder hohem Sauerstoff-Gehalt im Stahl. Die wichtigsten Anwender der Magnesiapplatten sind Betonstahlhersteller, in deren Aggregaten die Schiebersysteme und damit auch die Platten klein dimensioniert sind. [5, 7]

5. Die gebrannten Zirkoniapplatten sind, im Gegensatz zu allen anderen Plattenmaterialien, feinkeramische Produkte und benötigen einen eigenen Produktionsprozess. Dabei werden die Zirkonoxidrohstoffe sehr fein gemahlen, granuliert und gepresst. Wegen der hohen

Schwindung bzw. dem Modifikationswechsel während des Brandes werden zusätzlich spezielle Maßnahmen bei der Temperaturbehandlung ergriffen.

Die Zirkonoxidplatten weisen eine sehr hohe Festigkeit, eine ausgezeichnete Oberflächenhärte und eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf. Wegen der temperaturabhängigen Volumenänderung (Modifikationswechsel bei 900-1250°C) haben diese Materialien eine niedrige Temperaturwechselbeständigkeit. Dies wird durch eine Teilstabilisierung (Zugabe von MgO) verbessert, wobei die gesamte Wärmedehnung erniedrigt wird. Die ZrO₂-Platten werden üblicherweise als Tundishplatte oder Konverterschleiberplatten verwendet.

In Pfannenschleibersystemen stellt die niedrige Temperaturwechselbeständigkeit das größte Problem dar, weshalb bei diesen Aggregaten überwiegend ZrO₂-Inserts zum Einsatz kommen. Diese werden für Anwendungen mit einer hohen korrosiven Beanspruchung verwendet [11, 7].

4.1.3 Beanspruchungen und Verschleißphänomene von Schleiberplatten im Einsatz

Die Gesamtlebensdauer der Feuerfestteile eines Schleibersystems wird üblicherweise von den Schleiberplatten limitiert, da diese die höchste Beanspruchung und daher den größten Verschleiß erleiden. Die Platten sind im Einsatz durch eine Kombination von mehreren verschiedenen Verschleißarten beansprucht. Die erreichte Haltbarkeit der Platten wird entscheidend von den Gießbedingungen im Stahlwerk, den produzierten Stahlsorten und auch den Reinigungspraktiken des Gießkanals durch das Schleiberpersonal beeinflusst.

Allgemein kann, unter Berücksichtigung aller Einsatzparameter und unterschiedlichen Plattenmaterialien, von einer durchschnittlichen Haltbarkeit von vier bis sechs Güssen ausgegangen werden.

Die Auswahl einer Platte für bestimmte Einsatzbedingungen muss auf Basis jener Verschleißfaktoren erfolgen, welche die Haltbarkeit hauptsächlich begrenzen. Zumeist muss bei den Materialeigenschaften dabei ein Kompromiss eingegangen bzw. eine Priorisierung durchgeführt werden.

Der Gesamtverschleiß von Schleiberplatten wird von folgenden vier typischen Einflüssen dominiert:

- Risse durch Thermoschock
- Oxidation
- Aufrauen der Arbeitsfläche
- Korrosion

Diese wichtigsten Verschleißarten werden in den folgenden Kapiteln genauer betrachtet.

4.1.3.1 Thermoschock

Zu Beginn des Gießens erleidet die Platte einen enormen Thermoschock. Die Temperatur im nicht vorgewärmten Gießkanal beträgt circa 100-200°C. In den ersten Sekunden des Gießvorgangs steigt die Temperatur im Bohrloch wegen des durchfließenden Stahls auf 1550-1590°C. Die thermische Dehnung aufgrund des hohen Temperaturgradienten zwischen heißem Bohrloch und kaltem Plattenrand induziert Tangentialspannungen, welche die Zugfestigkeit des Werkstoffs bei weitem überschreiten. Die Bildung von sternförmigen Rissen, ausgehend vom Bohrloch, ist in der Folge nicht vermeidbar (Abbildung 6). Beim Kassetieren werden die keramischen Platten in einen Blechmantel eingemörtelt, um das weitere Öffnen der entstandenen Risse und ein Luftansaugen von außen durch diese Risse zu verhindern [12, 13].

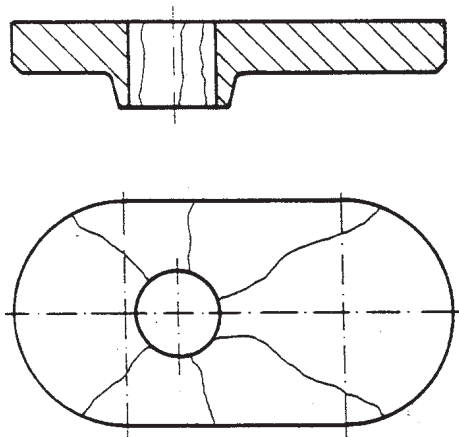


Abbildung 6: Thermoschockrisse auf der Schieberplatte

Eine mangelnde Thermoschockbeständigkeit kann zu dem Effekt des so genannten Spalling führen. Damit bezeichnet man das Ausbrechen von Bruchstücken auf der Drosselkante bzw. auf der Arbeitsfläche, die durch die zusätzlichen Querrisse zu den Thermoschockrisse entstanden sind. Abbildung 7 zeigt eine Magnesiaplatte mit einer rissigen Oberfläche und Spalling-Ausbrüchen nach einem Stahlguss. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 8 eine kohlenstoffgebundene Tonerdeplatte mit nur wenigen feinen Rissen nach fünf Stahlgüssen zu sehen.



Abbildung 7: MgO-Platte



Abbildung 8: C-gebundene Al₂O₃-Platte

Zur Bestimmung des Thermoschockverhaltens von Schieberkeramik wird jene Bruchenergie bestimmt, die für die Ausbreitung eines Risses notwendig ist [5, 14]. Dieser Wert wird für grobkeramische Schieberkeramikteile als signifikant angesehen, da in einer grobkeramischen Struktur immer eine gewisse Anzahl an „Fehlstellen“ enthalten ist. Die Ermittlung der minimalen Kräfteinwirkung, um einen Riss zu erzeugen liefert keine verwertbaren Aussagen, da die Rissbildung bei Schieberplatten, wie vorher genannt, aufgrund des Thermoschocks durch den fließenden Stahl nicht vermeidbar ist.

4.1.3.2 Aufrauung der Arbeitsfläche

Durch die Spannung in der Schiebermechanik wird ein Druck von 0,5-1,0 N/mm² auf die Plattenoberfläche aufgebracht und so die Abdichtung des Gießkanals gewährleistet. Die fixe Oberplatte und die bewegliche Unterplatte werden im Einsatz gegeneinander bewegt und es kommt zur Reibung zwischen den Platten (Abbildung 9). Durch den Kontakt mit dem Stahl bzw. der Schlacke reagiert die Oberfläche der Platten und das Material wird möglicherweise auch infiltriert. Die physikalischen Eigenschaften des reagierten Bereichs unterscheiden sich von jenen des Plattenmaterials darunter. Durch weitere

Plattenbewegungen können diese zwei Schichten voneinander losbrechen bzw. Material abplatzen, womit die Plattenoberfläche immer rauer wird.

Im entstandenen Hohlraum zwischen den Platten können sich so genannte Stahlzungen bilden. Im schlimmsten Fall kann der Gießkanal nicht mehr dicht geschlossen werden und ein Durchbruch des flüssigen Stahls die Folge sein.

Durch starke Drosselung der Platten, wobei der Gießstrahl ständig „korrigiert“ wird, wird eine sehr turbulente Stahlströmung verursacht, welche die Oberflächenaufrauung beschleunigt.

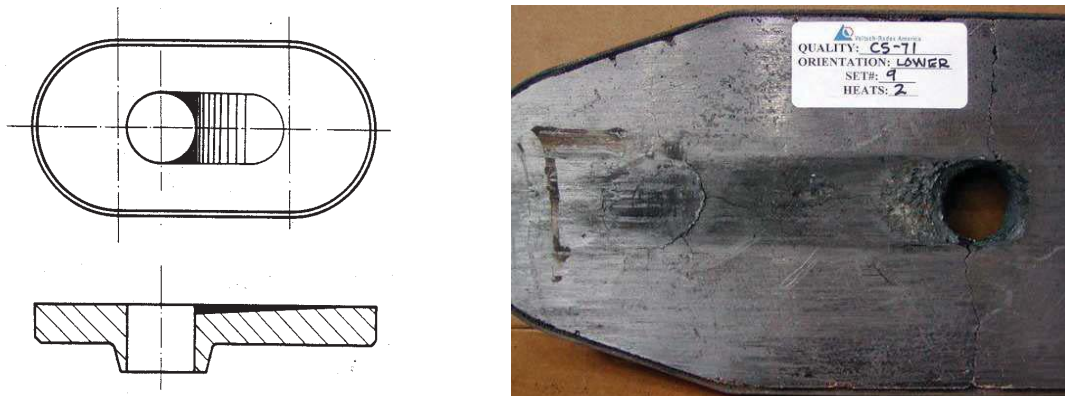


Abbildung 9: sichtbarer Materialabtrag durch Aufrauung der Arbeitsfläche der Platte

Durch Imprägnierung der Platten wird die Beständigkeit gegen das Aufrauen verbessert. Der Kohlenstoff des verkockten Tränkmittels bzw. die restlichen flüchtigen Anteile füllen die Poren und schmieren die Oberfläche. Die wichtigsten Materialeigenschaften im Hinblick auf eine Verminderung der Aufrauung sind eine hohe Festigkeit und ein dichtes Gefüge. Die Ebenheit der Platten wird bei der Plattennachbearbeitung kontrolliert und die Oberfläche mit speziellen Beschichtungsmitteln behandelt.

4.1.3.3 Oxidation

In kohlenstoffgebundenen, kohlenstoffhaltigen bzw. imprägnierten Schieberplatten kann die Oxidation eine wesentliche Rolle beim Gesamtverschleiß spielen. Dabei reagiert Sauerstoff mit dem Kohlenstoff des Plattengefüges. Diese Oxidation von Kohlenstoff kann entweder durch Luftsauerstoff oder durch die Reaktionen mit leicht-reduzierbaren Metalloxiden des Stahls, wie beispielsweise FeO und MnO, ablaufen.

Eine zusätzliche Oxidationsgefahr besteht durch eine starke Drosselung des Gießstrahls. Dabei bildet sich ein Unterdruck im Gießkanal, der das Risiko des Luftansaugens durch vorhandene Risse bzw. zwischen den Platten erhöht.

Die Oxidation resultiert bei kohlenstoffgebundenen Platten in einer Festigkeitserniedrigung und einem Abbröseln der Oberfläche durch den Verlust der Kornbindung und dadurch einem Aufrauen der Oberfläche [15]. Durch die Oxidation im Plattengefüge entsteht eine höhere Porosität bzw. erhöhte Porengröße, wodurch eine Infiltration von Stahl erleichtert wird. Die Infiltration von Schlacke wird dagegen durch die Reduktion des Benetzungswinkels der Plattenoberfläche aufgrund der Oxidation des Kohlenstoffs ermöglicht.

Der Plattenrand, wo eine Temperatur von ca. 500 °C während des Gießens herrscht, bzw. die Arbeitsfläche mit 1000-1300 °C, sind die am meisten gefährdeten Bereiche für eine Oxidation (Abbildung 10). Dieses Phänomen wird besonders bei ungebrannten kohlenstoffgebundenen Plattensorten beobachtet.

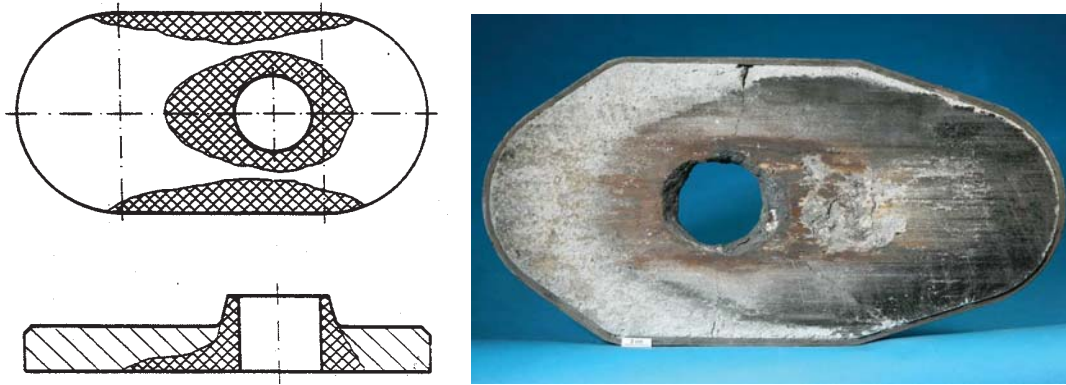


Abbildung 10: Oxidationserscheinung der Platte

Als Gegenmaßnahme werden bei kohlenstoffgebundenen Plattensorten Antioxidanten wie Al, Si und B_4C verwendet, die als sauerstoffaffine Metalle/Carbide mit dem Sauerstoff reagieren und dadurch den eingesetzten Kohlenstoff im Plattenmaterial schützen sollen.

Um die Restfestigkeit des Gefüges nach einer möglichen Oxidation hoch zu halten, werden reaktive Pulver, die zu einer Keramisierung führen, verwendet.

4.1.3.4 Korrosion

Im Rahmen dieser Arbeit wird unter Korrosion die Lösung von Refraktäroxiden von z. B. einer Schieberplatte in zugeführte Schmelzen verstanden.

Die Korrosion auf einer Schieberplatte und die darauf folgende Erosion durch Stahlschmelze führt zu einer Verbreiterung des Gießlochs. Der Arbeitsflächenverschleiß ist üblicherweise eine Kombination von Korrosion und schon zuvor genannten Verschleißfaktoren wie Oxidation und Aufrauung. Dies resultiert in einem Materialverlust bzw. der Bildung von Anbackungen und Reaktionsprodukten auf der beschädigten Arbeitsfläche. Die Vergrößerung des Bohrlochs wird in der Praxis selten als begrenzender Faktor für die Haltbarkeit angesehen - im Gegensatz zum Verschleiß der Arbeitsflächen, welcher wesentlich kritischer ist (Abbildung 11).



Abbildung 11: Lochausweitung und Arbeitsflächenverschleiß als ein Resultat der Korrosion

Die Prozesse der Pfannenmetallurgie, welche von den produzierten Stahlsorten bzw. der jeweiligen Stahlwerkspraxis abhängen, haben einen großen Einfluss auf die Korrosionserscheinungen der Schieberplatten.

Die Korrosionsmechanismen von Schieberplatten werden in den folgenden Kapiteln genauer betrachtet.

4.2 Pfannenmetallurgie in der Stahlherstellung

Stahlwerke können entsprechend Abbildung 12 nach den Hauptherstellungsaggregaten in Elektro-Ofen-Stahlwerke und Konverterstahlwerke unterteilt werden. Die Elektrostahlwerke produzieren in der unteren Qualitätskategorie aufgrund ihrer Spurenelementbelastung (Hauptrohstoff ist Stahlschrott) zumeist Langprodukte für Anwendungen in der Bauindustrie. Die Herstellung von hochlegiertem Stahl erfolgt in eigenen Elektrostahlwerken. In den Konverterstahlwerken werden die Flach- und Langstahlprodukte auf höherem Qualitätsniveau hergestellt [1].

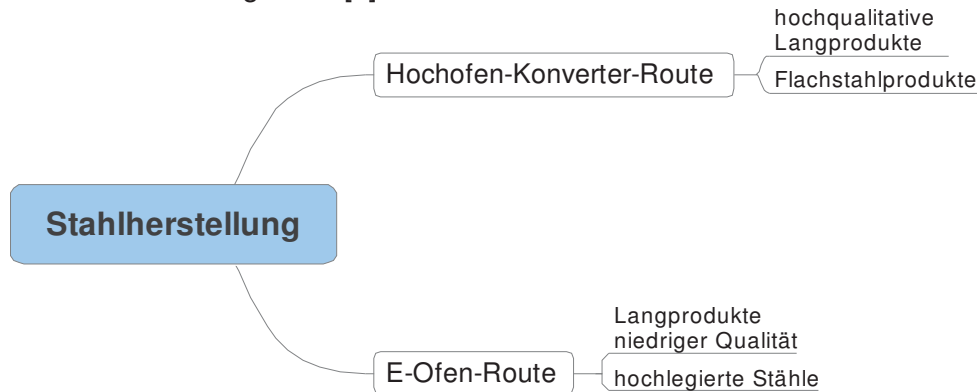


Abbildung 12: Stahlherstellung nach Hauptaggregaten

Nach dem Schmelzaggregat (Elektro-Ofen bzw. Konverter) weist der Stahl noch nicht die Zielzusammensetzung bzw. entsprechenden Eigenschaften auf. Die Ziele und Aufgaben sind je nach geforderter Stahlqualität unterschiedlich. Einen wesentlichen Beitrag zur Erreichung der geforderten Stahleigenschaften leistet die Sekundärmetallurgie in der Pfanne durch die Absenkung und Feineinstellung von wesentlichen Begleitelementen (z.B. Sauerstoff, Schwefel). Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte (Oxide, Sulfide) sollen in einem hohen Ausmaß in die Pfannenschlacke abgeschieden werden bzw. die möglicherweise im Stahl verbleibenden Einschlüsse sollen in eine unkritische Form modifiziert werden. Weitere metallurgische Aufgaben in der Pfanne sind das Legieren des Stahls, die Einstellung der Schmelztemperatur bzw. die Homogenisierung der Schmelze [16].

In den nächsten Kapiteln werden die Stahlbehandlungen Desoxidation und Calciumbehandlung (Einschlussmodifikation bzw. Entschwefelung) genauer betrachtet. Das Augenmerk wird, zusätzlich zu einer Begriffsdefinition, auf die durch die Behandlungen entstehende Einschlüsse gerichtet. Der Hintergrund dafür ist die Tatsache, dass ein Teil der Einschlüsse im Stahl bleibt und während des Gießvorganges in Kontakt mit den Feuerfestbauteilen des Schiebersystems kommen kann. Diese hauptsächlich oxidischen Einschlüsse können in Folge durch chemische Reaktion die Feuerfestkomponenten korrodieren.

Der Gießvorgang aus der Pfanne in den Verteiler ist üblicherweise ein Kompromiss zwischen einem schlackenfreien Giessen und einer möglichst hohen Stahlausbeute. Es werden verschiedene Methoden praktiziert, deren Einsatz stark von den Reinheitsanforderungen der jeweiligen Produktpalette eines Stahlwerks abhängig ist [38]. In Kapitel 4.2.3 wird auf die Bedeutung und Verwendung von Pfannenschlacken bzw. Schlackenfrüh-erkennungssystemen im Gießbetrieb eingegangen, da auch eine kleinere, mitgegossene Schlackenmenge bedeutend für den Verschleiß der Feuerfestbauteile im Schiebersystem sein kann.

Schließlich wird in Kapitel 4.2.4 die Praxis des so genannten Freibrennens des Gießkanals beschrieben, das nach jedem Stahlguss praktiziert wird. Dabei wird durch eine gezündete

Sauerstofflanze das erstarrte Stahl/Schlackengemisch im Gießkanal aufgeschmolzen. Es kommt zu einer Oxidation von Stahl- bzw. Legierungselementen bzw. Wiederverflüssigung der vorhandenen Pfannenschlacke, die mit den Feuerfestoxiden reagieren können.

Die oben angesprochenen Oxide (Stahleinschlüsse, Schlackenbestandteile bzw. oxidierte Stahl/Legierungselemente) werden in der weiteren Arbeit als „Fremdoxide“ bezeichnet, um sie von den Oxiden des feuerfesten Materials unterscheiden zu können.

4.2.1 Stahldesoxidation

Die Anwesenheit von Sauerstoff im Stahl hat im Allgemeinen eine Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften zur Folge. Der schädliche Einfluss von Sauerstoff basiert auf der unterschiedlichen Löslichkeit von Sauerstoff im Stahl bei verschiedenen Temperaturen. Die maximale Löslichkeit von Sauerstoff in Eisen wird bei 1600 °C erreicht und beträgt 2100 ppm, während bei Raumtemperatur nur 1 bis 10 ppm Sauerstoff gelöst werden. Mit fortschreitender Erstarrung „seigert“ Kohlenstoff aus den Randzonen der Bramme in die noch flüssige Mitte. Durch die Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoff kann es zur Bildung von Kohlenmonoxid kommen, wobei die entstehenden Gasblasen im Stahlinneren verbleiben können. Der erstarrte Stahl zeigt in Folge über den ganzen Querschnitt verteilt Blasen. Solchen Stahl nennt man „unberuhigten Stahl“, weil der vergossene Stahl durch die Gasbildung in der Kokille „kocht“. Mit anderen vorhandenen Elementen wie z.B. Fe, Mn, Si, Al kann es auch zur Bildung von flüssigen oder festen Oxiden kommen. Wenn diese als oxidische Einschlüsse im Stahl verbleiben, kann auch das zu einer Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften führen [17, 18].

Die Entfernung von Sauerstoff aus dem Stahlbad durch verschiedene Verfahren wird im Allgemeinen als Desoxidation bezeichnet.

Die verwendeten Desoxidationsverfahren sind:

1. Desoxidation und Entgasung von Schmelzen im Vakuum
2. Diffusionsdesoxidation über Schlacke mit hohem Sauerstoffaufnahmevermögen
3. Fällungsdesoxidation

Die Vakuumbehandlung von Flüssigstahl dient dazu geringe Gehalte von Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff einzustellen. Diese Behandlung wird meistens in so genannten RH-Anlagen durchgeführt. Eine zweite mögliche Anlage für diese Behandlung ist eine Pfannenstandentgasung.

Nach [19] lautet die wesentliche Reaktion für die Sauerstoffentfernung: $[C] + [O] \rightleftharpoons \{CO\}$, wobei die Gleichgewichtskonstante der Reaktion K_{CO} wie folgt definiert wurde:

$$K_{CO} = \frac{a[C] \times a[O]}{p\{CO\}} \quad a[x], p\{y\} \dots \text{Aktivität des Elements bzw. Partialdruck der Verbindung}$$

D.h. die Desoxidation wird durch niedrige CO-Partialdrücke begünstigt. Der übliche Druck für die Vakuum-Kohlenstoffdesoxidation liegt bei ca. 0,01 bar, und die erreichbaren Endsauerstoffgehalte liegen bei 25-40 ppm [19].

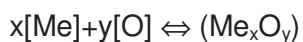
Bei der Diffusionsdesoxidation wird im Prinzip der Sauerstoffgehalt der Stahlschmelze durch Gleichgewichtsreaktionen mit (FeO_n) aus der Schlacke eingestellt, d.h. ein Gleichgewicht zwischen der Sauerstoffaktivität im Stahlbad $a[O]$ und der Eisenoxidaktivität in der Schlacke $a(FeO_n)$ angestrebt. Eine niedrige (FeO_n) -Aktivität ist die Voraussetzung für eine gute Desoxidation, was durch eine ständige Rückreduktion des FeO_n oder eine entsprechende

Zusammensetzung der Schlacke (möglichst wenig Mitlaufschlacke aus dem Konverter) erreicht wird.

Bei der Diffusionsdesoxidation wird der Stofftransport zur Grenzfläche zwischen Stahlbad und Schlacke durch Strömungsvorgänge im Stahlbad bestimmt. Innerhalb der Grenzschicht erfolgt der Stofftransport durch Diffusion. Diese Vorgänge führen zu einer vergleichsweise langen Behandlungsdauer [17, 19].

Der Sauerstoff wird im Stahl durch die Zugabe von Elementen abgebaut, die eine hohe Sauerstoffaffinität besitzen bzw. mit Sauerstoff stabile Oxide bilden. Wesentlich ist dabei, die entstehenden Desoxidationsprodukte soweit wie möglich zur Abscheidung zu bringen, da sie Verunreinigungen im Stahl darstellen. Ein Spülen der Stahlschmelze mit Argon oder elektromagnetisch mittels Induktionsspulen begünstigt die Abscheidung der Desoxidationsprodukte [17].

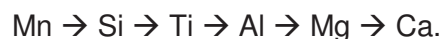
Die Fällungsdesoxidation überführt den Sauerstoff des Stahlbads in eine schwer lösliche Metalloxidverbindung und läuft nach der folgenden allgemeinen Formel ab:



Reaktionen in dieser Form laufen immer in beide Richtungen ab, wobei sich abhängig von Temperatur und Druck ein Gleichgewicht zwischen Reaktanten und Produkten einstellt. Durch die Wahl von Temperatur bzw. Druck kann die Lage des Gleichgewichts beeinflusst werden. Für die genannte Reaktion kann die Gleichgewichtskonstante K – auch als Desoxidationskonstante bezeichnet - wie folgt angegeben werden:

$$K_{\text{Me}} = \frac{a(\text{Me}_x\text{O}_y)}{a[\text{Me}]^x \times a[\text{O}]^y} \quad a[x], a(y) \dots \text{Aktivität des Elements bzw. der Verbindung}$$

Je kleiner die Desoxidationskonstante ist, desto wirksamer ist das Desoxidationsmittel und desto geringer sind die resultierenden Sauerstoffgehalte im Stahl. Die Wirksamkeit der verwendeten Desoxidationsmittel steigt in der angegebenen Reihenfolge von Mangan zu Calcium:



Die Effektivität von verschiedenen Desoxidationsmitteln wird folgend in Abbildung 13 dargestellt.

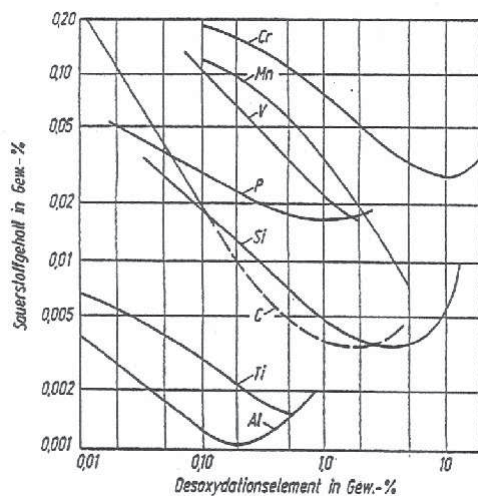


Abbildung 13: Sauerstoffgehalt im Stahl in Abhängigkeit des eingesetzten Desoxidationsmittels und dessen Gehalts [19]

Wenn eine Stahlsorte z.B. Mangan oder Silicium als Legierungselement aufweist, wird auch die Desoxidation zumindest teilweise mit diesen Elementen durchgeführt. Stähle mit hohem Kohlenstoffgehalt können ebenfalls teilweise mit Kohlenstoff desoxidiert werden.

Der Gehalt an Sauerstoff im Stahl wird in der Praxis auf drei Desoxidationsstufen verringert [17, 20]:

Tabelle 1: Desoxidationsstufen von Stahl

Stahlsorte	Sauerstoffgehalt im Stahl in ppm bei 1600 °C
unberuhigt	120 – 250
halbberuhigt	30 – 120
vollberuhigt	2 – 30

Während des Abstichs aus dem Konverter (oder Elektro-Ofen) in die Pfanne wird ein großer Teil des gelösten Sauerstoffs im unberuhigten Stahl durch die Zugabe von Desoxidationsmitteln (z.B. FeSi, FeMn, Al) gebunden. Nachfolgend kann der dann halbberuhigte Stahl je nach Anforderungen vollberuhigt werden [21].

Die vollberuhigten Stähle werden für Anwendungen eingesetzt, die hohe Anforderungen an den Kern des Materials stellen, aber nur geringe an die Oberfläche: Schmiederohteile, dynamisch belastete Teile (Alterungsbeständigkeit) oder massive Teile für die spanende Bearbeitung. Eine Anwendung für halbberuhigten vergossenen Stahl besteht dort, wo geringe Anforderungen an den Kern aber hohe an die Oberfläche gestellt werden: Drähte, Flachprodukte und Bandstahl [22].

Unterschiedliche Desoxidationsmittel und –kombinationen für die Entfernung von gelöstem Sauerstoff aus Stahl bzw. die entstehenden Desoxidationsprodukte sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst [23]:

Tabelle 2: eingesetzte Desoxidationsmittel, Desoxidationsprodukte und Restsauerstoffgehalte

Desoxidationselement in Gew. %	Desoxidationsprodukte	Sauerstoffgehalt in ppm nach [23] bei 1600 °C	Sauerstoffgehalt in ppm nach [24]
Mn (0,85% Mn) FeMn	Festes MnO-FeO	300-500	100-200
Si (0,16% Si) FeSi	Festes SiO ₂	150-160	
Mn-Si (0,85% Mn, 0,16% Si)	Flüssige Mn-Silikate	120-130	50-70
Mn-Si-Al (0,85% Mn, 0,16% Si, 0-0,001% Al)	Flüssige Mn-Al-Silikate	75-130 abhängig von Al-Menge	25-40
Al (0,02% Al)	Festes Al ₂ O ₃	4-5	2-4

Angewandte Verfahren und Desoxidationsmittel in der Praxis

Wenn niedrige Sauerstoffgehalte gefordert sind, wird Aluminium allein oder in Kombination mit anderen Desoxidationsmitteln verwendet.

Laut [25] zählen Reifendrahtstahl und Schienenstahl zu jenen Stahlsorten, die mit Mangan-Silicium (Mn-Si) desoxidiert werden sollen. Die Zusammensetzung der entstehenden Reaktionsprodukte soll jene von Spessartin sein (Abbildung 15: Phasendiagramm SiO₂-MnO-Al₂O₃). Andererseits können auch Einschlüsse mit einer Zusammensetzung im Bereich von Anorthit und Pseudo-Wollastonit (Abbildung 14: Phasendiagramm CaO-SiO₂-Al₂O₃), die

ein Resultat der Reaktionen zwischen Stahlschmelze und Schlacke sind, gefunden werden [17].

Bei Reifendrahtstahl wird der Knüppel auf einen sehr dünnen Draht gezogen und schon einzelne harte Al_2O_3 Einschlüsse können zur Unterbrechung des Prozesses führen. Bei Schienenstahl neigen die Tonerde-Einschlüsse zur Ausscheidung an die Oberfläche der Schiene. Schienen sind Stahlprodukte, die extremen Lastwechseln ausgesetzt sind. Einschlüsse, die Spannungen im Material aufbauen (Al_2O_3 , $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, TiN/TiC), führen zu Schäden, die als so genanntes „heading“ bezeichnet werden [17].

Das vorher Genannte gilt auch für die Wälzlagerstähle, deren wichtigste Eigenschaft eine hohe Ermüdungsfestigkeit ist. Den schädlichsten Einfluss auf die Ermüdungsfestigkeit des Stahls zeigen Calciumaluminat gefolgt von reinem Aluminiumoxid und Spinellen. Sulfide und Silikate hingegen weisen nach der Erfahrung der Hersteller keine negative Wirkung auf die Ermüdungsfestigkeit auf. Bei den Wälzlagerstählen wird der Sauerstoffgehalt von ca. 10 bis 15 ppm mittels Si-Zugabe und weiterer pfannenmetallurgischer Maßnahmen erreicht [26].

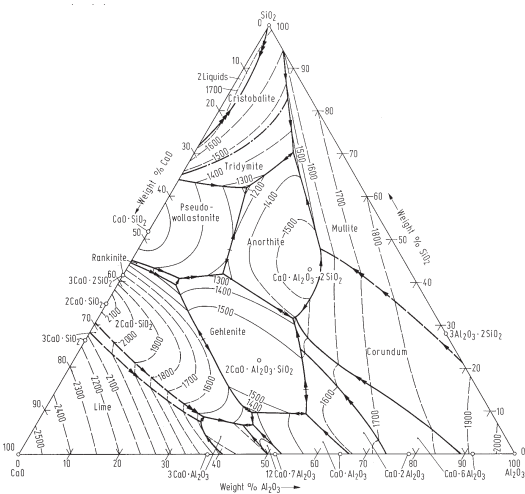


Abbildung 14: Phasendiagramm $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
Zusammensetzung der Einschlüsse
(Quelle: Phase Diagrams for Ceramists, ACerS, Columbus, Ohio, 1964)

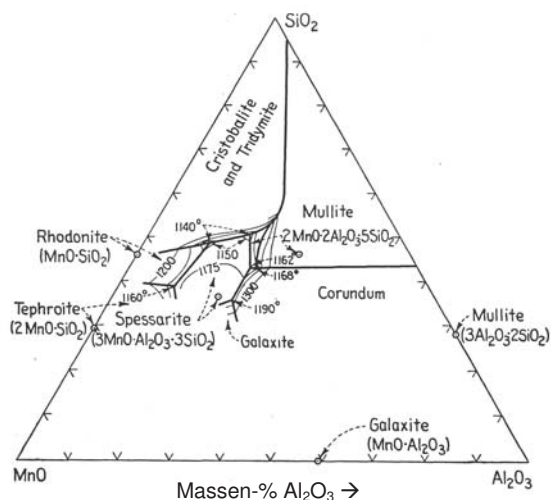


Abbildung 15: Phasendiagramm $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$
Zusammensetzung der Einschlüsse
(Quelle: Phase Diagrams for Ceramists, ACerS, Columbus, Ohio, 1964)

Zusammenfassend ist die Auswahl der Desoxidationsmittel ein Kompromiss aus erlaubtem Sauerstoffendgehalt im Stahl, erlaubter Einschlussart im Stahl, vorhandenen Stahllegierungselementen, zur Verfügung stehender Aggregate (Vakuumanlage) und dem Preis der Desoxidationsmittel.

4.2.2 Calciumbehandlung zur Einschlussmodifikation und Entschwefelung

Calciumverbindungen werden häufig als Additiv in der Pfannenmetallurgie verwendet. Es wird als Desoxidationsmittel, für die Einschlussmodifikation und die Entschwefelung von Stahlschmelzen eingesetzt. In diesem Kapitel wird auf die Prozesse bei der Einschlussmodifikation und der Entschwefelung eingegangen.

Einschlussmodifikation

Im Zuge der metallurgischen Behandlungen werden die Stahlschmelze verschiedenste Elemente zugeführt. Je nach der örtlichen Konzentration und der Kombination dieser Elemente entstehen vielfach nichtmetallische Phasen im Stahl, die als Einschlüsse

bezeichnet werden. Sie kommen als Oxide, Sulfide oder Nitride vor. Die gebildeten Einschlüsse können bei Temperaturen des flüssigen Stahls in flüssiger oder fester Form existieren [17].

Einschlüsse werden nach ihrer Größe in Mikro- und Makroeinschlüsse eingeteilt. Als Mikroinschlüsse werden die natürlichen Einschlüsse des Systems bezeichnet, die teilweise nicht abtrennbar sind. Unter Mikroinschlüssen werden die Desoxidationsprodukte Al_2O_3 (bzw. Calciumaluminat), Mangansilikate und Mn-Al-Silikate wie auch Mangansulfide und Titanitride verstanden. Makroeinschlüsse dagegen sind von Prozessen abhängig und können durch Änderungen im Prozess entfernt werden. Die Makroeinschlüsse können Korrosionsprodukte von feuerfestem Material, emulgierte flüssige Partikel von Schlacke oder agglomerierte Einschlüsse sein [27]. Auch nach [28, 29] werden die Einschlüsse nach der Größe definiert: Makroeinschlüsse sind größer als $20\mu\text{m}$ und Mikroinschlüsse kleiner.

Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit besteht zwischen exogenen Einschlüssen und endogenen Einschlüssen [19]. Die exogenen Einschlüsse gelangen von außen in den Stahl, z.B. vom Feuerfestmaterial durch korrosiven Verschleiß, Thermoschock oder Erosion. Andererseits können durch starke Turbulenz in der Schlacke-Schmelze Grenzfläche, welche z.B. durch die Gießströmung oder intensive Spülung verursacht wird, Schlackenteile in die Schmelze mitgerissen werden. Die Größe von exogenen Einschlüssen beträgt im flüssigen Zustand $10 - 300\mu\text{m}$ und im festen Zustand weniger als $50\mu\text{m}$ [30].

Endogene Einschlüsse sind Produkte von in der Schmelze oder während der Erstarrung ablaufenden Reaktionen, wie z.B. Desoxidations- und Entschwefelungsreaktionen [19]. Typische oxidische endogene Einschlüsse von Desoxidationsreaktionen sind in der folgenden Tabelle angeführt [30]:

Tabelle 3: Typische oxidische endogene Einschlüsse von Desoxidationsreaktionen

Stahl Art	Einschlussart	Kommentare
Al beruhigt	Aluminiumoxide	gebildet in flüssigem Stahl nach der Desoxidation; feste Einschlüsse
Mn/Si beruhigt	Mn-Silikate, Mn-Al-Silikate	gebildet in flüssigem Stahl nach Desoxidation und während der Abkühlung in der Kokille; flüssige und feste Einschlüsse
Al beruhigt, Calcium-behandelt	Ca-Aluminat	gebildet durch Reaktion mit Aluminiumoxid; flüssige Einschlüsse
Al beruhigt, Rest-Magnesium	Mg-Aluminat	gebildet durch Reaktion mit Aluminiumoxid; feste Einschlüsse

Reine Oxide (Al_2O_3 , SiO_2 , MnO) sind hochschmelzend und schwer verformbar. Besonders leicht verformbar sind dagegen Mangansilikate und Mangan-Aluminium-Silikate [19].

Die nichtmetallischen Einschlüsse sollen in der Regel so vollständig wie möglich aus dem Stahl in die Schlacke abgeschieden werden. Laut [30] dauert das Aufschwimmen eines $100\mu\text{m}$ großen Einschlusses aus 2,5 Meter Tiefe im Stahl in die Schlacke ca. 5 Minuten. Wenn der Einschluss ca. $20\mu\text{m}$ groß ist, dauert das Entfernen 120 Minuten. Bei einem Pfannenbehandlungsvorgang von circa 30-40 Minuten hätten daher die kleineren Desoxidationsprodukte nicht genügend Zeit in die Schlacke zu gelangen. Die natürliche, langsame Bewegung kann aber durch die Gasspülung des Stahlbades beschleunigt werden. Ein Teil der Einschlüsse kann jedoch im Stahl verbleiben. Diese verbleibenden Einschlüsse können sich bei der Weiterverarbeitung und im Produkt sehr unterschiedlich verhalten. Sie können bei angewandten Warmformgebungstemperaturen plastisch verformbar oder

unverformbar sein. Beim Abkühlen können sie Spannungen aufbauen oder Hohlräume bilden [17].

Mit dem Begriff „Einschlussmodifikation“ werden die metallurgischen Maßnahmen bezeichnet, welche die Einschlussbildung so beeinflussen, dass die im Stahl verbleibende Einschlüsse beim Vergießen nicht zu Problemen führen. Ein Beispiel für solche Probleme durch Einschlüsse ist das Zuwachsen des Ausgussystems des Stranggießverteilers während des Abgießens durch Anlagerungen von Oxiden, Sulfiden und Nitriden (Clogging).

Bei aluminiumberuhigten Stahlsorten wird häufig eine Calciumbehandlung der Stahlschmelze durchgeführt. Calcium wird z.B. in Form von CaSi, CaSiAl oder CaC₂ in die Stahlschmelze eingegeben. Welche Calciumverbindung gewählt wird, hängt vom Ziel der jeweiligen Behandlung ab. Durch Verwendung von Calcium werden die hochschmelzenden Aluminiumoxide zu leicht verformbaren Calciumaluminaten mit niedrigerem Schmelzpunkt modifiziert. [31, 32]

Calciumzugabemethoden sind durch die physikalischen Eigenschaften von Calcium begrenzt. So hat Calcium eine niedrige Rohdichte von 1,5 g/cm³ und eine sehr niedrige Löslichkeit im Eisen. Die Verdampfungstemperatur von Calcium liegt bei 1484 °C und der Partialdruck beträgt 1,6 bar bei einer Temperatur von 1600 °C. Dadurch ergibt sich, dass Calcium sehr schnell tief in die Stahlschmelze eingebracht werden muss, wo der ferrostatische Druck die unmittelbare Verdampfung und den Verlust von Calcium verhindert. Für einen guten Reaktionsumsatz soll das Calcium fein und gleichmäßig in der Stahlschmelze verteilt werden. Die am häufigsten verwendeten Techniken für die Ca-Einbringung sind die Pulverinjektion bzw. die Verwendung von Fülldraht. Die typische verwendete Menge liegt zwischen 0,5 - 2,0 kg Ca/Tonne Stahl, womit sich ein Gehalt von 40 ppm Ca im Stahl ergibt [31].

Die Modifikation des Aluminiumoxideinschlusses zu einem Calciumaluminat erfolgt nach der Reaktion [32]:



Entschwefelung

Schwefel ist im Stahl unerwünscht, da dieses Element seine mechanischen Eigenschaften ungünstig beeinflusst [17]. Nur in Automatenstählen ist das Vorhandensein von Schwefel mit circa 10-50ppm wegen der leichteren Bearbeitung des Stahls (Spanbildung) erwünscht [32].

Durch das Einbringen von Metallen, die den Schwefel binden, kann die Stahlschmelze entschwefelt werden. Die Wirksamkeit der Entschwefelungsmittel steigt in der Reihenfolge:



In den meisten Fällen wird Calcium eingesetzt, da es eine hohe Affinität zu Schwefel aufweist und so niedrigste Schwefelgehalte im Stahl ermöglicht. Bei Einsatz von Calcium wird mit Schwefel die Verbindung Calciumsulfid gebildet, die in die Schlacke aufgenommen werden soll.

Da, bei ausreichend hohem Sauerstoffpartialdruck, die Oxide der eingesetzten Entschwefelungsmittel stabiler als die zu bildenden Sulfide sind, kann die Entschwefelung immer erst nach der Desoxidation durchgeführt werden. Für die Einstellung niedrigster Schwefelgehalte im Stahl wird eine Volldesoxidation als vorhergehender Schritt benötigt [17, 19].

Die Entschwefelung kann durch eine reaktionsfähige und flüssige Pfannenschlacke mit hoher Basizität, welche die gebildeten Einschlüsse aufnimmt, unterstützt werden. Weitere vorteilhafte Bedingungen für die Entschwefelung sind eine turbulente Durchmischung des Bades und damit ein effektiver Transport von Schwefel an die Grenzfläche von Bad und Schlacke [17].

4.2.3 Schlackenführung in der Pfanne bzw. Schlackenfrüherkennung

Die metallurgischen Ziele und der Erfolg der Prozesse in der Gießpfanne werden in großem Maße durch die Menge und Zusammensetzung der Pfannenschlacke beeinflusst, welche durch die metallurgischen Prozesse gebildet wird [33]. Die Pfannenschlacken bilden sich aus zugegebenen Schlackenbildnern und gebildeten Desoxidationsprodukten, aber auch die Mitlaufschlacke aus dem Konverter (Frischschlacke), verbrauchtes Feuerfestmaterial und Restschlacke der vorhergehenden Schmelze in der Pfanne sind wesentliche Komponenten.

Preßlinger [34] bzw. Cappel et al. [35] führen die grundsätzlichen Aufgaben der Schlacken in der Sekundärmetallurgie wie folgt an:

metallurgische Aufgaben	Aufnahme von Desoxidationsprodukten zur Verbesserung des oxidischen Reinheitsgrades
	Entschwefelung
verfahrenstechnische Aufgaben	Vermeidung von Reoxidation durch Luftkontakt
	Isolierung zur Vermeidung der Temperaturverluste des flüssigen Stahls
	Schutz der feuerfesten Ausmauerung

Die Schlackenanforderungen für jede hergestellte Stahlsorte sind unterschiedlich, wodurch auch die jeweilige Schlackenchemie variiert. Als Beispiele nennt Preßlinger [34] einerseits die ULC-Stahlsorten, wobei die Schlacke im wesentlichen den Stahl vor der Reoxidation schützen soll und andererseits die Baustahlsorten, wobei die Entschwefelung mit Hilfe einer geeigneten Schlackenbehandlung durchgeführt wird.

Die Hauptkomponenten der Pfannenschlacke sind $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-MnO-MgO}$. Die Pfannenschlacken können anhand der Basizität in niedrigbasische und basische Schlacken eingeteilt werden, wobei die Basizität durch die Formel $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ definiert wird [33].

Die Basizität hat laut Reisinger et al. [36] einen wesentlichen Einfluss auf den invarianten Punkt der jeweiligen Schlacke. Eine Schlacke mit der niedrigeren Basizitätszahl von 1,1 hat einen invarianten Punkt von ca. 1300 °C und eine hochbasische Schlacke mit einer Basizität von 1,8 einen invarianten Punkt von ca. 1390 °C.

Schlackenführung in Abhängigkeit der Stahlsorte

Den Zusammenhang zwischen hergestellter Stahlsorte, verwendeter Pfannenschlacke und durchgeführter Pfannenbehandlung haben Posch et al. [33, 37] und Cappel et al. [35] anhand von Beispielen vorgestellt.

Tabelle 4: Pfannenschlackenzusammensetzung verschiedener Stahlsorten

Stahlsorte	CaO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	MgO %	FeO %	MnO %	S %	Basizität
ULC (IF) Flachstahl	26	36	7	9	13	6	0,01	0,6
St 37 Typ Baustahl	51	30	4	8	4	3	0,21	1,5
X 70 Typ Rohrstahl	55	23	10	10	1	1	0,35	1,7
Schienenstahl, Kugellagerstahl, Reifendrahtstahl nach [7]	ca. 40	ca. 10	ca. 50	ca. 2	n.v.	ca. 4	n.v.	0,7

n.v. ... Wert nicht vorhanden

Die niedrig-kohlenstoffhaltigen ULC-Stähle, die eine hohe Verformbarkeit zeigen, werden hauptsächlich für Tiefziehgüten in der Automobilindustrie eingesetzt. Bei der Herstellung dieser Stähle verwendet man eine Schlacke, die eine niedrige Basizität von ca. 0,6 hat. Nach Cappel et al. [35] werden ULC-Stähle (IF-Stähle) mit Aluminium desoxidiert, aber die Einschlüsse anschließend nicht mit Calcium modifiziert. Auch der Entschwefelungsgrad ist niedrig. Das erklärt den relativ hohen Al₂O₃-Gehalt in der Schlacke (36%) sowie den niedrigen CaO-Gehalt (26%). Die Stähle sollen einen sehr niedrigen Kohlenstoffgehalt aufweisen, was durch intensive Entkohlung (Spülbehandlung bzw. Vakuumentkohlung) erreicht wird. Eine ULC - Schlacke zeigt höhere Gehalte an FeO (13%) und MnO (6%) im Vergleich zur einer Pfannenschlacke anderer Stahlsorten.

Für die Herstellung von Baustahl des Typs St37 (DIN 17100) wird dagegen eine hochbasische Schlacke (Basizität 1,5) verwendet. Für diese Stahlsorte ist ein niedriger Schwefelgehalt wichtig, was nach der Behandlung in der Schlacke durch einen relativ hohen Schwefelanteil (0,21%) und auch hohen CaO-Gehalt (51%) zu sehen ist [33].

Eine Si-legierte Stahlsorte des Typs X70 für die Rohrherstellung wird mit CaSi tiefentschwefelt. Dabei ist wichtig, dass die Schlacke niedrige Gehalte an FeO (1%) und MnO (0,5%) aufweist, um die Reoxidation von Schwefel zu verhindern. Die Schlacke ist hochbasisch (Basizität 1,7) mit einem hohen CaO-Gehalt (55%) und auch hohen Schwefelgehalt (0,35%) nach der Behandlung. Die Schlacke weist eine etwas höhere SiO₂-Menge (10%) auf [33], was auf die Si-Legierung und die CaSi Behandlung des Stahls zurückzuführen ist.

Bei bestimmten Stahltypen, wie z.B. Schienenstähle, Kugellagerstähle und Stahldrähte höchsten Reinheitsgrades, muss die Al-Verwendung bzw. Al₂O₃-Entstehung vermieden werden. Bei der Herstellung solcher Stahlsorten, die typischerweise mittel- bis hochkohlenstoffhaltig sind, haben sich Pfannenschlacken im Wollastonitbereich bewährt. Diese Schlacken liegen im niedrig-basischen Bereich, womit der SiO₂-Gehalt deutlich höher ist, als bei basischen Schlacken (Zusammensetzung der Schlacke siehe Tabelle oben [29]). Die Desoxidation dieser Stahlgüten erfolgt durch Si/Mn-Zugabe bzw. durch Kohlenstoff oder/mit Vakuumbehandlung.

Vermeidung des Schlackenmitlaufs

Am Ende des Gießens wird der Gießkanal geschlossen, um den Schlackenmitlauf zu minimieren. Die eingesetzten Methoden zur Vermeidung des Schlackenmitlaufs in einem

Konverterstahlwerk unterscheiden sich von jenen in einem Elektrostahlwerk. In der Tabelle 5 werden die eingesetzten Methoden von 34 deutschen Stahlwerken zusammengefasst [38].

Tabelle 5: Häufigkeit der Maßnahmen zur Verringerung des Schlackenmitlaufens aus der Pfanne [38]

Einsatz der Maßnahmen zur Verringerung des Schlackenmitlaufens	Konverterstahlwerk			Elektrostahlwerk		
	vergossenes Format			vergossenes Format		
	Brammen	Vorblöcke	Knüppel	Vorblöcke	Knüppel	Blockguss
Visuelle Gießstrahlüberwachung	14%	17%	-	25%	75%	-
Visuelle Überwachung der Tundishbadoberfläche	29%	33%	-	50%	25%	-
Elektromagnetische Schlackendetektion	71%	50%	100%	25%	25%	40%
Sumpffahrweise*	-	50%	30%	25%	38%	100%
Überwachung des Füllgewichtes der Pfanne	14%	67%	33%	50%	50%	80%
Schräger Pfannenboden	14%	67%	33%	25%	38%	40%
Kippen der Pfanne	14%	-	-	25%	13%	

*ein Sumpf aus Stahlschmelze und Schlacke verbleibt in der Pfanne und wird separat aus der Pfanne gekippt

Als Hauptgründe, warum Stahlhersteller den Schlackenmitlauf minimieren wollen, wurden die oxidische Reinheit des Stahls, die Vermeidung von Gießstörungen durch das Zusetzen von Verteilerdüsen oder Tauchausgüssen, ein hohes Stahlausbringen und die Automatisierung genannt. Diese Punkte berühren vor allem die Themen „Qualität“ und „Produktivität“ [38]. Die Stahlproduzenten sind einerseits gefordert durch steigende Kundenanforderungen eine ständige Verbesserung des Qualitätsniveaus zu erreichen, andererseits bedingt jedoch z.B. das Gießen mit Pfannenrest hohe und kostenintensive Ausbringungsverluste. Nichtmetallische Einschlüsse im Stahl, die aus eventuell mitgegossener Schlacke stammen, können insbesondere bei geringen Dicken des erzeugten Feinblechs zu Qualitätsproblemen führen [39].

Die Schonung von Schieber- und Verteiler-Feuerfestmaterial stellt dagegen keinen wesentlichen Motivationsgrund für die Verwendung von Schlackenfrüherkennungssystemen in Stahlwerken dar [38].

Die Pfannenschlacken sind während des Gießens hauptsächlich flüssig und können bei ungünstigen Strömungsverhältnissen - besonders bei geringen Pfanneninhalten - als emulgierte Schlackentropfen im Stahl durch den Gießkanal gelangen. Um ein schlackenarmes Endgießen der Schmelzen zu ermöglichen, werden Schlackenfrüherkennungssysteme eingesetzt [39].

Die elektrischen Leitfähigkeiten flüssiger Schlacken liegen um drei Zehnerpotenzen niedriger als jene von flüssigem Stahl. Dieser Unterschied wird zur Schlackenerkennung in einem elektromagnetischen Schlackendetektor genutzt. Um das Messvolumen sind eine Send- und eine Empfangsspule angeordnet. In die Sendespule wird ein Wechselstrom eingespeist, der in der Schmelze elektrische Wirbelströme induziert, die wiederum in der Empfangsspule eine Spannung induzieren. Wird die Schlacke in die Stahlschmelze eingewirbelt, ändert sich die elektrische Leitfähigkeitsverteilung und damit die induzierte Spannung in der Messspule. Fällt die gemessene Leitfähigkeit unter einen definierten Schwellenwert, wird ein Alarm ausgelöst und der Schieber der Pfanne automatisch geschlossen. Abbildung 16 zeigt einen schematischen Aufbau des beschriebenen Schlackenfrüherkennungsverfahrens [39].

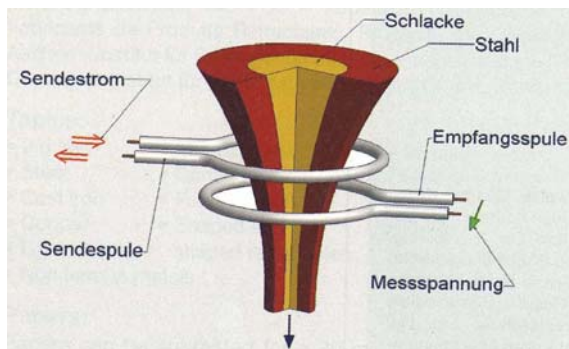


Abbildung 16: Schematische Darstellung eines Schlackenfrüherkennungsverfahrens [39]

Es ist nicht unerheblich, wo die Schlacke im Gießstrahl fließt, da im Zentrum des Gießstrahles mitfließende Schlacke weniger empfindlich detektiert wird als homogen verteilte oder oberflächennahe Schlackenanteile. Die Untersuchungen nach [40] zeigen, dass ein Anteil von 10-20% Schlacke im Giesstrahl für ein Signal ausreichend ist. Nach [41] liegt dieser Wert beispielweise bei 5%. Außerdem ist die Empfindlichkeit des verwendeten Systems bzw. das eingesetzte Alarmsignalniveau ausschlaggebend. Der Übergang von 100% Stahl im Gießstrahl bis zum vollständigen Übergang auf Schlacke dauert 15-30 Sekunden [41, 40].

4.2.4 Freibrennen des Gießkanals

Am Ende des Gießens wird der Gießkanal geschlossen, um einen möglichen Schlackenmitlauf zu minimieren. Dies geschieht durch das Verschieben der unteren Platte gegen die obere Platte, wobei sich die Bohrlöcher nicht mehr überdecken. Durch die schnelle Abkühlung wird der flüssige Stahl-Schlacke-Sumpf fest und der Gießkanal (obere Platte und Pfannenhülse) dadurch blockiert.

Am Pfannenreparaturplatz wird für die Schieberkontrolle die untere Platte in die Öffnungsposition gefahren, damit die Entfernung der erstarrten Stahlsäule im Gießkanal möglich ist. Die Entfernung der Stahlsäule ist zudem eine Voraussetzung für den nächsten Gießvorgang mit den selben Schieberbauteilen.



Abbildung 17: Freibrennen des Gießkanals mit Sauerstoffflanze

Mit einer gezündeten Sauerstoffflanze wird durch die Reaktion von Sauerstoff und Eisen (exotherme Reaktion) eine hohe Temperatur verursacht und die feste Metall-Schlacke-Mischung aus dem Gießkanal abgeschmolzen. Bei diesem Vorgang können die metallischen Bestandteile des Stahls oxidieren (z.B. FeO , MnO , Cr_2O_3) und die Schlackenphasen wieder flüssig werden. Eine Gießkanalreinigung dauert üblicherweise ca. 0,5-2 Minuten.

4.2.5 Zusammenfassung

In den vorigen Kapiteln wurden die pfannenmetallurgischen Behandlungen der Desoxidation, der Ca-Behandlungen bzw. der Verwendung der Pfannenschlacke beschrieben.

Im Hinblick auf mögliche Korrosionsreaktionen von feuerfesten Schieberkeramikbauteilen wurde ein besonderes Augenmerk auf die unterschiedlichen Einschlussarten, die während des Giessens eventuell im Stahl verbleiben, gerichtet.

Tabelle 6: Nichtmetallische Bestandteile in Abhängigkeit von Pfannenbehandlungen

Pfannenmetallurgie	Wirkmittel	Nichtmetallische Bestandteile
Desoxidation	Al, FeSi, MnSi,	Al ₂ O ₃ , Mn-(Al)-Silikate, MA-Spinell
Einschlussmodifikation bzw. Entschwefelung	CaSi, CaC ₂ , CaSiAl	Ca-Aluminate, Ca-Al-Silikate, CaS
Pfannenschlacke		Phasen der Komponenten: CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, MnO, FeO, CaF ₂

Schiebersysteme werden vor allem eingesetzt, um einen sicheren Gießvorgang zu gewährleisten, aber auch einen möglichen Schlackenmitlauf am Ende des Giessens zu vermindern. Am Ende des Abgießens einer Stahlcharge, wenn der Stahlfluss stark gedrosselt wird bzw. während des Schieberschließens, können Schlackenbestandteile zwischen die Schieberplatten eingezogen werden.

Nach dem Einsatz wird der Gießkanal, der durch ein erstarrtes Stahl-Schlacke-Gemisch verschlossen ist, mittels einer Sauerstofflanze geöffnet. Dabei wird das Stahl-Schlacke-Gemisch weggeschmolzen. Durch das hohe Angebot des Sauerstoffs können Eisen bzw. seine Legierungselemente aufoxidieren. Weiters können wegen der Abkühlung nach dem Gießende festgewordene Schlacken- bzw. Einschlussbestandteile durch die hohe Temperatur wieder flüssig werden.

Während des Gießvorganges, des Schließens von Schieberplatten bzw. bei der Reinigung des Gießkanals besteht die Möglichkeit, dass unterschiedliche Bestandteile (überwiegend Oxide) aus dem Stahl oder der Schlacke mit dem Plattenmaterial in Kontakt kommen und korrosive Reaktionen ablaufen. Zu den in dieser Arbeit beschriebenen Fremdoxiden zählen zum einen die verschiedenen CaO-Verbindungen, die in der Einschlussmodifikation, der Entschwefelung bzw. in der Pfannenschlacke ihren Ursprung haben. Zum anderen entstehen durch die Oxidation des Stahls (Freibrennen, Stahlsorten mit höherem Sauerstoffgehalt) unterschiedliche Fremdoxide (FeO, MnO, Cr₂O₃, TiO₂), die mit dem Plattenmaterial reagieren können.

Die Recherche der vorgenannten pfannenmetallurgischen Maßnahmen war grundlegend, um den Verschleiß von Schieberplatten durch die entstehenden Fremdoxide abschätzen zu können.

Weitere Literaturstudien wurden durchgeführt, um die Mechanismen der korrosiven Reaktionen zwischen CaO-Verbindungen bzw. den Oxidationsprodukten von Komponenten des Stahls (z.B. FeO, MnO) und den Schieberplattenmaterialien zu eruieren. Diese sind im folgenden Kapitel zusammengefasst.

4.3 Korrosionsvorgänge der Schieberplatten

Zu Beginn der folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Korrosion von Feuerfestmaterial durch Infiltration und Lösung beschrieben. Daran anschließend werden zwei Korrosionsvorgänge im Detail betrachtet. Dies sind einerseits die Reaktionen durch Calciumverbindungen und andererseits durch oxidierte Stahlbestandteile (hauptsächlich FeO, MnO), deren Herkunft in den vorigen Kapiteln beschrieben wurde. Für die betrachteten Reaktionen wird die in der Gesteinshüttenkunde übliche Schreibweise in Oxidform anstelle der Ionenform verwendet.

4.3.1 Theoretische Betrachtung von Korrosionsvorgängen

In der vorhandenen Literatur finden sich verschiedene Beschreibungen, welche die Korrosion von feuerfestem Material definieren.

McCauley [42] definiert allgemein, dass unter Korrosion von feuerfestem Material ein Grenzflächenprozess zwischen dem feuerfestem Material, Schmelze (Stahl, Schlacke) und der vorherrschenden Atmosphäre verstanden wird.

Nach Rigaud [43] ist die Korrosion eine Kombination von Infiltrations- und Lösungsvorgängen, die gleichzeitig ablaufen können, wobei Oxidations-Reduktionsreaktionen und der Stofftransport eine Rolle spielen.

Nach Jansen [44] ist die Korrosion als chemische Reaktion zwischen Feuerfestmaterial und Prozessstoffen wie Schlacken, Schmelzen, Stäuben und Gasen mit der Bildung von flüssigen, teigigen oder gasförmigen Stoffen auf der Oberfläche oder innerhalb des Feuerfestmaterials definiert. In den überwiegenden Fällen handelt es sich bei Korrosionsreaktionen um Reaktionen zwischen Metalloxiden, typischerweise SiO₂, Al₂O₃, CaO, FeO, MgO und MnO. Begleitet werden diese Reaktionen von Transportvorgängen. Geht die Reaktion mit der Absenkung des Schmelzpunktes der entstehenden Phasen im Vergleich zum Feuerfestmaterial einher, so sinkt die Widerstandsfähigkeit gegen Abschmelzen oder mechanische Abtragung und Erosion in die mit dem Feuerfestmaterial in Verbindung stehende Schmelze.

Die Korrosionsrate wird nach Lee et al. [45] durch eine Kombination von mehreren Variablen wie der Temperatur, der chemischen Zusammensetzung an der Feuerfest/Schlacken-Grenzfläche, einem entstehenden Auftrieb aufgrund des Dichteunterschieds durch Lösung von Refraktärmaterial und der Viskosität bestimmt.

Nach Rigaud [43] ist die Korrosionsbeständigkeit keine festgelegte Eigenschaft eines feuerfesten Produkts, sondern kann nur für die jeweiligen Einsatzbedingungen beschrieben werden und hängt stark von den jeweiligen Prozessparametern ab.

Im Fall der so genannten „aktiven Korrosion“ ist das Reaktionsprodukt löslich in der Schmelze und die Korrosion kann zur Zerstörung des feuerfesten Materials führen. Unter „passiver Korrosion“ versteht man korrosive Reaktionen, wobei die Reaktionsprodukte als feste Phase eine anhaftende Schicht auf der feuerfesten Heißseite bilden und eine weitergehende Korrosion verhindern oder verlangsamen. „Selektive Korrosion“ findet statt, wenn nur eine Phase oder bestimmte Oxide des feuerfesten Produkts angegriffen werden. [42, 45]

Thermodynamische Grundlagen

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG in Joule liefert ein Kriterium dafür, ob eine chemische Reaktion abläuft oder nicht. Sie wird nach der folgenden Formel berechnet.

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$$

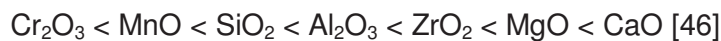
In der angegebenen Formel ist ΔH die Reaktionsenthalpie in Joule, T die Temperatur in Kelvin und ΔS in Joule pro Kelvin die Änderung der Entropie.

Eine chemische Reaktion ist dann im Gleichgewicht, wenn $\Delta G = 0$ ist. In diesem Zustand erfolgt kein Nettoumsatz der Reaktanden mehr.

Ist $\Delta G < 0$ wird die Reaktion erfolgen bis das Gleichgewicht erreicht ist. Wenn $\Delta G > 0$ ist, findet keine Reaktion statt.

Eine wesentliche Eigenschaft von Metalloxiden in feuerfestem Material ist ihre Stabilität gegen ihre Zersetzung. Diese Stabilität kann aus dem Wert für die freie Bildungsenthalpie des jeweiligen Oxids abgelesen werden. Je kleiner der Wert der freien Bildungsenthalpie ΔG des Oxids ist, um so stabiler ist das Oxid.

Zusätzlich kann aus dem Ellingham-Diagramm (Abbildung 18) abgelesen werden, dass die Stabilität der in Feuerfest-Materialien üblicherweise verwendeten Oxide in folgender Reihenfolge wächst:



Mit dem Ellingham-Diagramm (Abbildung 18) können Aussagen zur relativen Stabilität der Oxide gemacht werden. Die Stabilität eines Oxids nimmt mit Abnahme der ΔG^0 - Werte zu. Mit zunehmender Temperatur steigen die Kurven an, da die Oxidbildung eine Abnahme der Entropie und damit einen Anstieg der freien Enthalpie zur Folge hat.

Aus dem Ellingham-Diagramm kann des weiteren abgelesen werden, welches Metall als Reduktionsmittel eines anderen Metalloxids in Frage kommt. Dabei dienen jene Metalle, die sehr stabile Oxide bilden (niedrige freie Bildungsenthalpie) als Reduktionsmittel von weniger stabilen Oxiden [46]. So kann Calcium oder Aluminium aus der Schmelze z.B. mit SiO_2 des Feuerfestmaterials reagieren und metallisches Silicium und Calciumoxid bzw. Aluminiumoxid bilden.

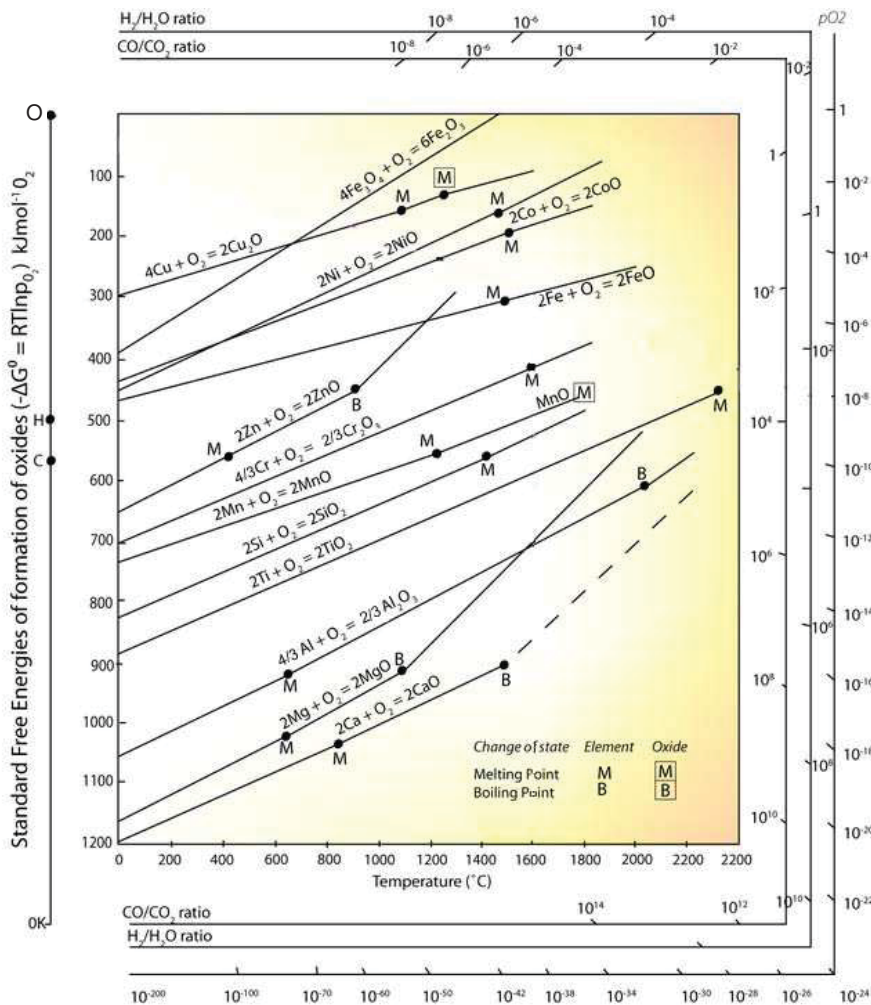


Abbildung 18: Ellingham-Diagramm aus [21]

Ein Kriterium, ob Oxide miteinander reagieren und neue Verbindungen bilden, hängt von der Differenz der Dietzel'schen Feldstärke der beteiligten Kationen ab. Die Feldstärke E in \AA^{-2} ist dabei definiert durch:

$$E = \frac{Z}{a^2}$$

mit Z als der Ionenwertigkeit des Kations, und a als dem Abstand der Ladungsschwerpunkte in \AA des Kations und des Sauerstoffions.

Binäre Verbindungen entstehen nur dann, wenn der Unterschied der Feldstärken der beteiligten Kationen größer als $0,3 \text{\AA}^{-2}$ ist. Je größer der Unterschied der Feldstärken, desto mehr verschiedene Verbindungen können zwischen den beteiligten Oxiden gebildet werden [47].

Zur Vorhersage und Erklärung von Reaktions- und Schmelzprozessen dienen Phasendiagramme als Grundlage. Sie geben u.a. darüber Auskunft, ob Phasen, die miteinander in Wechselwirkung stehen, bei bestimmten Temperaturen und Zusammensetzungen Schmelze bilden können. Neben der Temperatur beeinflusst auch die Anzahl der Komponenten sowie deren relative Menge zueinander die Bildung von Schmelze. Je mehr verschiedene Komponenten oder Phasen in Wechselwirkung miteinander treten, desto höher ist die Gefahr der Bildung schmelzflüssiger Phasen bei schon niedrigen Temperaturen [44].

Von einer hohen Korrosionsbeständigkeit eines feuerfesten Materials unter gegebenen Einsatzbedingungen spricht man demnach, wenn die Bildung von niedrig-schmelzenden Phasen in einem möglichst geringen Ausmaß auftritt.

Grundsätzlich erfolgen Lösungsreaktionen an der Grenzfläche zwischen Feuerfestmaterial und Schmelze. Im Fall von porösen Oberflächen können diese Reaktionen aber aufgrund von Infiltrationsvorgängen auch in tieferen Schichten des Gefüges stattfinden. Im Folgenden werden zuerst die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten für die Infiltration und anschließend jene für die Lösung beschrieben.

Infiltration

Offene Poren und Mikrorisse sind die Hauptkanäle für Schlacken- bzw. Stahlschmelzeinfiltration in die Gefügestruktur des Feuerfestmaterials. Die Infiltration eines Feststoffs durch eine Schmelze wird durch das Zusammenwirken von Kapillarkraft (Oberflächenspannung), der Viskosität der Schmelze, dem hydrostatischem Druck und der Schwerkraft bestimmt. Die Infiltration wird durch eine niedrige Viskosität der Schmelze und eine hohe Benetzbarkeit des Feuerfestmaterials mit der Schmelze begünstigt [43, 45].

Die Infiltrationsrate in m/s kann nach folgender Formel angegeben werden [43, 45]:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r \gamma_{lg} \cos \theta}{4\eta l}$$

wobei l die Infiltrationstiefe in m, t die Zeit in s, r der Kapillarenradius in m, γ_{lg} die Oberflächenspannung der Schmelze in N/m, θ der Benetzungswinkel und η die Viskosität der Schmelze in N.s/m² ist.

Diese Formel berücksichtigt nur die reinen Infiltrationsvorgänge ohne die gleichzeitig auftretenden Lösungsreaktionen. Wenn aber gleichzeitig eine Lösung stattfindet, ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze und auch die Porengeometrie. Weiters ist die Struktur der gesamten Keramik (wie z.B. die gesamte Porenmenge) nicht direkt in der Formel berücksichtigt [43].

Höhere Temperaturen verursachen tiefere Infiltration aufgrund der niedrigeren Viskosität der Schmelze. Mit größer werdender Entfernung von der Keramik-Heißeite wird die Temperatur niedriger wodurch sich die Viskosität der Schmelze erhöht, der invariante Punkt erreicht und die Infiltration gestoppt wird [45].

Die Infiltration durch Schlacke oder Stahlschmelze kann durch eine Erhöhung der Viskosität der Schmelze, durch Erhöhung des Kontaktwinkels (Benetzung) und durch eine Herabsetzung der Oberflächenspannung vermindert werden.

Lösung von Feuerfestmaterial

Eine Lösung von Feuerfestoxiden wird durch den Lösungsprozess an der Grenzfläche von Feuerfestmaterial und Schmelze an sich oder durch die Transportvorgänge (Diffusion) von Reaktionsteilnehmern durch die Schmelze an die Grenzfläche bestimmt [45].

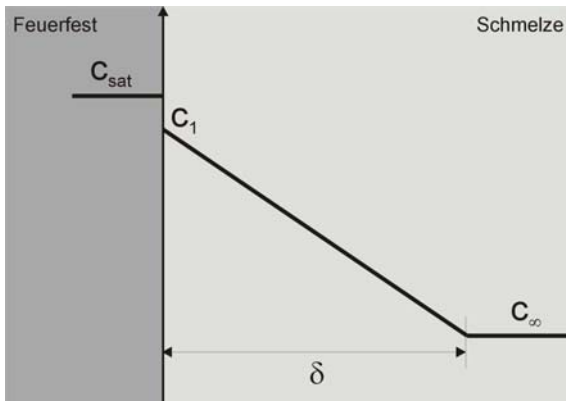


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Lösungsvorgangs von Feuerfestmaterial in eine Schmelze

Die Lösung von Feuerfestoxiden in eine Schmelze wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$j = k_s \times (c_{sat} - c_1)$$

Der Transportvorgang aufgrund der Diffusion lässt sich entsprechend dem 1. Fick'schen Gesetz wie folgt angeben:

$$j = \frac{D}{\delta} \times (c_1 - c_{\infty})$$

Bei Vorliegen eines stationären Gleichgewichts kann der gesamte Prozess der Lösung und des Transports durch Elimination von c_1 aus den zwei oben angegebenen Gleichungen dargestellt werden [47]:

$$j = \frac{k_s}{1 + \frac{k_s \delta}{D}} \times (c_{sat} - c_{\infty})$$

Dabei ist j der Massenstrom in g/s, k_s der Lösungskoeffizient in m³/s, δ die Dicke der Grenzschicht in der flüssigen Phase in m, c_{sat} die Sättigungskonzentration des gelösten Feststoffs an der Grenzfläche fest/flüssig in g/m³, c_{∞} die Konzentration des gelösten Feststoffs in der Schmelze in g/m³ und D der effektive/wirksame Diffusionskoeffizient des gelösten Stoffs in der flüssigen Phase in m²/s.

Die Sättigungskonzentration stellt die Gleichgewichtskonzentration eines Feststoffes in einer Schmelze dar und ist von der Menge des vorhandenen Feststoffs unabhängig.

Im Fall der gesättigten Schmelze sind der Feststoff und die Schmelze im Gleichgewicht, das von Druck und Temperatur bestimmt wird.

Bei konstantem Druck führt eine Veränderung der Temperatur auch zu einer Veränderung der Sättigungskonzentration des Feststoffs in der Schmelze [48].

Diffusionskontrollierte Lösung

Wenn $k_s \cdot \delta / D \rightarrow \infty$, erfolgt die Lösung von Feuerfestmaterial so schnell an der Grenzfläche fest/flüssig, dass die Schmelze schnell gesättigt ist. Die weitere Reaktion wird durch die Diffusion kontrolliert. Natürliche Konvektion aufgrund des Dichteunterschieds zwischen der gesättigten und ungesättigten Lösung bzw. erzwungene Konvektion begünstigt durch die

Verringerung der Grenzschichtdicke δ den Stofftransport und damit auch die Lösungsrate [43].

Wenn die Lösung schneller als der Abtransport der Produkte erfolgt, kommt es zum Aufbau einer Zwischenschicht, die mit Reaktionsprodukt gesättigt ist.

Die Lösungsrate wird dann durch die Diffusion der Reaktionsprodukte bzw. der Reaktanden durch die Grenzschicht hindurch bestimmt.

Die Gleichung für den Massenstrom j kann in diesem Fall wie folgt angegeben werden:

$$j \approx \frac{D}{\delta} \cdot (c_{sat} - c_{\infty})$$

Der Diffusionskoeffizient bzw. die Grenzschichtdicke sind die limitierenden Faktoren des Lösungsvorgangs.

Wenn es zur Ausbildung einer festen Zwischenschicht an Reaktionsprodukt kommt, spricht man von so genannter „indirekter Lösung“. Gehen die Feststoffteilchen direkt in die flüssige Phase über wird von „direkter Lösung“ gesprochen.

Eine erzwungene Bewegung der Flüssigkeit (fließen, rühren) kann zu einer Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit bei indirekter Lösung bzw. eine indirekte Lösung in eine direkte Lösung umwandeln, wenn es zur Zerstörung der festen Zwischenschicht kommt [45].

Im Hinblick auf den Verschleiß von Feuerfestmaterial wird die indirekte Lösung vorgezogen, da es zu einer Verlangsamung bzw. zum Stillstand der Lösung durch die Bildung einer festen Zwischenschicht kommt [44]. Der Grund für die Verlangsamung der Auflösung ist die Reduktion der Konzentrationsdifferenz und damit des entsprechenden Terms im 1. Fick'schen Gesetz.

Nicht diffusionskontrollierte Lösung

Wenn $k_s \cdot \delta / D \rightarrow 0$, wird die Lösung durch die Lösungsgeschwindigkeit an der Phasengrenzfläche kontrolliert. Der Transport der Reaktionsprodukte erfolgt so schnell, dass damit die Reaktionsgeschwindigkeit der limitierende Faktor der Lösungsrate wird, welche in diesem Fall mit folgender Formel angegeben werden kann:

$$j = k_s \cdot (c_{sat} - c_{\infty})$$

Maßnahmen zur Verringerung der Korrosion

Eine Maßnahme gegen Korrosion des feuerfesten Materials ist die Verwendung von geeigneten Rohstoffkomponenten mit möglichst geringen Verunreinigungen (z. B. Edelkorund anstelle von Normalkorund). Bei den feuerfesten Zustellungen von metallurgischen Aggregaten werden Prozessparameter wie beispielsweise die Basizität der eingesetzten Schlacke berücksichtigt. So wird in der Regel für eine basische Schlackenführung auch eine Zustellung mit basischen Rohstoffen gewählt. Als Beispiel kann eine MgO-gesättigte Pfannenschlacke herangezogen werden, die in Kontakt mit einer Pfannenzustellung auf MgO-Basis kommt. In diesem Fall wird die Konzentrationsdifferenz nach dem 1. Fick'schen Gesetz annähernd Null sein und so keine Lösung von MgO aus dem Feuerfest in die Schlacke stattfinden.

Im speziellen Fall von feuerfesten Funktionalprodukten wie beispielsweise Schieberplatten sind allerdings andere Prozessparameter bzw. die Funktionalität der Produkte ausschlaggebender für die Rohstoffauswahl.

Weiters können die Reaktionen zwischen Fremdoxiden und Feuerfestmaterial durch die Minimierung der Kontaktfläche gebremst werden. Eine Verminderung der Kontaktstellen durch Verkleinerung der Oberfläche zwischen Feuerfestmaterial und Schmelze wird durch Verwendung von grobkristallinen Rohstoffen bewirkt. Dieser Effekt kann bei der höheren Korrosionsbeständigkeit des Schmelzkorns gegenüber dem Sinterkorn (z.B. Schmelzmagnesia gegenüber Sintermagnesia) beobachtet werden [44]. Weiters bedeutet die Minimierung der Kontaktfläche z. B. eine Senkung der offenen Porosität und eine Senkung der Benetzbarkeit.

Die Feuerfestprodukte mit sehr niedriger offener Porosität weisen aber eine schlechtere Beständigkeit gegenüber thermischen und mechanischen Spannungen auf und verschleifen daher nach anderen Mechanismen. Darum werden kohlenstoffhaltige feuerfeste Produkte bei der Stahlherstellung verwendet. Kohlenstoff wird von Schmelzen nicht benetzt und sorgt durch seine Flexibilität für gute thermomechanische Eigenschaften bei gleichzeitig niedriger offener Porosität. Dadurch erfolgt der korrosive Angriff nur auf die oberste Schicht, die durch Ausbrand des Kohlenstoffs entkohlt ist [44].

Wie schon in einem vorigen Kapitel beschrieben, wird die Oberfläche in feuerfesten Produkten wie Schieberplatten durch die Kohlenstoffzugabe möglichst unbenetzbar für Schmelze gemacht (Benetzungswinkel lt. Gleichung für die Infiltrationsrate soll größer als 90° sein). Die durch den Brand des Feuerfestmaterials erreichte Kohlenstoffbindung führt zu einer geringen Porengröße. Bei kohlenstoffgebundenen Produkten wird die Infiltration nicht als ein entscheidender Verschleißmechanismus gesehen. Erst nach Oxidation von Kohlenstoffträgern oder einer Rissbildung im Einsatz ist prinzipiell eine Infiltration möglich. In keramisch gebundenen Sorten hat sie dagegen mehr Bedeutung.

4.3.2 Korrosionsreaktionen mit Calciumoxid

Calcium wird aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff und Schwefel für die Stahldesoxidation und -Entschwefelung verwendet. Zusätzlich, wie schon im vorigen Kapitel beschrieben, wird Ca(O) für die Modifikation von Al_2O_3 -Einschlüssen zu niedrigschmelzenden Calciumaluminaten eingesetzt. Calcium-Behandlungen verbessern die Stahlqualität und die Gießbarkeit des Stahls, um z. B. das Auftreten des Clogging-Phänomens in Eintauchausgüssen zu verhindern.

Durch das in der Stahlschmelze vorhandene Calcium können in Folge korrosive Reaktionen mit Feuerfestbestandteilen, wie den Schieberplatten, stattfinden. Der dadurch verursachte Verschleiß ist abhängig von der Konzentration der Ca-Verbindungen, wie Ca, CaO und $x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$, welche in der Stahlschmelze gelöst sind [49, 50].

Prinzipiell können die gleichen Reaktionen, wie nachfolgend beschrieben, stattfinden, wenn die Schieberplatten in Kontakt mit einer basischen, hoch-CaO-haltigen Pfannenschlacke kommen.

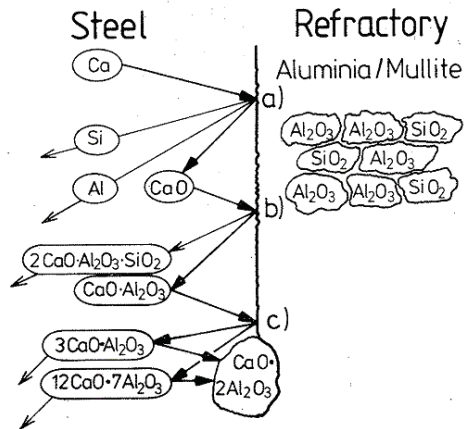


Abbildung 20: Ca-Verbindungen im Stahl und Reaktionsprodukte mit Plattenmaterial [49, 50]

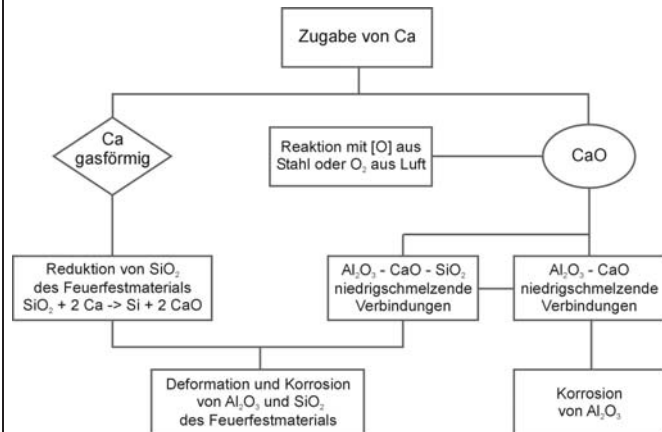


Abbildung 21: Reaktionswege von freiem Ca mit Refraktäroxiden der Schieberplatte [31]

Nach Akamine et al. [51] und Wiesel et al. [31], läuft die Reaktion zwischen einem Calciumträger und dem Feuerfestmaterial in der Schieberplatte abhängig davon, ob es sich um die obere oder die untere Platte handelt, unterschiedlich ab.

Auf der oberen Platte entsteht der Verschleiß immer an jener Stelle, an der eigentlich kein direkter Kontakt mit dem Stahl herrscht (siehe vergrößerter Bereich in Abbildung 22). Darum wird angenommen, dass es sich um eine Reaktion mit gasförmigen Calcium handelt (siehe linke Seite des Reaktionsbaums in Abbildung 21). Wenn die Pfannenbehandlungszeit sehr kurz oder die Badspülung nicht effizient genug ist, kann ein Teil des zugegebenen Calcium-Trägers als Ca im Stahl verbleiben und reagiert nicht zu CaO bzw. weiteren Ca-Verbindungen. Im Gießkanal kann ein niedrigerer Druck auftreten, wodurch das Calcium verdampfen kann. Gasförmiges Calcium kann die Refraktäroxide der Schieberplatte, besonders SiO₂, reduzieren und weiters als CaO mit Al₂O₃ und SiO₂ reagieren (siehe Punkt a) in Abbildung 20 bzw. Abbildung 22). Durch Reaktionen mit gasförmigem Ca bildet sich auf der oberen Schieberplatte ein hufeisenförmiges Verschleißmuster (Abbildung 23) [31, 12, 50, 52].

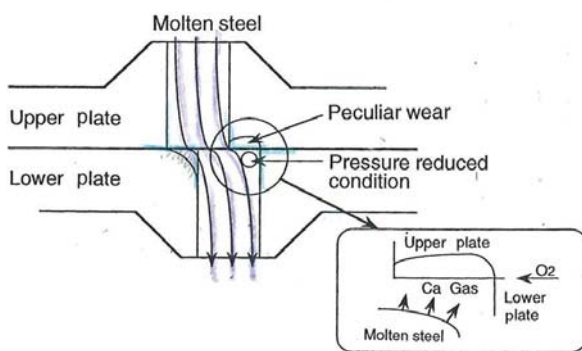


Abbildung 22: Reaktionsschema des Ca-Gases mit Schieberplatte



Abbildung 23: Korrosion der Oberplatte verursacht durch Calciumverbindungen im Stahl

Auf der unteren Platte entsteht der korrosive Verschleiß da, wo die Platte (Drosselkante) direkt mit dem Stahl in Kontakt ist. CaO reagiert mit Al₂O₃ und SiO₂ aus dem Plattengefüge und bildet Calciumaluminat oder Calcium-Aluminium-Silikate (siehe Punkte b) und c) in Abbildung 20). Die niedrig-schmelzenden Phasen können von der Plattenoberfläche durch den Stahlfluss ausgewaschen werden, wobei es zu einem Verlust von Plattenmaterial kommt. In Abbildung 21 stellt dies die rechte Seite des Reaktionsbaums dar. Neugebildete

Reaktionsprodukte mit höherem Schmelzpunkt können auf der Grenzfläche zwischen Feuerfestmaterial und Schmelze verbleiben.

Kärjä et al. [50] haben Korrosionstests im Labor mit verschiedenen Schieberplattensorten durchgeführt. Sie haben festgestellt, dass Ca-Gehalte über 30 ppm im Stahl im Allgemeinen korrosiv auf Tonerde-Schieberplatten wirken.

Durch das Ca/Al- bzw. CaO/Al₂O₃-Verhältnis kann die Aggressivität der Stahlschmelze ermittelt werden. Wenn das Verhältnis von Ca zu Al im Stahl bzw. CaO zu Al₂O₃ im Stahl im Bereich 0,8 - 1,6 ist, wird die Al₂O₃-Schieberplatte besonders stark korrodiert. Die Verbindung C₁₂A₇ mit dem niedrigsten Schmelzpunkt hat beispielsweise ein Ca/Al-Verhältnis von 1,27 (Abbildung 24). Die gebildeten flüssigen Einschlüsse können rasch mit den Refraktäroxiden reagieren.

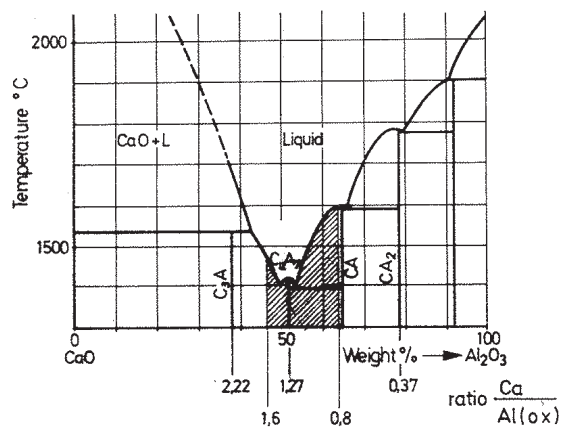


Abbildung 24: CaO-Al₂O₃-Phasendiagramm [50]

Untersuchungsergebnisse aus der Literatur

In der folgenden Tabelle werden ausgewählte Untersuchungen hinsichtlich des eingesetzten Feuerfestmaterials, der korrosiven Oxide und der festgestellten Ergebnisse zusammengefasst. Eine detailliertere Beschreibung erfolgt im Anschluss.

Tabelle 7: Überblick an Untersuchungsergebnissen aus der Literatur (Reaktionen mit Calciumoxid)

Quelle	Feuerfestmaterial	Korrosive Oxide	Reaktionsmechanismen und Aussagen
[53]	Al ₂ O ₃	CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Flüssige Gehlenit-Grenzschicht auf dem Al ₂ O ₃ -Korn führt zur Bildung einer CA ₂ - und weiter CA ₆ -Zwischenschicht. Nachfolgend Infiltration in das Korngefüge.
[54]	Al ₂ O ₃	CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Die Diffusion des gelösten Stoffes durch die Grenzschicht ist für Lösungsprozess bestimmend. Beschleunigung durch Stoffbewegung, höhere Temperatur, höheres CaO/SiO ₂ -Verhältnis, Zugabe von CaF ₂ in die Schmelze.
[49, 50]	1. Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 2. Al ₂ O ₃ -C 3. MgO	CaO	1. Bevorzugt mullitische Bindung angegriffen. Bildung von CA, CA ₂ , C ₂ AS. Infiltration. 2. Keine Infiltration. Matrix mehr als Grobkörner verschlissen. 3. Keine Reaktionen mit CaO.
[51, 55, 52]	1. Al ₂ O ₃ -C 2. MgO-C 3. MgO-Al ₂ O ₃ -C [55] (57% MgO, 35% Al ₂ O ₃) 4. Al ₂ O ₃ -MgO-C [51] (75% Al ₂ O ₃ , 24% MgO)	60% CaO +Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , FeO	MgO-C und die Spinellvariante besser als Al ₂ O ₃ -C, da keine Bildung von Flüssigphasen [51]. Reaktion des Al ₂ O ₃ von Spinell mit CaO aus der Schlacke (Versuch-T=1650 °C) [55].
[56]	Al ₂ O ₃ -MgO (91% Al ₂ O ₃ , 5% MgO)	Pfannenschlacke CaO/SiO ₂ =3-5	CaO reagiert zuerst mit Al ₂ O ₃ des Feuerfestmaterials ⇒ CA ₆ ⇒ CA ₂ ⇒ CA CaO reagiert auch mit MA-Spinell ⇒ CA + M SiO ₂ reagiert mit Al ₂ O ₃ /CaO ⇒ C ₂ AS und CAS ₂ . Verdichtung des Gefüges durch CA ₆ , CA ₂ .
[57]	Al ₂ O ₃ -MgO	Pfannenschlacke	Al ₂ O ₃ reagiert mit CaO, SiO ₂ ⇒ CA ₆ , C ₂ AS MA-Spinell nimmt FeO und MnO auf

Guha [53] hat zwei unterschiedliche, aber verknüpfte Prozesswege bei der Korrosion von polykristallinem Tonerdekorn beobachtet. Der erste Weg läuft auf der Oberfläche des Tonerdekorns und der zweite an den Kristallgrenzen im Al₂O₃-Korn ab.

In der Anfangsphase des Lösungsprozesses bildet sich angrenzend an die Al₂O₃-Oberfläche eine flüssige Grenzschicht auf Basis von Gehlenit 2CaO·Al₂O₃·SiO₂. Die Diffusion und die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen vorhandenen Komponenten in der flüssigen Schicht und Al₂O₃ ermöglichen die Bildung einer Zwischenschicht, die aus CaO·2Al₂O₃ besteht. Durch eine erhöhte Temperatur und eine längere Reaktionszeit, reagiert CA₂ mit Al₂O₃ unter Bildung von CA₆ (CaO·6Al₂O₃) in dieser Zwischenschicht. Weil das Molvolumen zwischen Al₂O₃ und CA₆ sehr unterschiedlich ist, zerfällt die Zwischenschicht teilweise und ermöglicht die Infiltration der Schlacke in das Al₂O₃-Korn, bevorzugt an den Kristallgrenzen des Kornes. Die eingedrungene Flüssigkeit wird mehr und mehr mit Al₂O₃ angereichert und verändert damit die Zusammensetzung des Infiltrats.

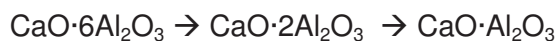
Untersuchungen von Taira et al. [54] haben gezeigt, dass der entscheidende Schritt im Lösungsprozess von Feuerfest-Al₂O₃ in die CaO-SiO₂-Al₂O₃-Schlacke die Diffusion des aufgelösten Stoffes in der Schlackengrenzschicht ist. Bei erhöhter Bewegungsgeschwindigkeit in einem Drehzylinder Versuch bzw. bei erhöhter Temperatur war die Lösungsrate höher. Auch durch Erhöhung des Verhältnisses CaO/SiO₂ wurde die Lösung beschleunigt, besonders bei einem Verhältnis von CaO/SiO₂ von 1. Des Weiteren wurde die

Infiltration von CaO und SiO₂ in das Al₂O₃-Gefüge und die Bildung von CaO·6Al₂O₃ in der infiltrierten Schicht bei einem CaO/SiO₂-Verhältnis 1 beobachtet. Zusätzlich wurde der Schlacke 15% CaF₂ zugegeben und die Lösungsrate von Al₂O₃ in der Schlacke hat sich dadurch bis zum sechsfachen Wert erhöht. Der Stoffübergangskoeffizient wurde aufgrund der niedrigeren Viskosität der Schlacke so stark erhöht.

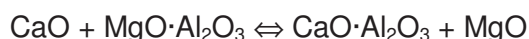
In Studien [49, 50] hat man die Korrosionsbeständigkeit gegenüber einen CaO-Angriff von unterschiedlichen Schieberplattensorten im Labormaßstab untersucht. Bei einer Alumina-Mullit-Sorte wurde eine Infiltration in der Reaktionszone beobachtet, wobei durch die korrosiven Reaktionen bevorzugt die mullitische Bindung angegriffen wurde. Als neugebildete Phasen wurden CA, CA₂ und Gehlenit C₂AS festgestellt. Eine Al₂O₃-C-Sorte zeigte dagegen keine Infiltration und die Reaktionsfront zwischen Schlacke und Feuerfestgefüge ist deutlich ausgebildet. Sowohl die Al₂O₃-Körner als auch die Kohlenstoffbindung wurden korrodiert, wobei die Al₂O₃-Körner durch die Reaktionen abgerundet wurden. Die Korrosion der Matrix lief schneller ab als jene der Grobkörner im Gefüge. Platten auf der Basis von MgO haben nicht unter Korrosion durch CaO gelitten.

Materialien auf der Basis von Al₂O₃-C, MgO-C und MgO-Al₂O₃-C (57% MgO, 36% Al₂O₃) wurden in einem Korrosionstest mit hoch-basischer Schlacke (60% CaO, 18 Al₂O₃, 15% SiO₂, 7% FeO) beansprucht. Die MgO-Platte hat entsprechend den Erwartungen die deutlich bessere Haltbarkeit als die Tonerdesorte gezeigt. Die MgO-Al₂O₃-C-Sorte hat das gute Resultat der Magnesiasorte erreicht. Im Stahlwerk wurde die Versuchsvariante im Vergleich zu der Al₂O₃-C-Sorte getestet. Der Verschleiß des Bohrlochdurchmessers und auf der Arbeitsfläche wurde jeweils in mm/Charge gemessen. Beim Giessen eines kalziumbehandelten Stahls war die Verschleißrate der Versuchssorte ca. 80% niedriger als jene der Al₂O₃-C-Platte. Beim Giessen von einem Al-desoxidierten, aber nicht Ca-behandelten Stahl war der Unterschied zwischen diesen zwei Sorten nicht groß. Im Bohrloch und auf der Arbeitsfläche wurde die gleiche Verschleißtendenz beobachtet. [51, 55, 52]

Ma et al. [56] haben untersucht, wie ein Al₂O₃-Spinell-Feuerfestmaterial gegenüber einer Pfannenschlacke reagiert. Bei höheren Temperaturen reagiert das infiltrierte CaO mit Al₂O₃ und bildet CA₆. Bei weiterer CaO-Zufuhr werden Phasen wie CA₂ und CA gebildet:



Es ist auch möglich, dass CaO mit MA-Spinell bei höheren Temperaturen reagiert:



Weiters kann das infiltrierte SiO₂ mit gebildetem Calciumaluminat niedrig-schmelzende Phasen wie Gehlenit (2CaO·Al₂O₃·SiO₂, (1590°C)) oder Anorthit (CaO·Al₂O₃·2SiO₂, (1550°C)) bilden. Alle diese Reaktionen verschlechtern die Feuerfestigkeit des Al₂O₃-MA-Spinell-Produktes. Andererseits verdichtet die Bildung von hoch-schmelzendem CA₆ und CA₂ das Gefüge und verhindert die weitere Infiltration der Schlacke.

Reisinger [57] hat die Reaktionen von Alumina-Spinell-Gießmassen in Kontakt mit basischen Pfannenschlacken untersucht. Dabei reagiert Tonerde mit CaO unter Bildung von Calciumaluminaten, vor allem CA₆, und in geringerem Ausmaß Calcium-Aluminium-Silikaten, vor allem Gehlenit. Nach seinen Untersuchungen nimmt der Spinell die Oxide FeO und MnO aus der Schlacke in das Spinellgitter auf. Der Vorteil ist, dass MnO und FeO danach nicht mehr an der Bildung von niedrigschmelzenden Phasen mit CaO, Al₂O₃ und SiO₂ teilnehmen können.

4.3.3 Korrosionsreaktionen bei hoch-sauerstoffhaltigen Stahlsorten

Prinzipiell weisen Stahlschmelzen mit einem niedrigen Kohlenstoffgehalt einen hohen Sauerstoffgehalt nach der Entkohlungsbehandlung auf. Stahl wird durch den Einsatz von Desoxidationsmitteln und/oder durch Vakuumbehandlung auf das jeweils nötige Sauerstoffniveau desoxidiert. Es gibt Stahlsorten, für die keine besonders niedrigen Sauerstoffgehalte vorgegeben werden, wie z. B. Betonstahl, der auch teilweise offen, d.h. ohne Verwendung von Schattenrohr und Taucheinguss, gegossen wird.

Durch den höheren Gehalt an Sauerstoff in der Stahlschmelze sind höhere Mengen von Metalloxiden der Stahllegierungselemente bzw. Stahlverunreinigungen wie FeO, MnO und SiO₂ vorhanden.

In mehreren Literaturstellen werden Versuche mit einem „hoch-Sauerstoff-haltigen“ Stahl beschrieben, wobei der Stahl aber nicht genauer definiert wird [12, 58, 59, 55, 62, 63, 60, 61]. Der erwähnte Sauerstoffgehalt reicht bis zu extrem hohen Werten von 400 – 600 ppm im Stahlbad.

Untersuchungsergebnisse aus der Literatur

In der folgenden Tabelle werden ausgewählte Untersuchungen hinsichtlich des eingesetzten Feuerfestmaterials, der korrosiven Oxide und der festgestellten Ergebnisse zusammengefasst. Eine detailliertere Beschreibung erfolgt im Anschluss.

Tabelle 8: Überblick an Untersuchungsergebnissen aus der Literatur (Reaktionen bei hochsauerstoffhaltigem Stahl)

Quelle	Feuerfestmaterial	Korrosive Oxide	Reaktionsmechanismen und Aussagen
[12, 58, 59, 60, 61]	Al ₂ O ₃ -C	FeO, MnO	Oxidation der Kohlenstoffbindung. Infiltration durch FeO/MnO bzw. Fe/Mn. Neue Phasen mit Refraktäroxiden der Schieberplatte und FeO, MnO.
[62]	1. Al ₂ O ₃ -C 2. MgO-Al ₂ O ₃ (88% MgO, 10% Al ₂ O ₃) 3. MgO-C	1. 35% MnO, 35% SiO ₂ , 30% FeO 2. 70% FeO, 20% MnO, 10% SiO ₂	Mit beiden Schlacken MgO-Al ₂ O ₃ infiltriert und am meisten korrodiert. MgO-C jeweils besser als Al ₂ O ₃ -C, aber mit 2. Schlacke Unterschied deutlich kleiner.
[63]	1. Al ₂ O ₃ 2. MgO 3. MA-Spinell 4. Mullit 5. SiO ₂	Stahl mit Einschlüsse: 50-70% MnO, 30-50% FeO, 0-10% SiO ₂	Glasphasenbildung in SiO ₂ und Mullit. Oxidation von Fe und Mn findet im Stahl statt, Fe und Mn können Feuerfestoxide nicht reduzieren. Spinell und MgO haben höhere Korrosionsbest. als Al ₂ O ₃ .
[64]	MgO	FeO	Magnesiawüstit-Bildung, durch Risse und Poren Infiltration.
[55]	1. Al ₂ O ₃ -C 2. MgO-C 3. MgO-Al ₂ O ₃ -C (57% MgO, 36% Al ₂ O ₃)	1. Stahl mit FeO 2. Schlacke 50% SiO ₂ , 25% Al ₂ O ₃ , 25% MnO	MgO-C und MgO-Al ₂ O ₃ -C haben vergleichbare und bessere Korrosionsbeständigkeit als Al ₂ O ₃ -C (Im Labor). MgO-Al ₂ O ₃ -C 30% besser als Al ₂ O ₃ -C im Stahlwerk.
[60]	Al ₂ O ₃ -C	FeO	Zugabe von Antioxidant Al kann FeO reduzieren und eine dichte Al ₂ O ₃ -Schicht bilden.
[65]	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Mn (MnO)	Nach MnO-Bildung, Reaktionen bevorzugt mit SiO ₂ unter Bildung von niedrigschmelzenden Phasen.

Nach [12, 58, 59, 60, 61] läuft der Verschleiß beim Giessen von hoch-sauerstoffhaltigen Stählen bei Al₂O₃-C-Schieberplatten über die Oxidation der Kohlenstoffbindung. Dabei wird das Feuerfestgefüge brüchig, die Porosität höher und die Infiltration von z.B. FeO und MnO oder metallischem Fe und Mn wird erleichtert. Wenn diese Metalloxide mit dem Kohlenstoff reagieren, wird die Oxidation weiter beschleunigt. Weiters werden niedrigschmelzende Phasen zwischen FeO, MnO und den Refraktäroxiden der Schieberplatte gebildet.

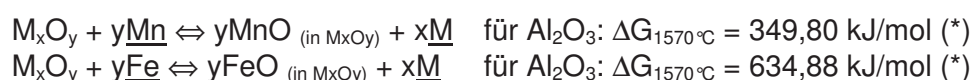
Moriwaki et al. simulierten im Labormaßstab das Giessen von hoch-sauerstoffhaltigem Stahl im Induktionstiegelofen und verglichen dabei verschiedene Plattensorten miteinander [62]. Bei den getesteten Platten handelte es sich um Sorten auf Basis von Al₂O₃-C, MgO-Spinell, ZrO₂ und MgO-C. Die verwendete Schlacke hatte die Zusammensetzung von 35% MnO, 35% SiO₂ und 30% FeO. Die schlechteste Haltbarkeit hat die Sorte auf Basis MgO-Spinell und weiters die Al₂O₃-C Sorte gezeigt. Die deutlich beste Sorte war jene auf Basis von MgO-C. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die MgO-Spinellsorte im Vergleich zu den MgO- und Al₂O₃-Sorten nicht kohlenstoffgebunden sondern keramisch gebunden war. Die zweite verwendete Schlacke hatte folgende Zusammensetzung: 70% FeO, 20% MnO und 10% SiO₂. Die Ergebnisse waren ähnlich wie mit der ersten Schlacke, aber der Unterschied zwischen MgO-C und Al₂O₃-C war deutlich kleiner.

W. Lin et al. [63] haben auch Versuche im Induktionstiegelofen durchgeführt, um eine korrosionsbeständige Tauchrohrsorte zu entwickeln. Dabei wurden die Reaktionen der gelösten Elemente im Stahl (Fe, Mn, Q) bzw. Stahleinschlüsse MnO-FeO-SiO₂ mit den verschiedenen Feuerfestoxiden untersucht. Die verwendete Stahlschmelze hatte folgende Zusammensetzung C: 40 ppm, Si: 0,001%, Mn: 0,3%, P: 0,003%, S: 0,018% und 600 ppm Sauerstoff. Vor dem Versuch wurden in der Stahlschmelze viele Einschlüsse mit der Zusammensetzung von 50 - 70% MnO, 30 - 50% FeO, 0 - 10% SiO₂ in der Größe von circa 5 - 30 µm festgestellt.

Die getesteten Feuerfestmaterialien basierten auf Al₂O₃, MgO, MA-Spinell, SiO₂ und Mullit. Außer den Sorten auf Basis von SiO₂ und Mullit haben die Feuerfestoxide kaum Verschleiß gezeigt. Bei SiO₂- und Mullit-Proben hat sich eine Glasphase gebildet. MnO und FeO wurden aber bei allen Proben auf der Heißeite festgestellt, wobei die MnO-Menge immer höher war als die FeO-Menge. Die kleinsten Mengen dieser Oxide auf der Oberfläche zeigten die ZrO₂- und MA-Spinell-Proben, die höchsten Mengen dagegen die SiO₂-, Al₂O₃- und Mullitproben. Es wurde auch untersucht, welchen Einfluss die Versuchsdauer auf die Menge von MnO und FeO auf der Heißeite der Feuerfestoxide hat. Es war kein Unterschied zwischen einer Versuchsdauer von 5 Minuten und 60 Minuten festzustellen, d.h. die Reaktionen zwischen Stahlschmelze und Feuerfestmaterial mussten sehr schnell ablaufen und MnO und FeO haben schnell das Gleichgewicht mit der Stahlschmelze erreicht. Folgende Reaktionsmechanismen wurden in Betracht gezogen: nach einem ersten Ansatz diffundieren Mn, Fe und Q durch die Reaktionsschicht zwischen Stahlschmelze und Feuerfestmaterial auf die Feuerfestoberfläche (M_xO_y). Dabei ist die Menge von MnO und FeO abhängig von der Menge an Mn und Q im Stahlbad.



Auf anderem Wege können Mn und Fe die Feuerfestoxide direkt reduzieren. Dabei ist die Menge von gebildetem MnO und FeO unabhängig vom Sauerstoffgehalt im Stahlbad.



(*) ΔG – Werte wurden mit FactSage® vom Verfasser dieser Arbeit berechnet, da die Werte nicht in der Literaturstelle angegeben sind.

Die zwei ersten Reaktionen werden aufgrund der deutlich kleineren freien Gibbs-Energie Werte bei einer Temperatur von 1570°C immer vorrangig gegenüber den zweiten Reaktionen ablaufen.

Tabelle 9: Aggregatzustände der Reaktionsprodukte diverser Refraktärmaterialien in Kontakt mit Stahlschmelzen bzw. deren Einschlüssen [63]

	Al ₂ O ₃	MgO	MA-Spinell	Mullit	SiO ₂
Feuerfestmaterial im Kontakt mit Fe, Mn und O	S	S	S	L	L
Feuerfestmaterial im Kontakt mit oxidischen Einschlüssen	L	S	S	L	L

L = Flüssigphase

S = Feste Phase

Wesentlich bei den Reaktionen ist, ob sich in den Feuerfestmaterialien im Kontakt mit MnO und FeO flüssige Phasen bilden (Tabelle 9). Die Untersuchungen von [63] haben gezeigt, dass nur bei Proben auf Basis MgO und MA-Spinell feste Phasen vorhanden sind. Erwartet wird, dass die Korrosionsbeständigkeit dieser zwei Materialien gegen MnO/FeO-Angriff besser als von anderen Versuchsmaterialien ist.

Schieberplatten auf Basis von Magnesia werden standardmäßig eingesetzt, wenn der Stahl höhere Sauerstoffgehalte aufweist. Typische Anwendungen finden sich bei den Betonstahlherstellern, wobei die Schiebersysteme auch etwas kleiner sind und die Verwendung von Magnesiaplatten problemlos ist.

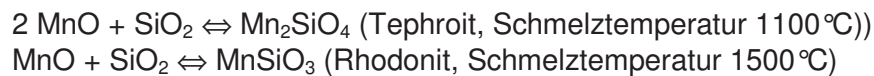
Eine wesentliche korrosive Reaktion zwischen Magnesia und FeO, die in hochsauerstoffhaltigem Stahl abläuft, ist die Bildung von Magnesiawüstit-Schichten auf der Magnesiaoberfläche [64]. Die MgO-Körner reagieren mit FeO nur auf der Oberfläche. Durch Risse und Poren steht freie Oberfläche für die Reaktionen zur Verfügung und die Infiltration wird ermöglicht. Die reagierte Oberfläche hat einen veränderten Kontaktwinkel für die Benetzung mit Metallschmelze und erleichtert die Infiltration der Schmelze in das Feuerfestgefüge. In den beschriebenen Versuchen wurde metallisches Infiltrat im Gefüge festgestellt.

Die Untersuchungen von [55] mit Al₂O₃-C- und MgO-C-Plattensorten im Vergleich zu einer Versuchsvariante auf Basis von MgO-Al₂O₃-C (57% MgO, 36% Al₂O₃) gegenüber hochsauerstoffhaltigen Stahl haben gezeigt, dass die Versuchsvariante Ergebnisse erzielt hat, die mit jenen der MgO-C-Platte vergleichbar waren. Im Gegensatz dazu hat die Al₂O₃-C-Sorte eine deutlich höhere Korrosionsrate gezeigt. Für die Simulation im Labormaßstab des hochsauerstoffhaltigen Stahls hat man FeO (Gehalt in der Literaturstelle nicht angegeben) und eine Schlacke mit 50% SiO₂, 25% Al₂O₃ und 25% MnO verwendet. Im Stahlwerk wurde die Versuchsvariante im Vergleich zu der Al₂O₃-C-Sorte getestet. Der Verschleiß des Bohrlochdurchmessers und auf der Arbeitsfläche in mm/Charge wurde jeweils gemessen. Beim Giessen von dem hochsauerstoffhaltigen Stahl war die Verschleißrate der Versuchssorte ca. 30% niedriger als jene der Al₂O₃-C-Platte. Im Bohrloch und auf der Arbeitsfläche wurde die gleiche Verschleißtendenz beobachtet.

In der Studie [60] wird folgende Reaktion angenommen, die auf der Oberfläche der Platten stattfindet, wenn die Tonerde-Platten mit einem hoch-Sauerstoff-haltigen Stahl in Kontakt sind. Dabei wird das metallische Aluminium des Plattenmaterials das FeO reduzieren und dadurch eine dichte Al₂O₃-Schicht an der Oberfläche bilden.



Die Bildung von MnO im Stahl ist die Voraussetzung für die korrosiven Reaktionen mit Al₂O₃-SiO₂-Feuerfestmaterial laut [65]. Wie schon oben gezeigt, kann Mangan aus thermodynamischer Sicht die Feuerfestoxide nicht reduzieren. So lange Mangan in nicht oxidiert Form vorhanden ist, kommt es nicht zu Reaktionen mit dem Plattenmaterial. Durch Verwendung von Kohlenstoff in dem Feuerfestmaterial kann die MnO-Bildung nahe an der Oberfläche erschwert werden. Nach der Oxidation des Mangans werden folgende Reaktionen mit SiO₂ ablaufen. Durch diese Reaktionen wird das Gefüge korrodiert.



Reinigung des Gießkanals mittels Sauerstofflanze

Im erweiterten Sinn kann auch die Bildung von Oxiden wie FeO, MnO, Cr₂O₃ und SiO₂ aufgrund der Gießkanalreinigung dem Bereich des „hoch-Sauerstoff-haltigen“ Stahls zugeordnet werden. Die Praxis der Gießkanalreinigung wurde im Kapitel 4.2.4 beschrieben. Obwohl durch die Reinigung die Anteile des Stahls bzw. der Schlacke entfernt werden sollen, haben die gebildete Oxide zumindest kurzzeitig die Möglichkeit, mit den Refraktäroxiden zu reagieren. Zusätzlich wird durch die herrschende hohe Temperatur bei diesem Vorgang die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

4.4 Ableitung der Aufgabenstellung aufgrund der Literaturlauswertung

In der vorhandenen Literatur zur Korrosion von Schieberplatten werden überwiegend die auftretenden Reaktionen aufgrund einer bestimmten Beanspruchung beschrieben. D. h. dass für bestimmte Plattensorten die korrosiven Reaktionen beispielsweise durch den Kontakt mit Calciumverbindungen untersucht wurden. In einigen Fällen wird ein Hinweis auf die hergestellte Stahlsorte gemacht, die angewandten sekundärmetallurgischen Behandlungen werden aber kaum erwähnt. Es findet sich auch keine Darstellung der Häufigkeit der verschiedenen Korrosionsreaktionen bzw. den damit zusammenhängenden Prozessen der Sekundärmetallurgie. Zum Einfluss verschiedener Rohstoffe bzw. Zusätze zu Schieberplatten auf die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit ist zwar Literatur vorhanden, allerdings sind die Angaben zumeist nicht eindeutig genug, dass daraus Schlüsse für die eigene Entwicklungsarbeit gezogen werden können.

Aus den oben genannten Punkten ergaben sich somit folgende Aufgabenstellungen für diese Arbeit. Durch eine umfangreiche Untersuchung von Schieberplatten nach dem Einsatz im Stahlwerk soll zum einen die Häufigkeit der verschiedenen korrosiven Angriffe ermittelt werden. Die Ausbauplatten werden mineralogisch untersucht, um die wesentlichen Reaktionen aufgrund der ermittelten Reaktionsprodukte abzuleiten. Bei gleichzeitiger Dokumentation der Stahlherstellungsprozesse – soweit zugänglich - soll eine Verknüpfung von Sekundärmetallurgie zu korrosivem Verschleiß der Platte hergestellt werden.

Im Rahmen von Laborversuchen sollen die Einflüsse von Rohstoffen und Zusätzen zu Schieberplatten auf die Korrosionsbeständigkeit systematisch erfasst werden und so die Grundlage für die eigene Weiterentwicklung von Schieberplatten bilden, die speziell für stark korrosive Anwendungen eingesetzt werden sollen.

5 Ausbauntersuchungen

Die Untersuchung von Schieberplatten nach deren Einsatz im Stahlwerk stellt ein wichtiges Bindeglied zwischen den theoretischen Betrachtungen und den Erfahrungen in der Praxis dar.

Im Folgenden werden die Ergebnisse von insgesamt 41 Schieberplatten zusammenfassend beschrieben. Die detaillierten Untersuchungsergebnisse aller Platten finden sich im Anhang. Die Platten wurden von mehreren Stahlwerken erhalten und waren für das Gießen von unterschiedlichen Stahlsorten im Einsatz.

Durch die Analysen wird die Häufigkeit von bestimmten Korrosionsvorgängen auf der Oberfläche von Schieberplatten ermittelt. Die wesentlichen korrosiven Reaktionen werden aufgrund der beteiligten Fremdoxide bestimmt und mit Hilfe der Methode der Cluster Analyse in Gruppen zusammengefasst.

5.1 Beschreibung der Untersuchungsmethodik

Die Verschleißuntersuchungen von gebrauchten Schieberplatten werden mit einer optischen Beurteilung begonnen. Dabei wird das Rissbild, die Beschaffenheit des Bohrlochs (Abrundung, Verbreiterung) und die Oberflächenbeschaffenheit (Rauheit, Anbackungen, Oxidation) beobachtet und auch fotografisch dokumentiert.

Die Probenahme für weiterführende mineralogische Untersuchungen erfolgt durch das Herausschneiden der zu untersuchenden Teile an den Stellen, wo die Verschleißreaktionen stattgefunden haben. Zumeist sind diese Teile vom Rand des Bohrloches und der so genannten Arbeitsfläche, womit die Schieberfläche vom Bohrloch bis zur Schließposition des Schiebers bezeichnet wird, zu entnehmen.

In Abbildung 25 sind die oben genannten Bereiche mit roten Rechtecken (links für das Bohrloch, rechts für die Arbeitsfläche) markiert.

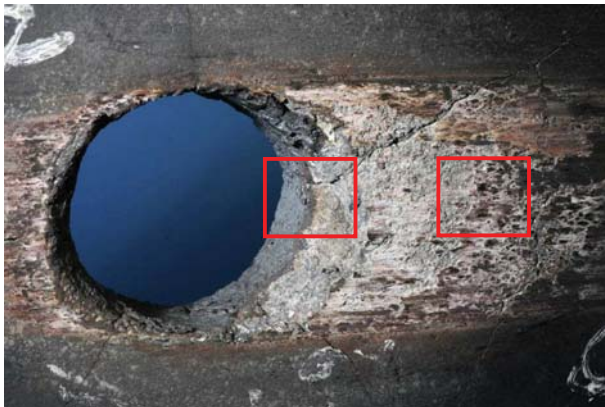


Abbildung 25: Probenahmestellen der Ausbauplatten

Die herausgeschnittenen Proben dienen zur Anfertigung von Anschliffen, die mit einem Auflichtmikroskop bzw. Rasterelektronenmikroskop untersucht werden.

Für die Gefügebeurteilung und Untersuchung von Verschleißvorgängen von feuerfesten Materialien wird üblicherweise ein Lichtmikroskop verwendet. Die qualitative und quantitative Röntgenmikroanalyse wird für die Bestimmung und Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung von Phasen eingesetzt. Die Bestimmung erfolgt mit einem energiedispersiven Spektrometersystem (EDS). Die Lösung liegt bei 3 μm , d.h. Phasen größer als 3 μm können unbeeinflusst von den Nachbarphasen bestimmt werden.

5.2 Auswahl der Schieberplatten von Stahlwerken

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen über Korrosionsmechanismen von Schieberplatten durchgeführt. 41 Platten wurden nach dem Einsatz ausgebaut und von den Stahlwerken erhalten (Tabelle 10).

Die meisten der untersuchten Platten sind kohlenstoffgebundene, gebrannte Tonerdeplatten. Sie stellen die wichtigste Schieberplattenproduktgruppe innerhalb der RHI AG dar. Sie werden von den großen Schiebersystemen in den Konverterstahlwerken mit den Brammengießanlagen bis zu kleineren Systemen z.B. Werke mit Knüppelanlagen bzw. in Elektrostahlwerken eingesetzt.

Des Weiteren wurden einige keramisch gebundene Tonerdeplatten, ungebrannte kohlenstoffgebundene Tonerdeplatten sowie Magnesiapplatten analysiert.

Die Platten stammen aus Stahlwerken, die sehr unterschiedliche Produkte herstellen. Ein Teil der Platten wurde von großen Konverterstahlwerken erhalten, wobei man zwischen Flachstahl- und Langproduktherstellern unterscheiden kann. Ein anderer Teil der Platten stammt aus Stahlwerken für die rostfreien Stahlsorten bzw. aus Betonstahlwerken. Zu erwähnen ist, dass es nur selten möglich war auch Informationen zu den jeweiligen abgelaufenen sekundärmetallurgischen Prozessen bzw. der Schlackenführung von den Stahlwerksbetreibern zu erhalten.

Tabelle 10: Übersicht der Ausbauplatten

Stahlwerk Produktgruppe	Schieberplattensorte	Anzahl der untersuchten Platten
Langprodukt	Kohlenstoffgebundene, gebrannte Tonerdesorten	14
Flachprodukt	Kohlenstoffgebundene, gebrannte Tonerdesorten	13
Rostfreier Stahl	Keramischgebundene Tonerdesorten	4
	Kohlenstoffgebundene, gebrannte Tonerdesorten	5
Bau(Beton)Stahl	Kohlenstoffgebundene, ungebrannte Tonerdesorten	2
	Keramisch gebundene Magnesiaplattensorten	3

5.3 Durchführung der mineralogischen Untersuchungen

5.3.1 Beschreibung der Reaktionszonen

Korrosive Reaktionen laufen zumeist auf der Oberfläche der Platten ab. Die Fremdoxide, die auf die Oberfläche gelangen, reagieren mit den Refraktäroxiden der Schieberplatte. Es bildet sich eine Zone, die aus Reaktionsprodukten besteht. Die Zone ist meistens stark verdichtet und unterscheidet sich deutlich von dem darunter liegenden normalen Plattengefüge (Abbildung 26). Durch mechanische bzw. thermische Belastung kann der verdichtete Bereich ausbrechen, die Plattenoberfläche dadurch rauer werden und Stahlzungen bzw. Schlacke können leichter anhaften (Abbildung 27).

Die chemische Analyse der Reaktionszonen wurde als Flächenanalyse durchgeführt und die Analysenflächen auf die Flächengrößen der Reaktionszonen angepasst. Auch die neu gebildeten Phasen wurden bestimmt.

Nachfolgend sind zwei Beispiele von Flächenanalysen der Reaktionszonen von zwei Platten dargestellt.

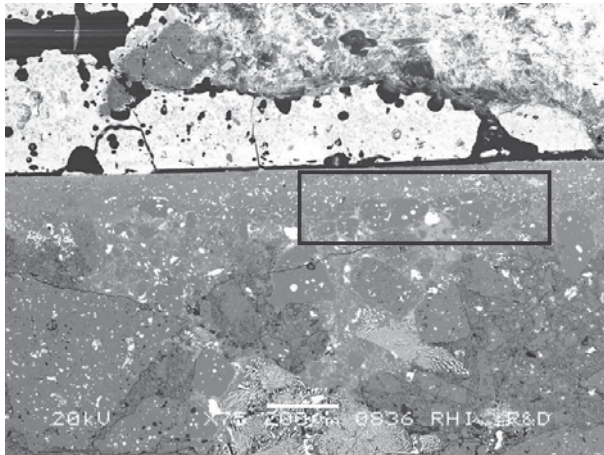


Abbildung 26: Lage der Flächenanalyse

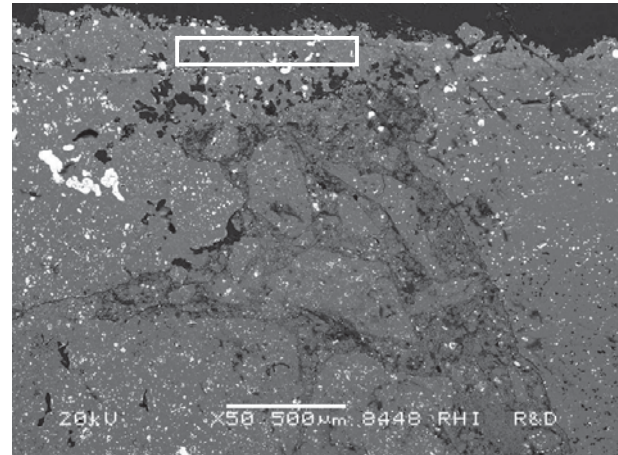


Abbildung 27: Lage der Flächenanalyse

5.3.2 Analyse der anhaftenden Schicht

Teilweise wurde schon bei der optischen Beurteilung der Ausbauplatten eine anhaftende Schicht auf der Plattenoberfläche beobachtet (Abbildung 28). Diese Schicht wurde jeweils mineralogisch analysiert (Abbildung 29).

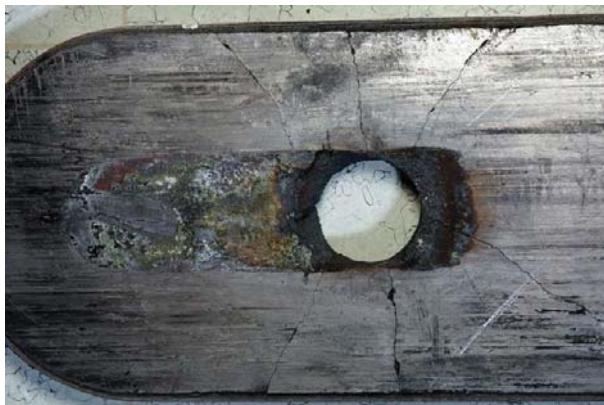


Abbildung 28: Ausbauplatte mit anhaftender Schicht

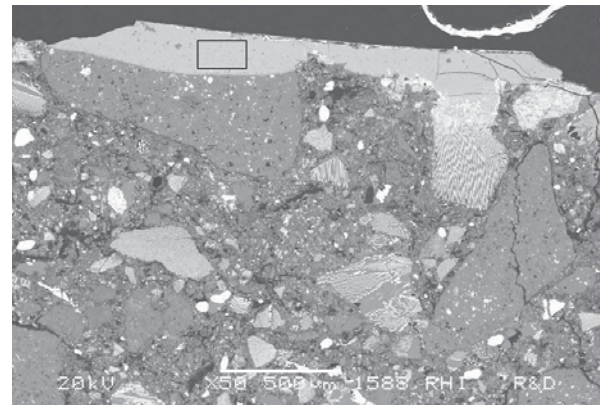


Abbildung 29: Aufnahme mit Rasterelektronenmikroskop

Viele Platten weisen eine Reaktionszone mit hohen Anteilen an Fremdoxiden auf. Es gibt aber auch einige Fälle, deren anhaftende Schicht ausschließlich aus Fremdoxiden besteht, wie z.B. einer Schlackenschicht (Abbildung 30). In Abbildung 31 ist die gleiche anhaftende Schicht (Nr. 1) dargestellt. Unterhalb hat sich eine Reaktionszone gebildet (Nr. 2), in der hohe Al_2O_3 -Gehalte festgestellt wurden (Al_2O_3 -Platte).



Abbildung 30: Bohrloch der Platte mit anhaftender Schicht

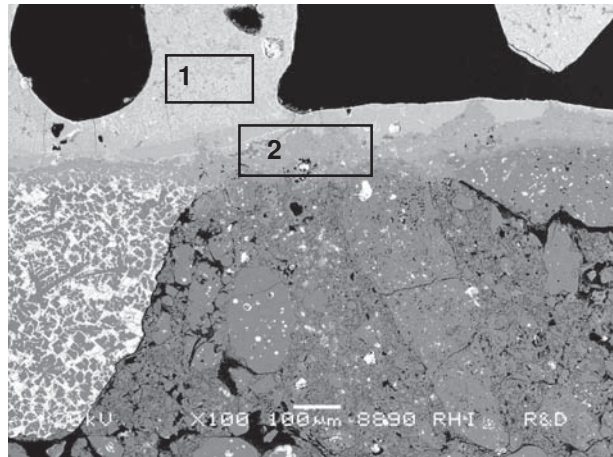


Abbildung 31: Aufnahme mit Rasterelektronenmikroskop

Es ist auch möglich, dass sich unterhalb der anhaftenden Schicht eine Reaktionszone befindet, die auch andere Fremdoxide beinhalten kann als die anhaftende Schicht. In Abbildung 32 wurde eine FeO-reiche Schicht auf der Platte festgestellt (Nr. 1), darunter hat sich eine CaO-reiche Reaktionszone gebildet (Nr. 2). Dies hat zur Folge, dass bei der Clusteranalyse (Kapitel 5.4.1) eine höhere Probenanzahl vorhanden ist, als es der Plattenanzahl entspricht.

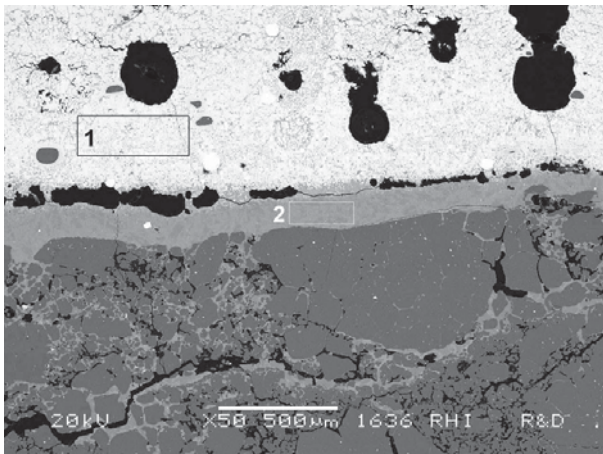


Abbildung 32: oben – anhaftende Schicht (1) / unten – Reaktionszone (2)

In einigen Fällen ist die anhaftende Schicht ausgebrochen und eine Reaktionszone oder nur das durch Korrosion beeinflusste Standard-Plattengefüge übrig geblieben.

5.4 Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der mineralogischen Ausbau-Untersuchungen zusammengefasst. Die Ergebnisse wurden auf Basis der Analyseergebnisse gruppiert und die jeweiligen Korrosionsreaktionen der vier gebildeten Gruppen werden vorgestellt.

Da es sich bei den meisten Fällen um kohlenstoffgebundene Tonerdeplattensorten handelt, wurde zusätzlich eine Zusammenfassung über festgestellte korrosive Reaktionen von ebenfalls untersuchten Magnesiaplatten erstellt. Weiters wird die unterschiedliche Beständigkeit von kohlenstoffgebundenen Sorten im Vergleich zu keramischgebundenen Sorten gegenüber einer Infiltration des Gefüges vorgestellt.

Im letzten Kapitel dieses Abschnitts wird auf den Einfluss von mitgegossener Pfannenschlacke bzw. die Reinigung des Gießkanals auf die Korrosion von Plattenbestandteilen eingegangen.

In den Anhängen sind die mineralogischen Untersuchungen von ausgewählten charakteristischen Ausbauplatten jeder Gruppe detailliert angeführt. Zusätzlich werden Informationen über die Einsatzbedingungen bzw. die jeweilige Stahlwerkspraxis gegeben soweit diese vorhanden waren.

5.4.1 Gruppierung der Ergebnisse mittels Clusteranalyse

Die Methode der Cluster Analyse kann für die Gruppierung von ähnlichen Daten herangezogen werden [66]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Cluster Analyse auf die chemische Zusammensetzung der anhaftenden Schichten bzw. den Reaktionszonen der Ausbauplatten angewandt. Basierend auf diesen Gruppen wurden die Reaktionen zwischen Feuerfestoxiden und den Fremdoxiden aus dem Prozess, welche zur Bildung neuer Phasen geführt haben, identifiziert.

Mit Hilfe der Clusteranalyse wird eine Anzahl von Proben oder Beobachtungen zu Gruppen zusammengefasst, so dass jede Gruppe mehr oder weniger homogen ist und sich von den anderen Gruppen unterscheidet. Es bestehen verschiedene Methoden zur Gruppierung, wobei das „hierarchische Gruppieren“ die am häufigsten verwendete ist. Dieses Verfahren wurde für die Gruppierung der chemischen Analysenergebnisse eingesetzt. Im folgenden soll die Methode kurz beschrieben werden.

In einem ersten Schritt muss ein Messwert für die Ähnlichkeit der einzelnen Objekte definiert werden. Dies erfolgt durch die Berechnung der Distanz zwischen den Elementen. Ein häufig eingesetzter Wert ist die so genannte Distanz im Euklidischen Raum d_{ij} , welche wie folgt berechnet wird:

$$d_{ij} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^m (x_{ik} - x_{jk})^2}{m}} \quad (1)$$

mit

d_{ij}	...	Distanz zwischen Objekt i und Objekt j
m	...	Anzahl der Messungen pro Objekt
x_{ik}	...	Messwert k von Objekt i
x_{jk}	...	Messwert k von Objekt j

Ein kleiner Wert für d_{ij} bedeutet, dass die Objekte i und j ähnlich sind, während große Werte auf die Unähnlichkeit schließen lassen.

Die Berechnung der Distanzen zwischen allen Objekten führt zu einer $n \times n$ Matrix, wenn n die Anzahl der Objekte darstellt.

Im nächsten Schritt werden ähnliche Objekte in einer Gruppe zusammengefasst. Eine häufig angewandte Methode ist das „hierarchische Clustering“, bei dem eine Paarbildung mit arithmetischer Mittelwertbildung erfolgt. Dazu wird die oben erwähnte Matrix mit den Distanzwerten herangezogen und jeweils jene zwei Objekte zu einer Gruppe kombiniert, welche die geringste Distanz zueinander aufweisen. Danach wird die Distanzmatrix erneut berechnet, wobei jetzt die bereits gebildeten Gruppen verwendet werden. Paare werden dazu wie Einzelelemente behandelt und ihr Distanzwert wird durch arithmetische Mittelwertbildung der Einzeldistanzen berechnet. Wiederum werden mit den erhaltenen Werten jene Objekte miteinander gruppiert, welche die kleinste Distanz zueinander aufweisen. Diese Prozedur wird so lange wiederholt bis alle Objekte miteinander verbunden sind.

Das Ergebnis einer solchen Gruppierungsprozedur kann in einer Graphik dargestellt werden, welche als "Dendrogramm" bezeichnet wird. Die y-Achse des Diagramms zeigt dabei die Distanzwerte und die x-Achse die einzelnen Objekte. Ein Dendrogramm zeigt daher die gebildeten Cluster und lässt erkennen bei welchem Distanzwert ein Objekt in einen Cluster integriert wird. Damit kann auch auf die Ähnlichkeit eines Elementes mit dem Cluster geschlossen werden.

Für die Ausbauproben wurde jeweils eine Clusteranalyse für den Bohrlochbereich und eine Analyse für die Arbeitsfläche der Platten durchgeführt.

Die Clusteranalysen wurden mit Hilfe des Programms MATLAB erstellt. Die chemischen Analysen wurden als Datenmatrix in das Programm eingegeben und die integrierten Funktionen zum Clustering und zur Darstellung von Dendrogrammen benutzt. Das Refraktäroxid Al_2O_3 wurde für die chemische Zusammensetzung nicht berücksichtigt, da es den Hauptbestandteil der Schieberplatten darstellt. Die restlichen festgestellten Oxide wurden auf 100% normiert und die neu erhaltene Zusammensetzung für die Clusteranalyse herangezogen.

Die Gruppen für den Bohrlochbereich sind relativ deutlich und einfach zu definieren. Das Dendrogramm für den Bohrlochbereich ist folgend dargestellt.

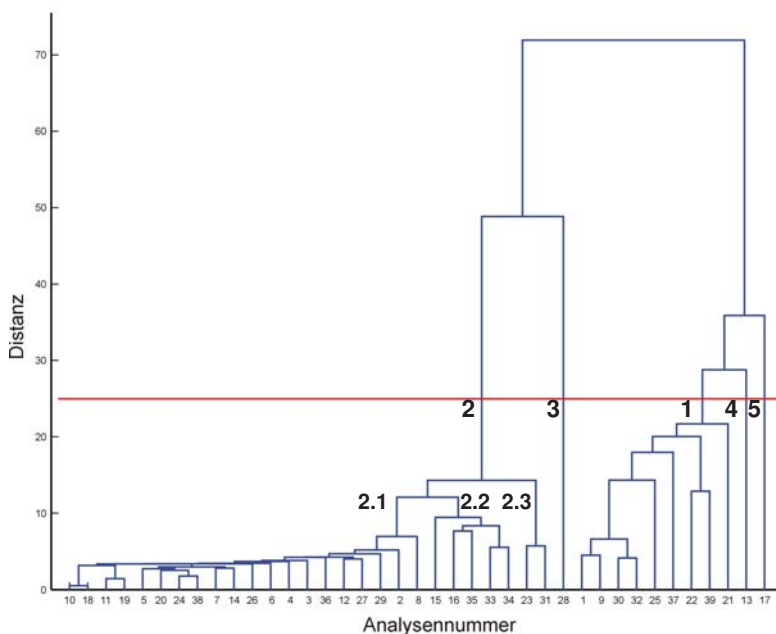


Abbildung 33: Ergebnis Clusteranalyse (Bohrloch)

Bei der Wahl der Distanz von 25 ergeben sich fünf Cluster mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Analysennummern.

Tabelle 11: gebildete Cluster für den Bohrlochbereich

Cluster	Analysennummern
1	1, 9, 30, 32, 25, 37, 22, 39, 21
2	10, 18, 11, 19, 5, 20, 24, 38, 7, 14, 26, 6, 4, 3, 36, 12, 27, 29, 2, 8, 15, 16, 35, 33, 34, 23, 31
3	28
4	13
5	17

Für die Beschreibung der Korrosionsreaktionen werden in Folge nur die Cluster 1 und 2 betrachtet. Der Cluster 2 kann bei einer Distanz von 11 noch einmal in Untergruppen geteilt werden. Die neu gebildete Gruppe 3 besteht aus den Analysen 15, 16, 35, 33, 34 sowie den Analysen 23 und 31, da diesen Proben das Vorhandensein von Cr_2O_3 , TiO_2 und MnO gemein ist.

Tabelle 12: Merkmale der Analysengruppen des Bohrlochs

Gruppe	Cluster	Wesentliche Oxide Zahlenangaben in Massenprozent
1	1	CaO 20-40%
2	2.1	FeO angegeben als $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 60\%$
3	2.2, 2.3	Cr_2O_3 , TiO_2 Insgesamt 15-20%

Auf der Arbeitsfläche sind mehrere unterschiedliche Fremdoxide vorhanden und die Analysen der anhaftenden Schicht bzw. der Reaktionszonen variieren deutlich mehr als jene im Bohrlochbereich. Die Gruppierung gestaltete sich daher etwas komplizierter.

In mehreren Fällen wurde unterhalb der anhaftenden Schicht eine Reaktionszone mit anderen Fremdoxiden identifiziert. Bei der Gruppierung mittels Clusteranalyse wurden die Fremdoxide von beiden Zonen berücksichtigt, um die Platten entsprechend ihres Praxiseinsatzes in die richtigen Gruppen einzuordnen.

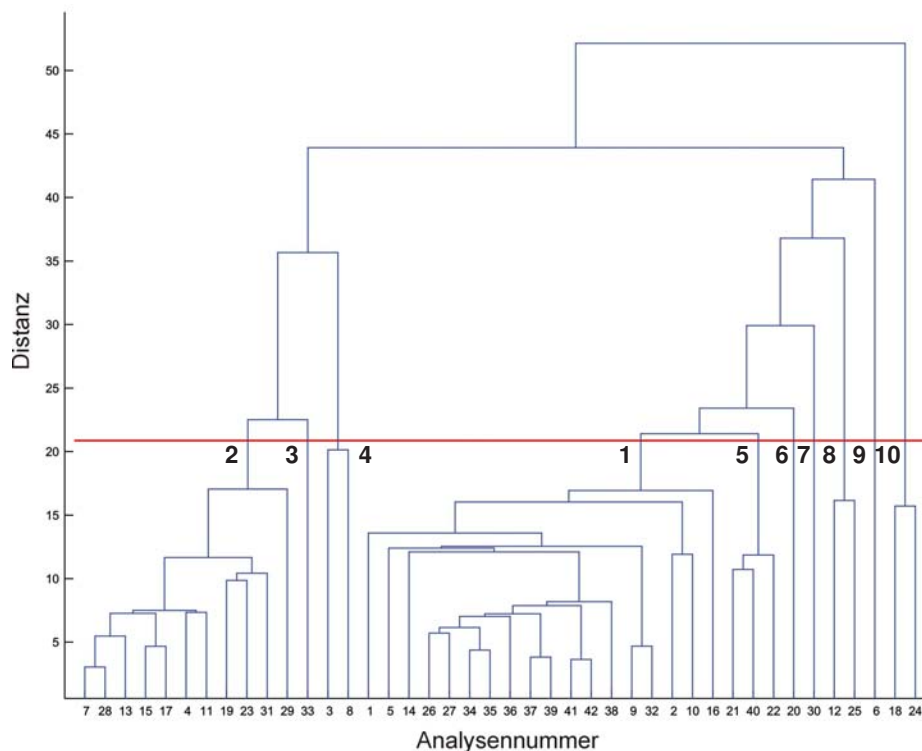


Abbildung 34: Ergebnis Clusteranalyse (Arbeitsfläche)

Bei einer Distanz von 21 ergeben sich die in der folgenden Tabelle angegebenen zehn Cluster mit den zugeordneten Analysennummern.

Tabelle 13: gebildete Cluster für die Arbeitsfläche

Cluster	Analysennummern
1	1, 5, 14, 26, 27, 34, 35, 36, 37, 39, 41, 42, 38, 9, 32, 2, 10, 16
2	7, 28, 13, 15, 17, 4, 11, 19, 23, 31, 29
3	33
4	3, 8
5	21, 40, 22
6	20
7	30
8	12, 25
9	6
10	18, 24

Die Cluster 3, 6, 7 und 9 werden für die weiterführenden Analysen nicht betrachtet. Die Cluster 4, 8 und 10 werden zur Gruppe 3 zusammengefasst, da sie als gemeinsames Merkmal einen höheren MnO-Gehalt aufweisen und sich die gemeinsame Beschreibung der Korrosionsreaktionen anbietet. Der Cluster 5 wird als Analysengruppe 4 gewählt.

Tabelle 14: Merkmale der Analysengruppen der Arbeitsfläche

Gruppe	Cluster	Wesentliche Oxide Zahlenangaben in Massenprozent
1	1	CaO von 20% bis >50%
2	2	FeO angegeben als Fe ₂ O ₃ > 70%
3	4, 8, 10	MnO 15-40%
4	5	Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ Insgesamt 15-20%

5.4.2 Gruppierung nach dem CaO-Gehalt

Gruppe 1 der untersuchten Platten wird durch das Vorhandensein des Fremdoxides CaO gebildet. Die Analysen sind in drei Teilgruppen unterteilt, die sich durch die Menge an CaO unterscheiden. Die Calciumoxidmenge variiert von 10% bis zu über 50%. Die wesentlichsten weiteren vorhandenen Oxide sind Al_2O_3 und SiO_2 . MgO ist in allen Teilgruppen mit Mengen bis circa 10% vorhanden.

Teilgruppe 1.1

In der ersten Teilgruppe sind die Analysen mit den höchsten CaO-Gehalten mit 50 - 55% enthalten. Gleichzeitig liegen die SiO_2 -Gehalte zwischen circa 25 und 30% sowie die Aluminiumoxidgehalte im Bereich von 2 bis 10%. Es wurden auch Spuren von Fluor bzw. Schwefel festgestellt. Die niedrige Al_2O_3 -Menge gibt einen Hinweis darauf, dass es sich hauptsächlich um Fremdoxide handelt. Zu dieser Teilgruppe gehören nur Proben, die von der Arbeitsfläche stammen.

Tabelle 15: Gruppe 1.1 mit CaO-Gehalten von 50-55 Massenprozent

Probe Nr.	Gehalte in Massenprozent			
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO
37	51	4	23	6
39	56	2	27	5
38	51	5	28	11

Im Anhang finden sich die Ausbauntersuchungen Nr. 33 und 35 als typische Vertreter dieser Gruppe.

In Abbildung 35 ist die Plattenoberfläche mit einer Anbackung und dem Ausschnitt der Abbildung 36 (Detailbild) dargestellt. Typische Reaktionen dieser Teilgruppe zeigt Abbildung 36, wo die Tonerde der Platte (Nr. 1) mit CaO am Rand reagiert und Hibonit CA_6 (Nr. 2) gebildet hat. Als weitere Phasen finden sich CA_2 (Nr. 3) und Gehlenit (C_2AS) (Nr. 4). Nur in den Analysen dieser Gruppe wurde Cuspidin $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{F}_2\text{O}_7$ festgestellt (Nr. 5). MgO (für die Flächenanalyse siehe Tabelle oben) ist im Galaxit-MA-Mischspinell gebunden (Nr. 6).

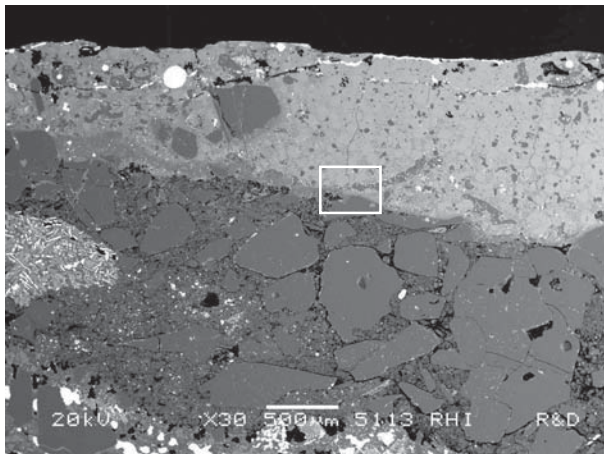


Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Plattenoberfläche mit Anbackung

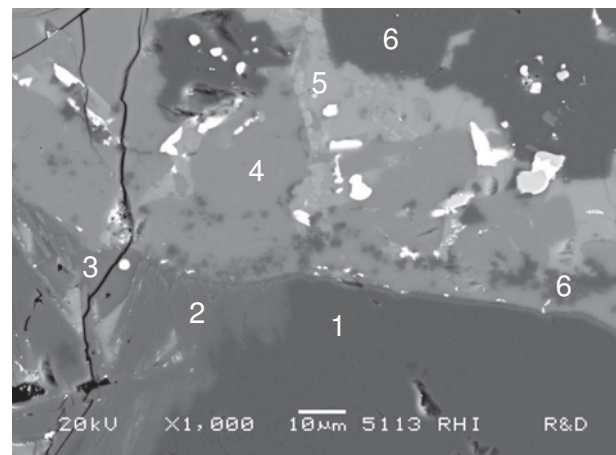


Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Detailaufnahme

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... CA_6 ,
- 3... CA_2 ,
- 4... C_2AS ,
- 5... $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{F}_2\text{O}_7$,
- 6... $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 3 Masse% MnO

Teilgruppe 1.2

Die nächste Teilgruppe unterscheidet sich von der oben genannten Gruppe im Gehalt an Aluminiumoxid und Siliciumoxid. Der CaO-Gehalt ist mit 35 - 50% immer noch relativ hoch aber die SiO₂-Menge ist mit 5 - 15% deutlich niedriger und Al₂O₃ mit 30 - 45% deutlich höher. Bei dieser Gruppe handelt es sich zumindest teilweise um Reaktionsbereiche, wo die Oxidkomponente der Schieberplatte (als wichtigstes Al₂O₃) mit Fremdoxiden reagiert und neue Phasen geformt haben.

Tabelle 16: Gruppe 1.2 mit CaO-Gehalten von 35-50 Massenprozent

Probe Nr.		Gehalte in Massenprozent			
Arbeitsfläche	Bohrloch	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
2		51	42	5	2
10		47	45		5
42		43	42	6	7
36		36	40	12	4
26		45	28	17	10
34		49	29	13	9
35		50	31	12	7
	1	46	28	17	8
	9	46	26	18	10
	30	38	41	12	5

Im Anhang finden sich die Ausbauuntersuchungen Nr. 29, 31, 32 und 41 als typische Vertreter dieser Gruppe.

Die Proben dieser Teilgruppe stammen hauptsächlich von der Arbeitsfläche, nur drei Analysen sind vom Bohrloch.

Als Beispiel für die festgestellten Reaktionen dienen die folgenden vier Bilder, wobei zuerst ein Gesamtbild des Reaktionsbereichs (Abbildung 37) und danach Detailaufnahmen mit Analyseergebnissen wiedergegeben sind.

Das Al₂O₃ der Platte hat mit dem Fremdoxid CaO bzw. mit Calciumaluminat reagiert. Mit einer niedrigeren Menge von CaO bildet sich direkt in Kontakt zu Al₂O₃ (Nr. 1 in Abbildung 40) eine dichte Hibonit (CA₆) – Schicht (Nr. 2). Mit zunehmendem Anteil an CaO bildet sich darauf eine CA₂-Schicht (Nr. 3) und mit weiter steigender Menge an CaO wurde als nächste Phase CA identifiziert (Nr. 4). In Poren und in Zwickeln findet sich Gehlenit (C₂AS). Auf dem unteren Reaktionsbereich hat sich eine durchgehende kettenförmige Schicht von MA-Spinell gebildet (Abbildung 37 und Abbildung 38, markiert mit Nr. 5 in Abbildung 40).

In dieser Gruppe wurden Mischkristalle ähnlich zu Mayenit C₁₂A₇ und zu C₃A festgestellt. In Abbildung 39 sind diese Phasen mit Nr. 1 und mit Nr. 2 markiert. Weiters wurden CA (Nr. 3) und MA-Spinell (Nr. 4) gebildet.

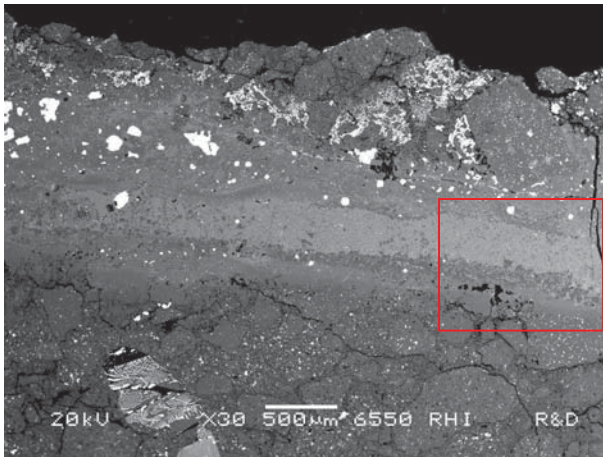


Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild einer Probe der Gruppe 1.2 - Gesamtbild Reaktionsbereich

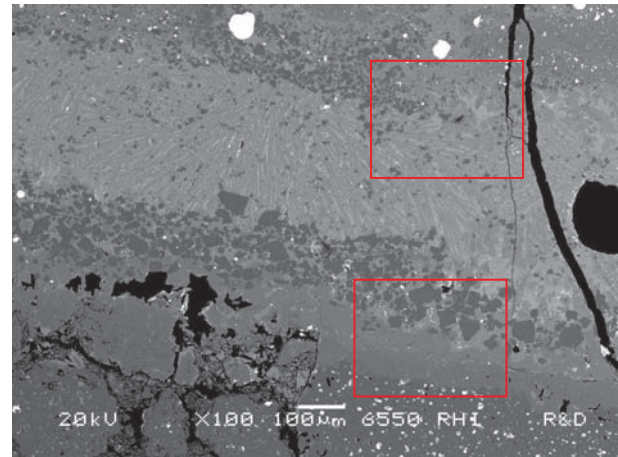


Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild erste Vergrößerung des Abbildung 37

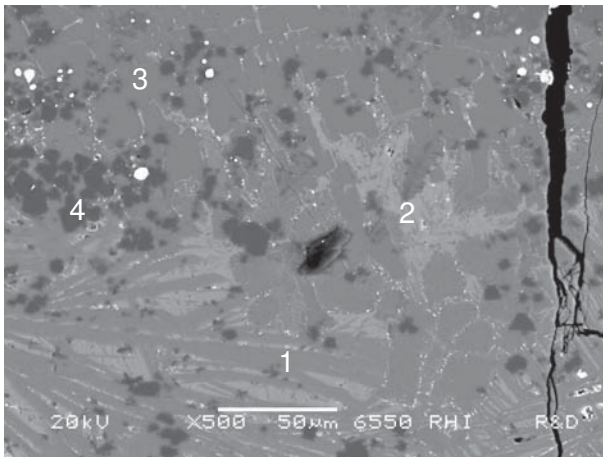


Abbildung 39: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Detailbild der anhaftenden Schicht (obere Detailaufnahme der Abbildung 38)

1... $C_{12}A_7$, 2... C_3A , 3... CA , 4... MA

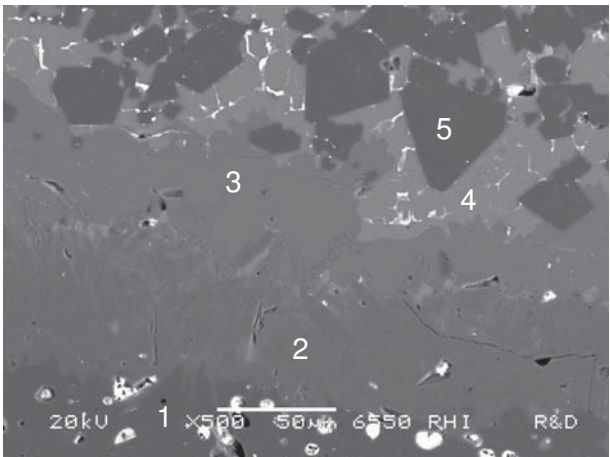
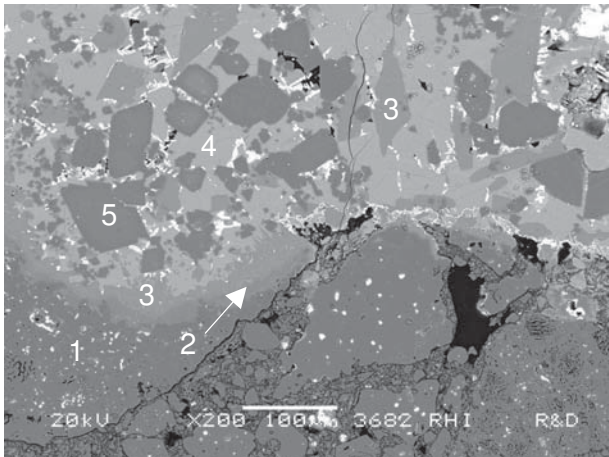


Abbildung 40: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Detailbild der Reaktionszone (untere Detailaufnahme der Abbildung 38)

1... Al_2O_3 , 2... CA_6 , 3... CA_2 , 4... CA , 5... MA

Die gleichen Phasenbildungen bzw. Reaktionen sind in Abbildung 41 zu sehen. Die Sinterternerde (Nr. 1) hat mit CaO reagiert und eine dünne Schicht von CA_6 (Nr. 2) auf der Al_2O_3 -Oberfläche gebildet sowie darauf eine zweite Schicht aus CA_2 (Nr. 3). Gehlenit ist in großen Mengen vorhanden (Nr. 4), sowie Galaxit-MA Mischspinell (Nr. 5).



- 1...Al₂O₃,
- 2...CA₆,
- 3...CA₂,
- 4...C₂AS,
- 5...(Mg,Mn)Al₂O₄ mit 4 Masse% MnO

Abbildung 41: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild einer Probe der Gruppe 1.2 - Reaktionsbereich

Vom Bohrlochbereich stammen zwei Proben, deren Analysen sich von den anderen unterscheiden aber miteinander sehr ähnlich sind. Beide Proben stammen von Platten, die absichtlich nach einem Guss und noch vor der Gießkanalreinigung ausgebaut wurden. Auf der Oberfläche des Bohrlochs haftet eine deutliche Schlackenschicht an (Abbildung 42). Die chemische Zusammensetzung der Pfannenschlacke, die genau für diese Stahlcharge verwendet wurde, ist ebenfalls bekannt. Die Flächenanalyse der anhaftenden Schicht zeigt die gleiche Zusammensetzung wie die Pfannenschlacke (Angaben in Massenprozent).

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	FeO	SO ₃
Schlacke	48	24	16	9	1	2	
Anbackung	46	26	18	10			2



Abbildung 42: Bohrloch mit der anhaftenden Schicht

Als neugebildete Phasen in der Reaktionszone wurden die Calciumaluminat mit niedrigeren CaO-Anteilen wie CA₆, CA₂ und CA sowie Gehlenit in den oberliegenden Schichten der Anbackung festgestellt. Die Verteilung von CaO und Al₂O₃ über den Querschnitt stellt Abbildung 43 dar.

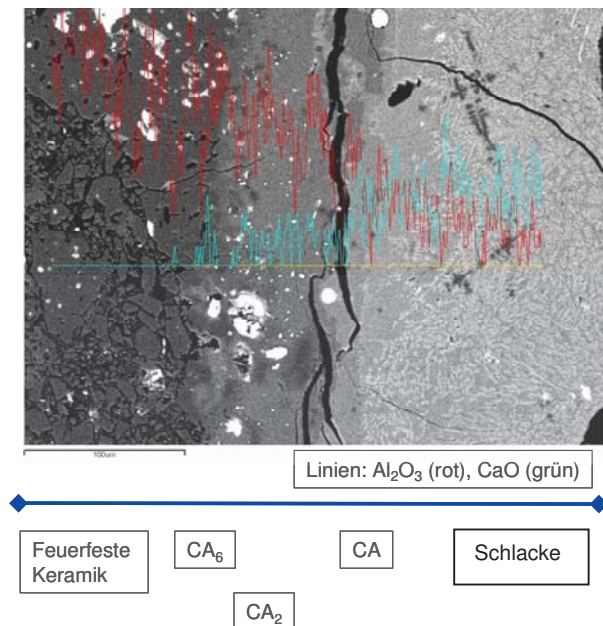


Abbildung 43: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - CaO-Al₂O₃-Analyse über die Reaktionsfläche und gebildete Phasenschichten

Teilgruppe 1.3

Die dritte Teilgruppe besteht aus Analysen mit hohem Al₂O₃-Gehalten von 50 - 80% sowie CaO und SiO₂ im Bereich von drei bis zu 30%.

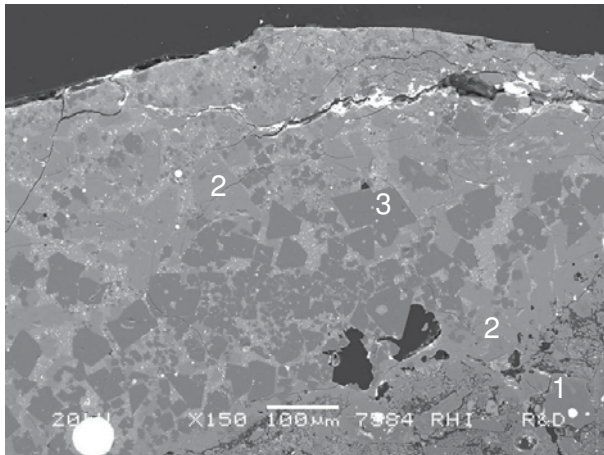
Tabelle 17: Gruppe 1.3 mit Al₂O₃-Gehalten von 50-80 Massenprozent

Probe Nr.		Gehalte in Massenprozent					
Arbeitsfläche	Bohrloch	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	*)Fe ₂ O ₃
1		16	60	18	2	2	
16		15	74		6		5
9		22	66	3	9		
14		23	65	3	6		3
32		26	60	2	11		1
41		30	60	4	5		1
27		20	71	7	3		
	21	31	61		5		3
	39	29	55	4	11		1
	32	31	49	11	5	1	
	37	22	60	12	1		

*) Gesamteisengehalt als Fe₂O₃ berechnet

Im Anhang finden sich die Ausbauntersuchungen Nr. 14 und 40 als typische Vertreter dieser Gruppe.

Die Reaktionsprodukte sind ähnlich wie in Teilgruppe 1.2 vorher, wobei aber nur Calciumaluminat mit niedrigerem CaO-Anteil (CA₆, CA₂, CA) vorhanden sind. In den Zwischenräumen wurden auch SiO₂-haltige Phasen festgestellt, aber in geringerem Ausmaß als in der vorigen Gruppe 1.2. Die Bildung einer MA-Spinell Kette ist deutlich zu erkennen (Abbildung 44).



- 1...Al₂O₃,
- 2...CA₂,
- 3...MA

Abbildung 44: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild die Reaktionszone einer Probe der Gruppe 1.3

Zusätzlich wurde an mehreren Proben der Gruppe 1.3 eine starke Verdichtung der Plattenoberfläche beobachtet (Abbildung 45). Dabei wurden Phasen wie CA₆, CA₂, Gehlenit und MA-Spinell gebildet.

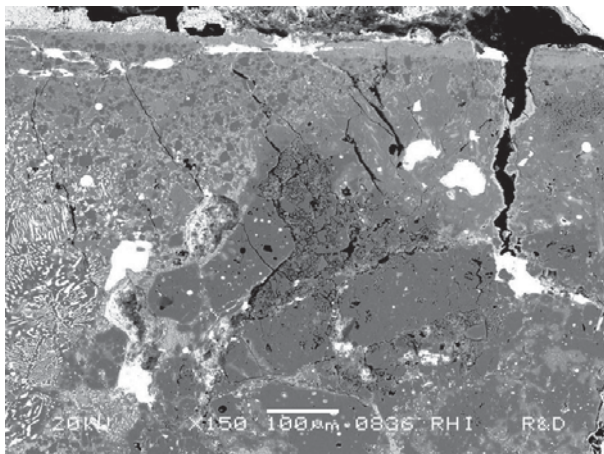


Abbildung 45: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild die Reaktionszone einer Probe der Gruppe 1.3. Starke Verdichtung des Gefüges

5.4.3 Gruppierung nach dem FeO-Gehalt

Auf Basis der Flächenanalysen der anhaftenden Schicht bzw. der Reaktionsschicht wurden klare Gruppen für den Bohrlochbereich und für die Arbeitsfläche gebildet. Die Analysen sind sehr ähnlich in beiden Bereichen. Allen Proben gemeinsam ist ein hoher Eisenoxidgehalt von mehr als 70%. Aluminiumoxid ist mit 5 - 25% und weitere Oxide wie SiO₂, CaO und MnO sind nur in kleinen Mengen vorhanden.

Eine eigene Teilgruppe bilden jene Proben, die auch hohe Eisenoxidgehalte (50-75%) und Anteile an Al₂O₃ von bis zu 35% aufweisen. Sie unterscheiden sich von der vorgenannten Teilgruppe dadurch, dass sie einen höheren Anteil an anderen Metalloxiden wie Manganoxid, Chromoxid, sowie Titan- oder Nickeloxid zeigen. Diese Gehalte können insgesamt 17 bis 18% betragen, und die zugehörigen Proben wurden getrennt als eigene Gruppe betrachtet.

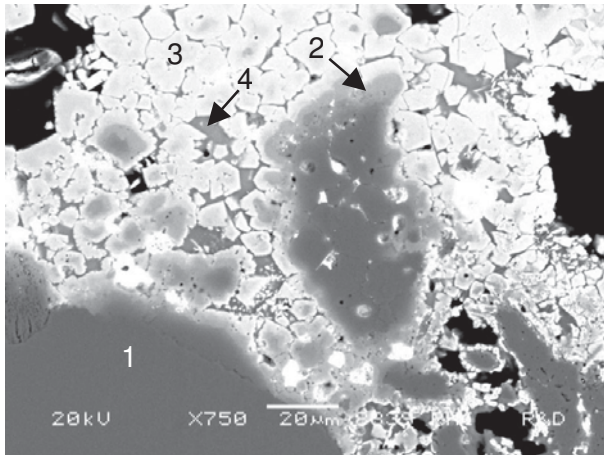
Tabelle 18: Gruppe 2 mit Eisenoxidgehalten von 65-90 Massenprozent

Probe Nr.		Gehalte in Massenprozent					
Arbeitsfläche	Bohrloch	^γ Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	MnO
	7	81	13	5	1		
	14	80	14	4		2	
	5	90	4	2	1		3
	10	88	9	2			1
	20	83	7	3	4		3
	38	82	9	3	2		3
	24	86	6	3	2		3
	36	83	12	1	3	1	
	4	76	16	7	1		
	6	73	19	3	2	2	1
	18	78	19	2			1
	27	76	15	3	3		
	11	83	17				
	2	78	9	6	5	1	1
	3	86	2	4	3	5	
	8	86		3		11	
	12	67	23	2	3	2	1
	26	71	27			2	
	19	97	2				1
13		87	3	4	6		
4		87		2	2	6	3
11		88				12	
19		71	11	9	4	3	1
23		72	6	14	1		7
15		74	26				
17		77	20		1	2	
7		85	7	3			5
28		84	8	3	2		3

*) Gesamteisengehalt als Fe₂O₃ berechnet

Im Anhang finden sich die Ausbauntersuchungen Nr. 7, 20, 25 und 27 als typische Vertreter dieser Gruppe.

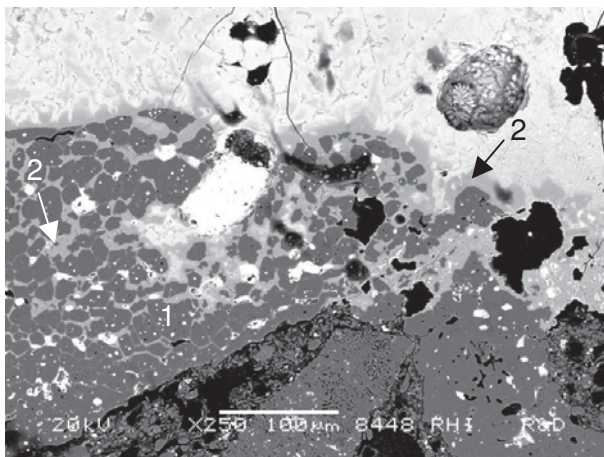
Die folgenden Abbildungen zeigen typische Reaktionsprodukte dieser Gruppe. In Abbildung 46 ist ein typischer Reaktionsbereich dieser Gruppe dargestellt. Die Tonerdekörner (Nr. 1) haben am Rand mit Eisenoxid reagiert und Hercynit bzw. Mischkristalle mit einer kleinen Menge an MgO gebildet (Nr. 2). Die Bildung eines Mischspinells aus Hercynit-Magnetit hat stattgefunden (Nr. 3). In kleinen Zwischenräumen (Nr. 4) findet sich eine Glasphase mit hohem SiO₂-Gehalt.



- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Fe},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 5 Masse% MgO ,
- 3... $(\text{Fe})(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$,
- 4...Glasphase

Abbildung 46: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild die Reaktionszone einer Probe der Gruppe 2

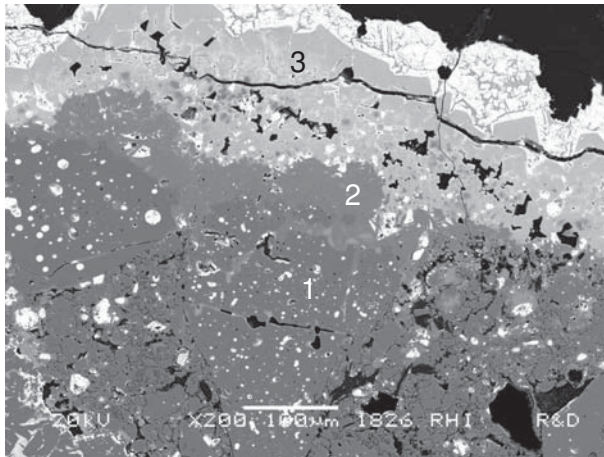
In Abbildung 47 ist die Lösung des Tonerdekorns entlang von Kristallgrenzen deutlich zu erkennen. Die anhaftende Schicht weist einen hohen Eisenoxidgehalt auf. Die neugebildete Phase zwischen den Al_2O_3 -Kristallen (Nr. 1) besteht aus FeO , Al_2O_3 und MnO (Hercynit-Galaxit-Mischspinell) (Nr. 2).



- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 7 Masse% MnO

Abbildung 47: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Lösung des Sintertonerkorns

In einigen Fällen hat die eisenoxidreiche Anbackung nicht nur direkt mit dem Al_2O_3 der Schieberplatte reagiert, sondern es hat sich auch eine Reaktionszone unterhalb der Anbackung gebildet, da Phasen mit anderen Fremdoxiden, wie CaO , SiO_2 und MgO vorhanden sind (Abbildung 48). Direkt auf dem Plattengefüge (Nr. 1) haben hauptsächlich Reaktionen zwischen CaO und dem Refraktäroxid Al_2O_3 unter Bildung von CA_6 (Nr. 2). Eine circa $200\mu\text{m}$ dicke Schicht aus dem Mischspinell Hercynit-Galaxit-Spinell ist entstanden (Nr. 3). Auf der äußeren Oberfläche wurde ein Eisenoxid-Gehalt von circa 90% festgestellt.



- 1...Al₂O₃,
- 2...CA₆,
- 3...(Fe,Mn,Mg)Al₂O₄ mit 2 Masse% MnO und 2 Masse% MgO

Abbildung 48: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild die Reaktionszone einer Probe der Gruppe 2

5.4.4 Gruppierung nach dem MnO-Gehalt

Auf Basis der Flächenanalysen der anhaftenden Schichten bzw. Reaktionszonen wurde für die Arbeitsfläche eine Gruppe mit relativ unterschiedlichen Analysen gebildet. Allen Analysen gemeinsam ist ein deutlich höherer MnO-Gehalt von 30 – 40%. Gleichzeitig zeigen alle Analysen entweder hohe Al₂O₃ (bis 60-65%) oder SiO₂ (bis 35-40%) bzw. Eisenoxidgehalte (Tabelle 19).

Tabelle 19: Gruppe 3 mit Manganoxidgehalt circa 15-40 Massenprozent

Probe Nr.	Gehalte in Massenprozent								
	Arbeitsfläche	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	*)Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃
18		32	65			4			
24		40	60						
12		37	21	32			4		
25		30	22	38	5			4	
3		26	49	6	16				3
8		13	64	6	14			3	

*) Gesamteisengehalt als Fe₂O₃ berechnet

Im Anhang finden sich die Ausbauuntersuchungen Nr. 16, 21, 22 und 4 als typische Vertreter dieser Gruppe.

Typische Reaktionen dieser Gruppe sind in Abbildung 49 und Abbildung 50 zu erkennen. Abbildung 49 zeigt eine deutliche Reaktionsschicht (Nr. 2) auf dem Plattengefüge (Nr. 1). In der vergrößerten Abbildung 50 sind die analysierten Phasen markiert. Tonerde (Nr. 1) hat mit Manganoxid reagiert und Galaxit gebildet (Nr. 2). Am Rand der gebildeten Galaxitschicht wurde ein Mischspinell mit 8% zusätzlichem MgO bestimmt (Nr. 3). Eine Glasphase mit circa 30% MnO, 35% SiO₂, 20% CaO und 15% Al₂O₃ hat sich zwischen den Galaxit-Mischkristallen gebildet (Nr. 4). Die Metalltropfen beinhalten einige Prozent an Mangan.

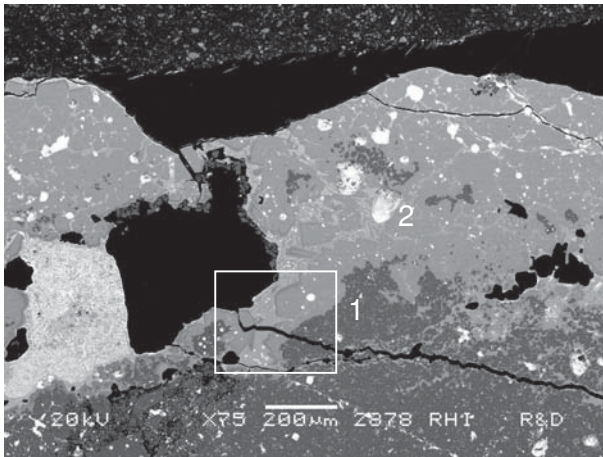


Abbildung 49: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild die Reaktionsschicht einer Probe der Gruppe 3 und die Detailbildmarkierung

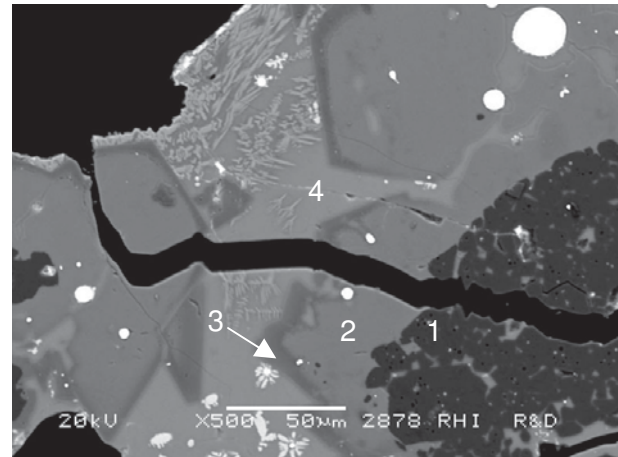


Abbildung 50: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild – Detailbild

- 1...Al₂O₃,
- 2...mA,
- 3...(Mn,Mg)Al₂O₄ mit 8 Masse% MgO,
- 4...Glasphase

Abbildung 51 zeigt einen Ausschnitt der Plattenoberfläche, wo die Tonerde (Nr. 1) mit den MnO und MgO reagiert hat und Galaxit-MA-Mischspinnell (Nr. 2) gebildet hat.

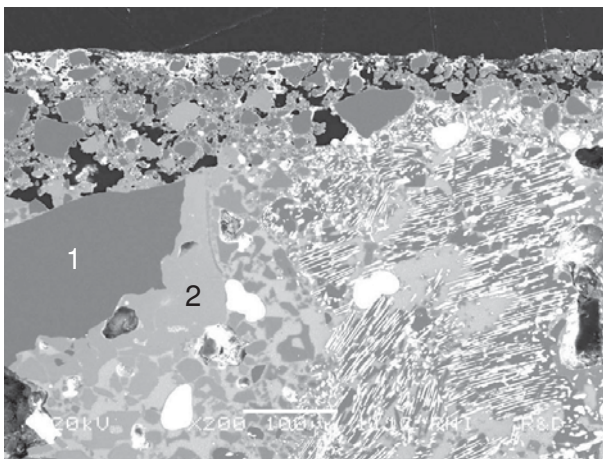


Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild die Reaktionszone einer Probe der Gruppe 3

- 1...Al₂O₃,
- 2...(Mn,Mg)Al₂O₄ mit 5 Masse% MgO,

In Abbildung 52 und Abbildung 53 (Detailaufnahme 1) ist eine Plattenoberfläche mit einem sehr porösen Gefüge dargestellt. Die anhaftende Schicht ist abgebrochen. Im weiteren Detailbild 2 (Abbildung 54) ist ein Mischspinnell aus Al₂O₃, MnO, MgO und FeO (Nr. 2) zu finden. Weiters konnte zwischen den Al₂O₃-Kristallen (Nr. 1) eine Glasphase (Nr. 3) festgestellt werden.

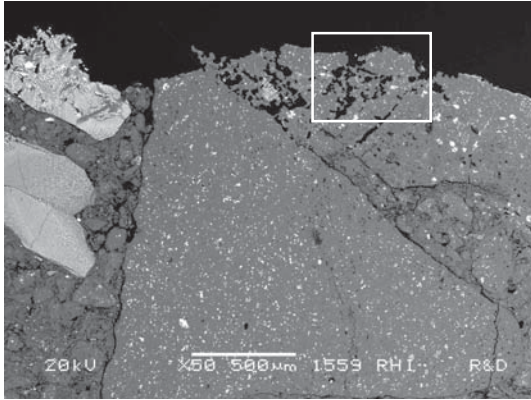


Abbildung 52: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Plattengefüge ohne anhaftende Schicht mit Markierung von Detailaufnahme 1

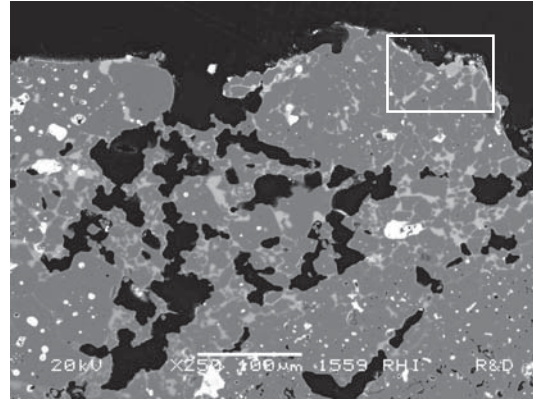


Abbildung 53: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Reaktionsbereich mit Markierung von Detailaufnahme 2

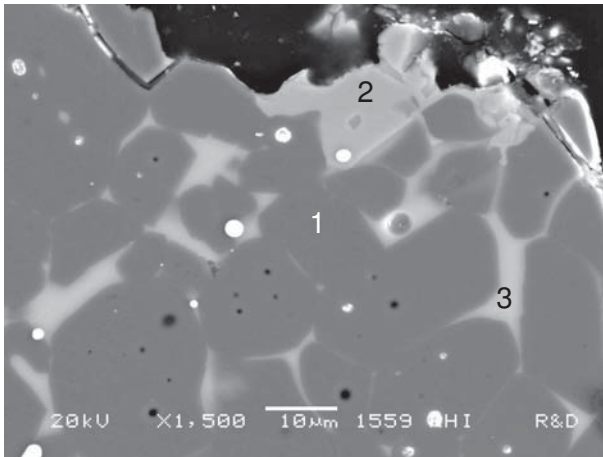


Abbildung 54: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild Detailaufnahme 2

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 5 Masse% MgO ,
- 3...Glasphase

In Abbildung 55 bzw. der dazugehörigen Detailaufnahme (Abbildung 56) ist eine andere Art des korrosiven Reaktionsverlaufs zu sehen. Es haben sich wahrscheinlich zunächst niedrigschmelzende Mangansilikate (Rhodonit $m\text{S}$ und Tephroit $m_2\text{S}$) gebildet. Das SiO_2 kommt entweder ursprünglich als Fremdoxid wie MnO aus der Stahlschmelze oder stammt aus dem Plattengefüge. Diese Phasen haben dann mit dem Hauptoxid der Platten - Al_2O_3 (Nr. 1) - reagiert und eine Glasphase (Nr. 2) als gleichmäßige Schicht auf der Plattenoberfläche gebildet. Der Metalltropfen (Abbildung 55) besteht aus 51% Eisen, 43% Mangan und 6% Silicium (Nr. 3).

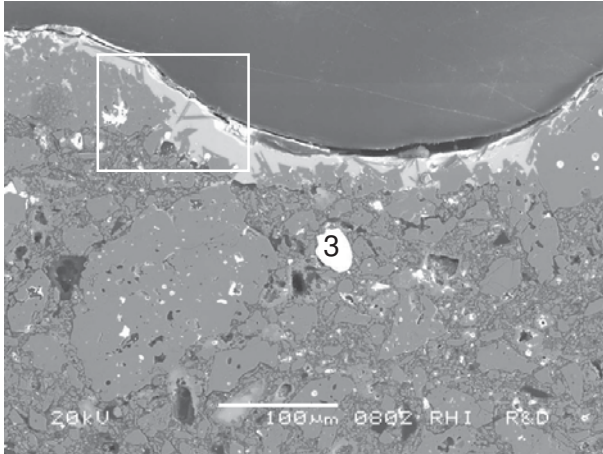


Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild einer Probe der Gruppe 3

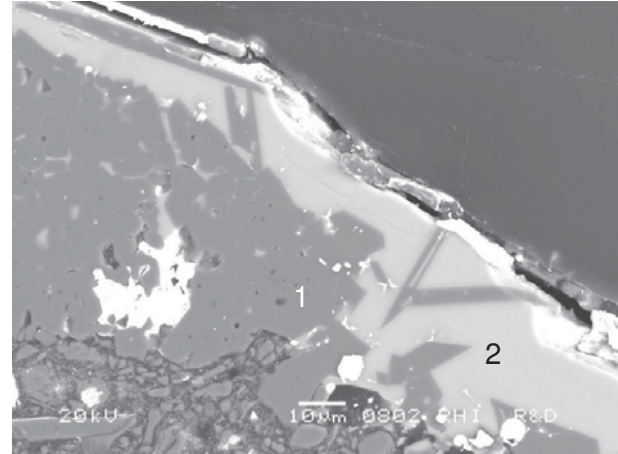


Abbildung 56: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild – Detailaufnahme der Abbildung 55

1...Al₂O₃, 2...Glasphase

Abbildung 57 zeigt noch eine weitere Art einer möglichen Reaktion mit Manganoxid. Das Tonerdekorn hat mit MnO unter Bildung von Galaxit reagiert (Nr. 1). An der Oberfläche wurde ein Mischspinell aus Galaxit und MA-Spinell identifiziert (Nr. 2). Die dritte gebildete Schicht enthält zusätzlich noch hohe Mengen an Eisenoxid und besteht damit aus Al₂O₃, FeO, MnO und MgO (Nr. 3). Die anhaftende Schicht weist mit 88% einen hohen Eisenoxidanteil auf (Nr. 4).

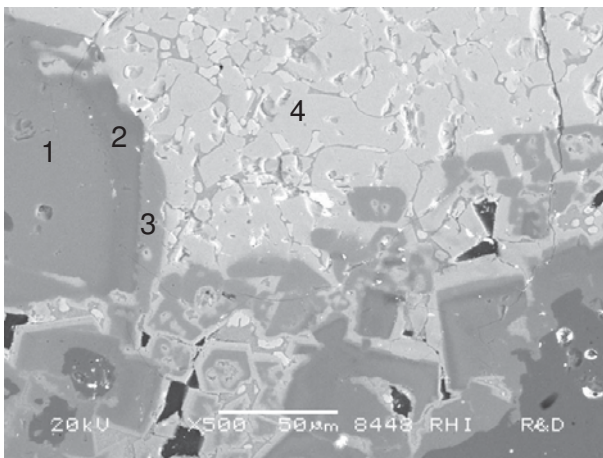


Abbildung 57: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild die Reaktionszone einer Probe der Gruppe 3

- 1...Al₂O₃,
- 2...(Mn,Mg)Al₂O₄,
- 3...(Fe,Mn,Mg)(Al,Fe)₂O₄ mit 10 Masse% MnO und 3 Masse% MgO,
- 4...(Fe,Mn)(Fe,Al)₂O₄ mit 5 Masse% MnO

5.4.5 Gruppierung nach dem Cr₂O₃- und TiO₂-Gehalt

Eine eigene Gruppe hat sich aus Proben mit relativ unterschiedlichen Analysen gebildet, denen gemeinsam ist, dass Oxide wie Cr₂O₃, NiO, TiO₂ unter anderem in Kombination mit MnO auftreten.

Bedeutend für diese Gruppe ist der Cr₂O₃-Gehalt und der TiO₂-gehalt. Die ersten vier Analysen in der Tabelle 18 stammen von Proben der Arbeitsfläche. Die Analysen der Proben vom Bohrlochbereich sind relativ unterschiedlich, gemeinsam ist aber ein hoher Eisenoxidgehalt, weswegen die Analysen im Dendrogram näher mit der FeO-Gruppe verbunden sind. Bei den aufgetretenen Reaktionen spielen jedoch die Bestandteile wie Cr₂O₃ (ca. 5-15%) und kleinere Mengen an MnO bzw. TiO₂ eine wesentliche Rolle.

Die Reaktionen vom Bohrlochbereich und der Arbeitsfläche wurden gemeinsam untersucht.

Tabelle 20: Gruppe 4 mit Cr₂O₃ und TiO₂

Probe Nr.		Gehalte in Massenprozent							
Arbeitsfläche	Bohrloch	*Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	NiO	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
21			7	13		7	26	19	21
22			4	12		6	22	28	23
40		2	8	9		6	34	14	22
	35	69	10	1	2	2	10	3	2
	16	77	16			1	4	2	
	31	60		2		2	18	4	12
	23	48	2				34	5	9
	29	58	3				32	3	4
	15	59	7	3		2	17	6	2
	33	55	13			1	25	5	1
	34	56	15			2	19	6	2

*) Gesamteisengehalt als Fe₂O₃ berechnet

Im Anhang finden sich die Ausbauuntersuchungen Nr. 18, 19, 39 und 30 als typische Vertreter dieser Gruppe.

In Abbildung 58 und Abbildung 59 erkennt man den Verschleiß der Tonerde- und Zirkonmullitkörner der keramisch gebundenen Plattensorte. Abbildung 60 (Detailaufnahme) zeigt, wie das Edelkorundkorn (Nr. 1) am Rand mit Cr₂O₃ unter Bildung von Chromkorund-Mischkristall reagiert hat (Nr. 2). Die Cr₂O₃-, MnO- bzw. TiO₂-Zufuhr war hoch, da sich Tialit und ein Mischspinell gebildet hat (Nr. 3, Mischanalyse von beiden Phasen).

Titandioxid hat vor allem mit ZrO₂ und CaO reagiert, aber die Phasen sind zu klein für eine Identifikation (siehe Bereich der Markierung). Zusätzlich zur Glasphase sind auf Basis der Flächenanalysen die Phasen Calcium-, Aluminium- und Zirkontitanat möglich.

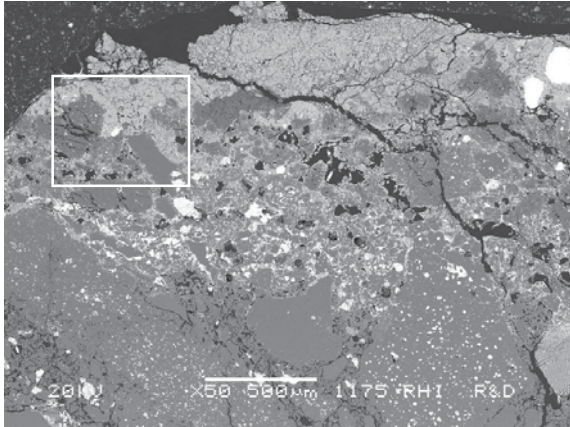


Abbildung 58: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild die Plattenoberfläche einer Probe der Gruppe 4

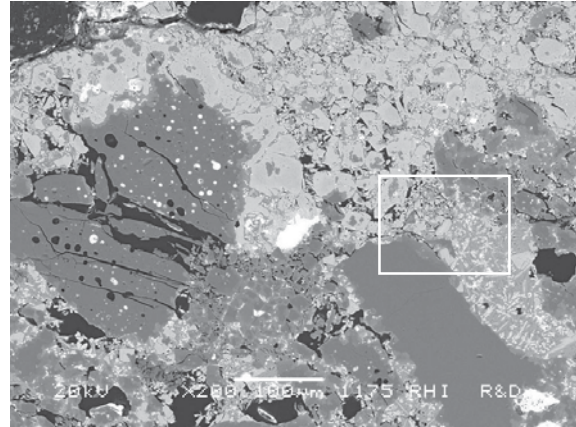
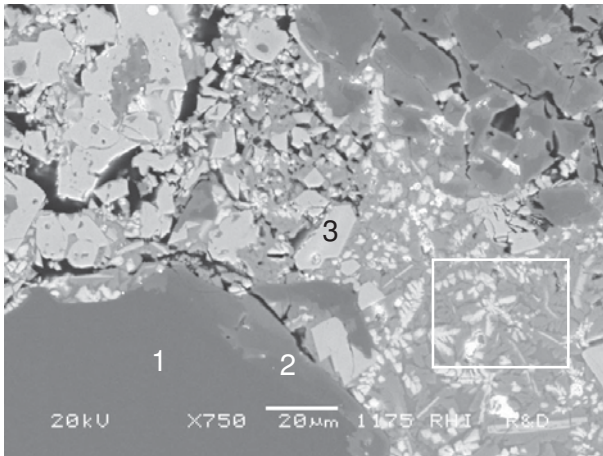


Abbildung 59: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Reaktionsbereich mit Markierung von Detailaufnahme 1



- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$,
- 3... Al_2TiO_5 und $(\text{Mn},\text{Fe})(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$

Abbildung 60: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Detailaufnahme 1

Ähnlich wie im vorigen Beispiel zeigen Abbildung 61 und Abbildung 62 wie das Tonerdekorn (Nr. 1) am Rand mit Cr_2O_3 Chromkorund gebildet hat (Nr. 2). Zusätzlich hat es mit der Tonerde aus der Platte ein Mischspinnell gebildet (Nr. 3). Die Metalltropfen in der Reaktionsschicht enthalten über 80% metallisches Chrom (Nr. 4) und auf der obere Stahlzunge ca. 15% Cr mit zusätzlich ca. 10% Ni (Nr. 5).

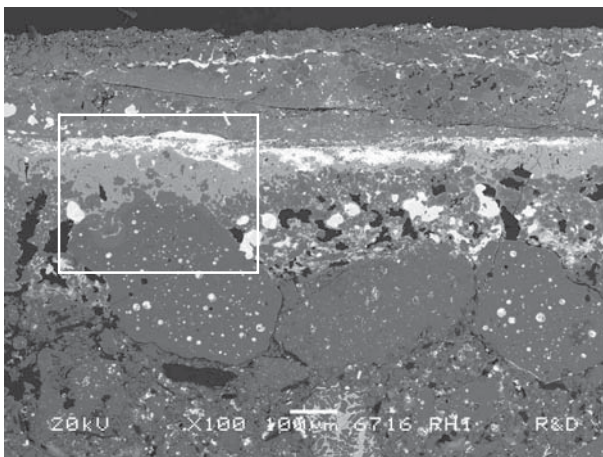
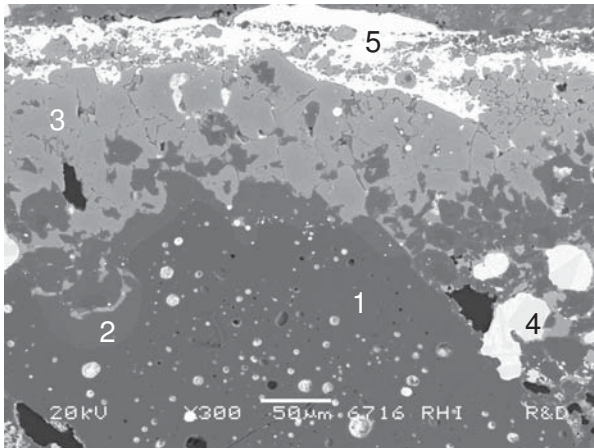


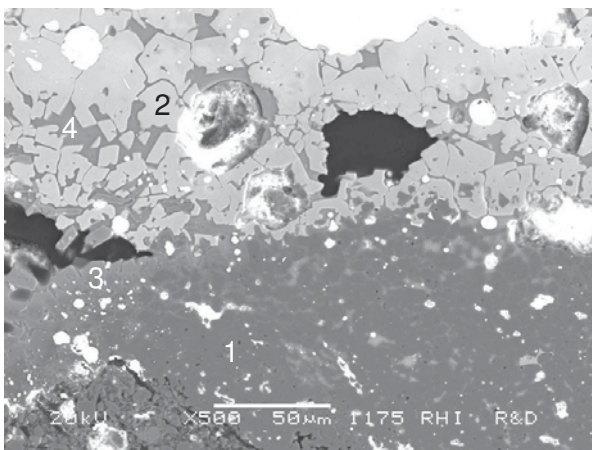
Abbildung 61: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild die Oberfläche einer Probe der Gruppe 4 mit Markierung der Detailaufnahme



- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$,
- 3... $(\text{Mn},\text{Fe},\text{Mg})(\text{Cr},\text{Al},\text{Ti})_2\text{O}_4$ mit 8 Massen% TiO_2 , 4 Massen% FeO und 2 Massen% MgO

Abbildung 62: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Detailaufnahme der Reaktionsschicht

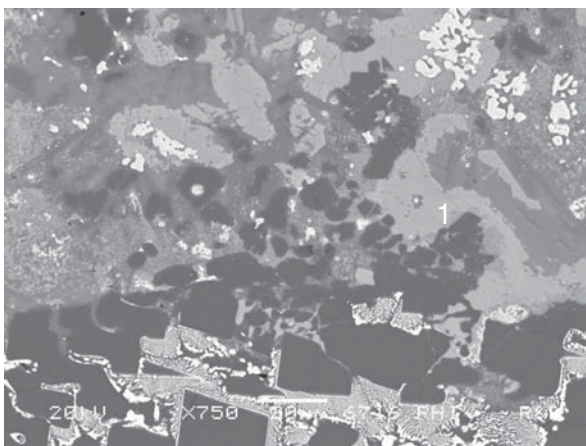
Im Unterschied zum vorigen Fall, wurde in Abbildung 63 eine Mischspinell Galaxit-Hercynit-Chromit identifiziert (Nr. 2). Tabularerde (Nr. 1) hat am Rand mit Cr_2O_3 reagiert und Chromkorundmischkristall gebildet (Nr. 3). Eine Glasphase befindet sich zwischen den neugebildeten Mischkristallen (Nr. 4). Metalltropfen in dieser Probe enthalten zusätzlich zu Eisen ca. 15% Si, 10% Ni, und einige Prozent Cr und Mn.



- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ mit 5 Massen% MnO ,
- 3... $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$,
- 4...Glasphase

Abbildung 63: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Reaktionsbereich einer Probe der Gruppe 4

Abbildung 64 zeigt den Verschleiß des Zirkonkorunds (Unterkante im Bild) durch Reaktionen vor allem mit TiO_2 . Eine mehrphasige Zusammensetzung hauptsächlich bestehend aus Zirkontitanat (ZT), Aluminiumtitanat (AT) und Titanoxid wurde analysiert (Nr. 1).



- 1... $\text{ZrTiO}_4 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$

Abbildung 64: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Reaktionen um das Zirkonkorundkorn

5.4.6 Zusammenfassung der unterschiedlichen Gruppen

Die Ergebnisse der Clusteranalyse zeigten, dass auf der Arbeitsfläche am häufigsten das Fremdoxid CaO vorkommt.

Einen Hinweis auf die Herkunft des CaO kann durch einen Vergleich der Durchschnittsanalyse aller Proben der Gruppe 1 mit der Analyse von unterschiedlichen Schlacken geben. Wie bei der Clusterung selbst werden die Anteile von Al₂O₃ nicht berücksichtigt, sondern die Analysenwerte auf die Summe der in Tabelle 21 angegebenen Oxide bezogen.

Tabelle 21: Vergleich der Analysen der Gruppe 1 mit unterschiedlichen Pfannenschlacken

	Gehalte in Massenprozent				
	Fe ₂ O ₃ *)	SiO ₂	CaO	MgO	MnO
Gruppe 1 - Bohrloch	1,13	19,78	65,58	12,93	0,58
Gruppe 1 – Arbeitsfläche	1,91	18,46	66,30	12,82	0,50
Nicht reduzierte Schlacke	29,76	10,34	33,59	16,86	9,45
Basische Schlacke	2,11	21,66	62,75	12,42	1,06
Niedrig basische Schlacke	0,00	51,61	43,01	2,15	3,23

*) Gesamteisengehalt als Fe₂O₃ berechnet

Im Vergleich weist die basische Schlacke die ähnlichste Zusammensetzung mit den Analysen der Proben der Gruppe 1 auf. Damit ist es naheliegend, dass die festgestellten Fremdoxide der Gruppe 1 von einer basischen Schlacke stammen.

Die korrosiven Reaktionen zwischen Schieberplattengefüge und CaO, vorhanden in unterschiedlichen Mengen, wurden in der Gruppe 1 im vorigen Kapitel beschrieben.

Auf Basis der Mittelwerte für CaO, Al₂O₃ und SiO₂ in den Teilgruppenanalysen 1.1-1.3 wurden die entsprechenden Bereiche für jede Teilgruppe 1.1-1.3 im Phasendiagramm eingezeichnet (Abbildung 65).

Im roten Bereich (Teilgruppe 1.1) werden C₂S, Gehlenit (C₂AS) und Rankinit (C₃S₂) beim Abkühlen erwartet. Da die Flächenanalysen eher in der anhaftenden Schicht ermittelt wurden, können zusätzlich in der Nähe des Plattengefüges (wichtigster Bestandteil Al₂O₃) Al₂O₃-reichere Phasen entstehen.

Im blauen Bereich (Teilgruppe 1.2) sollten während der Abkühlung die Phasen C₂AS, C₂S, C₁₂A₇ und CA gebildet werden. Die Al₂O₃-reiche Phasen werden um das Tonerdegefüge gebildet.

Im grünen Bereich (Teilgruppe 1.3) handelt es sich verstärkt um die Analysen des Reaktionsbereiches da der Gehalt an Al₂O₃ hoch ist. Entsprechend werden die Al₂O₃-reichen Calciumaluminat CA₆, CA₂ und auch C₂AS während des Abkühlens vorhanden sein.

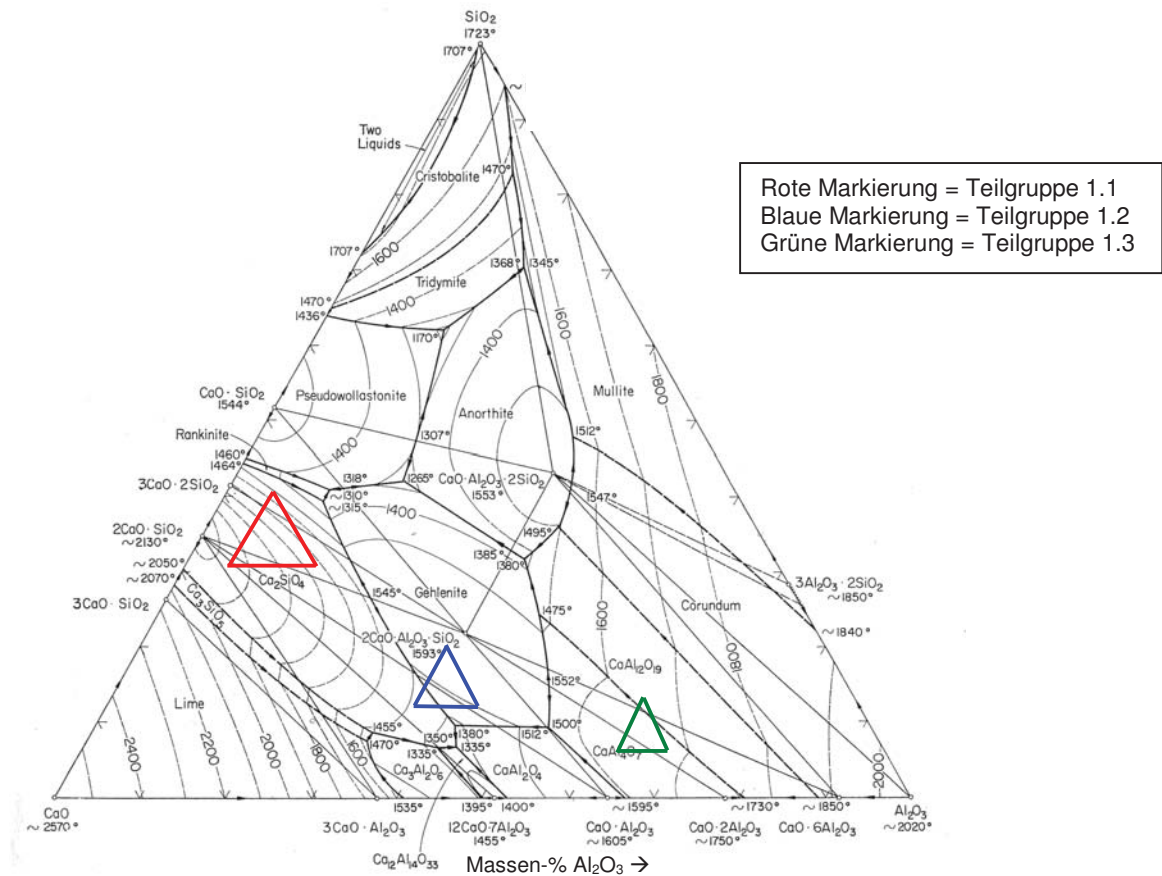


Abbildung 65: Phasendiagramm CaO-Al₂O₃-SiO₂ (Quelle: Phase Diagrams for Ceramists, ACerS, Columbus, Ohio, 1964) mit den Markierungen für die Gruppe 1.1-1.3

Die theoretischen Betrachtungen mittels Phasendiagrammen wurden großteils durch die mineralogischen Analysen bestätigt, da Calciumaluminat mit unterschiedlichen Zusammensetzungen geformt wurden.

Die Reaktionsprodukte der Teilgruppe 1.1 waren CaO-reiche Phasen wie C₃S₂, C₂S und C₂AS sowie zusätzlich die Al₂O₃-reichen Calciumaluminat CA₆ und CA₂ direkt auf der Plattenoberfläche.

In der Teilgruppe 1.2 wurden direkt auf der Plattenoberfläche die gleichen Reaktionsprodukte festgestellt, sowie zusätzlich die Phasen C₁₂A₇ und CA.

Die Reaktionsprodukte in der Teilgruppe 1.3 sind ähnlich wie in der Teilgruppe 1.2 vorher, wobei aber nur Calciumaluminat mit niedrigerem CaO-Anteil (CA₆, CA₂, CA) vorhanden sind. In den Zwischenräumen wurden auch Mischphasen ähnlich zu Gehlenit festgestellt, aber in geringerem Ausmaß als in der vorigen Gruppe 1.2.

Abbildung 66 zeigt den Reaktionsbereich einer Platte aus der CaO-Gruppe. Der Anstieg des CaO-Gehaltes spiegelt sich in den gebildeten Phasen mit Al₂O₃ wieder.

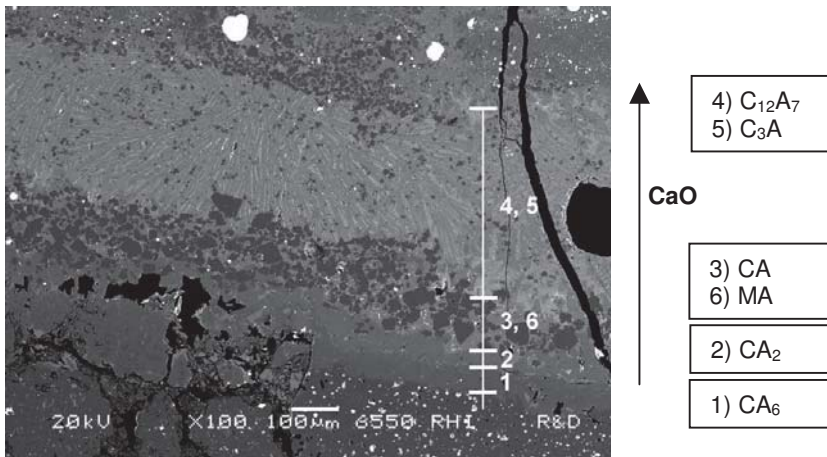


Abbildung 66: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Beispielbild CaO-Gruppe - Reaktionen von Calciumoxid mit den Refraktäroxiden der Schieberplatte

Das üblichste Fremdoxid im Bohrlochbereich war Eisenoxid. Folgend sind zwei Phasendiagramme im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-(Fe}_2\text{O}_3)$ dargestellt. Die theoretischen Bereiche, welche den vereinfachten Zusammensetzungen der Gruppe 2 (ca. 10-25% Al_2O_3 , 75-90% $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ ohne andere Oxide) entsprechen, sind markiert. Für die Darstellung im Phasendiagramm $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ (Abbildung 67) wurde angenommen, dass nur Eisenoxid FeO vorhanden ist. Hercynit $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ -Spinell und FeO bilden sich in den gemessenen Zusammensetzungen. Für das Phasendiagramm $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Abbildung 68) wurde hingegen vorausgesetzt, dass die vorhandenen Eisenoxide FeO und Fe_2O_3 nach der Hercynit-Bildung Magnetit ($\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$) und damit Mischspinell bilden.

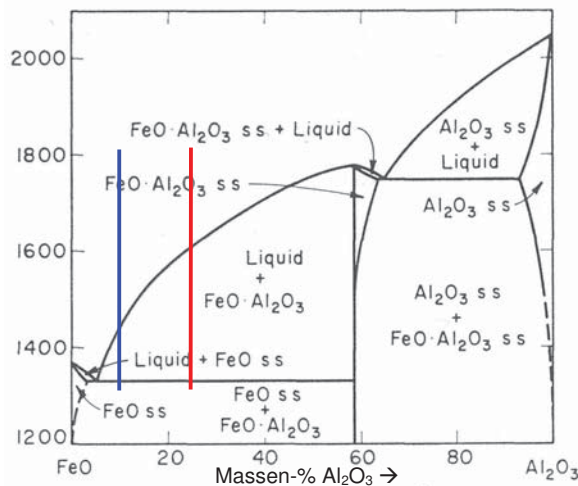


Abbildung 67: Phasendiagramm $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ (Quelle: Phase Diagrams for Ceramists, ACerS, Columbus, Ohio, 1964)

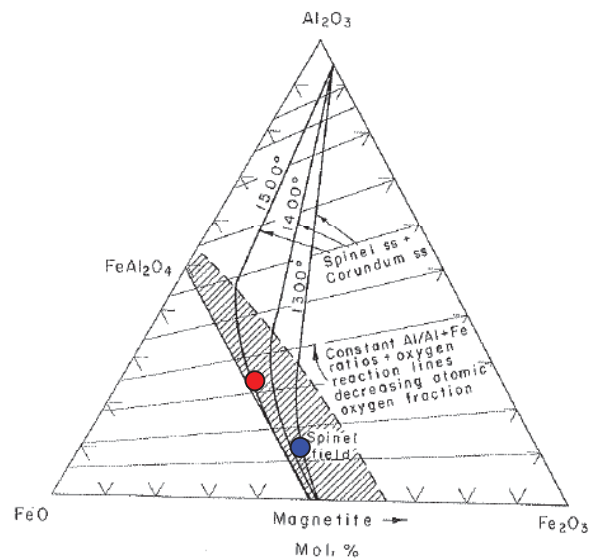


Abbildung 68: Phasendiagramm $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Quelle: Phase Equilibria Diagrams, CD-ROM Database, Version 3.1, ACerS – NIST)

Die Reaktionen zwischen Refraktäroxiden der Schieberplatte und Eisenoxid wurden in der Gruppe 2 untersucht. Eisenoxid reagierte mit dem Al_2O_3 der Platte unter Bildung von Hercynit, der ein Spinell mit 58% Al_2O_3 und 42% FeO ist. Bei Vorhandensein höherer Anteile von Eisenoxid wurden zusätzlich Mischspinelle mit Magnetit $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ gebildet. Im oberen (äußeren) Bereich der anhaftenden Schicht ist der FeO -Gehalt typischerweise sehr hoch und

im unteren Bereich, nah am Plattengefüge, ist im Gegensatz dazu der Al_2O_3 -Gehalt höher (Abbildung 69).

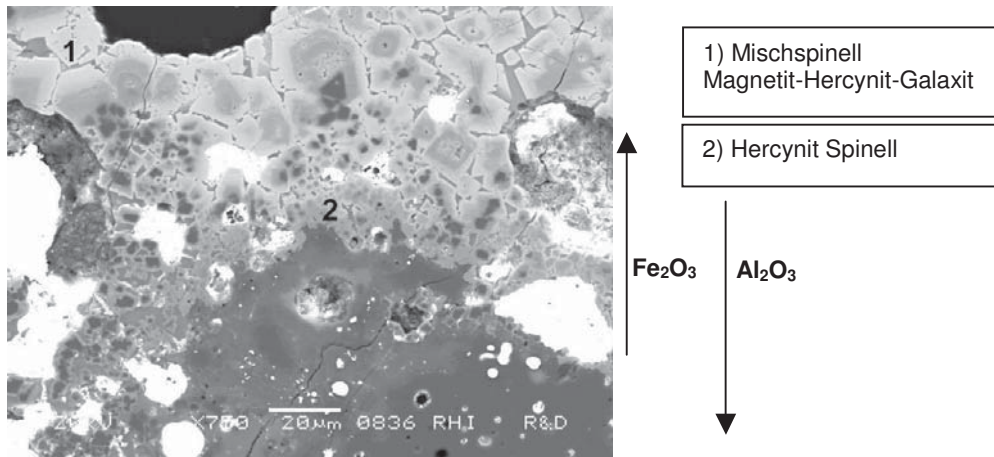


Abbildung 69: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Typische Reaktionen von Eisenoxid mit den Refraktäroxiden der Schieberplatte

In mehreren Ausbauplatten haben auf der Arbeitsfläche korrosive Reaktionen mit vorhandenem Manganoxid stattgefunden. Folgend sind zwei Phasendiagramme, $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ dargestellt. Im ersten Diagramm (Abbildung 70) sind jene Bereiche eingezeichnet, die vereinfacht (ohne weitere Oxide zu berücksichtigen) den Analysen der Gruppe 3 entsprechen. MnO und Al_2O_3 bilden den Spinell Galaxit. Bei Vorhandensein von SiO_2 bildet sich Spessartin m_3AS_3 . Weiters zeigt Abbildung 71 den Bereich entsprechend der zwei Analysen der Gruppe 3, die zusätzlich einen höheren Eisenoxidgehalt aufweisen. Mit diesen Oxidzusammensetzungen ist die Bildung von Mischspinell Galaxit-Hercynit möglich.

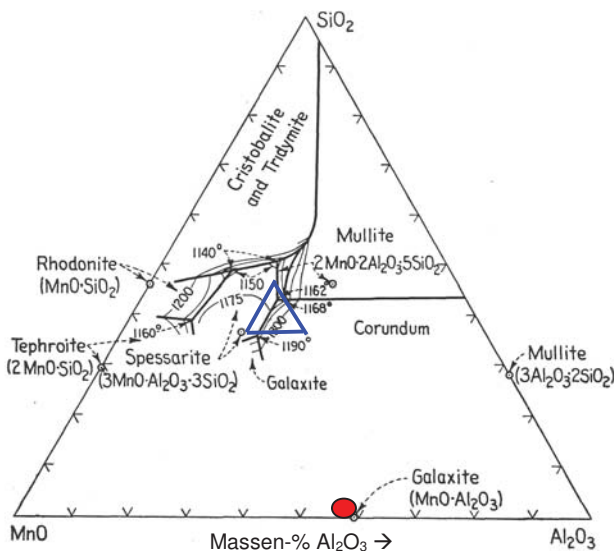


Abbildung 70: Phasendiagramm $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Quelle: Phase Diagrams for Ceramists, ACerS, Columbus, Ohio, 1964)

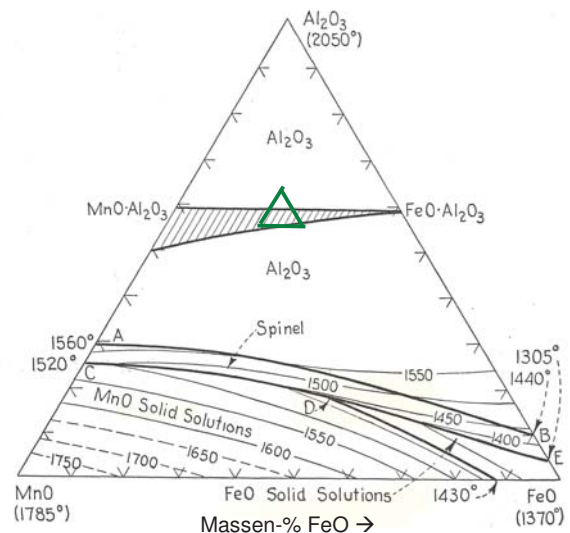


Abbildung 71: Phasendiagramm $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ (Quelle: Phase Diagrams for Ceramists, ACerS, Columbus, Ohio, 1964)

Auf Basis der vorhandenen Menge an MnO wurden in den Untersuchungen unterschiedliche Reaktionsmechanismen in der Gruppe 3 festgestellt. Die theoretischen Überlegungen wurden bestätigt, da das Manganoxid in den Mischspinellen auf Basis $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-MgO-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ eingebaut worden ist. Im Einzelfall wurde die Bildung von Spessartin festgestellt. Das Plattengefüge wurde auch durch die Bildung niedrig-schmelzender Phasen korrodiert,

da Manganoxid mit anderen Oxiden, besonders mit SiO_2 der Platte (z.B. Zirkonmullit) reagiert hat.

Abbildung 72 zeigt die Reaktionsprodukte der zwei oben genannten unterschiedlichen Reaktionsmechanismen.

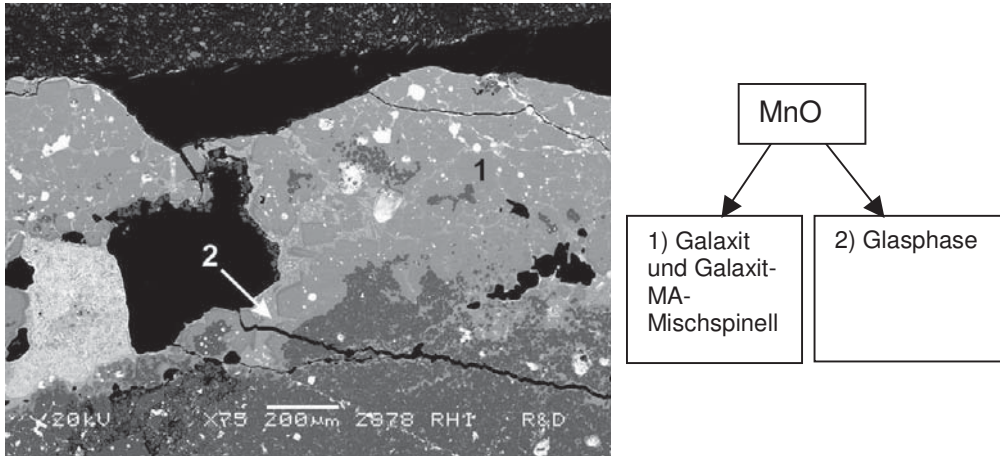


Abbildung 72: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild - Typische Reaktionen von Manganoxid mit dem Plattenmaterial

In den beiden Bereichen, am Bohrloch und auf der Arbeitsfläche, wurden hohe Mengen der Fremdoxide Cr_2O_3 und TiO_2 zusätzlich zu FeO und MnO festgestellt. Diese Analysen bilden die Gruppe 4.

Folgend ist das Phasendiagramm Al_2O_3 - Cr_2O_3 (Abbildung 73) wiedergegeben. Al_2O_3 und Cr_2O_3 haben unbegrenzte Löslichkeit ineinander, sodass sich Chromkorund mit unterschiedlichem Oxidverhältnis bilden kann. Chromoxid kann auch in einem Mischspinell, z.B. zusammen mit FeO , MnO und Al_2O_3 , gebunden sein.

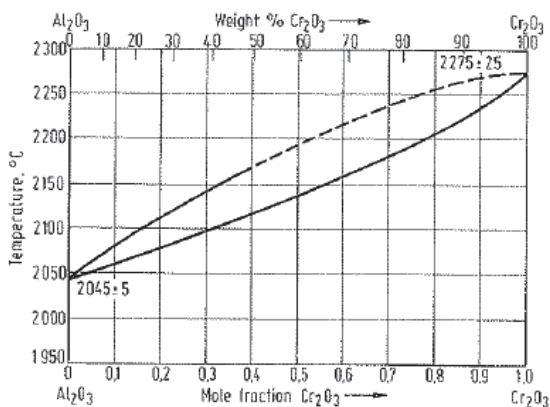


Abbildung 73: Phasendiagramm Al_2O_3 - Cr_2O_3 (Quelle: Phase Equilibria Diagrams, CD-ROM Database, Version 3.1, ACerS – NIST)

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich unterschiedliche Reaktionsprodukte bilden können. Die theoretischen Betrachtungen wurden bestätigt, da Chromkorund in unterschiedlichem Oxidverhältnis und Mischspinelle aus Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO , MnO gebildet wurden. Andererseits hat TiO_2 zusätzlich zu den Reaktionen mit Al_2O_3 auch mit CaO und ZrO_2 neue Phasen gebildet. Abbildung 74 zeigt ein Beispiel von Reaktionsprodukten dieser Gruppe.

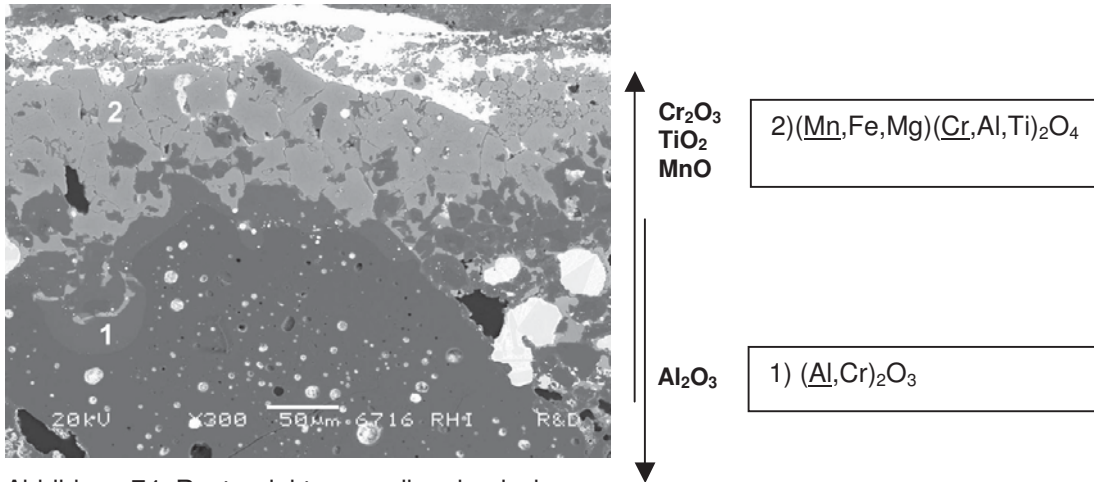


Abbildung 74: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Reaktionen von Cr_2O_3 , MnO , TiO_2 mit dem Plattenmaterial

Nach einer Clusteranalyse wurden die Analysen der Reaktions- und anhaftenden Schicht in Gruppen nach den CaO -, FeO -, MnO - und $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -Gehalten eingeteilt. Diese Oxide sind die wesentlichen Fremdoxide, die an den Reaktionen mit den Refraktäroxiden der Schieberplatte teilnehmen.

Die Herkunft dieser Oxide kann unterschiedlich sein. Wie im theoretischen Teil der Arbeit beschrieben, haben die Stahlbehandlungen in der Pfanne bzw. die Stahlwerkpraxis einen wesentlichen Einfluss, welches und wie viel von jedem Fremdoxid vorhanden ist und ob es in Kontakt mit den Refraktäroxiden sein kann. In der folgenden Abbildung 75 sind die möglichen Herkunftsquellen schematisch dargestellt.

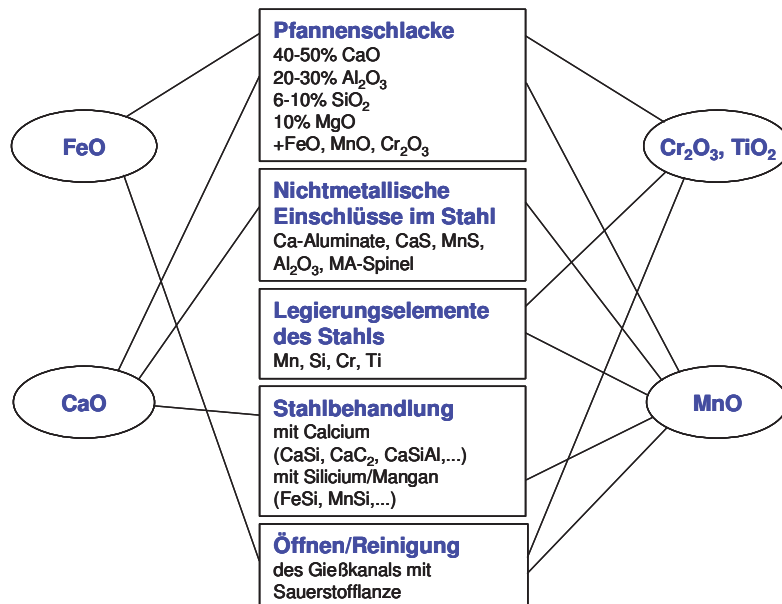


Abbildung 75: Herkunft der Fremdoxide

5.4.7 Korrosion der Magnesiaplatten

In Elektroofenstahlwerken werden aufgrund der aggressiven Einsatzbedingungen vorwiegend Schieberplatten auf Basis von Magnesiumoxid eingesetzt.

Die Reaktionsprodukte der korrosiven Reaktionen der Magnesiaplatten unterscheiden sich von den Reaktionsprodukten der Aluminaplatten in folgenden Punkten.

Einerseits beinhalten die neugebildeten Reaktionsprodukte eine hohe Menge an MgO und bilden typischerweise Phasen wie Monticellit (C_3MS_2), Merwinit (C_3MS_2) und Melilith (C_4AMS_3). Diese Phasen werden im infiltrierten Plattengefüge gebildet, da bei MgO-Platten aufgrund der keramischen Bindung im Gegensatz zu einer Kohlenstoffbindung eine Infiltration stattfindet.

Andererseits wurde die Bildung von Magnesiawüstit im Kontakt mit Eisenoxid festgestellt.

Abbildung 76 illustriert die beiden Verschleißarten:

Nr. 1: Reaktionen im infiltrierten Gefüge unter Bildung von Monticellit

Nr. 2: die Bildung von Magnesiawüstit auf der Oberfläche der Magnesiakörner

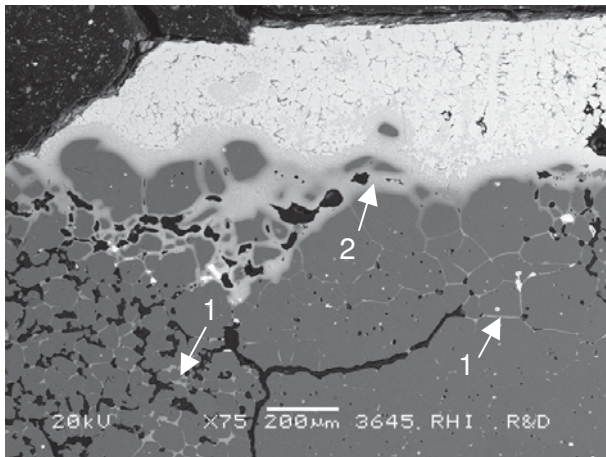


Abbildung 76: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Verschleiß einer MgO-Platte

5.4.8 Infiltration der Schieberplatten

Die meistverwendeten Al_2O_3 -Schieberplatten sind kohlenstoffgebundene und mit einem Kohlenstoffträger getränkte Sorten. Bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde bei diesen Plattensorten nur relativ selten eine Infiltration festgestellt, die sich aber auf einige μm in der Tiefe beschränkt. Eine Ausnahme können gröbere Risse oder starke Oxidation der Oberfläche darstellen. Korrosive Reaktionen finden hauptsächlich auf der Plattenoberfläche statt. Abbildung 77 zeigt ein Plattengefüge ohne Infiltration.

Im Gegensatz dazu besitzen die Al_2O_3 -Schieberplattensorten mit keramischer Bindung und Kohlenstofftränkung eine deutlich niedrigere Beständigkeit gegen Infiltration. In Abbildung 78 ist als Beispiel ein tiefinfiltriertes Plattengefüge dargestellt.

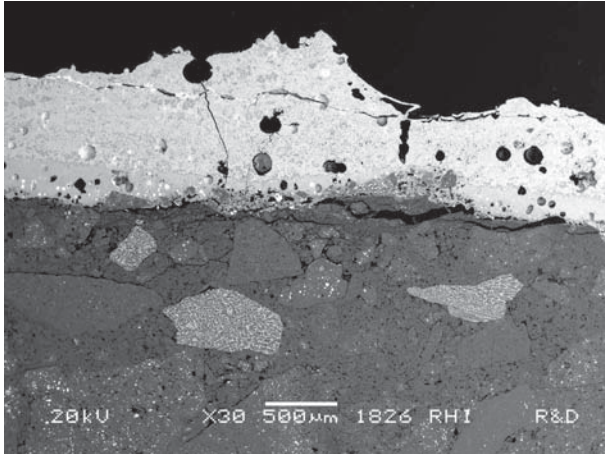


Abbildung 77: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Plattengefüge ohne Infiltration

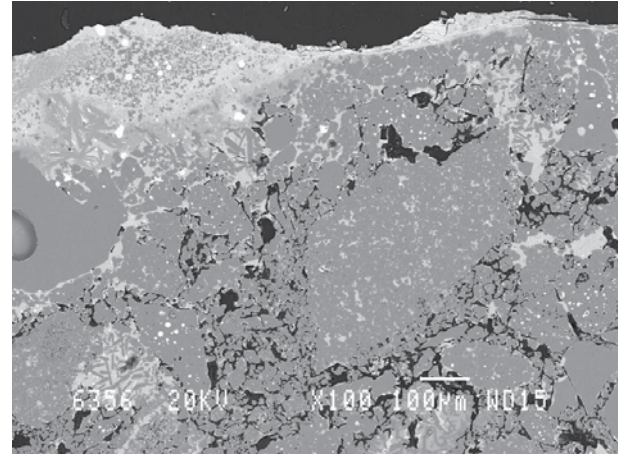


Abbildung 78: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Infiltration im Plattengefüge

5.4.9 Einfluss der Pfannenschlacke

Am Ende eines Gießvorganges kann es trotz Einsatz von Schlackenfrüherkennungssystemen (siehe Kapitel 4.2.3) immer wieder zum Kontakt von Schlacke mit dem Bohrloch der Schieberplatte kommen.

Auch wenn die Menge der mitfließenden Schlacke durch Früherkennungssysteme schon minimiert wird, können korrosive Reaktionen mit den Feuerfestprodukten im Gießkanal stattfinden.

In Abbildung 79 ist das Bohrloch einer Schieberplatte abgebildet. Die Platte wurde nach einem Guss ohne Reinigung des Gießkanals mittels Sauerstofflanze ausgebaut. Die helle Schlackenschicht ist deutlich zu erkennen. Das Mikroskopiebild (Abbildung 80) zeigt die anhaftende Schicht und den gleichmäßigen Verschleiß des Grobkorns und des feinen Matrixbereichs.

Die Anbackung weist die Zusammensetzung einer typischen basischen Pfannenschlacke auf. Die Analysenergebnisse dieser Platte sind in Ausbauuntersuchung 1 im Anhang zusammengefasst.



Abbildung 79: Plattenbohrloch nach dem Einsatz ohne Gießkanalreinigung

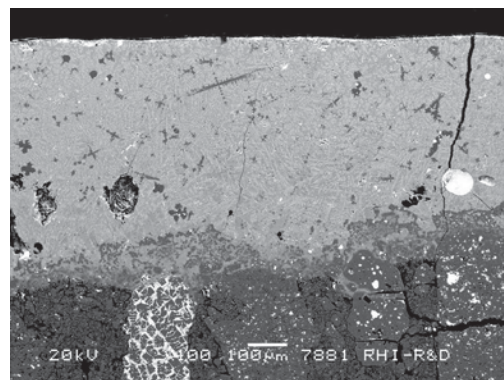


Abbildung 80: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild aus dem Bereich der Oberfläche

Nach dem Schließen der Schieberplatten am Gießende bleibt auf der unteren Platte eine Mischung aus Stahl und Schlacke im Gießkanal stehen. Durch die schnelle Abkühlung wird der flüssige Stahl-Schlacke-Sumpf fest und der Gießkanal dadurch blockiert.

Zum Öffnen des Gießkanals wird die feste Metall-Schlacke-Mischung mittels Sauerstofflanze weggeschmolzen. Bei diesem Vorgang können die Schlackenbestandteile wieder flüssig werden. Dabei wird der weitere Kontakt von Refraktäroxiden mit flüssigen Fremdoxiden und einhergehenden Lösungsreaktionen des Feuerfestmaterials ermöglicht.

In Abbildung 81 ist das Bohrloch einer Platte zu sehen, wobei die Platte nach einem Guss ausgebaut wurde. Der Gießkanal wurde standardmäßig mittels Sauerstofflanze gereinigt. Eine dünne graue Schicht (hauptsächlich Eisenoxid) haftet am Bohrloch.

Im zugehörigen Mikrobild (Abbildung 82) ist der Vorverschleiß des feinen Matrixbereichs zu erkennen, der durch die Reaktion mit Eisenoxid und die herrschenden Bedingungen (Temperatur, Turbulenz) beim Sauerstoffbrennen entsteht. Unter der eisenoxidreichen Schicht finden sich zusätzlich Reste von typischen Schlackenoxiden, die nach dem erneuten Aufschmelzen ebenfalls mit den Refraktäroxiden reagiert haben.

Die Platte wurde untersucht und die Analysenergebnisse sind in der Ausbauntersuchung 2 im Anhang zusammengefasst.



Abbildung 81: Plattenbohrloch nach dem Einsatz mit Gießkanalreinigung

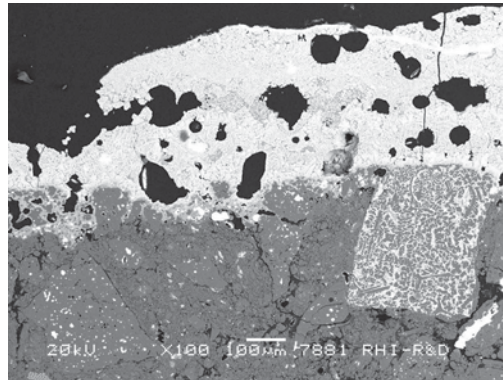


Abbildung 82: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild der Oberfläche

5.5 Zusammenfassung der Ausbauntersuchungen und Diskussion der beobachteten Korrosionsvorgänge

Im Hinblick auf die Reaktionen, die an der Oberfläche von Schieberplatten stattfinden, können in Anlehnung an Kapitel 4.3.1 grundsätzlich drei Fälle unterschieden werden.

Fall 1

Dazu wird der Bereich der Schieberplatte, der im direkten Kontakt mit der vorbeiströmenden Stahlschmelze und den darin enthaltenen Einschlüssen steht, betrachtet. Dieser Bereich umfasst das Bohrloch und den Drosselbereich der Schieberplatten. Das Ablaufen einer Lösungsreaktion ist an eine ausreichende Kontaktzeit von Feuerfestoxiden mit Oxiden aus der Stahlschmelze gebunden. Die entstehenden Reaktionsprodukte werden dann mit dem Stahlgießstrahl stetig wegtransportiert und der Gleichgewichtszustand der Reaktion kann nicht erreicht werden [49, 67].

In der Praxis wird normalerweise nur eine relativ geringe Vergrößerung des Bohrlochs pro Guss festgestellt (circa 0,5-1,0mm pro Guss). Somit scheint die Kontaktzeit meistens nicht ausreichend lang zu sein bzw. keine Reaktionspartner vorhanden zu sein, um eine verstärkte Lösung des Feuerfestmaterials direkt am Bohrloch zu verursachen.

Im Fall der Drosselung des Gießstrahls kann Schmelze in die Zwischenräume der übereinander liegenden Platten eingedrungen werden. Die Bewegung der Schmelze ist dann stark eingeschränkt und die Lösung wäre entsprechend Fall 2 zu behandeln, wobei aber im

Zwischenraum mit höheren Temperaturen nahe der Gießtemperatur zu rechnen ist. Daher sind die Bedingungen in diesem Bereich für korrosive Reaktionen begünstigt. Die Proben der Arbeitsfläche von den Ausbauuntersuchungen stammen aus dieser Zone.

Fall 2

Im zweiten Fall kommt es am Gießende zum Kontakt des Schiebermaterials mit einem Gemisch aus einem Rest an Stahlschmelze und Schlacke. Da das Schiebersystem zu diesem Zeitpunkt geschlossen wird, bildet sich eine so genannte „Stahl-Schlackesäule“ im Gießkanal (obere Platte und Pfannenhülse), die auf der unteren Platte aufliegt. Gleichzeitig wird das Gemisch möglicherweise während des Schließvorgangs zwischen die Platten eindringen. Die Erreichung des Gleichgewichtszustands der Lösungsreaktion ist möglich, wobei die schnell absinkende Temperatur des Gemischs zu berücksichtigen ist, welche die Reaktionskinetik zwischen Schieberplattenmaterial und dem Gemisch beeinflusst (siehe Kapitel 6: Thermochemische Simulation von Korrosionsreaktionen).

Fall 3

Die erstarrte Stahlsäule im Gießkanal wird vor Beginn des nächsten Gießvorgangs mit einer Sauerstofflanze frei gebrannt. Bei diesem Prozess entstehen sehr hohe Temperaturen wodurch das Gemisch von Stahl und Schlacke aufgeschmolzen wird und mit möglichen gebildeten Reaktionsprodukten nahezu vollständig entfernt wird. Während dieses Prozesses kommt es zu einer Bildung von Eisenoxid und Oxiden der Legierungselemente. Diese Oxide können in weiterer Folge aufgrund der hohen Temperatur heftig mit den Refraktäroxiden der Schieberplatte reagieren. Die Auswirkungen des Freibrennens auf die Korrosion der Schieberplatten wurden im Kapitel 6.4.9 eingehend dargestellt.

Die Ausbauuntersuchungen haben gezeigt, dass die Fremdoxide unterschiedliche chemischen Reaktionen mit den Refraktäroxiden eingehen. In den vorigen Kapiteln 5.4.2 bis 5.4.6 sind die analysierten Reaktionsprodukte, die sich auf dem Verschleißbereich bilden, im Detail beschrieben.

Die Analysen haben gezeigt, dass es bei Vorhandensein von CaO in der Schlacke zur Bildung von Calciumaluminaten bzw. Calcium-Aluminium-Silikaten bei Tonerdeplatten kommt. Vor allem die Proben der Arbeitsfläche zeigten hohe Anteile an CaO und den beschriebenen Reaktionsprodukten.

Die Ergebnisse der thermochemischen Simulationen von Tonerdeplatten zeigen in den Fällen mit Schlacken, die hohe CaO Mengen aufweisen, eine gute qualitative Übereinstimmung hinsichtlich der gebildeten Phasen mit den Ausbauuntersuchungen.

Im Fall der Proben vom Bohrloch wurde FeO als das hauptsächlich vorhandene Fremdoxid festgestellt. Die Reaktionen von FeO mit Refraktäroxiden führten in den meisten Fällen zur Bildung von Spinellen, wie z.B. Magnetit und Hercynit. Weiters kam es bei Anwesenheit von MnO zur Bildung von Spinellen, wie z.B. Galaxit sowie MA-Spinell mit eingebautem MnO. Die verstärkte Spinellbildung wurden auch mit den thermochemischen Simulationen mit der Schlacke, die hohe Anteile an FeO und MnO aufweist, erhalten.

Die Untersuchung von gebrauchten Schieberplatten liefert wertvolle Informationen über die Plattenkorrosion aufgrund der vorhandenen Fremdoxide bzw. der gebildeten Reaktionsprodukte. Problematisch ist dabei die mehrfache Verwendung von Platten für das Gießen von unterschiedlichen Stahlsorten. Für die Untersuchung steht nur mehr der Zustand nach dem letzten Guss zur Verfügung.

5.6 Der Zusammenhang von Sekundärmetallurgie und Schieberplattenverschleiß

Die Analysen der Ausbau-Untersuchungen wurden auf Basis der wesentlichsten Fremdoxide in Gruppen eingeteilt. Von Interesse war dabei, ob über die festgestellten Fremdoxide ein Rückschluss auf die Einsatzbedingungen der untersuchten Platten, d.h. auf die hergestellte Stahlsorte bzw. die angewandten sekundärmetallurgischen Prozesse, gemacht werden kann. In Abbildung 83 sind die möglichen Stahlsorten, die mit den untersuchten Platten hergestellt wurden, unter den dazugehörigen Analysengruppen angeführt.

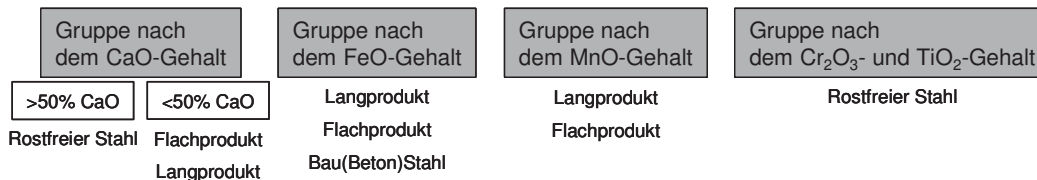


Abbildung 83: : Die Analysen der Ausbau-Untersuchungen (Gruppen) und mögliche Einsatzstahlwerke der analysierten Platten

Die höchsten Gehalte an CaO von über 50%, in Kombination mit hohem SiO₂- und niedrigen Al₂O₃-Gehalten, weisen auf eine hoch-basische Pfannenschlacke hin, die häufig für die Herstellung von rostfreiem Stahl verwendet wird. Die entsprechenden Proben stammen hauptsächlich von Platten, die für diese Produkte eingesetzt wurden. Weitere Proben mit relativ hohem CaO-Anteil finden sich an Platten aus der Lang- und Flachstahlherstellung. In diesen Fällen ist die Identifikation der Fremdoxidquelle schwierig, weil die jeweiligen Stahlwerke sehr unterschiedliche Stahlsorten innerhalb der Gruppen „Langprodukte“ und „Flachprodukte“ herstellen.

Die Gießkanalreinigung mittels Sauerstofflanze ist die Hauptquelle des hohen Gehalts an Eisenoxid, das hauptsächlich in den Analysen auf dem Bohrloch festgestellt wurde. Hoch-eisenoxidhaltige Analysen wurden von Plattenproben aus unterschiedlichen Stahlwerken ermittelt. Die Spuren von anderen vorhandenen Fremdoxiden wie CaO und MnO geben Hinweise auf früher vorhandene Schlacken oder Stahleinschlüsse. Gerade in der Praxis des Freibrennens liegt eine der Schwierigkeiten in der Bestimmung des korrosiven Verschleißes von Schieberplatten. Da nach jedem Guss der Gießkanal auf diese Weise gereinigt wird, werden auch vorhandene Reaktionsprodukte entfernt und die lückenlose Klärung der abgelaufenen Korrosionsreaktionen erschwert oder unmöglich gemacht.

Die Analysen mit höherem Manganoxidgehalt und gleichzeitig minimalem CaO-Gehalt lassen vermuten, dass es sich um das Legierungselement Mn nach der Oxidation handelt. Die Analysen der Gruppe mit hohem MnO-Gehalt stammen aus dem Einsatz in Stahlwerken, wo typischerweise Stahlsorten wie z.B. Automatenstahl, unterschiedliche Baustahl- und Kaltstachstahlqualitäten und Grobblechqualitäten für den Rohr- und Schiffsbau hergestellt werden. Mangan in kleineren Mengen ist allgemein gesehen in allen Stahlsorten vorhanden, aber diese vorgenannten Stahlsorten enthalten einen deutlich höheren Anteil an Mangan (ab circa 0,8%).

In der vierten Gruppe der untersuchten Ausbauplatten befinden sich Proben mit vorhandenem Chromoxid- bzw. Titanoxid. Chrom und Titan werden als Legierungselemente in rostfreien Stählen verwendet. Diese Platten konnten auch deutlich den Stahlwerken für rostfreien Stahl zugeordnet werden. Nur jene Analysen, die 2-3% Cr₂O₃ bzw. TiO₂ aufweisen, stammen aus Stahlwerken für Lang- bzw. Flachprodukte. Dabei kann es sich z. B. um die Herstellung von Wälzlagerstählen handeln.

Die Stahlsorte bzw. der jeweilige Herstellungsprozess ist von großer Bedeutung für den Schieberplattenverschleiß. Folgend werden drei Beispiele beschrieben, die zeigen wie sich die Zusammensetzung einer Stahlsorte (Legierungselemente), die Gießbedingungen (Gießgeschwindigkeit aufgrund Stahlzusammensetzung und Reinheitsvorgabe) und die erfolgte Stahlbehandlung (mit Calcium) auf den Verschleiß der Schieberplatten auswirken können.

Herstellung von Automatenstahl

Diese Stahlsorten werden mit automatisierten Werkzeugmaschinen (Drehen, Fräsen, Bohren) bearbeitet wofür ein leicht spanendes Stahlmaterial benötigt wird. Der Stahl wird dafür mit Mangan und Schwefel legiert um weiche, zeilenförmige Mangansulfideinschlüsse MnS zu bilden. Anbei findet sich eine beispielhafte Stahlzusammensetzung:

C	Si	Mn	S	Al	P
0,06-0,14%	<0,05%	0,9-1,3%	0,27-0,40%	<60 ppm	0,5-0,7%

Im Herstellungsprozess ist es wesentlich die Menge an Al_2O_3 im Stahl nach der Desoxidation zu messen, um die Zugabe des Ca-Trägers für die Einschlussmodifikation genau dosieren zu können. Durch zu hohe Mengen an Ca wird eine unerwünschte Bildung von CaS stattfinden. Teilweise verzichten Stahlhersteller daher auf eine Ca-Behandlung für den Automatenstahl. Die Pfannenschlacke soll ein niedriges C/S-Verhältnis haben, um die Entschwefelung zu vermeiden.

Der gesamte Schwefel soll mit Mangan gebunden werden, um die Anreicherung des Schwefels an den Korngrenzen des Stahls und damit den sog. Rotbruch zu vermeiden. Um dies zu erreichen, wird reichlich Mangan zudosiert.

Durch die hohe Menge an vorhandenem Mangan bzw. Manganoxid kann diese Stahlsorte die Schieberplatten korrodieren. Dies geschieht vor allem über die Bildung von Spinell mit der Tonerde der Platten bzw. von niedrigschmelzenden Manganaluminiumsilikaten.

Herstellung von Elektroblechen (Elektroband)

Diese Stahlsorten können in kornorientierten (Trafo)- und nichtkornorientierten (Dynamo) Elektrostahl unterteilt werden. Beiden Sorten ist eine hohe Siliciumzugabe gemeinsam. Silicium wird verwendet, um den elektrischen Widerstand zu erhöhen und dadurch die Ummagnetisierungsverluste zu reduzieren. Weiters dient die Aluminium-Zugabe dazu, die Magnetisierungseigenschaften des Stahls zu verbessern. Anbei Beispiele der jeweiligen Stahlzusammensetzung:

Stahlsorte	C	Si	Al	Mn	S	P	N
Kornorientiert	0,0130%	3,14%	0,40%	0,025%	17 ppm	110 ppm	26 ppm
Nichtkornorientiert	0,0043%	3,27%	0,99%	0,130%	29 ppm	87 ppm	10 ppm

Beim Herstellungsprozess soll der Sauerstoffgehalt des Stahls auf ein niedriges Niveau mittels Vakuumbehandlung reduziert werden, um die Bildung von Al_2O_3 und SiO_2 aus den Legierungselementen zu minimieren. Die Reinheit – Einschlussfreiheit – des Stahls ist für die Anwendung wesentlich. Die eingesetzte Pfannenschlacke kann durch die trotzdem ablaufende aber unerwünschte Si-Oxidation einen höheren Gehalt an SiO_2 (circa 20%) als typische calciumaluminatische Schlacken haben.

Die Stahlzusammensetzung stellt wenig direkte Gefahr für die Schieberplattenkorrosion dar. Wesentlich ist das langsame Giessen dieser Stahlsorte auf Grund der Reinheitsvorgabe bzw. der Anfälligkeit für eine Rissbildung bei der Abkühlung. Eine langsame Gießgeschwindigkeit bedeutet aber eine starke Drosselungsposition der Schieberplatten, die

den Verschleiß besonders auf der Drosselkante bzw. der Arbeitsfläche beschleunigt. Auch die Stahltemperatur kann um einiges höher sein, um das langsame Giessen zu ermöglichen. Der lange Einsatz der Platten während eines Gusses unter diesen Bedingungen kann die Gesamtplattenhaltbarkeit verkürzen.

In diesem Beispiel wird deutlich, dass aufgrund des Gießprozesses der mechanische Verschleiß eine größere Rolle als der chemische Verschleiß spielt.

Herstellung von Stahl für Fernrohrleitungen

Diese Stahlsorten sind einerseits schweißbar und andererseits säurebeständig. Für die Stahlzusammensetzung bedeutet dies einen niedrigen Kohlenstoffgehalt, einen sehr niedrigen Schwefelgehalt und eine hohe Reinheit.

Anbei das Beispiel einer typischen Stahlzusammensetzung:

C	Si	Mn	Al	Ti	Nb	S	P	O
0,034%	0,33%	1,35%	0,036%	0,016%	0,043%	6 ppm	60ppm	10-15 ppm

Im Herstellungsprozess wird der Stahl entgast und der Schwefelgehalt durch Calciumbehandlung und Verwendung von hochbasischer Schlacke auf ein sehr niedriges Niveau gesenkt. Die turbulente Badströmung ist wichtig für die effiziente Reinigung des Stahls.

Der hohe Mangangehalt erhöht die Festigkeit und Streckgrenze des Stahls. Der Schwefelgehalt soll möglichst niedrig sein, um die Zähigkeit und Schweißbarkeit zu verbessern. Durch Zugabe von Calcium wird die Bildung von CaS gefördert und damit der Schwefel gebunden. Weiters ist es wesentlich die Bildung von MnS zu vermeiden, da diese Einschlüsse bevorzugte Reaktionspunkte für die von Wasserstoff verursachten Risse (HIC...hydrogen induced cracks) sind.

Beim Giessen dieser Stahlsorten kann der Verschleiß der Schieberplatten aufgrund des hohen Mangangehalts beschleunigt sein. Die Reaktionen zwischen Mangan (bzw. Manganoxid) und Refraktäroxiden wurden bereits im Beispiel 1 bzw. im Kapitel über die Ausbauuntersuchungen beschrieben.

Durch die starke Badbewegung sollen möglichst viele der Einschlüsse in der Schlacke abgeschieden werden. Die Bedeutung eines niedrigen bzw. gebundenen Schwefelgehalts (CaS) ist aber so hoch, dass in der Stahlwerkspraxis Calcium reichlich zugegeben wird. Im Stahl eventuell verbliebenes Calciumverbindungen haben dann die Möglichkeit mit den Plattenmaterialien während des Giessens zu reagieren. In diesem Fall können die Reaktionen zwischen Calciumverbindungen und den Refraktäroxiden, wie in den vorigen Kapiteln beschrieben, stattfinden.

Die Ausbauuntersuchungen liefern wichtige Informationen über den korrosiven Verschleiß des Schieberplattenmaterials. Über die Analysen können die einzeln auftretenden Fremdoxide und die entstanden Reaktionsprodukte ermittelt und damit die abgelaufenen Reaktionen nachvollzogen werden. Ein Rückschluss auf die hergestellte Stahlsorte bzw. die angewandten Prozessbedingungen ist über die Analysen des Bohrlochs zumeist nur für den letzten Guss möglich. Mit einem Schieberplattenpaar werden aber mehrere Güsse mit unterschiedlichen Stahlsorten durchgeführt. Nach jedem Guss erfolgt eine Reinigung des Bohrlochs und damit ein teilweises Entfernen der Reaktionsprodukte, womit eine lückenlose Bestimmung aller abgelaufenen Korrosionsreaktionen erschwert wird.

Auf dem Bereich der Arbeitsfläche kommt es zu keiner „Reinigung“. Hier bleibt somit die „Geschichte“ der Korrosion erhalten, wobei aber keine eindeutige Trennung der unterschiedlichen Güsse möglich ist.

6 Thermochemische Simulation von Korrosionsreaktionen

Die theoretische Betrachtung der Wechselwirkungen von Feuerfestmaterial mit Schlacke des sekundärmetallurgischen Prozesses wurde mit dem Programm FactSage durchgeführt. Mit dem Modul EQUILIB können Berechnungen von Gleichgewichtszuständen auf Basis der thermodynamischen Grunddaten der Systemkomponenten bei gegebener Temperatur bzw. Druck durchgeführt werden. Die Ermittlung der Gleichgewichtszustände erfolgt durch einen Algorithmus zur Minimierung der freien Gibbs-Energie des Systems [68].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausgewählte Schlacken mit definierter Zusammensetzung mit Feuerfestoxiden in Kontakt gebracht (Induktionstiegelofenversuche). Mit FactSage wurden die jeweiligen thermodynamischen Gleichgewichtszustände berechnet und die entstehenden Phasen bzw. deren Zusammensetzung angegeben. Bei den Berechnungen werden die Zugabemengen der Feuerfestoxide schrittweise erhöht und die Auswirkungen auf die gebildeten Phasen dargestellt.

Schlacken und Plattensorten

Für die Berechnungen wurden drei Schlacken und sechs unterschiedliche Plattensorten ausgewählt. In den folgenden Tabellen sind die jeweiligen Zusammensetzungen angegeben. Die Schlacken wurde so gewählt, dass sie sich möglichst stark voneinander unterscheiden, aber in der Pfannenmetallurgie üblicherweise eingesetzt werden.

Tabelle 22: betrachtete Schlackenzusammensetzungen – Zahlenangaben in Massenprozent

Schlacke	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO	MnO	C/(A+S)
nicht reduziert	26,3	21,7	8,1	13,2	23,3	7,4	0,8
basisch	47,5	24,3	16,4	9,4	1,6	0,8	1,2
niedrig basisch	40,0	7,0	48,0	2,0	0,0	3,0	0,7

Tabelle 23: betrachtete Plattenzusammensetzungen – Zahlenangaben in Massenprozent

Plattensorte	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Si	SiC	C	ZrO ₂	MgO	CaO
C	77,8	2,7	2,0	3,4	6,6	5,5	2,0	0,0
A	76,5	4,5	2,0	1,4	7,1	8,5	0,0	0,0
F	89,3	0,0	2,0	1,4	7,3	0,0	0,0	0,0
D	83,0	0,0	3,5	2,1	6,8	4,6	0,0	0,0
L	0,1	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	97,4	1,8
U	16,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	82,3	0,6

Die ersten vier Plattensorten bestehen hauptsächlich aus Tonerde, wobei die ersten zwei Sorten zusätzlich Zirkonmullit und die vierte Sorte Zirkonkorund im Rezept enthalten. Die letzten zwei Plattensorten weisen hauptsächlich Magnesiumoxid auf, wobei die letzte Sorte einen höheren Anteil an Tonerde enthält.

Auswahl der Temperaturen für die Berechnungen

Da die Temperaturen von entscheidender Bedeutung für das Ausmaß der auftretenden chemischen Reaktionen sind, wurden die am Schieberplattenmaterial auftretenden Temperaturen mit Hilfe einer Simulation nach der Methode der finiten Elemente bestimmt.

Die Simulationen wurde freundlicherweise vom Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde der Montanuniversität Leoben durchgeführt und zu Verfügung gestellt (Berechnung T. Auer).

Die folgende Abbildung zeigt einen Schnitt durch eine Schieberplatte und die ausgewählten Punkte 1 bis 7 für die Berechnung der Temperaturen im Verlauf der Zeit. In Abbildung 84 ist der Zustand nach dem Ende des Gießens dargestellt, bei dem die Stahl/Schlackensäule auf der Schieberplatte steht (Schließposition). Der Durchmesser des Bohrlochs beträgt 60 mm. Die Punkte 1, 2, 4 und 6 liegen an der Oberfläche, während die Punkte 3, 5 und 7 ca. 8,5 mm von der Oberfläche entfernt angenommen wurden.

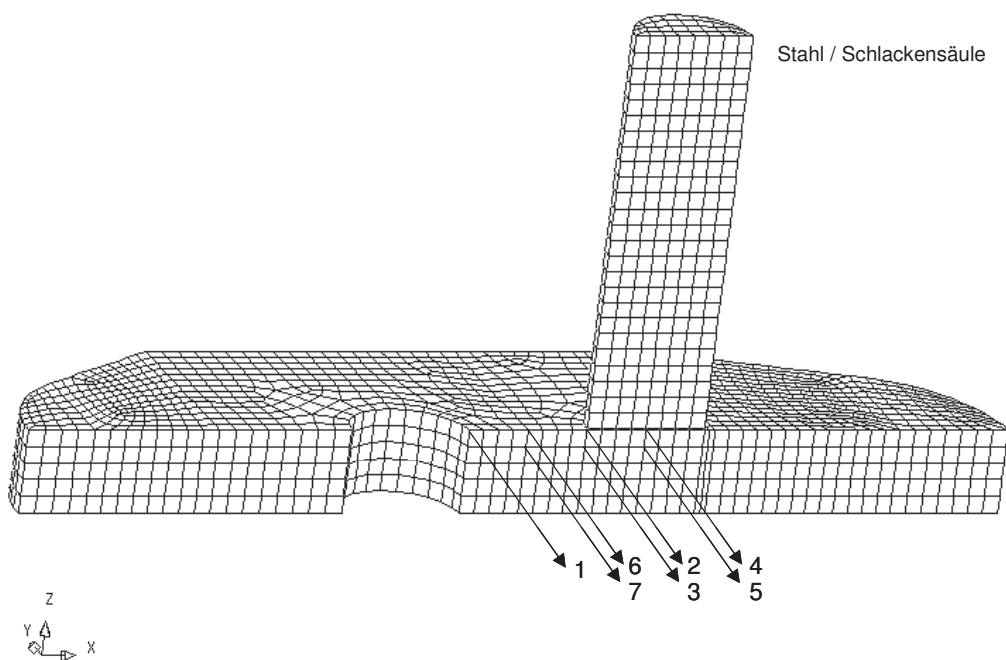


Abbildung 84: Netzmodell der Schieberplatte für FEM-Simulation

Für die Berechnung der Temperaturen während des Gießens bis kurz nach dem Schließen des Schiebersystems wurden folgende Randbedingungen angenommen.

Umgebungstemperatur	100 °C
Zeit für das Gießen – ohne Drosselung	1800 sec
Zeit für das Gießen – mit Drosselung	900 sec
Temperatur des flüssigen Stahls	1560 °C
Höhe der Stahlsäule nach Schließen	200 mm

Für das Gießen mit Drosselung wird das Schiebersystem soweit geschlossen, dass nur das halbe Bohrloch offen bleibt. In diesem Fall kommt Punkt 6 mit dem flüssigen Stahl in Kontakt. Diese Betrachtung entspricht der gängigen Gießpraxis in den Stahlwerken.

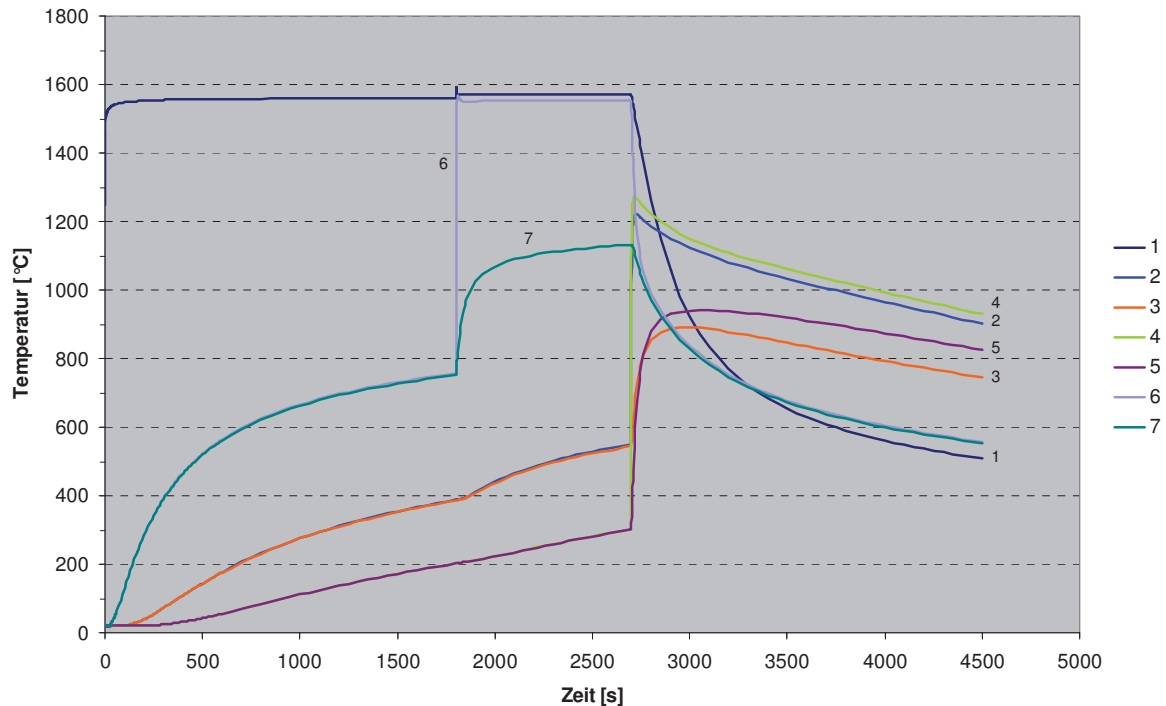


Abbildung 85: Ergebnisse der FEM-Simulation – Temperaturverlauf der betrachteten Punkte

Die höchsten Temperaturen treten erwartungsgemäß an jenen Stellen auf, an denen flüssiger Stahl direkt in Kontakt mit dem Plattenmaterial kommt – Punkt 1 und 6 in Abbildung 85 mit Temperaturen von rund 1560°C. Während der gedrosselten Fahrweise kommt es zu einem Temperatursprung in den Punkten 6 und 7 und weniger stark ausgeprägt in den Punkten 2 und 3. Kurz nach dem Schließen des Schiebersystems werden die höchsten Temperaturen in den Punkten 2 und 4 erreicht, und zwar 1225°C bzw. 1275°C.

Für die thermochemischen Berechnungen wurden daher die folgenden Temperaturen betrachtet:

1560°C ... normale Gießtemperatur

1300°C ... Maximaltemperatur nach Schließen des Schiebersystems

Thermochemische Simulationen

Für alle Kombinationen von Schlacken und Schieberplattensorten wurde eine thermochemische Simulation durchgeführt. Dazu wurde eine Mischungsreihe von Schlacke und Plattenmaterial herangezogen. Die Menge an Schlacke wurde von 100% auf 0% reduziert und in gleichem Maße die Menge an Plattenmaterial erhöht. Zusätzlich wurde angenommen, dass ein Sauerstoffpartialdruck von 10^{-14} bar vorherrscht. Dieser Sauerstoffpartialdruck ist in einem vollberuhigten Stahl [20] erreichbar. In der Simulation wird damit eine mögliche Umsetzung von SiC, Si und C zu SiO_2 und CO bzw. CO_2 berücksichtigt. Als Ergebnis jeder Simulation wurde zum Einen die Verteilung der gebildeten Phasen und zum Anderen die Menge an jeweils gebildeter Schmelze dokumentiert. Um Missverständnisse zu vermeiden, sei angemerkt, dass in FactSage bzw. in der Folge die flüssige Phase stets als „Slag-liquid“ bezeichnet wird. In den Phasenverteilungsdiagrammen wurde auf die Gasphase verzichtet und nur die festen Phasen und die Schmelzphase dargestellt.

Sämtliche Diagramme mit den gebildeten Phasen der untersuchten Kombinationen finden sich im Anhang.

Der Vergleich von unterschiedlichen Plattensorten bei Kontakt mit einer bestimmten Schlacke wurde mit Hilfe der integrierten Menge an gebildeter bzw. noch vorhandener Schmelzphase über alle Mischungsverhältnisse durchgeführt. Als Beispiel dient folgend die Plattensorte C, die in Kontakt mit der Schlacke „nicht reduziert“ untersucht wurde. Abbildung 86 zeigt die Verteilung der gebildeten Phasen in Massenprozent über dem Mischungsverhältnis Alpha bei einer Temperatur von 1560°C. Alpha entspricht dabei dem Anteil an Plattenmaterial in Massenprozent.

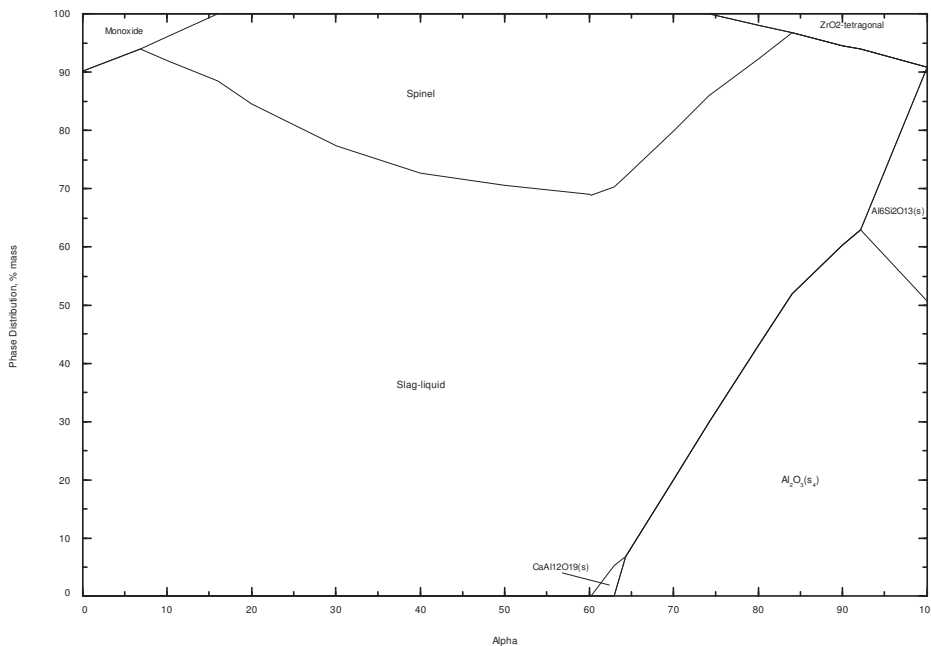


Abbildung 86: Phasenverteilung von C mit Schlacke „nicht reduziert“ bei 1560°C

In weiterer Folge kann die Menge an gebildeter Schmelze (Slag Reaktion) bzw. die Menge an Schlacke aufgrund des Mischungsverhältnisses (Slag Mischung) über Alpha in einem Diagramm dargestellt werden, wie dies Abbildung 87 zeigt.

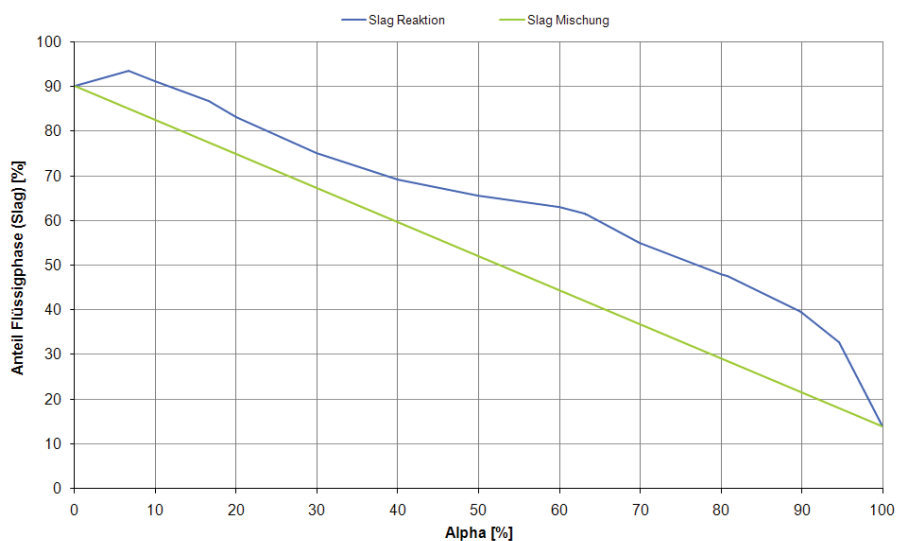


Abbildung 87: Flüssigphase über Mischungsverhältnis Alpha von C mit Schlacke „nicht reduziert“ bei 1560°C

Zur Bestimmung der integralen Schmelzmenge über dem Mischungsverhältnis Alpha wird die Fläche unter den jeweiligen Kurven berechnet und danach das Verhältnis der Flächen nach folgender Formel gebildet:

$$V = \frac{\text{Fläche Slag Reaktion}}{\text{Fläche Slag Mischung}} \times 100\%$$

Für das Beispiel oben ergibt sich der Wert für V mit 143%. Wie auch in der Abbildung 87 ersichtlich kommt es zur Bildung von zusätzlichen Schmelzphasen, welche die gesamte Schmelzphasenmenge erhöhen. Somit ist auch das Verhältnis der Flächen größer als 100%. Im Falle von Werten kleiner als 100% ist von einer Festphasenbildung von Schmelzkomponenten auszugehen. Bei dieser Betrachtung werden auch die Eckpunkte 0% bzw. 100% miteinbezogen, obwohl bei diesen Punkten keine Reaktion zwischen Schlacke und Plattenmaterial abläuft.

Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass alle Schlacken bei 1300°C relativ große Anteile an Festphasen aufweisen, da die Schlacken an bestimmten Oxiden bereits übersättigt sind.

Ergebnisse mit Schlacke „nicht reduziert“

Abbildung 88 zeigt die erhaltenen Flächenverhältnisse aller Schieberplattensorten in Kontakt mit Schlacke „nicht reduziert“.

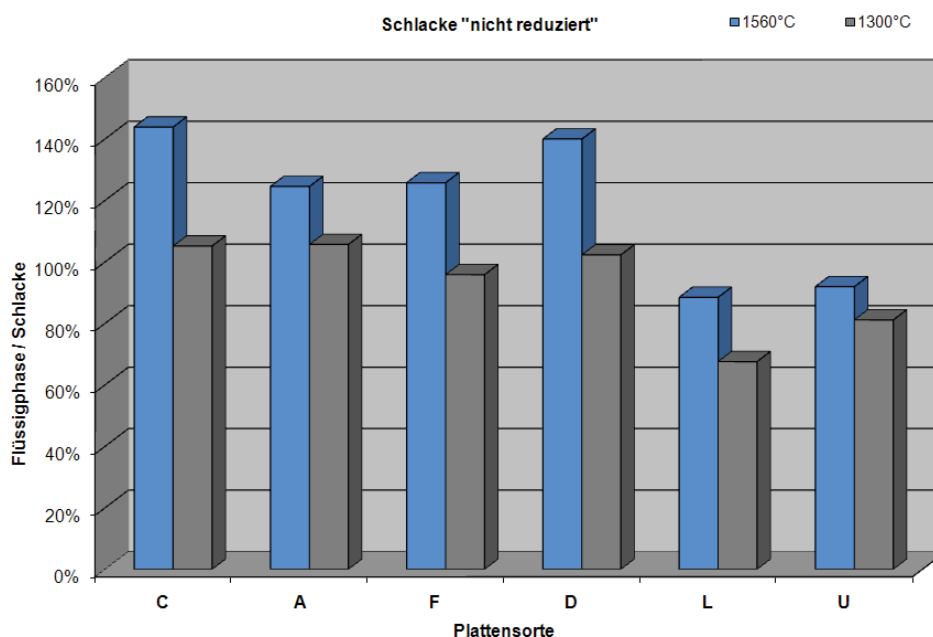


Abbildung 88: Ergebnisse mit Schlacke „nicht reduziert“

Alle Tonerdeplatten zeigen bei einer Temperatur von 1560°C Werte über 100%, d.h. es kommt zu einer korrosiven Lösung des Plattenmaterials durch Bildung von niedrigschmelzenden Phasen. Die Platten auf Basis von MgO hingegen weisen eine höhere Beständigkeit auf – es kommt zur Bildung von festen Phasen.

Bei den Tonerdeplatten bilden sich hohe Anteile an Spinellen und Calciumaluminaten. Die Unterschiede der Sorten C, A, F und D ergeben sich aus den verschiedenen Anteilen an gebildeten Festphasen. Die hohe gebildete Spinellmenge erklärt sich durch die große Menge an MgO, FeO und MnO in der Schlacke.

Bei höheren Temperaturen kommt es zur verstärkten Lösung der Calciumaluminat- und damit zu einem Ansteigen der Schmelzphasenmenge. Weiters wurden die Sättigungskonzentrationen der wesentlichen Refraktäroxide für die untersuchten Kombinationen von Plattenmaterial und Schlacke bestimmt. Dazu wurde der maximale Gehalt des Refraktäroxids in der Schmelze herangezogen, wie beispielhaft für die Plattensorte C in Abbildung 89 dargestellt. Sämtliche Diagramme des Verlaufs der Refraktäroxidanteile in der Schmelze bei 1560 °C finden sich im Anhang.

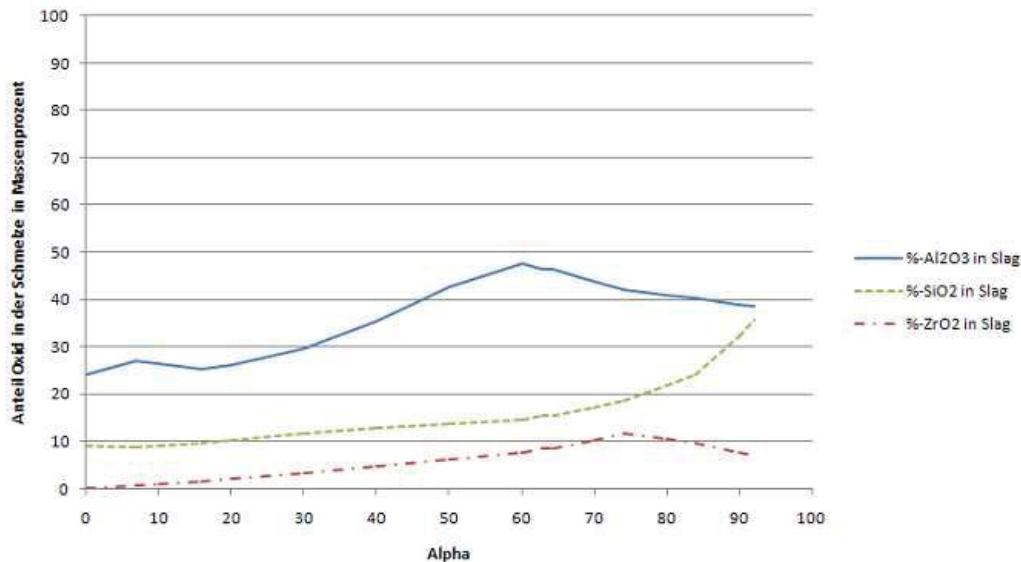


Abbildung 89: Plattensorte C bei 1560 °C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

Die folgende Tabelle stellt die Sättigungskonzentrationen bei der betrachteten Temperatur von 1560 °C gegenüber.

Tabelle 24: Sättigungskonzentrationen Schlacke „nicht reduziert“ bei 1560 °C

Plattensorte	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	MgO
C	47,6	35,7	11,6	
A	46,9	36,3	9,4	14,5
F	51,9	39,3		
D	49,2	35,7	9,4	
L				9,1
U	43,6			11,6

Die MgO-Platten (L, U) zeigen kaum Lösungsreaktionen. Die Schlacke ist mit 13% MgO bereits übersättigt, es kommt zur Bildung von Festphasen.

Ergebnisse mit Schlacke „Basisch“

Abbildung 90 zeigt die erhaltenen Flächenverhältnisse aller Schieberplattensorten in Kontakt mit Schlacke „Basisch“.

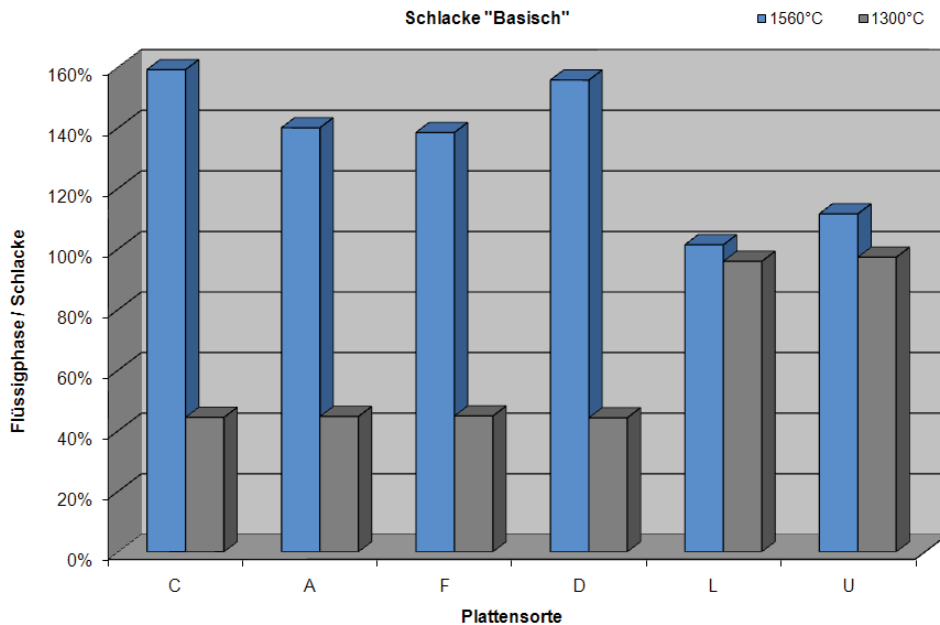


Abbildung 90: Ergebnisse mit Schlacke „Basisch“

In Kontakt mit der Schlacke „Basisch“ zeigen die Tonerdeplatten bei der höheren Temperatur eine geringere Beständigkeit als die MgO-Platten. Die Tonerdeplatten nehmen Werte im Bereich von 135% bis 160% ein. Bei den MgO-Platten kommt es bei einer Sorte zu keiner nennenswerten Schmelzphasenbildung, während die zweite Sorte eine leichte Schmelzphasenerhöhung aufweist.

Wie schon im Fall der „nicht reduzierten“ Schlacke bilden sich Spinelle und Calciumaluminat. Die Spinellbildung ist aber bei der höheren Temperatur aufgrund der geringeren Anteile an FeO und MnO in der Schlacke nicht so stark, wie im vorigen Fall. Bei der niedrigeren Temperatur bilden sich verstärkt Calciumaluminat, die zu einer starken Reduktion der Flüssigphasenmenge führen.

Tabelle 25 stellt die jeweils bestimmten Sättigungskonzentration der Refraktäroxide mit der basischen Schlacke dar. Die Sättigungskonzentrationen liegen höher als bei der „nicht reduzierten“ Schlacke.

Tabelle 25: Sättigungskonzentrationen Schlacke „Basisch“ bei 1560 °C

Plattensorte	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	MgO
C	55,5	38,0	9,0	
A	54,8	38,2	7,8	14,5
F	54,5	41,3		
D	55,8	34,0	7,6	
L				7,6
U	43,6			11,6

Die MgO-Platten zeigen wie bei der vorherigen Schlacke kaum eine Reaktion aufgrund der MgO-Sättigung der Schlacke.

Ergebnisse mit Schlacke „niedrig basisch“

Abbildung 91 zeigt die erhaltenen Flächenverhältnisse aller Schieberplattensorten in Kontakt mit Schlacke „niedrig basisch“.

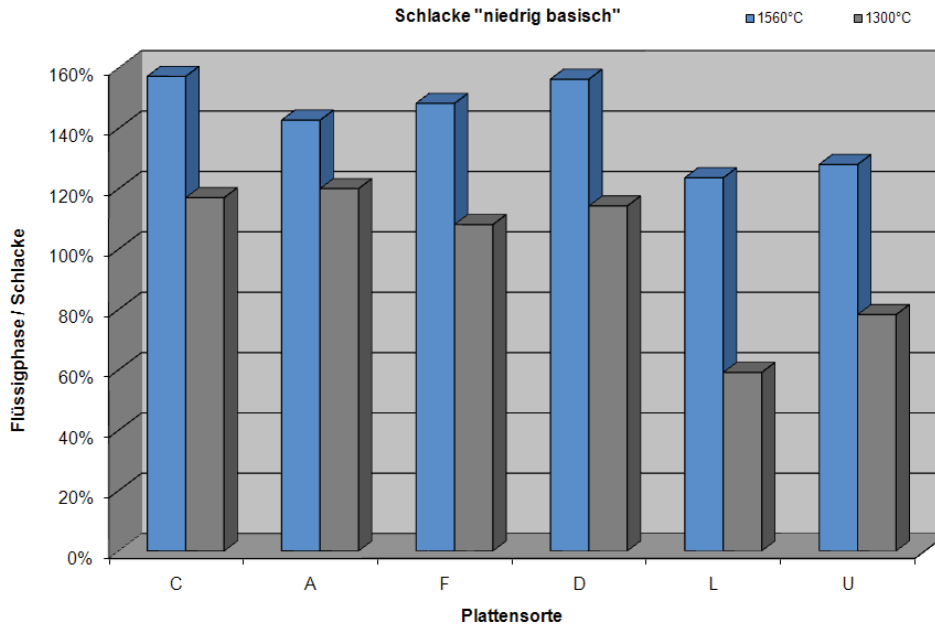


Abbildung 91: Ergebnisse mit Schlacke „niedrig basisch“

Bei Kontakt mit der Schlacke „niedrig basisch“ kommt es bei allen Plattensorten zur zusätzlichen Bildung von Schmelzphasen bei 1560°C. Mit Ausnahme der MgO-Platten ist das auch bei der niedrigeren Temperatur der Fall. Die Tonerdeplatten schneiden wiederum schlechter ab, als die MgO-Sorten. Alle Tonerdeplatten weisen Werte im gleichen Bereich von 140% bis 155% auf, während die MgO-Sorten bei ca. 120% liegen. Die MgO-Platten zeigen eine starke Festphasenbildung bei der niedrigeren Temperatur.

Im Unterschied zu den vorigen zwei Fällen weist die Schlacke einen hohen Anteil an SiO₂ auf, wodurch sich bevorzugt Calciumaluminium-Silikate mit dem Tonerdeanteil der Platten bilden. Diese Phasen gehen bei höherer Temperatur in die Flüssigphase über. Tabelle 26 stellt wieder die bestimmten Sättigungskonzentrationen der Refraktäroxide dar.

Tabelle 26: Sättigungskonzentrationen für Al₂O₃: Schlacke „niedrig basisch“ bei 1560°C

Plattensorte	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	MgO
C	44,6	48,0	6,6	
A	44,6	48,0	6,1	14,5
F	46,1	48,0		
D	45,1	48,0	6,2	
L				23,4
U	43,6			22,2

Bei den MgO-Platten führt der hohe SiO₂-Gehalt der Schlacke zur Bildung von Festphasen in Form von Magnesiumsilikaten und Calciummagnesiumsilikaten. Daraus ergeben sich die hohen Feststoffgehalte in den Ergebnissen für die niedrigere Temperatur. Bei höherer Temperatur kommt es zur Lösung von MgO aus der Platte, da die Schlacke untersättigt ist. In Abbildung 90 zeigt sich dies an den Werten im Bereich von 120%.

Einschränkungen der Simulation im Hinblick auf die praktische Anwendbarkeit

Für die Anwendbarkeit der Simulationsergebnisse auf den praktischen Einsatz von Schieberplatten und der Voraussage des Korrosionsverhaltens muss auf folgende Einschränkungen der Simulation hingewiesen werden.

- die Korngrößenverteilung und deren Einfluss auf die Korrosion wurde nicht berücksichtigt. Die Beschränkung auf den Feinanteil hätte zur Folge, dass leicht korrodierbare Komponenten der Mittel- bzw. Grobkornfraktion (z.B. Zirkonmullit) nicht in die Simulation miteinbezogen worden wären.
- die Simulationsergebnisse stellen chemische Gleichgewichtszustände dar, die erst nach ausreichend langer Zeit erreicht werden
- die Kinetik der unterschiedlichen Reaktionen wird nicht berücksichtigt

Somit können die Ergebnisse zwar als Tendenz für die Aggressivität einer Schlacke in Kombination mit einem bestimmten Plattenmaterial gesehen werden, eine genaue Abbildung der Vorgänge darf aber nicht erwartet werden.

7 Laborversuche zur Bestimmung des Korrosionsverhaltens von Schieberplatten

7.1 Induktionstiegelofenversuche

7.1.1 Versuchsmethodik

Im Labormaßstab können verschiedene stahlwerksimulierende Versuche durchgeführt werden. Das meistverwendete Laboraggregat um das Korrosionsverhalten von feuerfesten Materialien zu ermitteln bzw. miteinander zu vergleichen ist der Induktionstiegelofen. Abbildung 92 zeigt das Prinzip des Induktionstiegelofens.

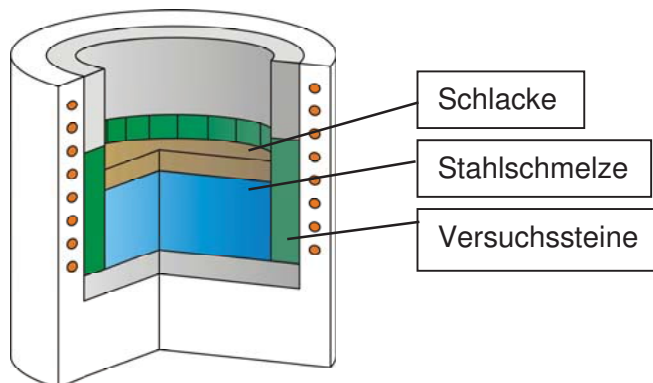


Abbildung 92: Skizze des Induktionstiegelofens

Die Ofenmauerung wird aus unterschiedlichen Versuchssteinsorten zusammengestellt. Das feste Stahlmaterial wird chargiert und aufgeschmolzen. Auf die Stahlschmelze wird eine pulverige Schlacke – synthetisch hergestellt oder eine gemahlene, gebrauchte Stahlwerksschlacke - aufgegeben, die in Folge aufgeschmolzen wird.

Die Einsatzbedingungen werden durch Verwendung von unterschiedlichen Schlacken, einem definierten Schlackenwechselzyklus, unterschiedliche Zusammensetzung der Stahlschmelzen sowie der jeweiligen Versuchsdauer variiert.

Während dem Induktionstiegelofenversuch verlieren die Versuchssteine Material durch die Reaktionen zwischen Refraktäroxiden und Schlacke bzw. Stahlschmelze. Die reagierte Schicht löst sich teilweise ab und es bildet sich ein typisches Verschleißbild, (Abbildung 93, links Steinunterkante, rechts Steinoberkante). Nach dem Versuch wird der Versuchsstein geschnitten und die Verschleißform auf einer durchsichtigen Folie nachgezeichnet. Auf Basis dieser Zeichnung (Abbildung 94) wird die Verschleißfläche mithilfe eines rechnergestützten Auswerteprogramms ermittelt. Die Versuchssteine weisen eine umso höhere Resistenz gegenüber den gewählten Prozessbedingungen auf, je kleiner die berechnete Verschleißfläche ist, das heißt je geringer der Materialverlust ausfällt.

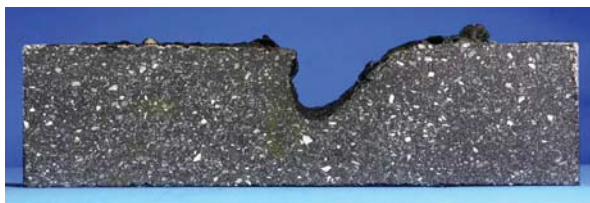


Abbildung 93: Versuchsstein nach dem Ausbau



Abbildung 94: Der abgezeichnete Stein nach dem Versuch für eine Verschleißmessung

7.1.2 Versuchsbedingungen und Plattensorten

1. Versuchsreihe mit unterschiedlichen Plattensorten

Die Korrosionsbeständigkeit von verschiedenen Standard-Schieberplattensorten (alle Tonerdesorten, aber mit unterschiedlichen Zugaben und Bindesystemen) wurde mittels Versuchsreihen im Induktionstiegelofen miteinander verglichen.

Eine genauere Charakterisierung der Materialien gibt die folgende Auflistung wieder.

Tabelle 27: Charakterisierung der Versuchsmaterialien – 1. Versuchsreihe

	Material				
	J	K	N	A	C
Keramische Bindung	X				
Kohlenstoffbindung		X	X	X	X
Imprägnierung	X			X	X
Tonerde	X	X	X	X	X
Zirkonoxid-Träger	X			X	X
Mullit	X				
Calcinierte Tonerde		X	X	X	X
Metallpulver		X	X	X	X
Magnesia-Träger					X
Kohlenstoff-Träger				X	X

2. Versuchsreihe mit kohlenstoffgebundenen, gebrannten Tonerde Plattensorten

Die Platten aus dieser Produktgruppe zeigen das Beste entsprechen bei den meisten Einsatzbedingungen. Diese meistverkauften Platten zählen zu dieser Gruppe.

Im Rahmen der Arbeit wurde das Korrosionsverhalten der verschiedenen Sorten dieser Gruppe gegen den korrosiven Angriff durch Schlacken mit unterschiedlichen Zusammensetzungen geprüft.

Folgende Sorten wurden eingesetzt:

Tabelle 28: Charakterisierung der Versuchsmaterialien – 2. Versuchsreihe

	Material			
	A	C	D	F
Kohlenstoffbindung	X	X	X	X
Imprägnierung	X	X	X	X
Tonerde	X	X	X	X
Zirkonoxid-Träger	X	X	X	
Calcinierte Tonerde	X	X	X	X
Metallpulver	X	X	X	X
Magnesia-Träger		X		
Kohlenstoff-Träger	X	X	X	X

Versuchsbedingungen

Das feste Stahlmaterial (60kg) wurde im Ofen aufgeschmolzen und der Ofen weiter auf 1600°C aufgeheizt. Eine synthetisch hergestellte, pulverförmige Schlacke (3kg) wurde aufgeschmolzen. Die Schlacke wurde jeweils nach einer Stunde gewechselt. Es wurde eine zusätzliche Argon-Spülung oberhalb der Schlackenoberfläche während des Versuchs eingesetzt, um die Oxidation der Versuchssteine durch die Luftatmosphäre zu vermindern und so den Einsatzbedingungen der Schieberplatten besser zu entsprechen.

1. Versuch mit einer modifizierten, basischen Pfannenschlacke

Die eingesetzte Schlacke hat eine relativ untypische Zusammensetzung für eine Pfannenschlacke, wobei die chemische Zusammensetzung mit einem deutlich höheren Eisenoxid- bzw. Manganoxidgehalt modifiziert wurde, was zusätzlich eine niedrigere Viskosität und Aggressivität der Schlacke bewirken sollte. Gleichzeitig ist diese Schlacke aufgrund ihres niedrigen MgO-Anteils nicht MgO-gesättigt, wie dies sonst in der sekundärmetallurgischen Praxis häufig vorkommt. Als Basis für die gewählte Schlackenzusammensetzung dient eine Pfannenschlacke, die bei einem Stahlproduzenten eingesetzt wird.

Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der Schlacke in Massenprozent an:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	B=C/(S+A)
38	11	10	5	25	11	1,81

2. Versuch, zur Simulation einer Calciumbehandlung des Stahls

Mit der verwendeten Schlackenzusammensetzung (50% CaO, 50% Al₂O₃) wurden die Einschlüsse im Stahl nach einer Calcium-Behandlung simuliert. Diese Einschlüsse, besonders mit einer Größe im Bereich von Mikroeinschlüssen, können im Stahl verbleiben und beim Gießen des Stahls aus der Pfanne mit der Schieberplatten in Kontakt kommen und in weiterer Folge mit den Refraktäroxiden reagieren.

3. Versuch mit einer niedrig-basischen Pfannenschlacke

Die verwendete Schlacke ist eine Pfannenschlacke, die von einem Stahlhersteller eingesetzt wird. Die Schlacke hat einen sehr niedrigen Al₂O₃-Anteil bzw. sehr hohe SiO₂- und MgO-Gehalte.

Die chemische Zusammensetzung der Schlacke in Massenprozent ist in folgender Tabelle wiedergegeben.

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	B=C/(S+A)
33	36	3	19	4	5	0,85

4. Versuch mit einer hoch-basischen Pfannenschlacke

Bei der Herstellung von rostfreiem Stahl werden beispielsweise hoch-basische Pfannenschlacken verwendet, wobei ein Zusatz von z.B. Flusspat (CaF₂) nötig ist, um die Viskosität der Schlacke zu erniedrigen und damit die Reaktivität der Schlacke zu verbessern. Um den Einfluss auf die Schieberplattensorten zu ermitteln, wurde ein Induktionstiegelofenversuch mit einer entsprechenden Schlackenzusammensetzung von 70% CaO, 20% Al₂O₃ und 10% CaF₂ durchgeführt.

5. Versuch zur Simulation der Aggressivität eines hochmanganhaltigen Stahls

Eine Stahlschmelze wurde im Induktionstiegelofen mit 7% Mangan legiert (Zugabe von Ferromangan mit ca. 70% Mn). Dabei wurde die Aggressivität der immer häufiger hergestellten Stahlsorten mit hohem Mangangehalt simuliert. Der gewählte Mangangehalt ist deutlich höher, als es der derzeitigen standardmäßigen Herstellpraxis entspricht. Mit diesem Vorgehen sollte aber die Aggressivität im Labortest erhöht werden.

Der Versuch wurde ohne Schlacke durchgeführt.

7.1.3 Ergebnisse der Induktionstiegelofenversuche

Tonerde-Schieberplattensorten aus unterschiedlichen Produktgruppen

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe mit Tonerde-Plattensorten von verschiedenen Produktgruppen sind in den folgenden drei Tabellen bzw. der Abbildung 95 dargestellt.

1. Versuch mit einer modifizierten, basischen Schlacke

Die Versuchsdauer betrug 6 Stunden, es wurden stündlich Schlackenwechsel durchgeführt und daher in Summe 6 Schlacken verwendet.

Plattensorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
C	530	24,0	56
K	550	23,5	59
N	580	25,0	62
J	860	30,0	91
A	940	35,5	100

2. Versuch, zur Simulation einer Calciumbehandlung des Stahls (CaO-Al₂O₃-Einschlüsse) 6 Schlacken, Versuchsdauer 6 Stunden

Plattensorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
C	190	12,0	42
K	280	15,0	62
N	310	14,0	69
J	400	19,0	89
A	450	19,0	100

3. Versuch mit der niedrig-basischen Schlacke 8 Schlacken, Versuchsdauer 8 Stunden

Plattensorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
K	230	14,0	37
N	290	16,5	47
C	370	17,5	60
A	410	19,0	66
J	620	22,0	100

4. Versuch mit einer hoch-basischen Pfannenschlacke mit Flusspat 3 Schlacken, Versuchsdauer 3 Stunden

Plattensorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
K	607	18,0	32
C	1448	36,0	76
A	1914	41,0	100

In Abbildung 95 sind die Ergebnisse der vier Versuche zusammengefasst.

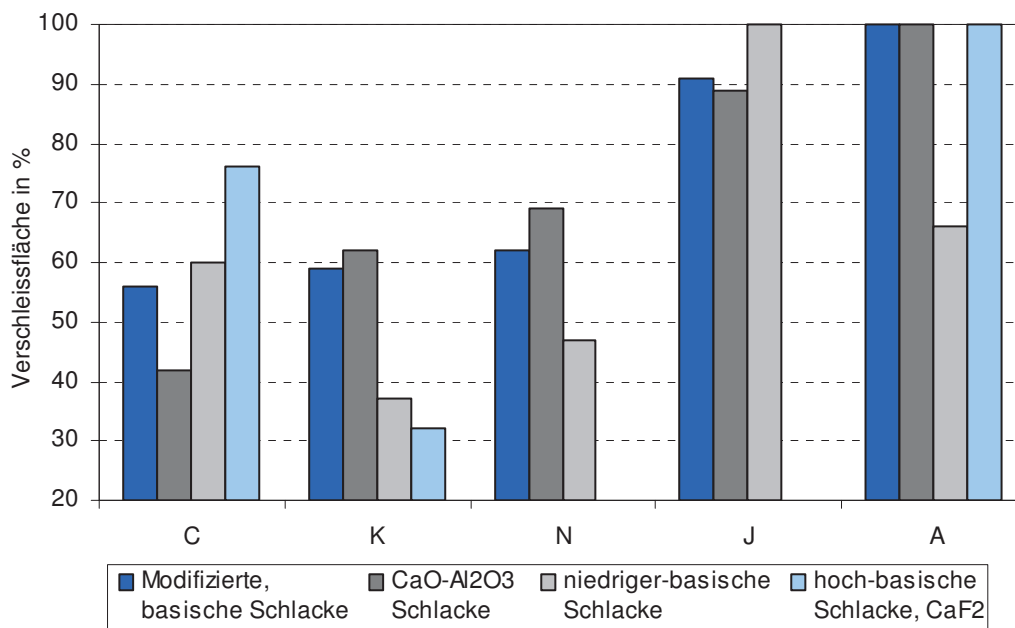


Abbildung 95: Verschleißfläche nach den Induktionstiegelofenversuchen mit unterschiedlichen Schlacken

Die Ergebnisse der ersten drei Versuche zeigen die höchsten Verschleißniveaus bei jenem Versuch, wo die modifizierte basische Schlacke verwendet wurde. Die Unterschiede zwischen den ersten drei Versuchssorten sind relativ gering, während die letzten zwei Sorten deutlich stärkere Verschleißerscheinungen zeigen. Wenn die Ergebnisse, besonders die Reihenfolge und die prozentuelle Verteilung der Verschleißflächen zwischen Versuch 1 und 2 verglichen werden, ist eine Ähnlichkeit zu erkennen.

Die Plattensorten C, K und N zeigen gute Haltbarkeiten besonders gegen den Angriff von basischen Schlacken. Die Rezeptur der Sorten K und N basiert rein auf Sintertonerde. Der einzige Unterschied zwischen diesen zwei Sorten ist die Zugabe eines Sinterhilfsmittels zu der Sorte N. Der Einfluss dieser Zugabe (SiO_2 -Träger) ist bei der Korrosionsbeständigkeit nur minimal zu sehen – in jedem Versuch ist die Sorte N aber ein wenig schlechter als K.

In den Versuchen 1 und 2 zeigt die Sorte C im Vergleich zu der anderen ähnlichen Sorten deutlich bessere Ergebnisse. Ein grundlegender Unterschied ist die MgO-Zugabe bei der Sorte C. Weiters ist die Hauptrohstoffkomponente Edelmetall, anstatt Sintertonerde, wie sie in der Sorte A eingesetzt wird. Beide Sorten enthalten Zirkonmullit, die Sorte C im feinen und mittleren Kornbereich und Sorte A im mittleren und gröberen Kornbereich.

Zirkonmullit zeigt eine geringe Korrosionsbeständigkeit gegen CaO-haltige Schlacken, aber die sonstigen Rohstoffkomponenten haben diese Schwäche offensichtlich in der Sorte C kompensiert.

Zur Illustration der Korrosionsvorgänge werden im folgenden die mineralogischen Untersuchungsergebnisse von ausgewählten Sorten / Schlackenkombinationen beispielhaft beschrieben.

2. Versuch (Simulation von CaO-Al₂O₃-Einschlüssen) – Mineralogische Untersuchung

Die jeweilige Verschleißfront der Sorte K (Abbildung 96) und Sorte N (Abbildung 97) sieht sehr ähnlich aus.

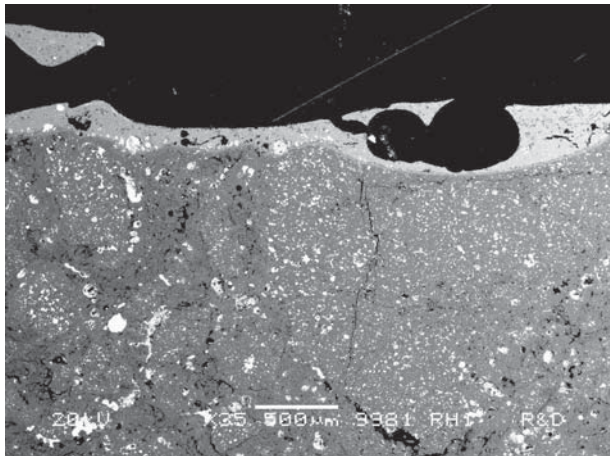


Abbildung 96: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Verschleißfront Sorte K

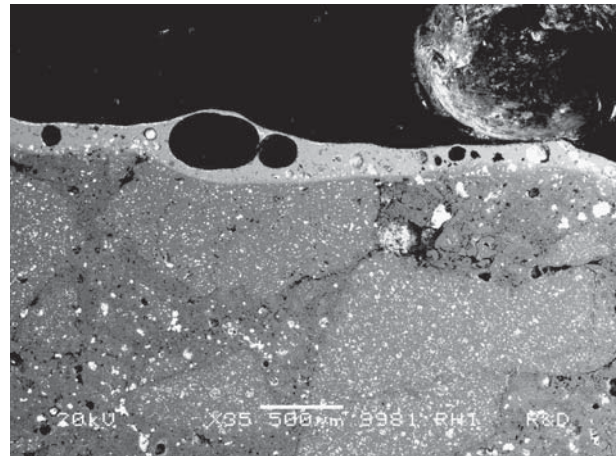
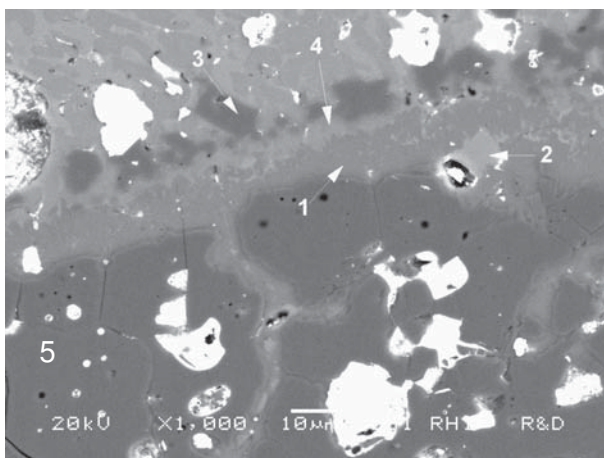


Abbildung 97: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Verschleißfront Sorte N

Tonerde (Nr. 5) ist korrodiert und die Reaktionsprodukte sind die Phasen CA₂ (Nr. 1), CA (Nr. 4), MA-Spinell (Nr. 3) und Gehlenit C₂AS (Nr. 2) (Abbildung 98). Der Ursprung von MgO kann die verwendete Ofenbodenmauerung bzw. mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit die Versuchssorte C sein.



- 1...CA₂,
- 2...C₂AS,
- 3...MA,
- 4...CA,
- 5...Al₂O₃

Abbildung 98: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte K

Sorte J ist die einzige keramisch-gebundene Tonerdesorte, die in dieser Versuchsreihe eingesetzt wurde. Eine gleichmäßige Verschleißfront wurde festgestellt (Abbildung 99). Zirkonmullit zeigt an der Reaktionszone einen tiefen Vorverschleiß (Abbildung 100). Die größeren Körner (Tabulartonerde, Zirkonmullit) sind am Rand bereits mit einem CaO-haltigen Material infiltriert, eine tiefe Matrixinfiltration wurde aber nicht beobachtet.

Als neu gebildete Phasen an der Oberfläche des Gefüges (Al₂O₃-Korn Nr. 1) finden sich MA-Spinell (Nr. 2), Gehlenit (Nr. 3), CA (Nr. 4) und CA₂ (Nr. 5) (Abbildung 101).

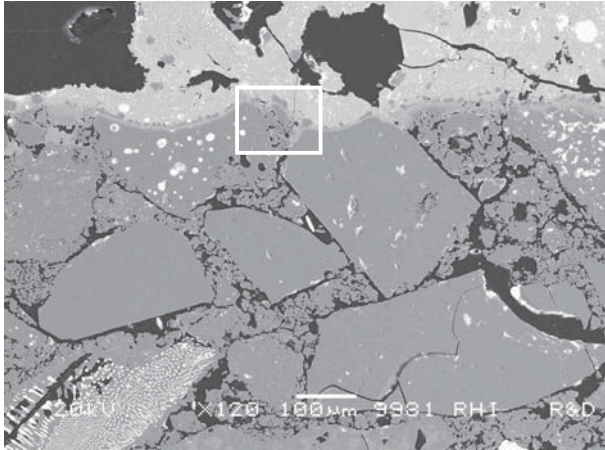


Abbildung 99: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Reaktionszone Sorte J

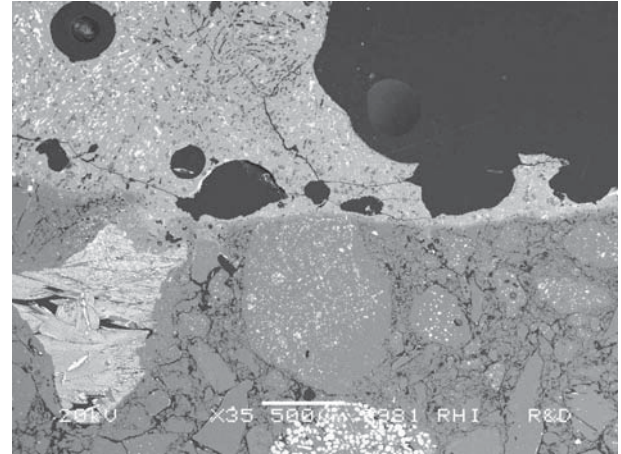
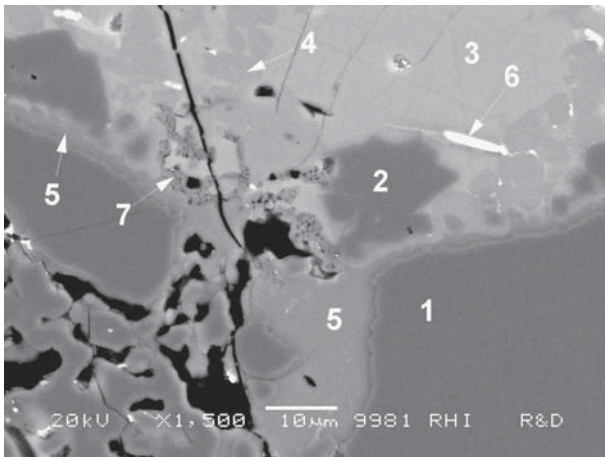


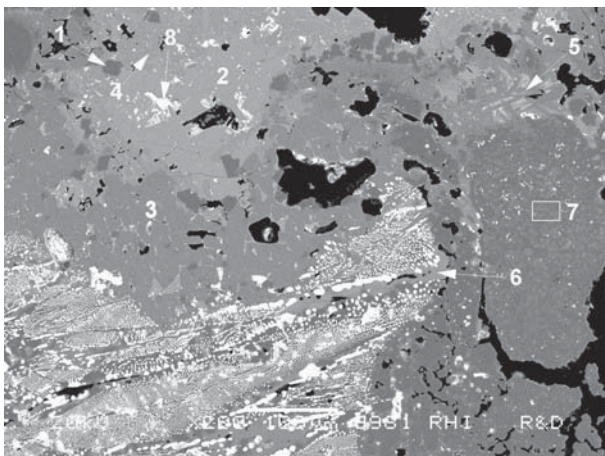
Abbildung 100: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Vorverschleiß Zirkonmullit



- 1...Al₂O₃,
- 2...MA,
- 3...C₂AS,
- 4...CA,
- 5...CA₂

Abbildung 101: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild – Detailbild von Abbildung 98

Im Detailbild (Abbildung 102) ist die Lösung von Zirkonmullit (im unteren Teil der Abbildung) zu sehen. Neu gebildete Phasen in der Reaktionsschicht sind MA-Spinell (Nr. 1), Gehlenit (Nr. 2), CA (Nr. 4) und CA₆ (Nr. 5). Direkt am Zirkonmullit sind CA₂ (Nr. 3) und Anorthit (Nr. 6) zu finden.



- 1...MA,
- 2...C₂AS,
- 3...CA₂,
- 4...CA,
- 5...CA₆,
- 6...CAS₂

Abbildung 102: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Lösung von Zirkonmullit

Im lichtmikroskopischen Bild der Sorte C (Abbildung 103) kann man die voreilende Korrosion von Zirkonmullit erkennen (Kreis); aber auch, dass die Edelkorundkörner der größeren Kornfraktion eine bessere Beständigkeit aufweisen als der Matrixbereich. Die Edelkorundkörner ragen in die Schlacke hinein (Abbildung 104).

Das Detailbild (Abbildung 105) zeigt, wie der Rand des groben Edelkorundkorns (Nr. 6) mit gefügeeigenem MgO reagiert hat und MA-Spinell gebildet hat. Auch die feineren Al_2O_3 -Körner im Matrixbereich haben teilweise zu MA-Spinell reagiert (siehe Pfeile im Bild). Weitere ermittelte Phasen sind CA_6 direkt um das Edelkorund Grobkorn (Nr. 3), Gehlenit (Nr. 1), CA_2 (Nr. 2), Anorthit (Nr. 4) und MA-Spinell mit eingebauten Mangan- und Eisenoxid in kleinen Mengen (Nr. 5).

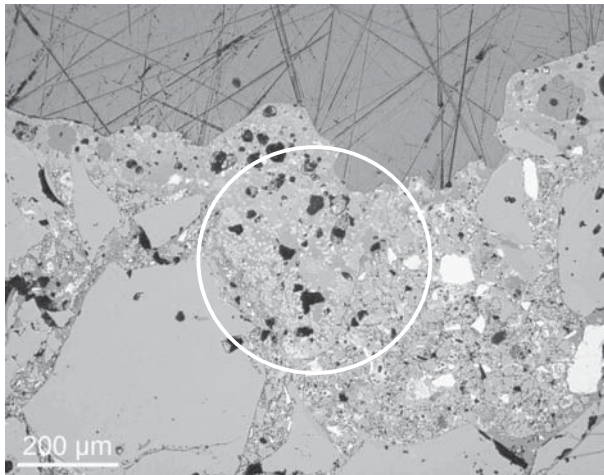


Abbildung 103: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Sorte C einem Verschlackungsversuch im Induktionstiegelofen

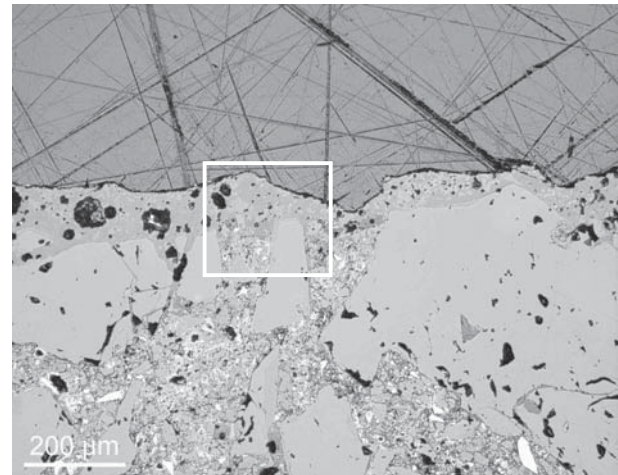
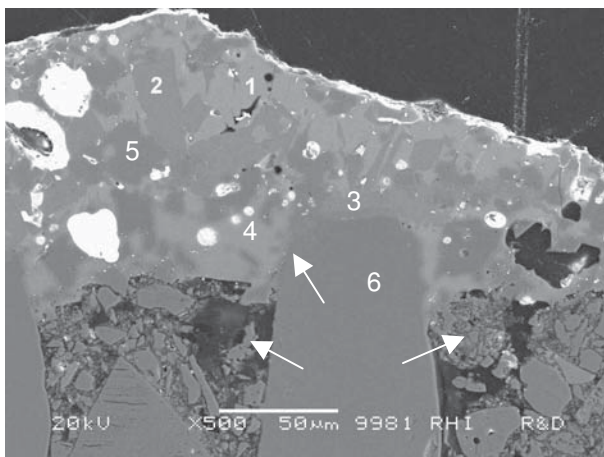


Abbildung 104: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Sorte C



- 1... C_2AS ,
- 2... CA_2 ,
- 3... CA_6 ,
- 4... CAS_2 ,
- 5...MA,
- 6... Al_2O_3

Abbildung 105: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild – Detailbild der Abbildung 103

3. Versuch mit niedrig-basischer Schlacke – Mineralogische Untersuchungen

Die keramisch-gebundene Sorte J ist bei jedem der drei ersten Versuche am unteren Ende der Ergebnisse platziert. Besonders unter den niedrig-basischen Bedingungen mit höherem prozentuellen Anteil an SiO_2 in der Schlacke, zeigte diese Plattensorte die schlechteste Resistenz von allen Sorten.

Im diesem Versuch zeigten die kohlenstoffgebundenen, ungebrannten Sorten, besonders die reine Tonerde-Sorte K, die besten Ergebnisse.

Im folgenden sind die lichtmikroskopischen Bilder zum Vergleich wiedergegeben: Abbildung 106 (Sorte J), Abbildung 107 (Sorte K) und Abbildung 108 (Sorte C).

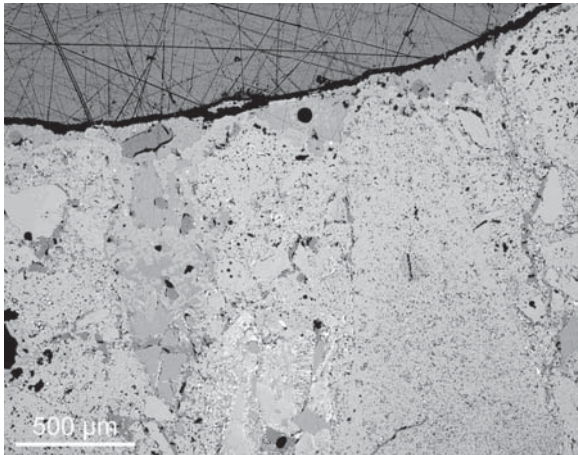


Abbildung 106: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Sorte J nach einem Verschlackungsversuch im Induktionstiegelofen

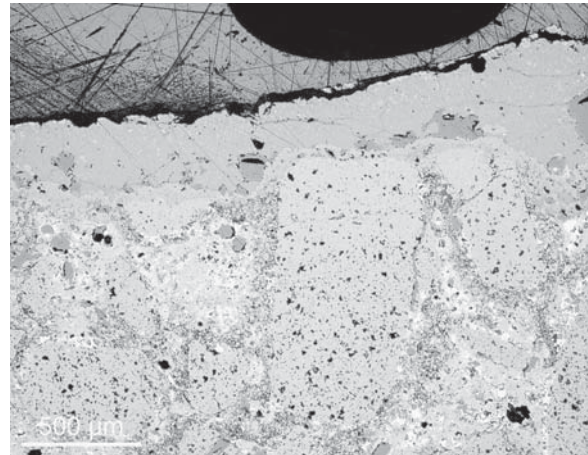


Abbildung 107: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Sorte K nach einem Verschlackungsversuch im Induktionstiegelofen

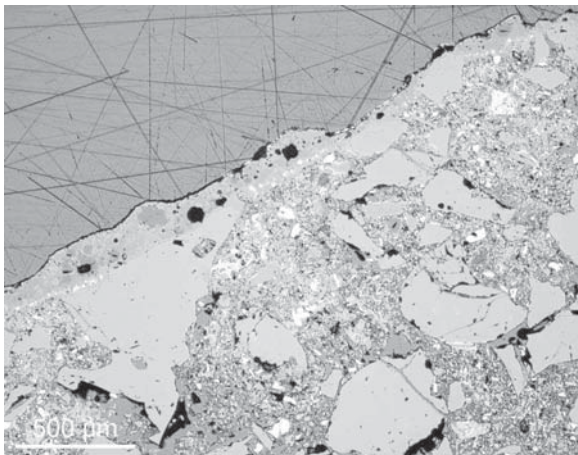


Abbildung 108: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Sorte C nach einem Verschlackungsversuch im Induktionstiegelofen

Die Schmelzmullit- bzw. Zirkonmullitkörner wurden bei der Sorte J in der Reaktionszone tief infiltriert und aufgelöst. Eine gleichmäßigere Verschleißfront ist bei den Sorten K und C zu sehen. Im Detailbild von Sorte K sieht man die Auflösung einzelner Kristalle des Grobkorns der Tabulartonerde (Abbildung 109).

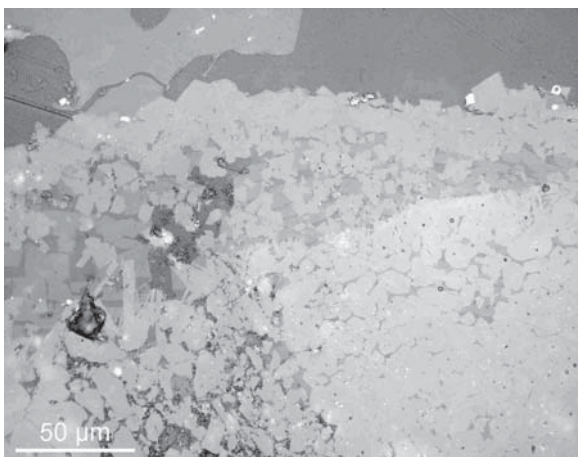


Abbildung 109: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Sorte K – Lösung von Tabulartonerde

Auf einem ganz eigenen Verschleißniveau sind die Ergebnisse des vierten Versuches mit einer hoch-basischen Schlacke, wobei ein hoher Zusatz von Flussspat für die Verflüssigung der Schlacke verwendet wurde. Der Versuch musste nach drei Stunden abgebrochen werden, da die Proben bereits soviel Material verloren hatten. Sorte K, die reine Tonerdesorte, hat bei diesem Versuch die deutlich beste Beständigkeit gezeigt. Der Unterschied bei der prozentuellen Verschleißfläche im Vergleich zu Sorte A beträgt 70%. Sorte C hat unter diesen Versuchsbedingungen, wie bei anderen Versuchen auch, besser abgeschnitten als Sorte A. Sorte C war aber deutlich schlechter als Sorte K.

Kohlenstoffgebundene, gebrannte Tonerdeplattensorten

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in den folgenden drei Tabellen und der Abbildung 110 dargestellt.

1. Versuch mit einer modifizierten, basischen Schlacke

Die Versuchsdauer betrug 6 Stunden, es wurden stündlich Schlackenwechsel durchgeführt und daher in Summe 6 Schlacken verwendet.

Plattensorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
C	308	15,5	25
D	870	28,0	71
A	988	33,0	81
F	1220	34,0	100

2. Versuch zur Simulation einer Calciumbehandlung des Stahls (CaO-Al₂O₃-Einschlüsse) 6 Schlacken, Versuchsdauer 6 Stunden

Plattensorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
F	172	10,0	41
C	286	16,0	69
D	320	16,0	77
A	416	19,0	100

3. Versuch zur Simulation der Aggressivität eines hochmanganhaltige Stahls Versuchsdauer 10 Stunden

Plattensorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
F	420	21,0	63
D	430	22,0	64
C	520	24,0	78
A	670	27,0	100

4. Versuch mit einer hoch-basischen Pfannenschlacke mit Flusspat 3 Schlacken, Versuchsdauer 3 Stunden

Plattensorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
F	1050	28,0	55
C	1448	36,0	76
D	1804	40,0	94
A	1914	41,0	100

Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse zeigt die folgende Abbildung.

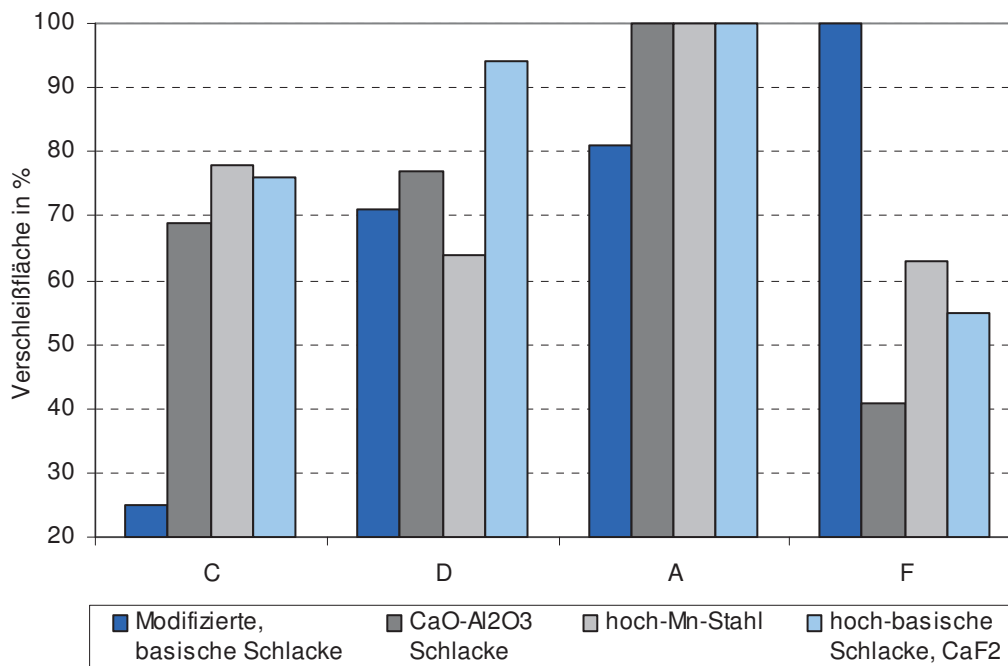


Abbildung 110: Verschleißfläche nach den Induktionstiegelofenversuchen mit unterschiedlichen Schlacken bzw. hoch-Mn-haltigem Stahl

Alle diese Sorten sind kohlenstoffgebunden, gebrannt, pechgetränkt und getempert nach dem Tränken. Die unterschiedlichen Rezepturen stellen die Basis für eine höhere oder niedrigere Korrosionsbeständigkeit der Schieberplatten unter verschiedenen Prozessbedingungen dar.

1. Versuch mit einer modifizierten basischen Schlacke

Wie auch bei der vorigen Versuchsserie mit der gleichen Schlacke, zeigte die Sorte C die besten Ergebnisse. Allerdings ist der große Unterschied zu den anderen Sorten durchaus überraschend. Die physikalischen Eigenschaften der Versuchssteine (Rohdichte, Porosität) entsprechen den Vorgaben. Der Versuch wurde wiederholt und die Resultate haben die gleiche Tendenz gezeigt.

Bei den mineralogischen Untersuchungen wurden die Verschleißreaktionen für diese Versuchsserie verglichen.

Bei der Sorte C zeigen die Zirkonmullitkörner einen Vorverschleiß im Vergleich zu den Tonerdekörnern und dem Matrixbereich (Abbildung 111).

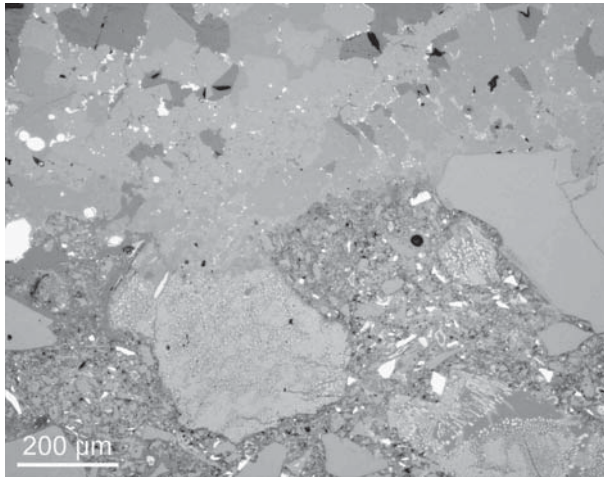


Abbildung 111: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Sorte C nach einem Verschlackungsversuch im Induktionstiegelofen

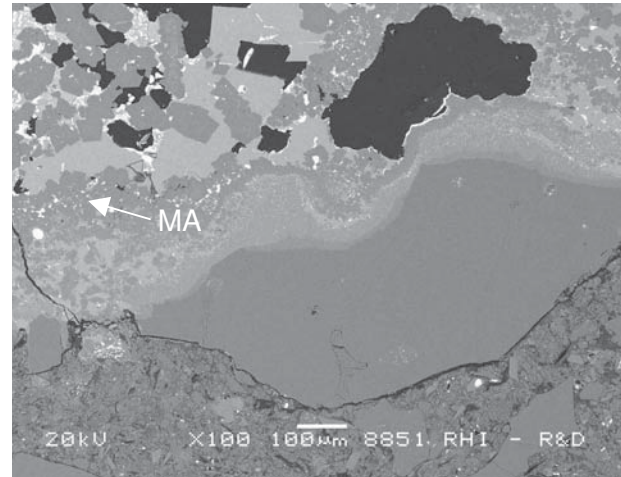


Abbildung 112: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte C - Spinellneubildung

Abbildung 112 zeigt die kettenförmigen MA-Spinellneubildungen, die auch MnO beinhalten. Rund um die Edelkorundkörner, die in direktem Kontakt mit der Schlacke stehen, bildet sich ein mehrschichtiger Reaktionsbereich aus (Abbildung 113). Die Oberfläche von Edelkorund hat mit Calciumoxid reagiert und CA_6 (Nr. 1) sowie CA_2 (Nr. 2) gebildet. Gehlenit ist mit der Nummer 3 in der Abbildung markiert. Neugeformter MA-Spinell mit 5% MnO ist vorhanden (Nr. 4).

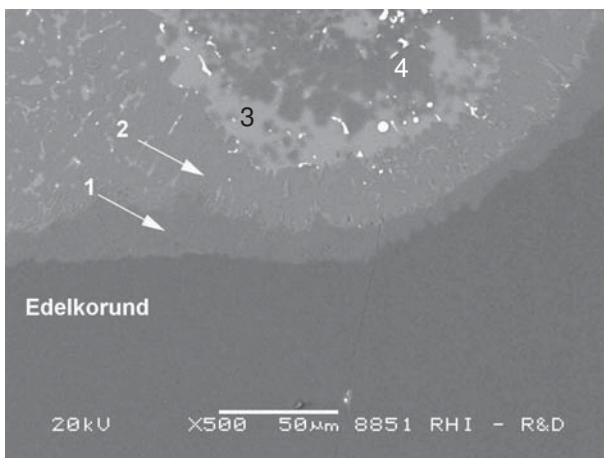
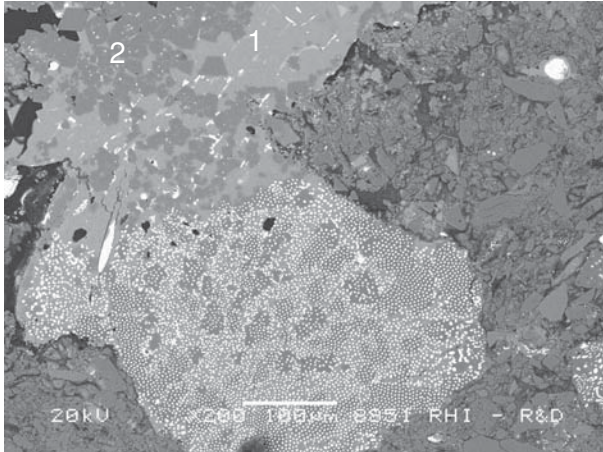


Abbildung 113: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild – Detailbild der Abbildung 111

- 1... CA_6 ,
- 2... CA_2 ,
- 3... C_2AS ,
- 4... $(Mg,Mn)Al_2O_4$ mit 5 Masse% MnO

Die Plattensorte C enthält Zirkonmullit. Der Vorverschleiß des Gefüges ist durch die Zirkonmullit-Korrosion bestimmt. Zirkonmullit hat mit CaO reagiert (Abbildung 114) und Gehlenit gebildet (Nr. 1). Weiters wurde MA-Spinell mit 5% Manganoxid (Nr. 2) festgestellt.



1... C_2AS ,
2... $(Mg,Mn)Al_2O_4$ mit 5 Masse% MnO

Abbildung 114: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte C - Reaktion von Zirkonmullit

Das Lichtmikroskopiebild der Verschleißfront der Sorte F zeigt einen leichten Vorverschleiß des Grobkorns vor dem kohlenstoffhaltigen Matrixbereich (Abbildung 115). Die Tabulartonerde hat mit CaO unter Bildung der gleichen Phasen wie bei Sorte C, und zwar CA_6 und CA_2 , reagiert.

Die gleiche leichte Tendenz zu einem Grobkornvorverschleiß ist bei der Sorte D zu sehen (Abbildung 116).

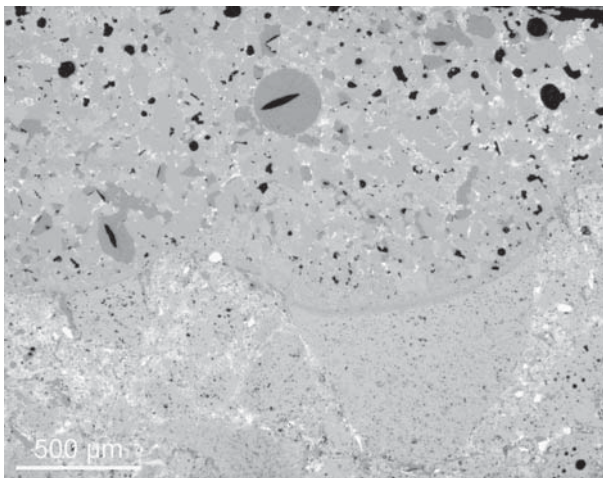


Abbildung 115: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Sorte F nach einem Verschlackungsversuch im Induktionstiegelofen

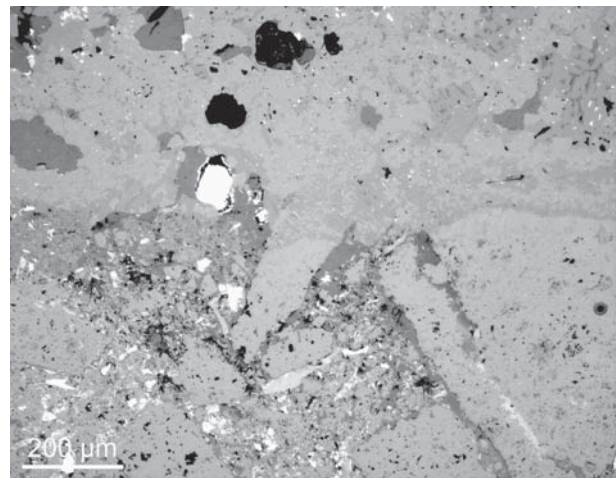


Abbildung 116: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Sorte D nach einem Verschlackungsversuch im Induktionstiegelofen

Das vorteilhafte Verhalten des Zirkonkorunds im Vergleich zu Zirkonmullit ist im Bild Abbildung 117 zu erkennen, wobei kein Vorverschleiß des Zirkonkorunds stattfindet. Zirkonkorund- und Tabulartonerdegroßkörner weisen die gleiche Korrosionsbeständigkeit auf. Der Mechanismus, wie sich Zirkonkorund in der Schlacke löst, ist in Abbildung 118 genauer abgebildet. Der Korundanteil reagiert mit CaO und bildet Calciumaluminat (CA_6 , CA_2). Teilweise schützt Zirkonoxid den Korund (Pfeil in Bild 117).

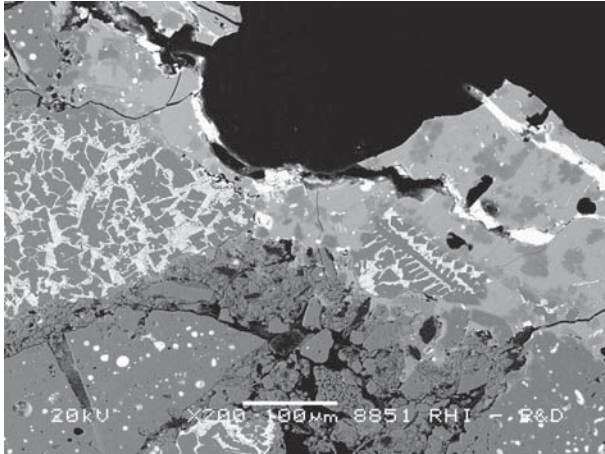


Abbildung 117: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte D – gleichmäßige Verschleißfront

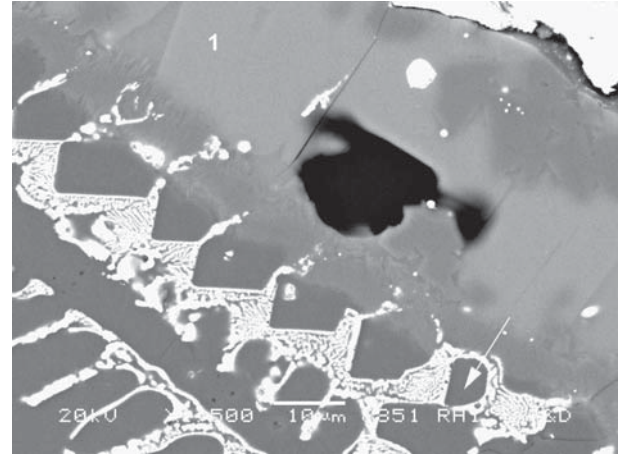


Abbildung 118: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Lösung von Zirkonkorund

2. Versuch zur Simulation einer Calciumbehandlung des Stahls (CaO-Al₂O₃-Einschlüsse)

Die Plattensorte F - eine von ihrer Rohstoffbasis her einfache und reine Sorte - hat die deutlich beste Korrosionsbeständigkeit gegen diese Schlacke gezeigt. Das fehlende SiO₂ (bzw. Mullit) im Gefüge bringt den Vorteil gegen den Calciumangriff. Andererseits besitzt die Sorte C (enthält Zirkonmullit, Edelkorund, Magnesiumoxid), wie schon in der ersten Versuchsserie eine gute Haltbarkeit gegen CaO, wobei aber der Unterschied zur Sorte D (enthält Zirkonkorund, Tabulartonerde, höhere Anteil von Si-Metall) nicht sehr groß ist.

Die Matrix und die Tonerdekörner zeigen gleichmäßigen Verschleiß bei der Sorte F (Abbildung 119). Mit dem Tonerdeteil der Rezeptur bilden sich Calciumaluminat (CA_6 , CA_2 , CA) und Gehlenit.

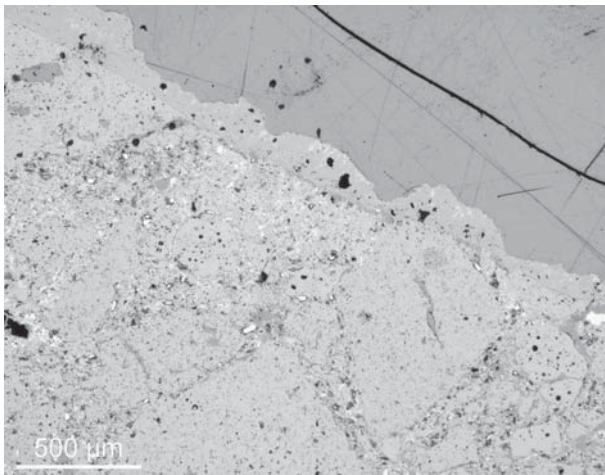


Abbildung 119: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Sorte F nach einem Verschlackungsversuch im Induktionstiegelofen

Der Zirkonkorund im Gefüge der Sorte D wirkt deutlich korrosionsbeständiger als der Matrixbereich daneben (Abbildung 120). Der Korundanteil hat mit CaO aus der Schlacke CA_2 und Gehlenit gebildet.

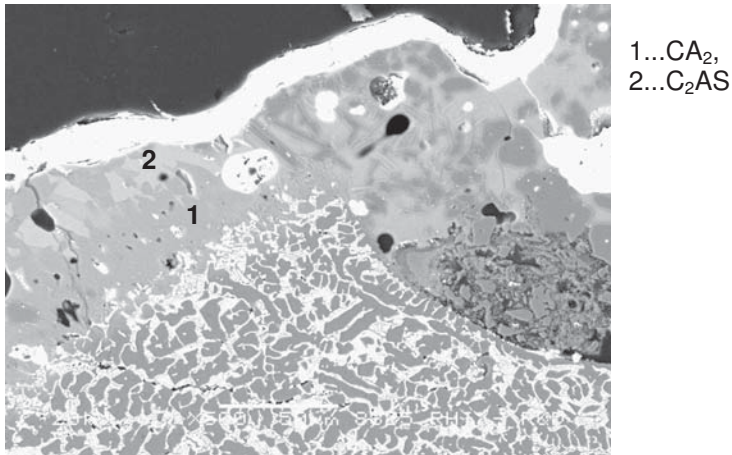


Abbildung 120: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte D

3. Versuch zur Simulation der Aggressivität eines hochmanganhaltigen Stahls

Die Tonerdesorten ohne Zirkonmullit-Zusatz zeigten die beste Korrosionsbeständigkeit in diesem Versuch mit hoch-Mangan-haltigem Stahl. Durch eine Reaktion mit Luftsauerstoff hat sich Manganoxid gebildet, welches mit den Refraktäroxiden reagiert hat. Die Versuchsdauer von 10 Stunden war im Vergleich zu den anderen Versuchen lang, aber das Gesamtverschleißniveau ist trotzdem nicht besonders hoch. Es wurde eine Argon-Spülung über dem Badspiegel eingesetzt, um eine praxisnähere Situation zu simulieren. Dadurch wurde das Angebot an Luftsauerstoff verringert und die Bildung von Manganoxid verlangsamt. Der Mangangehalt wurde zu Beginn des Versuchs mit 7% gemessen und lag nach dem Versuch bei 4,5%. Teil des Mangans hat oxidiert und mit den Refraktäroxiden reagiert, was in den mineralogischen Untersuchungen festgestellt wurde. Ohne die Argonspülung wäre mit einem noch niedrigeren Mangangehalt zu rechnen gewesen. Durch den Versuch wurde die Wichtigkeit der Sauerstoffzufuhr erkannt, wenn die Aggressivität von Mangan gegenüber Feuerfestteilen beurteilt werden soll.

Die Sorte F bzw. D haben die besten Ergebnisse erzielt. Die Verschleißfront von Sorte F ist in Abbildung 121 dargestellt. Im Matrixbereich hat eine beschleunigte Reaktion bzw. Lösung im Vergleich zu den Grobkörnern stattgefunden.

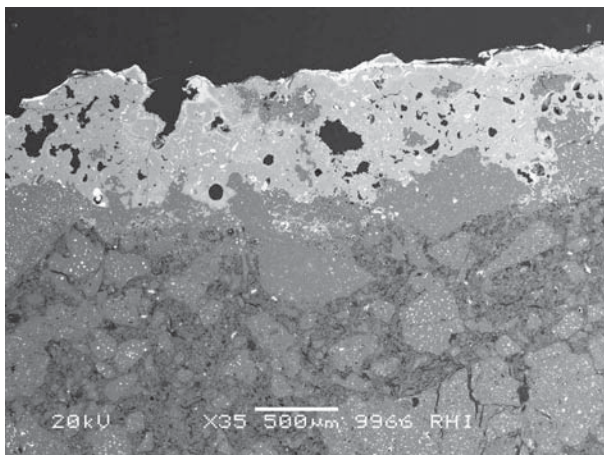
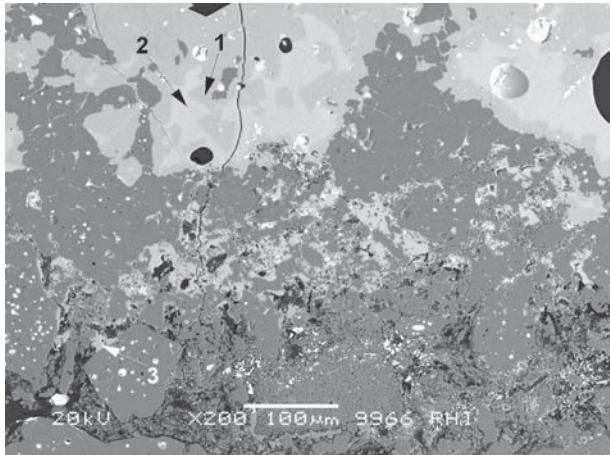


Abbildung 121: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte F

Die ermittelten Phasen im reagierten Bereich sind Galaxit (Nr. 1) und Spessartin (Nr. 2) (Abbildung 122). In der Gefügematrix wurde metallisches Mangan bzw. Mn-Si in Form von feinen Partikeln festgestellt.



1...mA,
2...m₃AS₃

Abbildung 122: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte F - Detailbild

Der Reaktionsbereich der Sorte C mit dem deutlichen Matrixvorverschleiß ist in Abbildung 123 dargestellt. Zirkonmullit ist stark korrodiert (Abbildung 124).

Die Reaktionsprodukte in der anhaftenden Schicht sind ähnlich mit jenen der vorher genannten Sorte F, nämlich Galaxit - in diesem Fall mit eingebauten kleinen Mengen von MgO (Nr. 1) - und eine Glasphase (Nr. 2) (Abbildung 125). Auch in der Gefügematrix sind diese Phasen zu finden. Als Unterschied zu anderen Plattensorten, enthält Sorte C MgO und damit während des Herstellungsprozesses entstandenen MA-Spinell. In diesem Fall kann ein Mischspinell bestehend aus Al₂O₃, MgO und MnO (ein Spinell-Galaxit Mischspinell) entstehen.

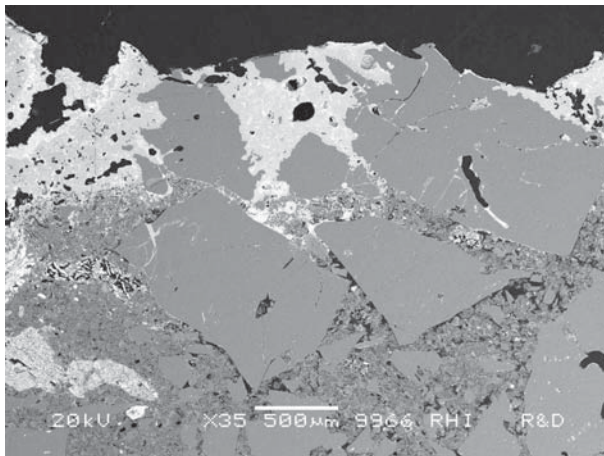


Abbildung 123: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte C mit Matrixvorverschleiß

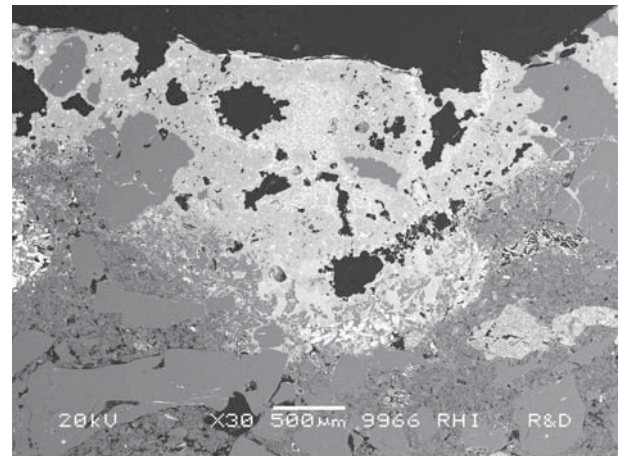
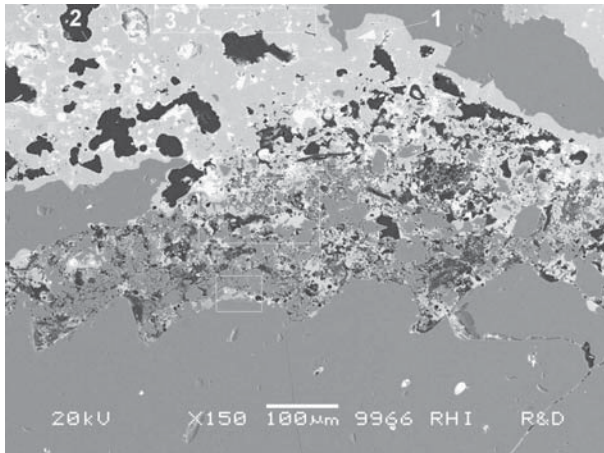


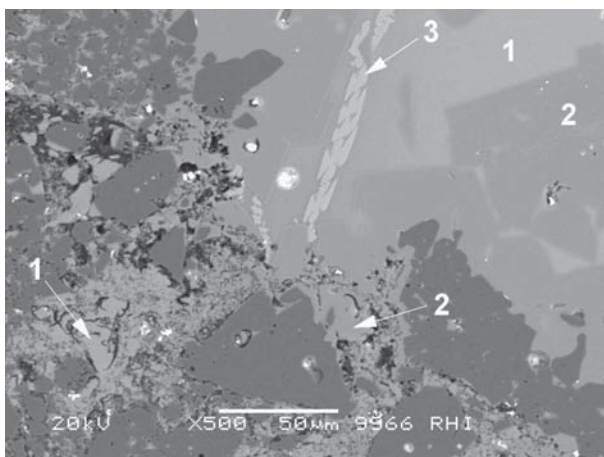
Abbildung 124: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte C - Zirkonmullitkorrosion



1...mA,
2...Glasphase

Abbildung 125: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte C - Detailaufnahme

Wie auch bei der Sorte C, findet eine voreilende Lösung von Zirkonmullit bei Sorte A statt. Die sonstigen gebildeten neuen Phasen sind vom Fehlen von MgO abgesehen ähnlich wie bei Sorte C. Die Gefügematrixbestandteile haben mit Manganoxid eine Glasphase gebildet (Nr. 1), die auch in der anhaftenden Schicht festgestellt wurde (Abbildung 126). Weiters wurden Galaxit (Nr. 2) und Tephroit (Nr. 3) festgestellt.



1...Glasphase,
2...mA,
3...m₂S

Abbildung 126: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte A

4. Versuch mit einer hoch-basischen Pfannenschlacke mit Flusspat

Das deutlich höchste Gesamtverschleißniveau wurde in diesem Versuch erreicht. Die Versuchsdauer betrug nur drei Stunden. Es gibt einen sehr großen Unterschied zwischen der besten und der schlechtesten Plattensorte. Die Reihenfolge ist die gleiche wie im zweiten Versuch mit der calciumaluminatischen Schlacke. Der Einfluss des Flussspats - die Erniedrigung der Schlackenviskosität - ist eindeutig feststellbar und der Gesamtverschleiß daher viel höher. Die reine Tonerde-Sorte F zeigt um 45% weniger Materialverlust als Sorte A. Der Unterschied zwischen Sorte C (mit Zirkonmullit, Edelkorund, Magnesia) und Sorte D (mit Zirkonkorund, Sintertonerde) ist wieder etwas überraschend, aber Sorte C hat mehrmals gute Ergebnisse gegenüber basischen Schlacken gezeigt.

In den folgenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist die Verschleißfront am Beispiel der Sorten F (Abbildung 127), C (Abbildung 128) und D (Abbildung 129) zu sehen. In allen Fällen ist der Vorverschleiß des Matrixbereiches zu erkennen. Steineigene

Aluminiumoxide bzw. Mullit (Sorte C) haben mit Calciumoxid der Schlacke zu Calciumaluminaten und Calcium-Aluminium-Silikaten reagiert und wurden dadurch korrodiert.

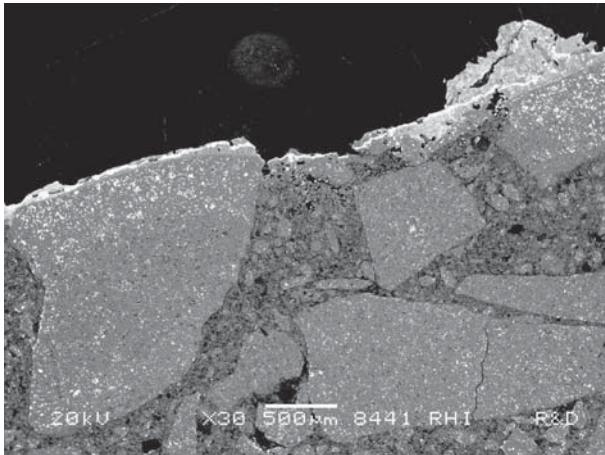


Abbildung 127: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte F

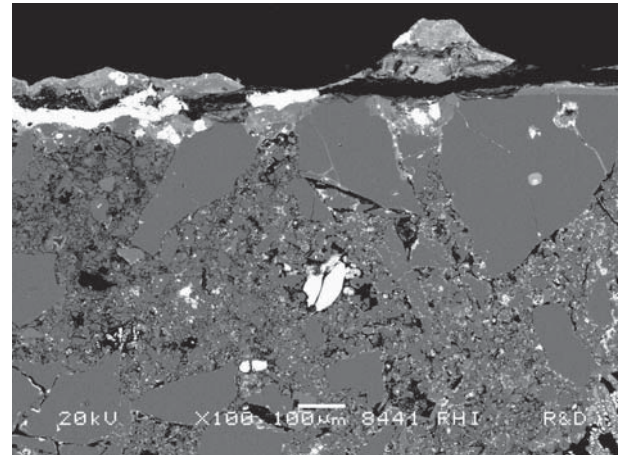


Abbildung 128: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte C

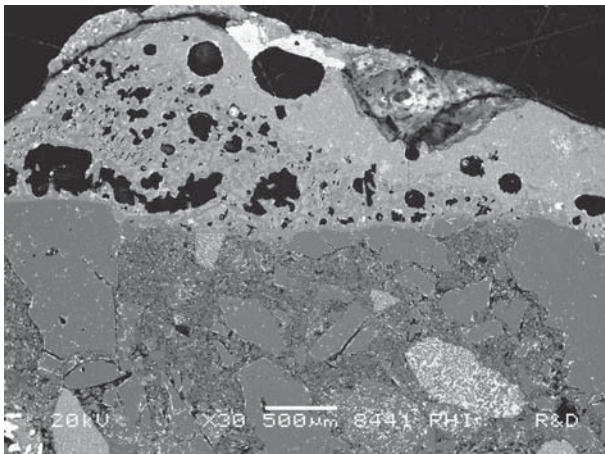


Abbildung 129: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Sorte D

7.2 Drehrohrofenversuche

7.2.1 Beschreibung der Versuchsmethodik

Der Drehrohrofen wird zur Bestimmung der Verschleißfestigkeit von Feuerfestmaterialien bei Temperaturen bis maximal 1700°C in oxidierender Atmosphäre unter Einwirkung von bewegter Schlacke oder als Oxidationstest ohne Schlacke eingesetzt.

Für die Durchführung des Versuches wird der Ofen mit den Versuchssteinen zugestellt. Es werden mindestens drei Steine per Versuchsmaterial verwendet, wobei der mittlere Stein für die Verschleißbestimmung nach dem Versuch verwendet wird.

Die Prozessbedingungen wie Prüftemperatur, Prüfdauer, Schlackenzusammensetzung und Schlackenwechselzyklus können variieren.

Der Unterschied zu Verschleißtests im Induktionstiegelofen ist die rotierende Ofenbewegung.

Die Auswertung erfolgt durch eine Bestimmung des Flächenverschleißes der Steine auf der in Längsrichtung geschnittenen Steinoberfläche. Der Verschleiß wird auf einer durchsichtigen Folie nachgezeichnet und in Folge mit einer rechnergestützten Flächenberechnung bestimmt. Die Resultate der Steine von einem Versuch werden miteinander verglichen.

Mit dem Drehrohrofen im Technikum Leoben wurden Tests mit einer modifizierten Pfannenschlacke durchgeführt. Dabei wurde die Korrosionsbeständigkeit der untersuchten Materialien gegen den Schlackenangriff ermittelt.

Zweitens wurde die Gießkanalreinigung (Freibrennen) mittels Sauerstofflanze im Labormaß simuliert. Das Freibrennen verursacht durch die exotherme Reaktion zwischen Sauerstoff und Eisen bzw. Begleitelementen eine sehr hohe Temperatur. Bei der hohen Temperatur werden korrosive Reaktionen, die zwischen Refraktäroxiden und gebildeten Oxiden der Schmelze ablaufen, beschleunigt. Zusätzlich wird durch Sauerstoffblasen eine voreilende Oxidation des Bindekohlenstoffs verursacht.

Der Verschleiß, welcher sich durch verschiedene Arten des Freibrennens ergibt, wurde für eine Auswahl an Schieberplattensorten untersucht. Auch das Zusammenwirken von Schlackenangriff und Freibrennen wurde ermittelt. Mit einer zusätzlichen Schlacke wurde das Eindringen von Schlacke in den Gießkanal und die Reaktion mit der Schieberplatte simuliert. In Folge wird der Gießkanal mit einer Lanze gereinigt und die korrosiven Reaktionen können beschleunigt ablaufen.

7.2.2 Versuchsbedingungen und Plattensorten

Versuche wurden mit den unten tabellierten Plattenmaterialsarten in dem Drehrohrofen gefahren. Im ersten Versuch wurde die modifizierte Pfannenschlacke eingesetzt. Mit einem weiteren Versuch wurde das Freibrennen des Gießkanals mit einer Sauerstofflanze simuliert und abschließend die Auswirkung von kombiniertem Schlackenangriff und Sauerstoffeinsatz untersucht.

Für die Versuche wurden folgende verschiedene Standard-Schieberplattensorten eingesetzt:

Tabelle 29: Schieberplattensorten für die Drehrohrofenversuche

	Schieberplattensorten					
	J	K	N	A	C	E
Keramische Bindung	X					
Kohlenstoffbindung		X	X	X	X	X
Imprägnierung	X			X	X	X
Tonerde	X	X	X	X	X	X
Zirkonoxid-Träger	X			X	X	X
Mullit	X					
Calcinierte Tonerde		X	X	X	X	X
Metallpulver		X	X	X	X	X
Magnesia-Träger					X	
Kohlenstoff-Träger				X	X	X

Versuche mit einer modifizierten Pfannenschlacke

Die Ofentemperatur wurde mittels Gasbrenner auf 1650 °C eingestellt. Eine synthetisch-hergestellte, pulverförmige Schlacke (1,5kg) wurde in den Drehrohrofen eingegeben und mittels Gasbrenner geschmolzen. Die gleiche Schlacke wurde auch in den vorher beschriebenen Versuchen mit dem Induktionstiegelofen eingesetzt.

Zusammensetzung der Versuchsschlacke

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	B=C/(A+S)
38	11	10	5	25	11	1,81

Die Schlacke wurde nach einer Stunde gewechselt. Beim Schlackenwechsel wurde die gebrauchte Schlacke ausgekippt und eine neue fertiggemischte Schlacke mit der gleichen Zusammensetzung eingegeben. Die Versuchsdauer nach dem Aufheizen betrug zwei Stunden.

Versuche mit einer Sauerstofflanze

Das Freibrennen des Gießkanals wurde durch das Einsetzen einer Sauerstofflanze simuliert.

Nach dem Aufheizen des Ofens auf 1650 °C wurde diese Temperatur noch eine Stunde gehalten und danach die Gaszufuhr gestoppt. Die Spitze der Sauerstofflanze wurde in den Ofen eingesetzt. Die Stahllanze hat sich durch die existierende Hitze im Ofen und den langsam eingedüsten Sauerstoff entzündet. Der Ofen war während des Lanzenbrennens in der leicht nach vorne gekippten Position, sodass die Schmelze herausfließen konnte. Die Lanze wurde gleichmäßig – angepasst an den Schmelzvorgang der Lanze – in den Ofen weiter eingeführt. Vier Lanzen wurden nacheinander verwendet. Die Lanze wurde manuell weiter bewegt und dabei auf einem Stützstativ mit Rädern gehalten, um eine ruhige Führung der Lanze zu gewährleisten. Der Brennwinkel der Lanze - „schräg gegen die Steine“ - wurde mittels des Stützstativs fixiert (siehe nachfolgende Abbildungen).



Abbildung 130: Freibrennversuch im Labormaßstab

Versuche mit Schlacke und Sauerstofflanze

Bei der kombinierten Fahrweise wurde zuerst zweimal die Schlacke im Ofen wie vorher beschrieben eingesetzt und danach der Ofen leer gekippt. Als nächstes wurde Sauerstoff eingeblasen und wie auch oben beschrieben vier Sauerstofflanzen hintereinander im Ofen „eingeschmolzen“.

7.2.3 Ergebnisse der Drehrohrofenversuche

Die Ergebnisse der drei unterschiedlichen Versuchsreihen im Drehrohrofen sind in den folgenden Tabellen und den Abbildungen F, J und U dargestellt.

1. Versuch mit der Schlacke (2 Schlackenchargen), ohne Verwendung der Sauerstofflanze

Plattensorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
K	0	0	0
N	100	4,5	8
E	240	5,0	20
J	430	6,0	36
A	1160	14,5	97
C	1200	16,5	100

2. Versuch mit Verwendung der Sauerstofflanze (vier Lanzen) ohne Schlacke

Plattensorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
J	3300	23,5	69
A	3900	29,0	81
C	4000	31,0	83
N	4400	32,5	92
E	4700	36,5	98
K	4800	38,0	100

3. Versuch mit der Schlacke (2 Schlackenchargen) und mit der Sauerstofflanze (vier Lanzen)

Plattensorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
K	1760	15,5	63
N	2020	16,5	72
E	2110	16,5	75
J	2490	18,5	89
C	2650	20,5	94
A	2810	20,0	100

Die Ergebnisse zeigen das unterschiedliche Verschleißverhalten der Sortengruppen. Das Verschleißmuster ist in jedem Versuch anders und hängt von der jeweils durchgeführten Prozedur ab. Das Verschleißmuster auf den Steinen durch den alleinigen Kontakt mit Pfannenschlacke ist relativ flach, da die Verschleißtiefe sehr niedrig ist. Das Sauerstoffblasen mit den Lanzen verursacht eine tiefe, aber auch sehr breite Verschleißfläche, da der Sauerstoff punktuell eingeblasen wurde. Siehe dazu die folgenden Abbildungen.



Abbildung 131: Sorte E nach dem Versuch mit der Schlacke



Abbildung 132: Sorte C nach dem Versuch mit der Schlacke



Abbildung 133: Sorte E nach dem Versuch mit der Lanze



Abbildung 134: Sorte C nach dem Versuch mit der Lanze



Abbildung 135: Sorte E nach dem kombinierten Versuch



Abbildung 136: Sorte C nach dem kombinierten Versuch

Wenn man die Ergebnisse des Versuchs mit der Lanze allein und der kombinierten Fahrweise miteinander vergleicht, lässt sich der Schluss ziehen, dass die Schlackenbehandlung vor dem Freibrennen einen größeren Verschleiß durch das Freibrennen bremst.

Die kohlenstoffgebundenen ungebrannten Plattensorten sind reine Tonerdesorten ohne Zuschläge für z.B. die Gefügeflextibilisierung und weisen die beste Resistenz gegen die Pfannenschlacke auf. Nach dem Versuch mit zwei Schlacken war der Verschleiß sehr niedrig und an der Grenze der Messbarkeit. Im Gegensatz dazu haben diese Sorten die

schlechtesten Ergebnisse im Versuch mit der Lanze gezeigt. Dies spiegelt die Erfahrungen aus dem Praxiseinsatz wieder, wo diese Sorten unter Oxidation leiden aber gleichzeitig ein gutes Korrosionsverhalten besitzen. Bei der kombinierten Fahrweise zeigten diese Sorten auch das beste Verschleißverhalten. Es ist daher anzunehmen, dass die gute Schlackenbeständigkeit auf den gesamten Verschleiß großen Einfluss gehabt hat.

Die keramisch-gebundene Tonerdesorte J zeigte sich vorteilhaft im Versuch mit dem Freibrennen. Durch die keramische Bindung wird die Beständigkeit gegen einen Oxidations-Angriff und Heißerosion deutlich verbessert. Die Rohstoffkomponenten, wie Mullit und Zirkonmullit, ergeben wieder die Grundlage für die Korrosionsbeständigkeit, die nur moderat war. Bei kombinierter Fahrweise ordnet sich die Beständigkeit der Sorte im Vergleich zu anderen Sorten wie im Versuch mit der Schlacke ein.

Die kohlenstoffgebundenen, gebrannten Sorten zeigen allgemein gesehen nur ein durchschnittliches Verschleißverhalten. Die niedrigere Korrosionsbeständigkeit dieser Sorten ergibt sich durch Zusätze wie Zirkonmullit (Sorte A und C). Ohne die Zugabe von Zirkonmullit, wie bei der Sorte E, ist das Korrosionsverhalten besser. Dies ist auch aus den Versuchen mit der kombinierten Fahrweise zu sehen. Die unerwartet gute Beständigkeit der Sorte A und C gegen den Angriff mit der Sauerstofflanze könnte durch die gute Matrixbindung erklärt werden.

Insgesamt haben diese Versuche sehr gut die Erfahrungen der Praxiseinsätze mit verschiedenen Sortesgruppen widergespiegelt. In der Praxis wird der Gießkanal immer mittels Sauerstofflanze gereinigt. Der negative Einfluss auf die Feuerfestteile wurde oft diskutiert, aber bisher nie im Labormaßstab simuliert.

Mit der beschriebenen Versuchsmethodik erscheint es schwierig die Verschleißunterschiede von Platten mit sehr ähnlicher Rezeptur und auch ähnlichem Herstellungsprozess klar definieren zu können. Durch das Reduzieren der manuellen Arbeit (z.B. der Lanzenführung) könnte die Reproduzierbarkeit der Lanzenverwendung erhöht werden.

7.3 Zusammenfassung der Laborversuche und Ansätze zur Werkstoffentwicklung

In den Laborversuchen wurden unterschiedliche Standardschieberplattensorten unter verschiedenen aggressiven Bedingungen beansprucht. Damit wurde die Korrosionsbeständigkeit der Sorten miteinander verglichen.

Einerseits wurden Induktionstiegelofenversuche mit ausgewählten Pfannenschlacken, aber auch mit Mangan-legiertem Stahl durchgeführt. Im Drehrohrföfen wurde die Gießkanalreinigung mittels Sauerstofflanze in Kombination mit einer Schlackebehandlung simuliert.

Jene Plattensorten, deren Rezeptur rein auf Tonerde basiert, erzielten sehr gute Ergebnisse in allen Induktionstiegelofenversuchen, unabhängig davon welche korrosiven Reaktionen stattgefunden haben. Sorten K, N und F werden zu diesen reinen Al_2O_3 -Sorten gezählt.

Durch Verwendung von weiteren Additiven wird die Korrosionsbeständigkeit in den meisten Fällen verschlechtert. Die Additiven dienen dazu, z.B. die Gefügeflextibilität oder Oxidationsbeständigkeit zu verbessern. Eine interessante Ausnahme ist die Sorte C, die trotz der Additiven einen wesentlichen Unterschied zu anderen ähnlichen Plattensorten zeigt.

Bei den mineralogischen Untersuchungen wurden ähnliche Reaktionsprodukte wie in den Untersuchungen der gebrauchten Schieberplatten im vorigen Kapitel festgestellt. Calciumaluminat bzw. Calciumaluminiumsilikate wurden gebildet. Beim Vorhandensein von

MgO wurde MgO-Al₂O₃-Spinell gebildet und weiters MnO und FeO in kleinen Mengen in das Gitter eingebaut. Wenn eine hohe Menge an Manganoxid an den Reaktionen teilgenommen hat, wurden Galaxit und Spessartin gebildet.

Auch bei den thermochemischen Simulationen wurden größtenteils die gleichen Phasen als Reaktionsprodukte erhalten. Das gute Ergebnis der Sorte C bei den Laborversuchen konnte in den Simulationen nicht bestätigt werden. Nach den Simulationen haben die Sorten A und C circa die gleiche Korrosionsbeständigkeit gezeigt. Die Sorte F hat sowohl im Laborversuch als auch in der Simulation sehr gute Beständigkeit gezeigt.

Bei den Drehrohrofenversuchen sind die Einzelergebnisse der Versuchssorten nicht eindeutig interpretierbar. Wenn aber die unterschiedlichen Gruppen der Plattensorten beobachtet werden, kann ein jeweils ähnliches Verschleißverhalten festgestellt werden. Die Sorten auf Basis von reinen Al₂O₃-Rohstoffen (ungebrannt, kohlenstoffgebunden) zeigen die beste Haltbarkeit gegen den Schlackenangriff, aber leiden zumeist unter dem oxidierenden Einfluss der Sauerstoffflanze. Im Vergleich dazu werden die keramisch gebundenen Sorten durch den Sauerstoff wesentlich weniger angegriffen. Diese Ergebnisse stimmen mit den Praxiserfahrungen in den Stahlwerken gut überein.

Die gewonnenen Laborergebnisse und weiters die mineralogischen Untersuchungen haben Fragen über den Einfluss der einzelnen Rohstoffkomponenten aufgeworfen. Einerseits war der Unterschied zwischen der üblicherweise in den Schieberplatten verwendeten Tabulartonerde und dem in einigen Sorten eingesetzten Edelkorund von Interesse. Andererseits hat nach den besonders guten Ergebnissen der Sorte C der Einfluss der Magnesia-Zugabe zu den Aluminaplatten eine genauere Untersuchung gefordert. Der Vorverschleiß des Zirkonmullits stellt die Fragen nach einer alternativen Komponente gleicher erwarteter positiver Wirksamkeit auf das thermomechanische Verhalten.

8 Werkstoffentwicklung

8.1 Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von kohlenstoffgebundenen Hochtonerde Schieberplatten

Auf Basis der Ergebnisse der in den vorigen Kapiteln beschriebenen Verschleißuntersuchungen mit dem Induktionstiegelofen und dem Drehrohrföfen wurden weitere Induktionstiegelofenversuche durchgeführt, um den Einfluss von einzelnen Rohstoffen in Schieberplatten auf die Korrosionsbeständigkeit genauer zu untersuchen.

Als Vergleichssorte wurde jeweils eine hinsichtlich ihrer Zusammensetzung passende Standardsorte herangezogen. Die Standardsorten wurden aus der Produktgruppe der kohlenstoffgebundenen, gebrannten Tonerdesorten gewählt. Produkte dieser Gruppe werden in einem sehr breiten Anwendungsbereich und in den meisten Schiebersystemen mit einer hohen Beständigkeit eingesetzt. Ein vertieftes Wissen über die Korrosionsphänomene dieser Sorten ist daher von großem Interesse für die weitere Entwicklung von Schieberplatten. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen für andere Produktgruppen weiter genutzt werden.

Die sehr guten Ergebnisse der Plattensorte C haben zum einen den Anstoß für weitere detaillierte Versuche gegeben.

Zum anderen haben die vielversprechenden Erfahrungen in der Praxis mit der neueren Sorte D auch das Interesse für eine mögliche Optimierung mittels Korrosionsversuchen geweckt.

8.1.1 Einfluss des Einsatzes von Edelkorund als Ersatz für Tabulartonerde

Sowohl Sintertonerde als auch Edelkorund werden in hochqualitativen Schieberplattensorten verwendet. Sintertonerde wird in allen Korngrößen von Feinkorn bis zu Grobkorn mit 2-3 mm eingesetzt. In den Edelkorundrezepten wird aber zusätzlich zu Edelkorund Sintertonerde im Feinkornbereich zugegeben. Bei allen Sorten wird calcinierte Tonerde als feinste Tonerde verwendet.

Der direkte Einfluss von Sintertonerde bzw. Edelkorund auf die Korrosion war Gegenstand der Untersuchungen. Die höhere spezifische Kristallgrenzfläche von Sintertonerde könnte einen negativen Einfluss auf die Korrosion haben. Andererseits ist es möglich, dass sich die Sintertonerde besser mit der Matrix verbindet als die runderen Edelkorundkörner.

Die Schieberplattensorte F besteht aus Sintertonerde, zusätzlich wird calcinierte Tonerde, Metallpulver und ein Kohlenstoffträger eingesetzt. Versuchsweise wurden in dieser Sorte alle Sintertonerdekörnungen durch Edelkorundkörnungen ersetzt. In einem Induktionstiegelofenversuch wurde die Auswirkung auf die Korrosionsbeständigkeit geprüft. Die verwendete Schlacke war die in den vorigen Kapiteln beschriebene so genannte modifizierte basische Pfannenschlacke. Die Versuchsdauer betrug drei Stunden.

Das Resultat zeigt eine deutliche Verbesserung gegenüber korrosivem Verschleiß durch die Verwendung von Edelkorund anstelle von Sintertonerde (siehe die folgenden Abbildungen und die Tabelle).



Abbildung 137: Standard auf Basis Tabulartonerde



Abbildung 138: Variante auf Basis Edelkorund

Die Verschleißfläche der Standardsorte (in mm²) wurde mit 100% bewertet und das Ergebnis der Versuchsvariante mit diesem Wert verglichen.

Tabelle 30: Versuchsvarianten - Edelkorund

Plattensorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Versuchsvariante auf Basis Edelkorund	540	19,0	69
Standard F auf Basis Sintertonerde	780	26,0	100

Die positiven Ergebnisse dieses Versuchs werden in der weiterführenden Produktentwicklung dieser Schieberplattensorte für den Einsatz bei stark korrosiven Bedingungen zu berücksichtigen sein.

8.1.2 Einfluss einer MgO- bzw. Spinellzugabe

Sorte C zeigte eine sehr gute Beständigkeit gegenüber basischen Schlacken, wie im vorigen Kapitel „Laborversuche“ beschrieben. Der Einfluss der MgO-Zugabe bei dieser Sorte wurde mittels Induktionstiegelofenversuch mit der in den vorigen Kapiteln beschriebene, modifizierte basische Pfannenschlacke, untersucht. Die Versuchsdauer betrug neun Stunden mit stündlichen Schlackenwechsel.

Die Standardvariante weist einen Gehalt von 2 % Sintermagnesia auf. Dieser Anteil von MgO wurde in den Versuchsvarianten erhöht (5%, 7,5% und 10%) bzw. wurde eine Variante ohne MgO im Versuch verwendet. Die Vervollständigung des Rezeptes auf 100% wurde durch Anpassungen bei den entsprechen Tonerdekörnungen vorgenommen. Die sonstigen Rohstoffkomponenten blieben gleich.

Die Verschleißfläche der Standardsorte (in mm²) wurde mit 100% bewertet und die Ergebnisse der Versuchsvarianten damit verglichen.

Tabelle 31: Ergebnisse Induktionstiegelofenversuch – MgO Zusatz

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Variante mit 10% MgO	590	25,0	45
Variante mit 7,5% MgO	600	26,0	48
Variante mit 5% MgO	720	28,5	57
Standardsorte mit 2% MgO	1260	37,5	100
Variante ohne MgO	1780	50,0	141

Die Magnesia-Zugabe verbesserte deutlich die Korrosionsbeständigkeit. Je mehr MgO im Rezept vorhanden ist, desto kleiner ist der Verschleiß. Die Erhöhung des MgO-Anteils von 7,5% auf 10% hat zu keiner wesentlichen Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit geführt.

Die Versuchsvariante mit einem Anteil von 10% MgO wurde mineralogisch untersucht. Abbildung 139 und Abbildung 140 zeigen, wie sich eine Kette von MA-Spinell-Körnern an der Grenze Feuerfestgefüge-Schlackenschicht gebildet hat. Im Gefüge haben sogar die größeren Edelkorundkörner am Rand bzw. Al_2O_3 des Zirkonmullits mit MgO reagiert.

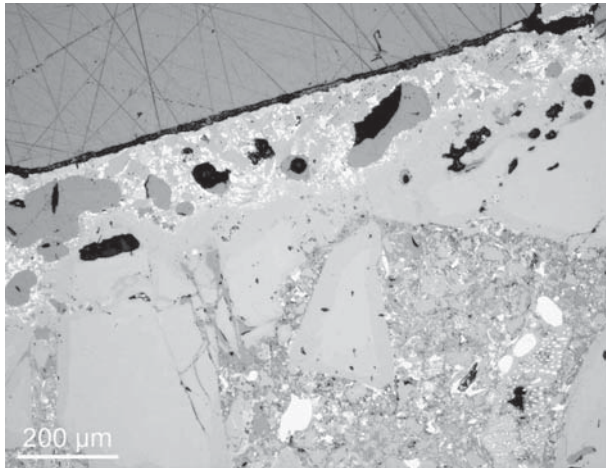


Abbildung 139: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Versuchsvariante mit 10% MgO

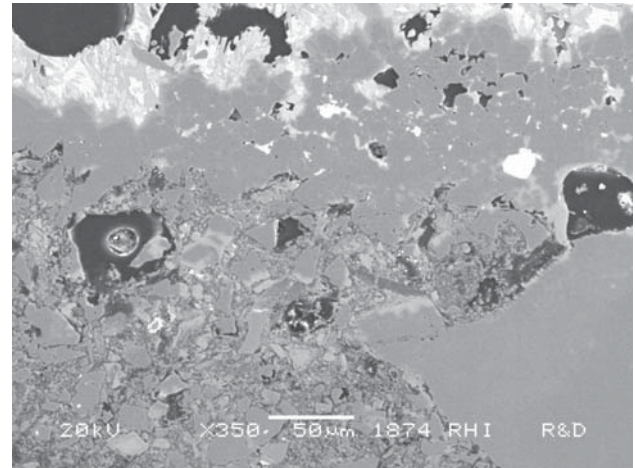


Abbildung 140: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Versuchsvariante mit 10% MgO - Bildung einer MA-Spinellkette

Die MA-Spinellkette ist auch in Abbildung 141 (Nr. 1) zu erkennen. Oberflächlich hat diese Schicht MnO bzw. teilweise auch FeO abgefangen (Nr. 2). Das Al_2O_3 des Zirkonmullits (am unteren Bildrand) hat auch mit dem MgO reagiert (Nr. 3). Es scheint so, dass die Spinellbildung auch den typischen Vorverschleiß von Zirkonmullit zumindest verlangsamt hat. Weitere vorhandene Phasen sind Anorthit (Nr. 4) und Gehlenit (Nr. 5).

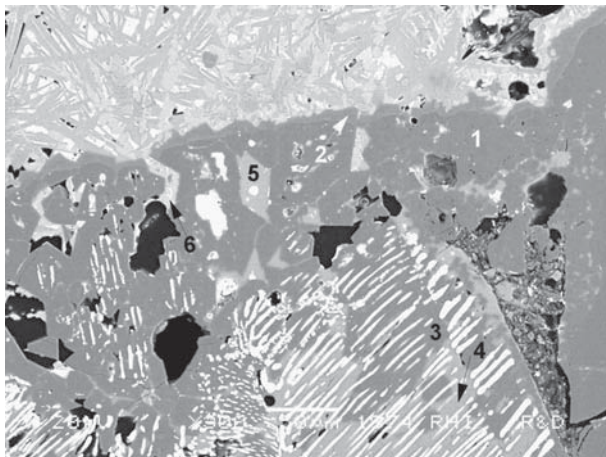


Abbildung 141: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Variante mit 10% MgO

- 1...MA,
- 2...(Mg,Mn) Al_2O_4 mit 4 Massen% MnO,
- 3...MA,
- 4... Ca_2SiO_7 ,
- 5... C_2AS

Die verwendete Schlacke weist eine relativ hohe Menge an Eisen- und Manganoxiden auf, die in dem gebildeten Spinellgitter mindestens teilweise gebunden werden könnten. Damit konnte die Bildung von niedrigschmelzenden Phasen z.B. zwischen platteneigenem SiO_2 und den Fremdoxiden MnO bzw. FeO verhindert werden. Zusätzlich reagiert das vorhandene CaO bevorzugt mit den Tonerdekörnern anstatt mit Spinell [57].

Versuch mit Ersatz von Magnesia durch Spinell

Das Volumenwachstum aufgrund der Spinellbildung kann sich auch negativ auf das Gefüge auswirken. Um die möglichen Nachteile der in-situ-Spinellbildung beim Brand zu vermeiden bzw. vermindern, wurden auch Versuchsvarianten hergestellt, wo ein Teil oder die ganze Menge der Magnesia durch Spinell ersetzt wurde.

Der eingesetzte Spinell hat eine Korngröße von 0,0 - 0,045 mm (-325mesh) und eine Zusammensetzung von 78% Al₂O₃ und 22% MgO. Es wurde nur eine so hohe Menge Spinell verwendet, wie es durch das Weglassen der 325mesh-Tonerdekörnung möglich war, d.h. maximal 17,2% Spinell-Zugabe. Die Versuchsdauer betrug neun Stunden mit stündlichen Schlackenwechsel.

Die Verschleißfläche der Standardsorte (in mm²) wurde mit 100% bewertet und die Ergebnisse der Versuchsvarianten relativ zu diesem Wert verglichen.

Tabelle 32: Ergebnisse Induktionstiegelofenversuch - Spinellzugabe

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Variante mit 9% Spinell und 2% MgO (=gesamt 3,8% MgO)	570	22,5	71
Variante mit 17,2% Spinell (=gesamt 3,8% MgO)	590	23,5	74
Standardsorte C mit 2% MgO	800	29,0	100
Variante mit 4,5% Spinell und 1% MgO (=gesamt 2% MgO)	800	30,0	100
Variante mit 9% Spinell (=gesamt 2% MgO)	980	34,0	123

Die Ergebnisse bestätigen den positiven Einfluss der Magnesia – mit einer höheren Menge ist die Korrosionsbeständigkeit besser. Der Unterschied – in welcher Form die Magnesia ursprünglich zugegeben wurde, in Spinell oder als MgO – spielt keine Rolle bei den Varianten mit insgesamt höherem MgO-Gehalt. Wenn dagegen nur insgesamt 2% MgO in Form vom Spinell (9%) zugegeben wird, ist das Resultat ca. 20% schlechter als durch die Zugabe von mindestens 1% MgO und 4,5% Spinell bzw. 2% MgO (Standardplattensorte).

Durch die Zugabe von Magnesia bzw. Spinell wurden auch die physikalischen Eigenschaften der Sorte C beeinflusst. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 33: Physikalische Eigenschaften der Versuchsarten mit MgO-Zugabe

Versuchssorte	Rdg	Rd	Por	KBF	HBF-TS
Standardsorte C	3,20	3,18	9,2	22,2	9,8
Variante ohne MgO	3,22	3,17	9,5	19,3	6,2
Variante mit 5% MgO	3,21	3,11	10,0	18,2	4,8
Variante mit 7,5% MgO	3,20	3,10	10,6	17,6	4,4
Variante mit 10% MgO	3,20	3,11	10,6	16,3	5,3

Tabelle 34: Physikalische Eigenschaften der Versuchsorten mit Spinell-Zugabe

Versuchssorte	Rdg	Rd	Por	KBF	HBF - TS
Variante mit 9% Spinell (=gesamt 2% MgO)	3,20	3,18	11,3	20,1	7,4
Variante mit 17,2% Spinell (=gesamt 3,8% MgO)	3,24	3,17	9,7	21,9	7,2
Variante mit 4,5% Spinell und 1% MgO (=gesamt 2% MgO)	3,19	3,17	11,4	16,8	7,7
Variante mit 9% Spinell und 2% MgO (=gesamt 3,8% MgO)	3,19	3,12	10,3	18,2	6,0

Abkürzungen in der Tabelle:

Rdg - Grünrohddichte in g/cm³

Rd - Rohddichte in g/cm³

Por - Porosität in Vol%

KBF - Kaltbiegefestigkeit in MPa

HBF-TS - Heißbiegefestigkeit in 1400 °C, Haltezeit 8 Minuten, in MPa. Die kalten Probekörper werden in den heißen Ofen gestellt und 8 Minuten gehalten. Der Test ist ein kombinierter Thermoschock- und Heißbiegefestigkeitstest, der in der Produktion standardmäßig verwendet wird.

Durch die Verwendung von Magnesia wurden besonders die Heißfestigkeitswerte deutlich verschlechtert. Die Heißbiegefestigkeit ist allerdings auch gesunken, wenn der Gehalt von 2% MgO der Standardsorte weggelassen wurde. Diese Ergebnisse stimmen nicht zur Gänze mit den Erwartungen überein. Laut dieser Ergebnisse ist die Standardsorte in bezug auf die physikalischen Eigenschaften die Beste. Möglicherweise könnte es sich um eine zu starke Spinellbildung handeln, wodurch das Gefüge mit feinen Rissen geschädigt wurde.

Im Tabelle 32 sind die Ergebnisse der Versuchsvarianten mit Spinell-Zugabe dargestellt. Die ersten zwei – nur mit Spinell, ohne MgO – zeigen vergleichbare Kaltfestigkeitswerte mit der Standardsorte, wieder sind aber die Heißfestigkeits- bzw. Thermoschockbeständigkeitsresultate (HBF-TS-Werte) niedriger.

8.1.3 Einfluss der Zugabe von Zirkonkorund/Zirkonmullit/Zirkonoxid

Die Schieberplattensorte C basiert auf Edelkorund mit Zuschlägen von Zirkonmullit, Metallpulvern, Kohlenstoffträgern und Sintermagnesia. Zirkonmullit wird in zwei Korngrößenbereichen eingesetzt – einem feinen (Zugabemenge 5%) und einem mittleren (Zugabemenge 10%).

Durch Versuche im Induktionstiegelofen (modifizierte basische Pfannenschlacke) wurde der Einfluss des Zirkonmullits in Sorte C auf die Korrosionsbeständigkeit untersucht. Die Versuchsdauer betrug neun Stunden mit stündlichen Schlackenwechsel.

Bei der ersten Versuchsvariante wurde der Zirkonmullit vollständig weg gelassen, ohne Ersatz durch einen anderen Zirkonoxidträger. Dabei wurde die Korngrößenverteilung des Gesamtrezeptes durch Modifizierung der Edelkorundanteile angepasst.

In der zweiten Variante wurde die Gesamt-Korngrößenverteilung mittels zweier Zirkonkorundkörnungen (0,3 - 1,0 mm und 1,0 - 3,0 mm) und einer Zirkonoxidkörnung (0,0 - 0,5 mm) modifiziert und die zwei ursprünglichen Zirkonmullitkörnungen ersetzt. Dabei wurde 2,5% von nicht stabilisiertem Zirkonoxid, 5,5% von Zirkonkorund-Mittelkorn und 7% von Zirkonkorund-Grobkorn verwendet.

Tabelle 35: Versuchvarianten – Sorte C - Zirkonkorund/Zirkonmullit/Zirkonoxid

Variante	Zirkonmullit	Edelkorund	Zirkonkorund	Zirkonoxid
Standardsorte C	5% (0,0 – 0,7mm) 10% (0,7 – 1,6 mm)	-	-	-
Versuchsvariante 1	-	erhöht zum Ausgleich	-	-
Versuchsvariante 2	-	-	5,5% (0,3 – 1,0 mm) 7% (1,0 – 3,0 mm)	2,5% (0,0-0,5 mm)

Die Verschleißfläche der Standardsorte (in mm²) wurde mit 100% bewertet und die Ergebnisse der Versuchsvarianten mit diesem Wert verglichen.

Tabelle 36: Ergebnisse Induktionstiegelofenversuch – Zirkonoxid/Zirkonmullit/Zirkonkorund

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Variante 1; ohne Zirkonoxidträger	960	37,0	72
Variante 2; mit Zirkonkorund und Zirkonoxid	1040	39,0	78
Standard mit 15% Zirkonmullit	1340	40,0	100

Ohne Zirkonmullit konnte eine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erzielt werden. Die Variante ohne jeglichen ZrO₂-Träger hat die besten Werte gezeigt, aber der Unterschied zu der Variante mit Zirkonkorund und Zirkonoxid ist nicht sehr groß.

Diese Variante wurde auch mikroskopisch untersucht. In Abbildung 142 ist die Verteilung von feinen Zirkonoxidkörnern und größeren Zirkonkorundkörnern zu sehen. Im Kontaktbereich mit der Schlacke haben Edelkorund und auch Zirkonkorund mit den Schlackenoxiden reagiert (Abbildung 143).

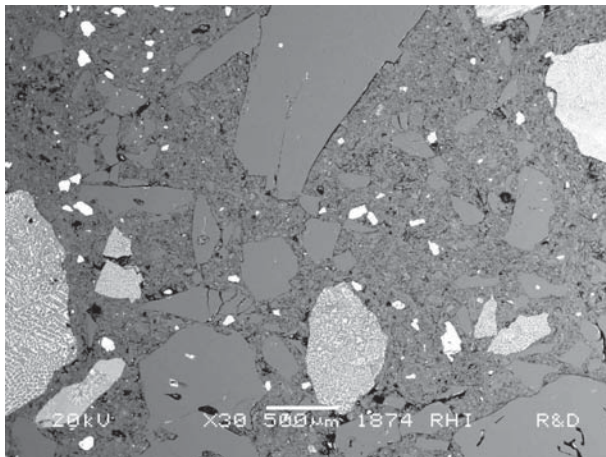


Abbildung 142: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Variante 2 von Tabelle 36

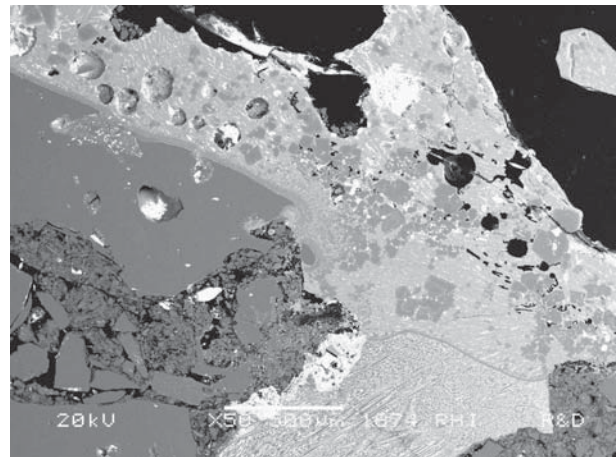


Abbildung 143: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Variante 2 von Tabelle 36

Bei der Lösung von Zirkonkorund reagiert zuerst der Korundanteil und gibt dadurch auch den Zirkonoxidanteil für die Reaktion frei (Abbildung 144). Die Reaktionsschicht auf der Korundoberfläche besteht aus Hibonit CA₆ und anderen Mineralphasen, da dieser Bereich nicht homogen ist. Die Hauptphase in der Schlacke ist Gehlenit (Nr. 1).



1...C₂AS

Abbildung 144: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Variante 2 von Tabelle 36 - Lösung von Zirkonkorund

Ein ZrO₂-Korn im direkten Reaktionsbereich zur Schlacke (Abbildung 145) hat keine neue Phasen mit den umgebenden Oxiden gebildet. Die gebildeten Calcium-Aluminium-Silikate umgeben das ZrO₂-Korn.

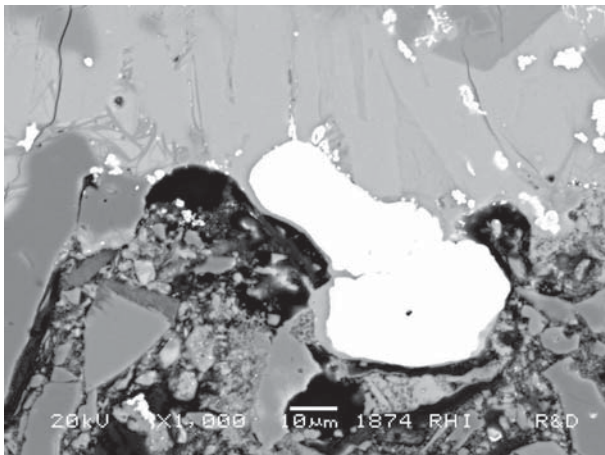


Abbildung 145: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Variante 2 von Tabelle 36 - Detail ZrO₂-Korn

Eine weitere Versuchsserie zum Einsatz von ZrO₂ wurde mit der Sorte D durchgeführt. Die Sorte wurde auf Basis von Sintertonerde entwickelt und enthält zusätzlich mehrere Kohlenstoffträger, Metallpulver und Zirkonkorund. Zirkonkorund wird mit einem Anteil von circa 15% in einer Körnung von 0,3 - 1,0 mm eingesetzt.

Folgende Versuchsvarianten wurden untersucht:

Tabelle 37: Versuchsvarianten – Sorte D mit nicht stabilisiertem Zirkonoxid/Zirkonkorund

Variante	Zirkonoxid (2,0 – 3,5 µm)	Zirkonoxid (0 – 0,5 mm)	Zirkonkorund (0,3 – 1 mm)
Standardsorte D			15%
Versuchsvariante 1	5%		
Versuchsvariante 2	5%	5%	
Versuchsvariante 3	5%	5%	10%

Wegen der hohen Zirkonoxidzugabemengen in den Versuchsvarianten ist der Zirkonoxidgehalt in der Gesamtzusammensetzung des Rezeptes teilweise deutlich höher als in der

Standardsorte. Daher konnten deutliche Unterschiede beim Verschleißverhalten im Vergleich zur Standardsorte erwartet werden.

Die Korrosionsbeständigkeit wurde mittels zweier Induktionstiegelofentests bestimmt. Im ersten Versuch wurde die im vorigen Kapitel beschriebene, modifizierte basische Pfannenschlacke verwendet. Der Versuchsdauer betrug sechs Stunden mit stündlichem Schlackenwechsel.

Die Verschleißfläche der Standardsorte (in mm²) wurde mit 100% bewertet und die Ergebnisse der Versuchsvarianten relativ zum Standard verglichen.

Tabelle 38: Ergebnisse Induktionstiegelofenversuch – Sorte D – modifizierte basische Pfannenschlacke

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Variante 1; mit nur feinem ZrO ₂	1180	33,3	94
Variante 2; mit zwei ZrO ₂ Körnungen	1220	35,2	97
Standardsorte D	1260	37,1	100
Variante 3; mit ZK und zwei ZrO ₂ Körnungen	1330	36,8	106

Der zweite Induktionstiegelofenversuch wurde mit der, im vorigen Kapitel beschriebenen niedrig-basischen Schlacke, durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug sechs Stunden.

Die Verschleißfläche der Standardsorte (in mm²) wurde mit 100% bewertet und die Ergebnisse der Versuchsvarianten relativ zum Standard verglichen.

Tabelle 39: Ergebnisse Induktionstiegelofenversuch – Sorte D – niedrig basische Schlacke

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Variante 1; mit nur feinem ZrO ₂	470	14,2	67
Variante 2; mit zwei ZrO ₂ Körnungen	500	15,4	71
Variante 3; mit ZK und zwei ZrO ₂ Körnungen	530	15,8	76
Standardsorte D	700	14,9	100

Die Unterschiede im ersten Versuch sind minimal. Der Gesamtverschleiß ist nach sechs Stunden Versuchsdauer relativ hoch. Die Variante, bei der nur feines Zirkonoxid eingesetzt wurde, zeigt eine kleine Verbesserung im Vergleich zur Standardsorte.

Im zweiten Versuch haben dagegen alle Versuchsvarianten bessere Ergebnisse als die Standardsorte erzielt. Zwischen den einzelnen Versuchsvarianten sind keine großen Unterschiede zu erkennen.

Die Variante mit beiden ZrO₂-Körnungen und Zirkonkorund wurde mittels Mikroskop genauer untersucht. In Abbildung 146 und Abbildung 147 ist die Verschleißfront bzw. die Verteilung der ZrO₂-Träger zu sehen. Ein leichter Vorverschleiß des Matrixbereichs ist erkennbar.

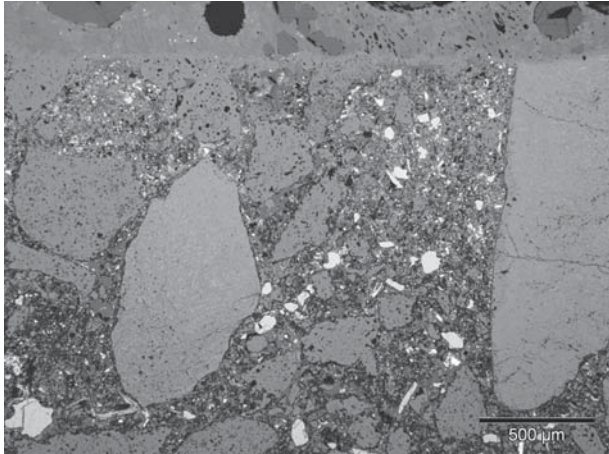


Abbildung 146: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Variante 3 von Tabelle 39

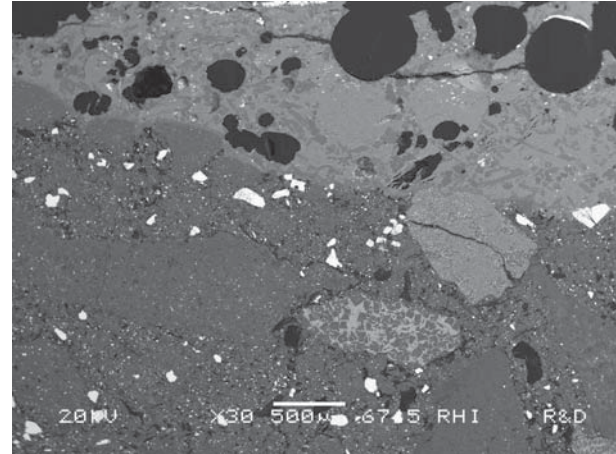


Abbildung 147: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Variante 3 von Tabelle 39 - Verteilung der ZrO_2 Träger

Zirkonoxidkörner sind auch in der direkten Reaktionszone zu finden. Bei der Lösung des Zirkonoxidkorns ist in Abbildung 148 und Abbildung 149 zu sehen.

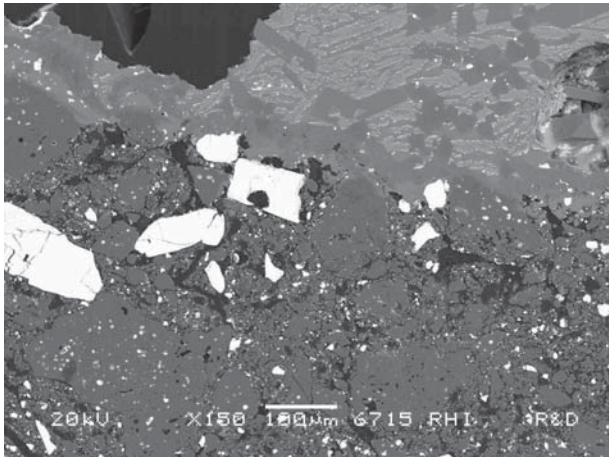


Abbildung 148: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Variante 3 von Tabelle 39 - Lösung Zirkonoxidkorn

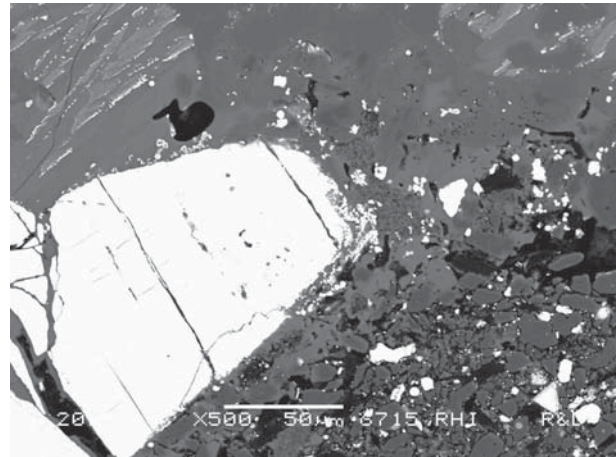


Abbildung 149: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Variante 3 von Tabelle 39 - Lösung Zirkonoxidkorn

Beim Herstellen der Versuchssteine wurden auch deren physikalische Eigenschaften bestimmt. Diese werden für weiterführende Betrachtungen betreffend der Herstellung und dem Einsatz neuer Versuchsprodukte im Stahlwerksprozess benötigt.

Die Standardsorte ist maßgebend für die Presseneinstellungen bei der Steinherstellung. Mit der Standardmasse soll der Pressdruck so gewählt werden, dass die für das Produkt spezifische Grünrohddichte erreicht wird. Mit diesem gleichen Pressdruck werden auch die Steine der Versuchsvarianten hergestellt. Nach dem reduzierenden Brand wurden alle Steine standardmäßig pechgetränkt und getempert.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der wesentlichsten physikalischen Eigenschaften der getränkten Versuchssteine aufgelistet.

Tabelle 40: Physikalische Eigenschaften der Versuchssorten (Basissorte D)

Versuchssorte	Rdg	Rd	Por	KBF	HBF 1400 °C ox.	HBF 1400 °C red.
Standardsorte D	2,99	3,11	5,5	33,2	17,7	35,4
Variante 1; nur mit feinem ZrO ₂	2,97	3,08	5,2	30,7	14,4	24,9
Variante 2; mit zwei ZrO ₂ Körnungen	3,01	3,13	5,1	28,5	15,5	22,7
Variante 3; mit ZK und zwei ZrO ₂ Körnungen	3,04	3,17	5,6	29,3	13,5	22,5

Abkürzungen in der Tabelle:

Rdg - Grünrohddichte in g/cm³

Rd - Rohddichte in g/cm³

Por - Porosität in Vol%

KBF - Kaltbiegefestigkeit in MPa

HBF1400 °C ox. - Heißbiegefestigkeit in 1400 °C, oxidierende Atmosphäre in MPa

HBF1400 °C red. - Heißbiegefestigkeit in 1400 °C, reduzierende Atmosphäre in MPa

Aus den Ergebnissen ist deutlich zu erkennen, wie die insgesamt höheren Zirkonoxidanteile die Rohddichte in den Versuchsvarianten erhöhen. Variante 3 hat die schlechtesten Ergebnisse bezüglich der Heißfestigkeitskennwerte gezeigt. Die Standardsorte zeigt die besten Festigkeitswerte unter allen Prüfbedingungen. Besonders die Heißfestigkeitswerte gemessen unter reduzierender Atmosphäre sind deutlich besser als jene der Versuchsvarianten. Die dem Standard ähnlichsten Ergebnisse erzielte die Variante 1.

8.1.4 Einfluss der Zugabe von Chromoxid/Chromkorund

Für diese Versuchsreihe wurde die Plattensorte D als Vergleichssorte gewählt. Diese Sorte stellt eine relativ neue Entwicklung dar und hat bei korrosiven Anwendungen sehr gute Ergebnis gezeigt. Die Sorte basiert auf Sintertonerde und enthält zusätzlich verschiedene Kohlenstoffträger, Metallpulver und Zirkonkorund.

Chromoxid wird in mehreren Feuerfestprodukten (MgO-Steine, Spüler) verwendet, um die Korrosionsbeständigkeit besonders gegen niedrig-basische Schlacke zu verbessern. Derzeit wird Chromoxid nicht in den Schieberplattenprodukten für Pfannenwendungen verwendet.

Es wurde eine Versuchsreihe durchgeführt und der Zirkonkorund in Sorte D durch verschiedene Chromoxidträger ersetzt (Tabelle 39). Bei allen Versuchsvarianten wurde die Korngrößenverteilung des Gesamtrezeptes entsprechend mit Tonerderohstoffen so angepasst, dass sie möglichst ähnlich mit jener des Standards D war.

Tabelle 41: Versuchsvarianten – Zugabe von Chromoxid/Chromkorund

Variante	Zirkonkorund	Chromoxid fein	Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ Bruch (0,0 – 0,5 mm)	Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ Bruch (0,0 – 2,0 mm)
Standardsorte D	15%	-	-	-
Versuchsvariante 1	-	5%	-	-
Versuchsvariante 2	-	5%	5%	-
Versuchsvariante 3	-	5%	5%	5%

Die Korrosionsbeständigkeit wurde mittels zwei Induktionstiegelofentests geprüft. Bei dem ersten Versuch wurde die im vorigen Kapitel beschriebene, modifizierte basische Pfannenschlacke verwendet. Der Versuchsdauer betrug fünf Stunden mit stündlichem Schlackenwechsel.

Die Verschleißfläche der Standardsorte (in mm²) wurde mit 100% bewertet und die Ergebnisse der Versuchsvarianten mit diesem Wert verglichen.

Tabelle 42: Ergebnisse Induktionstiegelofenversuch – Chromoxid/Chromkorund – modifizierte basische Pfannenschlacke

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Standardsorte D	850	24,4	100
Variante 1: nur mit feinem Cr ₂ O ₃	890	25,4	105
Variante 3: mit zwei ACr-Bruch-Körnungen und feinem Cr ₂ O ₃	970	27,8	114
Variante 2: mit ACr-Bruch-Körnung und feinem Cr ₂ O ₃	1010	28,1	119

Der zweite Induktionstiegelofenversuch wurde mit der im vorigen Kapitel beschriebenen, niedrig-basischen Schlacke durchgeführt. Der Versuchsdauer betrug sechs Stunden. Die Verschleißfläche der Standardsorte (in mm²) wurde mit 100% bewertet und die Ergebnisse der Versuchsvarianten mit diesem Wert verglichen.

Tabelle 43: Ergebnisse Induktionstiegelofenversuch – Chromoxid/Chromkorund – niedrig basische Pfannenschlacke

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Standardsorte D	440	13,5	100
Variante 1: mit nur feinem Cr ₂ O ₃	500	16,1	114
Variante 3: mit zwei ACr-Bruch-Körnungen und feinem Cr ₂ O ₃	590	17,3	134
Variante 2: mit ACr-Bruch-Körnung und feinem Cr ₂ O ₃	600	18,0	136

Mit beiden Versuchsreihen wurde keine Verbesserung der Verschleißbeständigkeit der Sortesorte D erreicht. Die Varianten waren im ersten Versuch bei bis zu 20% und im zweiten Versuch bis zu 36% schlechter als der Standard.

Die Versuchssorte mit drei verschiedenen Cr₂O₃-Trägern wurde mikroskopisch untersucht. In Abbildung 150 sind die Verschleißfront und auch die unterschiedlichen Cr₂O₃-Träger zu erkennen. Ein Matrixvorverschleiß ist in Abbildung 151 festzustellen.

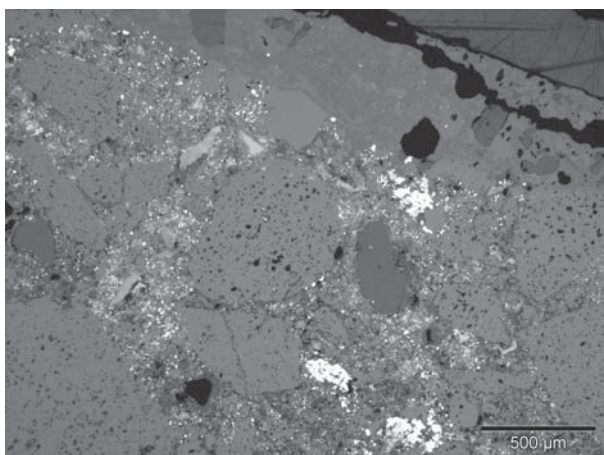


Abbildung 150: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Variante 3 von Tabelle 43

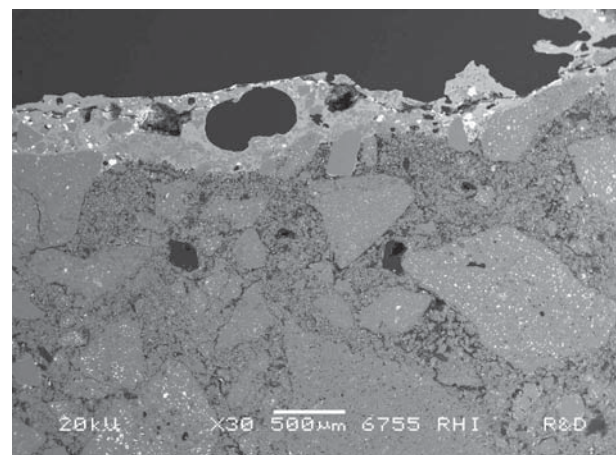


Abbildung 151: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Variante 3 von Tabelle 43

Sehr fein verteilte Cr_2O_3 -Partikel wurden in großem Maß zu metallischem Cr reduziert, siehe die Metalltropfen in Abbildung 152. Direkt an der Reaktionszone haben Tonerdekörner mit CaO reagiert und CA_6 gebildet. Auch in der anhaftenden Schicht sind CA_2 bzw. Gehlenit zu finden. Zusätzlich existiert eine Spinellphase mit Al_2O_3 , MgO und MnO in der Schlacke. Die Metalltropfen in der Schlackenschicht und auch in der Gefügematrix bestehen aus Chrom, wobei auch Mangan festgestellt wurde (ca. 5-10%).

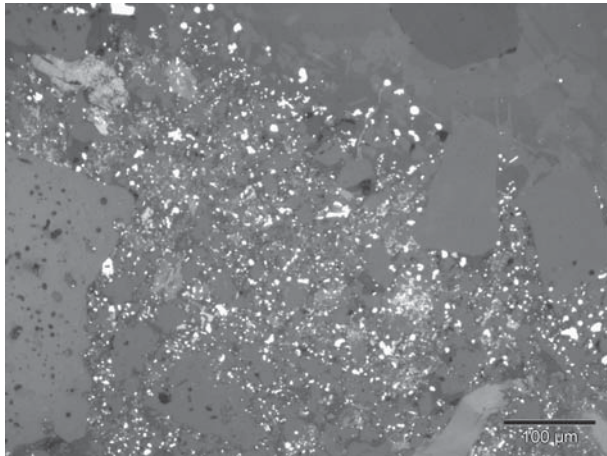


Abbildung 152: Auflichtmikroskopisches Mikrobild der Variante 3 von Tabelle 43 - Metalltropfen im Gefüge

Vor dem Versuch wurde überlegt, ob das im Bruch vorhandene in Al_2O_3 gelöste Cr_2O_3 durch diese Bindung geschützt ist und nicht so leicht reduzierbar ist. Die zweite Überlegung ging dahin, dass das feine Cr_2O_3 möglicherweise so schnell mit der feinen Matrix-Tonerde reagieren könnte, dass die Reduktion zu metallischem Chrom verhindert wird. Das war nicht der Fall und die Reduktion des Chromoxids durch den Kohlenstoff führte zu einem Verlust an Bindekohlenstoff und das nachteilig auf die Korrosionsbeständigkeit bzw. auf die Festigkeit auswirkte (Tabelle 42)). Besonders die Heißfestigkeitsergebnisse in oxidierender, aber auch in reduzierender Atmosphäre haben sich stark verschlechtert.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der wesentlichsten physikalischen Eigenschaften der getränkten Versuchssteine aufgelistet.

Tabelle 44: Physikalische Eigenschaften der Versuchsvarianten - Chromoxid

Versuchssorte	Rdg	Rd	Por	KBF	HBF 1400°C ox.	HBF 1400°C red.
Standardsorte D	2,99	3,11	5,5	33,2	35,3	35,4
Variante 1: mit nur feinem Cr_2O_3	2,96	3,07	5,2	27,0	7,7	20,6
Variante 3: mit feinem Cr_2O_3 und ACr Bruch (0,0-0,5mm)	2,96	3,07	5,3	29,3	5,9	18,8
Variante 2: mit feinem Cr_2O_3 und zwei ACr Bruchkörnungen	2,95	3,05	5,6	30,9	2,7	18,1

Abkürzungen in der Tabelle:

Rdg - Grünrohdichte in g/cm^3

Rd - Rohdichte in g/cm^3

Por - Porosität in Vol%

KBF - Kaltbiegefestigkeit in MPa

HBF1400°C ox. - Heißbiegefestigkeit in 1400°C, oxidierende Atmosphäre in MPa

HBF1400°C red. - Heißbiegefestigkeit in 1400°C, reduzierende Atmosphäre in MPa

8.1.5 Einfluss der Zugabe von diversen Antioxidationsmitteln

Die kohlenstoffgebundenen gebrannten Tonerdeplattensorten enthalten Kohlenstoffzusätze wie Graphit, Russ bzw. Hartpech und werden nach dem Brand getränkt. Um den enthaltenen Kohlenstoff vor der Oxidation zu schützen werden verschiedene Antioxidantien zugegeben, die eine hohe Affinität zu Sauerstoff aufweisen. Üblicherweise verwendete Antioxidantien sind metallisches Silicium, Borcarbid B_4C und Siliciumcarbid SiC. Zusätzlich wird in ungebrannten Schieberplattensorten metallisches Aluminium eingesetzt.

Die Menge der Antioxidantien variiert nach der Plattensorte und Art des Antioxidants. Borcarbid dient als sehr effektiver Oxidationsschutz und wird in der Menge von 0,5-1% eingesetzt.

Metallisches Silicium bzw. Siliciumcarbid wird in höheren Mengen von circa 2%-5% verwendet. Siliciumcarbid wird dagegen selten eingesetzt.

Die Einfluss der Antioxidantien auf die Korrosionsbeständigkeit wurde durch Versuche im Induktionstiegelofen geprüft. Eingesetzt wurde die in den vorigen Kapiteln beschriebene modifizierte, basische Schlacke. Als Standardsorte war Sorte C, die 2% Siliciumcarbid enthält. Die erste Versuchsvariante wurde ohne SiC hergestellt und in der zweiten Variante die Menge auf 5% erhöht. Die Versuchsdauer betrug neun Stunden.

Die Verschleißfläche der Standardsorte (in %) wurde mit 100% bewertet und die Versuchsvarianten damit verglichen.

Tabelle 45: Ergebnisse Induktionstiegelofenversuch – Sorte C - Siliciumcarbid

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm^2	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Variante ohne SiC	1230	42,0	92
Standardsorte C mit 2% SiC	1340	40,0	100
Variante mit 5% SiC	1400	42,0	105

Die Versuchsvariante ohne SiC-Zugabe zeigt circa 10% weniger Verschleißfläche als die beiden Varianten mit SiC. Die Verschleißtiefe ist bei allen Versuchssorten circa gleich groß.

In dem zweiten Induktionstiegelofenversuch wurde Sorte E als Standardsorte eingesetzt, die 5% Siliciummetalle enthält. Es wurden zwei Versuchsvarianten mit Si-Mengen von 1% bzw. 3% hergestellt. Im Versuch wurde die gleiche Schlacke wie im vorher genannten Versuch verwendet.

Die Verschleißfläche der Standardsorte (in %) wurde mit 100% bewertet und die Versuchsvarianten damit verglichen.

Tabelle 46: Ergebnisse Induktionstiegelofenversuch – Sorte E - Silicium

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm^2	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Variante mit 1% Si	700	23,0	86
Variante mit 3% Si	700	24,0	86
Standardsorte E mit 5% Si	810	26,0	100

Die Versuchsvarianten mit 1-3% metallischem Si haben eine circa 15% kleinere Verschleißfläche als die Standardsorte gezeigt. Die Zugabemenge von 5% Si ist etwas höher als in den meisten üblichen Plattensorten. Nach dem Brand in reduzierender Atmosphäre

verbleibt ein größerer Anteil des Siliciums in metallischer Form anstatt SiC zu bilden. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bildung von feinem Mullit in der Matrix durch metallisches Si gefördert wird. Der gebildete Mullit kann durch die basische Schlacke attackiert werden.

Borcarbid wird mit Gehalten von 0,5-1,0% in den Standardplattensorten eingesetzt. In einer Untersuchungsreihe wurde die Effektivität des Borcarbids gegen Oxidation untersucht, wobei die Ergebnisse gezeigt haben, dass mit einer Zugabe von 2% Borcarbid eine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erzielt wird.

Die Versuchssteine mit 2% Borcarbid wurden auch in den in den vorigen Kapiteln beschriebenen Drehrohrversuchen eingesetzt und die modifizierte, basische Schlacke verwendet. Im nächsten Versuch wurde das Freibrennen simuliert und danach die Kombination der Schlackebehandlung und dem Einblasen von Sauerstoff mittels Lanze. Im Vergleich zu anderen Sorten hat diese Versuchsvariante deutlich mehr Korrosion gezeigt (siehe folgende Abbildungen). Die Verschleißfläche der Versuchssteine mit der erhöhten Borcarbidmenge waren bis über 50% höher als jene der Standardsorte.

Diese Versuchssorte wurde, vor den Korrosionsversuchen, auch wegen der verbesserten Oxidationsbeständigkeit, bei einem Stahlwerk eingesetzt. Die Gießbedingungen bei diesem Stahlproduzenten waren als nicht aggressiv eingestuft. Trotzdem waren die Einsatzergebnisse negativ, da die Plattenhaltbarkeit um einen Guss niedriger war als mit der Standardsorte mit niedriger B_4C -Zugabe. Als Hauptverschleißursache konnte eine voreilende Korrosion identifiziert werden.



Abbildung 153: Variante mit 2% B_4C nach Lanzenversuch



Abbildung 154: Standard mit 0,5% B_4C nach Lanzenversuch



Abbildung 155: Variante mit 2% B_4C nach Kombiversuch (Schlacke und Lanze)



Abbildung 156: Standard mit 0,5% B_4C nach Kombiversuch (Schlacke und Lanze)

8.1.6 Einfluss des Zusatzes von neuen Schmelzmaterialien

Im Rahmen von Untersuchungen wurden die Eigenschaften von neuen Rohstoffen, die in einer Elektrolichtbogenofen hergestellt und in Rezepten von Schieberplattensorten eingesetzt wurden, geprüft.

1. Plattensorte D mit Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂-Schmelzmaterial

In der ersten Versuchsserie wurde die Schieberplattensorte D als Vergleichssorte gewählt. Sie ist kohlenstoffgebunden und besteht aus Sintertonerde, Zirkonkorund und metallischen Additiven. Der Zirkonkorund wurde durch Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂-Schmelzmaterial mit zwei unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen ersetzt (in folgenden Tabelle 45 eines mit „hoch ZrO₂“ und eines mit „niedrig ZrO₂“ bezeichnet). Die Erwartung war eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit, speziell gegen niedrig-basische Schlacken.

Die gesamte Zirkonkorundmenge der Sorte D wurde durch Schmelzmaterial einmal in Korngrößenbereichen 0 - 0,5 mm und 0,5 - 1,0 mm bzw. einmal nur im Bereich von 0,5 - 1,0 mm ersetzt. Die physikalischen Eigenschaften der ungetränkten Versuchssteine sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Die Eigenschaften sind auf ähnlichem Niveau wie die Standardsorte oder etwas schlechter. Die erwartete höhere Rohdichte bei den Varianten mit hoch-ZrO₂-haltigem Schmelzmaterial wurde nicht erreicht (Pressdruck gleich für alle Varianten).

Tabelle 47: Physikalische Eigenschaften der Versuche mit Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂-Schmelzmaterial

Versuchssorte	Rdg	Rd	Por	KBF	HBF 1400°C red.	HBF-TS
Standardsorte D	3,07	3,05	11,6	23,1	21,9	8,0
Variante 1: mit beiden Korngrößen des Rohstoffes hoch ZrO ₂	3,06	3,06	12,7	20,0	18,6	7,9
Variante 2: mit einer Korngröße des Rohstoffes hoch ZrO ₂	3,08	3,08	12,4	18,3	16,5	8,1
Variante 3: mit beiden Korngrößen des Rohstoffes niedrig ZrO ₂	3,01	3,02	12,2	18,1	19,2	7,9
Variante 4: mit einer Korngröße des Rohstoffes niedrig ZrO ₂	3,00	3,00	12,6	18,9	17,3	9,9

Abkürzungen in der Tabelle:

Rdg - Grünrohndichte in g/cm³

Rd - Rohdichte in g/cm³

Por - Porosität in Vol%

KBF - Kaltbiegefestigkeit in MPa

HBF1400 °C red. - Heißbiegefestigkeit bei 1400 °C, reduzierende Atmosphäre in MPa

HBF-TS - Heißbiegefestigkeit bei 1400 °C, Haltezeit 8 Minuten, in MPa. Die kalten Probekörper werden in den heißen Ofen gestellt und 8 Minuten gehalten. Der Test ist ein kombinierter Thermoschock- und Heißbiegefestigkeitstest, der in der Produktion standardmäßig verwendet wird.

Drei Korrosionstestserien wurden mit jeweils unterschiedlichen Pfannenschlacken im Induktionstiegelofen durchgeführt.

Folgend sind die verwendeten Schlackenzusammensetzungen angegeben:

Schlacke 1: hohe SiO₂

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	B=C/(S+A)
43	23	12	10	6	6	1,23

Schlacke 2: hohe MnO und Fe₂O₃

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	B=C/(S+A)
30	9	22	10	20	9	0,97

Schlacke 3: hoch-basisch mit CaF₂

CaO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	B=C/(S+A)
70	20	10	2,8

Die Verschleißfläche der Standardsorte (in mm²) wurde mit 100% bewertet und die Ergebnisse der Versuchsvarianten mit diesem Wert verglichen.

Tabelle 48: Korrosionsversuch mit der ersten Pfannenschlacke (hohe SiO₂)

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Standard D	450	15,7	100
Variante 2 eine Korngröße des Rohstoffes hoch ZrO ₂	570	18,0	127
Variante 3 beide Korngrößen des Rohstoffes niedrig ZrO ₂	580	18,8	129
Variante 4 eine Korngröße des Rohstoffes niedrig ZrO ₂	580	19,6	129
Variante 1 beide Korngrößen des Rohstoffes hoch ZrO ₂	620	18,8	138

Tabelle 49: Korrosionsversuch mit der zweiten Pfannenschlacke (hohe MnO und Fe₂O₃)

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Variante 3 beide Korngrößen des Rohstoffes niedrig ZrO ₂	240	14,2	69
Variante 4 eine Korngröße des Rohstoffes niedrig ZrO ₂	300	15,2	86
Variante 2 eine Korngröße des Rohstoffes hoch ZrO ₂	310	17,5	89
Variante 1 beide Korngrößen des Rohstoffes hoch ZrO ₂	340	18,4	97
Standard D	350	18,5	100

Tabelle 50: Korrosionsversuch mit der dritten Pfannenschlacke (hoch-basisch)

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Standard D	660	28,1	100
Variante 1 beide Korngrößen des Rohstoffes hoch ZrO ₂	750	30,3	114
Variante 4 eine Korngröße des Rohstoffes niedrig ZrO ₂	770	28,3	117
Variante 2 eine Korngröße des Rohstoffes hoch ZrO ₂	770	26,7	117
Variante 3 beide Korngrößen des Rohstoffes niedrig ZrO ₂	780	28,9	118

Die Versuchsvarianten zeigen eine sehr variierende Korrosionsbeständigkeit abhängig von der eingesetzten Schlackenzusammensetzung. Bei dem Versuch mit der zweiten Schlacke zeigten alle Versuchsvarianten eine bessere Beständigkeit als die Standardsorte (bis zu 30%

besser). Genau gegenteilig waren die Ergebnisse der anderen zwei Versuche, bei denen die Standardvariante den geringsten Verschleiß aufwies. Die Varianten mit den neuen Rohstoffen waren um bis zu 40% schlechter als die Standardsorte D mit Zirkonkorund.

2. Standardsorte C bzw. Sorte O mit MgO-Al₂O₃-ZrO₂-Schmelzmaterial

In der zweiten Versuchsserie wurde die Plattensorte C - sie ist kohlenstoffgebunden und besteht aus Edelfkorund, Zirkonmullit, MgO und metallischen Additiven – als Basissorte gewählt. Das zweite Grundrezept war die noch in der Versuchsphase stehende Sorte O. Diese Sorte ist ebenfalls kohlenstoffgebunden, enthält Edelfkorund, Zirkonkorund und -Mullit, MA-Spinell und metallische Additive.

Für die Versuchsvarianten wurde der Zirkonmullit und MgO der Sorte C durch das neue Schmelzmaterial ersetzt. In gleicher Weise wurden bei der Sorte O Zirkonkorund, -Mullit und MA-Spinell durch das Schmelzmaterial ausgewechselt.

Es wurden Schmelzmaterial mit zwei unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen eingesetzt.

Die Rohstoffe wurden in den folgenden drei Korngrößen eingesetzt: 0 - 0,5mm, 0,5 - 1,0 mm und 1,0 - 2,0 mm.

Obwohl beide Schmelzrohstoffen entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung sehr ähnlich wirken, ist das Gefüge unterschiedlich. Bei der ersten Variante ist ZrO₂ fein und gleichmäßig auf den MA-Spinellkristallgrenzen verteilt (Abbildung 157). In der zweiten Variante ist mehr ZrO₂ an den Kristallgrenzen angelagert und zusätzlich sind mehr Mikrorisse in den Spinellkristallen vorhanden (Abbildung 158). Aufgrund der guten Umhüllung der Spinellkristalle wurde eine Verschleißminderung erwartet.

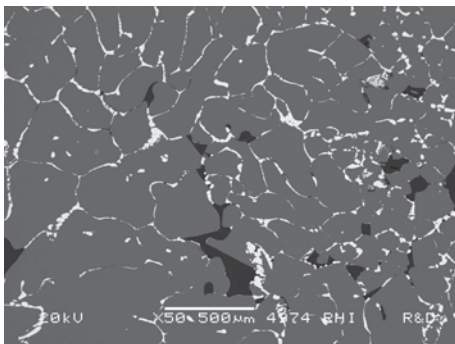


Abbildung 157: MA-Spinell mit weniger ZrO₂

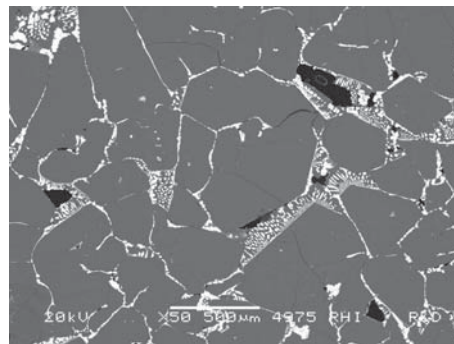


Abbildung 158: MA-Spinell mit mehr ZrO₂

Die physikalischen Kennwerte der ungetränkten Steine sind in der Tabelle 51 enthalten. Beim Vergleich der Resultate der Sorte C-Versuchsvarianten mit der Standardsorte sind ähnliche Werte zu sehen. Die Resultate der Versuchsvariante 1 mit wenig ZrO₂-Rohstoff sind vergleichbar mit der Standardsorte C. Versuchsvariante 2 mit mehr ZrO₂-Rohstoff hat etwas niedrigere Werte, besonders das Resultat von HBF red. 1400 °C ist deutlich schlechter als von Variante 1.

Bei dem Vergleich der Versuchsvarianten von Sorte O mit der Standardsorte kann man eine allgemeine Verschlechterung des Niveaus feststellen. In dieser Hinsicht haben die neuen Rohstoffe keine positive Wirkung auf die physikalischen Eigenschaften gebracht.

Tabelle 51: Physikalische Eigenschaften der Versuchsvarianten mit MgO-Al₂O₃-ZrO₂-Schmelzmaterial

Versuchssorte	Rdg	Rd	Por	KBF	HBF 1400°C red.	HBF-TS
Standardsorte C	3,18	3,11	13,0	21,0	-	7,2
Variante 1 Sorte C niedrig ZrO ₂ -Rohstoff	3,12	3,13	11,6	20,4	18,8	7,3
Variante 2 Sorte C hoch ZrO ₂ -Rohstoff	3,11	3,10	12,3	17,3	10,5	6,3
Standardsorte O (Labor)	3,16	3,18	10,6	14,7	15,0	7,5
Variante 3 Sorte O niedrig ZrO ₂ -Rohstoff	3,17	3,16	10,9	13,2	7,9	6,1
Variante 4 Sorte O hoch ZrO ₂ -Rohstoff	3,20	3,17	11,3	15,7	8,1	5,3

Abkürzungen in der Tabelle:

Rdg - Grünrohddichte in g/cm³

Rd - Rohddichte in g/cm³

Por - Porosität in Vol%

KBF - Kaltbiegefestigkeit in MPa

HBF1400°C red. - Heißbiegefestigkeit bei 1400°C, reduzierende Atmosphäre in MPa

HBF-TS - Heißbiegefestigkeit bei 1400°C, Haltezeit 8 Minuten, in MPa. Die kalten Probekörper werden in den heißen Ofen gestellt und 8 Minuten gehalten. Der Test ist ein kombinierter Thermoschock- und Heißbiegefestigkeitstest, der in der Produktion standardmäßig verwendet wird.

Drei Korrosionstestserien wurden mit jeweils unterschiedlichen Pfannenschlacken im Induktionstiegelofen durchgeführt. Diese Schlacke sind die gleichen wie im vorigen Kapitel beschrieben.

Schlacke 1: hohe SiO₂

Schlacke 2: hohe MnO und Fe₂O₃

Schlacke 3: hoch-basisch mit CaF₂

Die Verschleißfläche der beiden Standardsorten (in mm²) wurde mit 100% bewertet und die Ergebnisse der Versuchsvarianten mit diesem Wert verglichen.

Tabelle 52: Korrosionsversuch mit der ersten Pfannenschlacke (hohe SiO₂)

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Variante 1 Sorte C niedrig ZrO ₂ -Rohstoff	330	14,1	72
Variante 2 Sorte C hoch ZrO ₂ -Rohstoff	400	14,0	87
Standardsorte C	460	17,0	100
Variante 4 Sorte O hoch ZrO ₂ -Rohstoff	330	14,1	67
Variante 3 Sorte O niedrig ZrO ₂ -Rohstoff	380	15,4	78
Standardsorte O	490	16,6	100

Tabelle 53: Korrosionsversuch mit der zweiten Pfannenschlacke (hohe Fe₂O₃ und MnO)

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Variante 2 Sorte C hoch ZrO ₂ -Rohstoff	130	8,4	72
Variante 1 Sorte C niedrig ZrO ₂ -Rohstoff	150	8,1	83
Standardsorte C	180	9,6	100
Standardsorte O	170	9,8	100
Variante 4 Sorte O hoch ZrO ₂ -Rohstoff	170	11,4	100
Variante 3 Sorte O niedrig ZrO ₂ -Rohstoff	180	9,2	106

Tabelle 54: Korrosionsversuch mit der dritten Pfannenschlacke (hoch-basisch)

Versuchssorte	Verschleißfläche in mm ²	Verschleißtiefe in mm	Verschleißfläche in %
Variante 1 Sorte C niedrig ZrO ₂ -Rohstoff	670	25,0	61
Variante 2 Sorte C hoch ZrO ₂ -Rohstoff	680	26,3	62
Standardsorte C	1100	34,4	100
Variante 3 Sorte O niedrig ZrO ₂ -Rohstoff	620	24,6	60
Variante 4 Sorte O hoch ZrO ₂ -Rohstoff	760	27,7	73
Standardsorte O	1040	32,6	100

Wenn die Resultate von Sorte C bzw. O und die abgewandelten Varianten verglichen werden, ist die Wirksamkeit der neuen Materialien zu erkennen, auch wenn es hauptsächlich die Korrosionsbeständigkeit trifft. Es wurden Verbesserungen von 30 - 40% erzielt. Nur mit der zweiten Schlacke war kein Unterschied zwischen alle Sorte O-Varianten zu sehen.

Auf Basis der physikalischen Eigenschaften und des Korrosionsverhaltens wurde die Sorte C-Variante mit dem Schmelzmaterial mit weniger ZrO₂ für die Weiterentwicklung zu einer neuen Plattensorte gewählt. Da Sorte O noch eine Versuchssorte ohne umfassende Produktionsdaten war, wurde stattdessen die Standardsorte C als Basissorte gewählt. Die vergleichbaren physikalischen Eigenschaften der Variante 1 (mit niedrigerem ZrO₂-Gehalt) und der Standardsorte C haben das Gewicht der weiteren Entwicklung auf diese Versuchssorte gelegt.

8.2 Schlussfolgerungen für die Werkstoffentwicklung für korrosive Anwendungen

Mit Hilfe von Induktionstiegelofenversuchen wurde der Einfluss von einzelnen Rohstoffen auf die Korrosionsbeständigkeit von Schieberplattenmaterialien untersucht. Die Standardplattensorten wurden als Vergleichssorten verwendet und ausgewählte Rohstoffe durch Alternativen ersetzt.

Der Austausch von Tabulartonerde durch Edelmetall hat eine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit zur Folge. Die Verschleißfläche des Materials auf Basis Edelmetall wurde im Vergleich zur Standardsorte um 30% reduziert.

Die Ergebnisse der Sorte C waren in den zuvor beschriebenen Korrosionsversuchen besonders gut. Der Einfluss der Magnesiazugabe, die in dieser Sorte vorhanden ist, wurde mittels einer Versuchsreihe genauer untersucht. Eine MgO-Zugabe zu einer Tonerdesorte führt zu einer in-situ Spinellbildung und verbessert die Korrosionsbeständigkeit gegen Fremdoxide wie CaO und MnO deutlich. Die Zugabe von Magnesia kann auch durch Spinell erfolgen, wobei die korrosionshemmende Wirkung gleich bleibt. Die gebildeten MA-Spinelle können weitere Oxide wie MnO und FeO in ihrem Kristallgitter einbauen. Weiters haben die Spinelle nicht an der Calciumaluminat- bzw. Calciumaluminiumsilikatbildung teilgenommen, sondern die gleichzeitig in dem Gefüge vorhandenen Tonerde und Mullit.

Zirkonmullit zeigt üblicherweise aufgrund seines Mullitanteils einen voreilenden Verschleiß im Vergleich zu beispielsweise Aluminiumoxid bzw. Spinell. Der Unterschied zwischen Zirkonmullit und anderen Zirkonoxidträgern wurde untersucht. Bei Ersetzen des Zirkonmullits durch Zirkonkorund und Zirkonoxid konnte eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von bis zu 30% erzielt werden.

In einem weiteren Versuch wurde die Zugabe von Zirkonkorund zur Standardsorte durch alternative Zirkonoxidträger ersetzt bzw. ergänzt. Das ZrO_2 bildet keine Phasen mit anderen Oxiden, sondern bleiben eher passiv. Durch die feinverteiltes ZrO_2 in der Matrix kann diese zumindest teilweise vor Korrosion geschützt werden bzw. der Verschleiß verlangsamt werden. Die besten Ergebnisse, besonders gegen den Angriff durch niedrig-basische Pfannenschlacke, wurden mit der Variante mit feinem Zirkonoxid und ohne Zirkonkorund erreicht. Diese Variante hat auch vergleichbar gute physikalische Eigenschaften wie die Standardsorte gezeigt.

Chromoxid wird in unterschiedlichen Feuerfestprodukten wegen seiner guten Korrosionsbeständigkeit besonders gegen den Angriff niedrig-basischer Schlacken eingesetzt. Die Wirkung von Cr_2O_3 in Schieberplattensorten wurde mittels zwei Versuche untersucht. Die Erwartung, dass feines Cr_2O_3 mit der feinen Matrixtonerde reagiert und als Chromkorund stabil bleibt bzw. der als Zugabe verwendete Bruch $Al_2O_3-Cr_2O_3$ stabil bleibt, wurde nicht bestätigt. In der kohlenstoffreichen Umgebung wurde vielmehr Cr_2O_3 zu metallischem Chrom reduziert.

Der Einfluss von Antioxidantien auf die Korrosionsbeständigkeit wurde mittels mehrerer Laborversuche ermittelt. Die erhöhten Gehalte an metallischem Silicium, Siliciumcarbid und Borcarbid haben zu einem beschleunigten Verschleiß des Plattenmaterials geführt.

Neue im Labormaßstab hergestellte Schmelzrohstoffe wurden in unterschiedlichen Schieberplattenrezepten eingesetzt und der Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit ermittelt. Bei Verwendung eines $Al_2O_3-Cr_2O_3-ZrO_2$ -Rohstoffs waren die Festigkeit und andere wesentliche Eigenschaften auf mit der Standardsorte vergleichbarem Niveau. Die korrosive Beständigkeit wurde aber nur bei einer von den drei getesteten Schlacken (hoher MnO- und FeO-Gehalt) verbessert. Bei den anderen zwei Schlacken zeigte die Standardsorte deutlich weniger Verschleiß.

Auch durch Verwendung eines $MgO-Al_2O_3-ZrO_2$ -Rohstoffs wurde das Niveau der Vergleichssorten bei den physikalischen Eigenschaften erreicht. Die Ergebnisse der Korrosionstests waren vielversprechend. Der Verschleiß bei den drei Pfannenschlacken war durch den Schmelzmaterialeinsatz bis zu 40% niedriger. Der $MgO-Al_2O_3-ZrO_2$ -Rohstoff wurde für die weitere Produktentwicklung gewählt.

Im nächsten Kapitel werden die Ergebnisse von Praxisversuchen mit neu entwickelten Schieberplattensorten beschrieben.

9 Praxiseinsatz von neu entwickelten Schieberplattensorten

Die gewonnenen Erkenntnisse aus den zuvor beschriebenen Laborversuchen wurden für die Entwicklung von neuen Schieberplattenversuchssorten verwendet. In Produktionsversuchen wurde jeweils zuerst die Herstellbarkeit geprüft. Danach wurden die Platten im Stahlwerk eingesetzt und die erzielten Haltbarkeiten mit jenen der Standardsorten verglichen.

In dem folgenden Kapitel werden die Einsatzergebnisse mit einer Versuchsplattensorte T zusammengefasst. Die Hauptkomponente der Sorte T ist Edelmetall. Weitere Rohstoffe sind calcinierte Tonerde, konzern-intern hergestelltes Schmelzmaterial $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ und unterschiedliche Kohlenstoffträger und Antioxidantien. In der Rezeptur wurde auf den Zirkonmullit in Erwartung einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit verzichtet. Diese Versuchssorte wurde in vier Stahlwerken getestet. Von zwei Versuchen wurden die Platten nach dem Einsatz mineralogisch untersucht und die Verschleißmechanismen besonders des neuen Rohstoffs ermittelt.

Durch eine weitere Fallstudie wird gezeigt, wie auf Basis der Ergebnisse aus den Ausbau-Untersuchungen gezielte Labortests und Produktentwicklungen durchgeführt werden können. Als Resultat wurde eine nach kundenspezifischen Anforderungen optimierte Rezeptur der Schieberplatte erhalten.

9.1 Ergebnisse von Praxisversuchen der Schieberplattensorte T

1. Versuch bei Kunde A

Während des Versuchs wurden die gegossenen Stahl, Gießtemperaturen und Gießzeiten dokumentiert. Mit der untersuchten Versuchsplatte wurde fünfmal der gleiche Stahl gegossen (0,10% C, 0,12% Si, 0,5% Mn und 0,1% Cr). Diese Stahlsorte benötigt keine Ca-Behandlung. Die Standardsorte ist Sorte C und eine Platte C wurde auch mineralogisch untersucht.

In der optischen Beurteilung der Platten zeigte die Versuchssorte T erhöhte Rissanfälligkeit im Vergleich zu Sorte C (Abbildung 159 und Abbildung 160). Mehrere feine aber noch geschlossene Risse um das Bohrloch sind zu erkennen. Die Bohrlochkanten sind weniger abgerundet bei der Versuchssorte T als bei der Standardsorte C. Die Erweiterung des Bohrlochdurchmessers ist in der Versuchssorte 4,2 – 5 mm pro Guss im Vergleich zu ca. 5,8 mm in der Standardsorte. Die Arbeitsfläche ist bei beiden Sorten aufgeraut und es haftet eine Anbackung auf der Drosselkante. Das Ausmaß des Verschleißes auf der Arbeitsfläche scheint ähnlich zu sein.



Abbildung 159: Versuchssorte T nach 5 Chargen

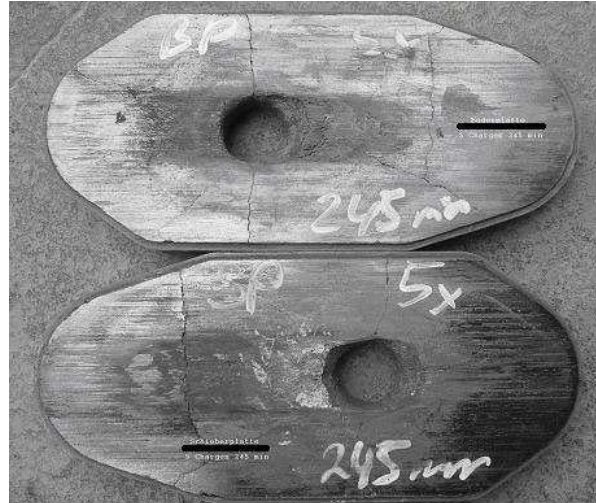


Abbildung 160: Standardsorte C nach 5 Chargen

Die mineralogischen Untersuchungen zeigten in den beiden Plattensorten einen fortgeschrittenen Verschleiß des feinen Matrixbereiches im Vergleich zu den Edelkorundgrobkörnern (Abbildung 161 und Abbildung 162) [71]. Weiters wurde der in Sorte C enthaltene Zirkonmullit durch korrosive Reaktionen verschlissen.

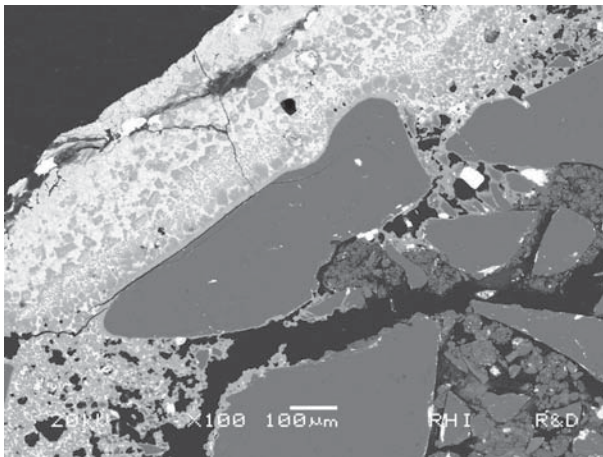


Abbildung 161: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Versuchssorte T

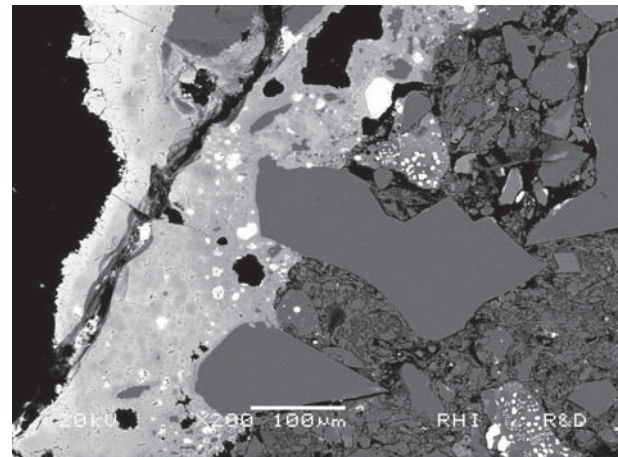


Abbildung 162: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Standardsorte C

Die vorhandenen Fremdoxide unterscheiden sich in den untersuchten Platten. In Sorte T wurden höhere Anteile von MnO und SiO_2 bzw. FeO festgestellt. In Sorte C war zusätzlich CaO als ein wesentlicher Teil in den Reaktionsprodukten vorhanden, das aber in Sorte T fehlt. Das fehlende CaO in der Versuchssorte könnte einen Hinweis geben, dass es sich bei den Fremdoxiden eher um oxidierte Legierungselemente handelt. Die gegossenen Stahl waren mit Mangan und Silicium legiert, aber mit relativ niedrigen Zugabemengen. Die gegossenen Stahl mit den Standardplatten sind nicht bekannt, aber auf Basis der vorhandenen Fremdoxiden kann geschlossen werden, dass entweder calciumbehandelter Stahl gegossen wurde oder eine Menge der Pfannenschlacke auf die Plattenoberfläche gelangt ist.

Zusätzlich wurden die Reaktionen des neuen Schmelzmaterials - MA-Spinell mit Zirkonoxid - in der Sorte T genauer untersucht.

In dem Reaktionsbereich auf der Plattenoberfläche haben die MA-Spinellkristalle bis zu 10% MnO in das Kristallgitter eingebaut. An den MA-Spinell-Kristallgrenzen wurde eine

Glasphase analysiert. Nur kleine Mengen an CaO wurden festgestellt (Abbildung 163 und Abbildung 164).

Das in den Kristallgrenzen ursprünglich vorhandene ZrO_2 wurde teilweise bzw. vollständig in dem Infiltrat gelöst (Abbildung 165 und Abbildung 166).

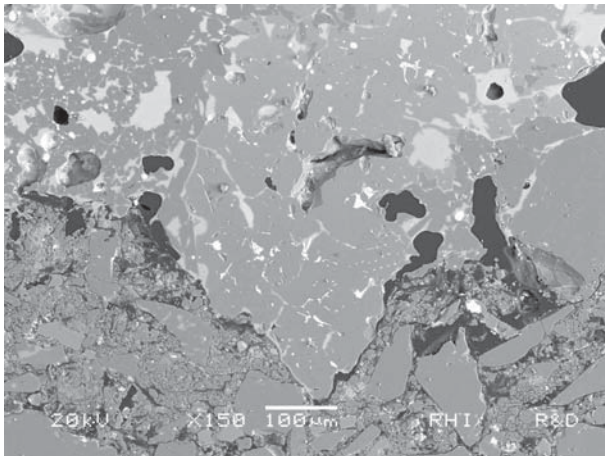
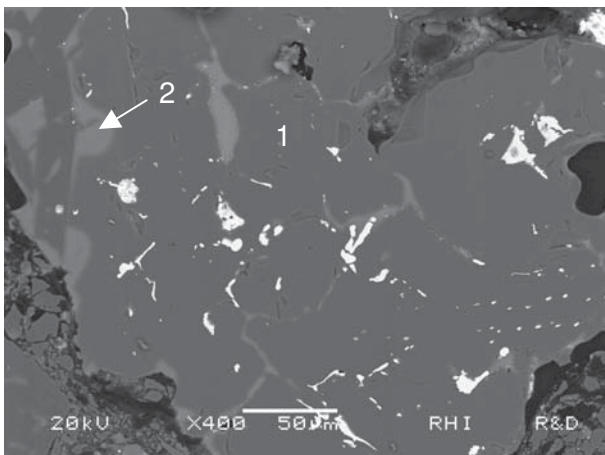


Abbildung 163: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Schmelzkorn im Reaktionsbereich



1... $(Mg,Mn)Al_2O_4$ mit 9 Massen% MnO ,
2...Glasphase

Abbildung 164: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Detailaufnahme Schmelzkorn

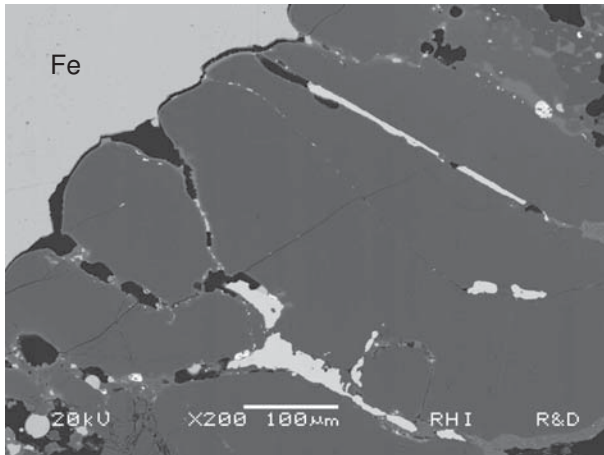


Abbildung 165: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Schmelzkorn im direkten Kontakt mit Stahl

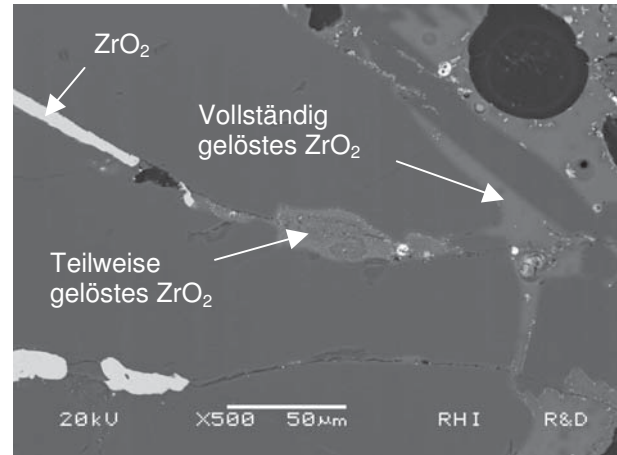


Abbildung 166: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Detailbild Reaktionen von ZrO_2

2. Versuch bei Kunde B

Im zweiten Versuch wurde die Sorte T mit der Standardsorte D verglichen. Der gegossene Stahl wurden teilweise mit Calcium behandelt. Die mittlere Haltbarkeit der Standardsorte betrug 4,4 Chargen, während die Versuchssorte eine mittlere Haltbarkeit von 3,3 Chargen erreicht hat (4 Plattensets eingesetzt). Die Bohrlochaufweitung war bei der Versuchssorte etwas niedriger als bei der Standardsorte. Dagegen war bei der Versuchssorte der Verschleiß auf der Arbeitsfläche deutlich höher.

Auf der Arbeitsfläche wurde eine verstärkte Rissbildung und damit Zerstörung der Oberfläche besonders auf der unteren Platte beobachtet (Abbildung 167 und Abbildung 168).



Abbildung 167: Versuchsplatte nach 4 Chargen



Abbildung 168: Versuchsplatte nach 3 Chargen

Die Versuchsplatte nach 3 Chargen (Abbildung 168) wurde mineralogisch untersucht. Im Bohrlochbereich wurden Reaktionen mit dem Eisenoxid und Manganoxid festgestellt (Abbildung 169). Die Arbeitsfläche ist hauptsächlich durch Reaktionen mit CaO korrodiert, wobei die Calciumaluminat CA_6 und CA_2 gebildet wurden (Abbildung 170). Im Gefüge sind Risse erkennbar, die mit dem Stahl gefüllt sind.

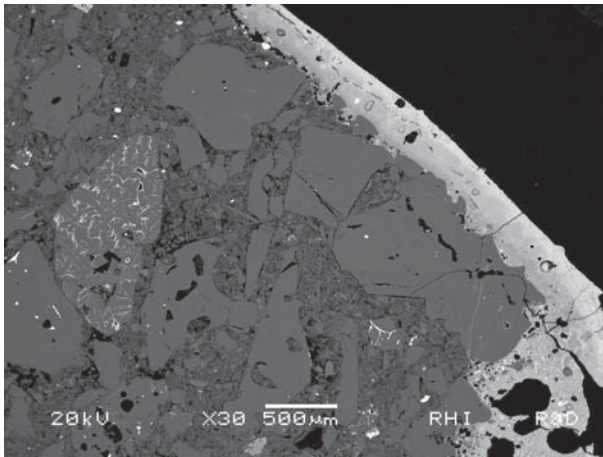


Abbildung 169: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild – Bohrloch: hauptsächlich Reaktionen mit Eisenoxid

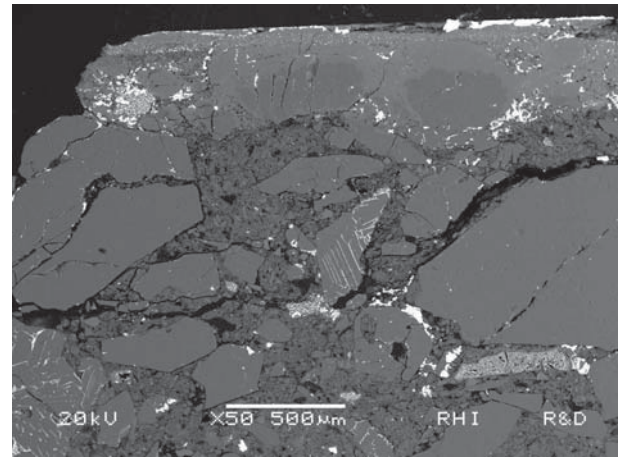


Abbildung 170: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild – Arbeitsfläche: hauptsächlich Reaktionen mit CaO

Von besonderem Interesse war das Verschleißverhalten des neuen MA-Spinell-ZrO₂ Schmelzmaterials der Versuchssorte T. Die Untersuchung zeigt, dass in den Körnern, die sich auf dem Reaktionsbereich im Bohrloch befinden, ZrO₂ nicht stabil an den MA-Spinell-Kristallgrenzen bleibt. Es erfolgt teilweise eine Reduktion des ZrO₂ zu metallischen Zr. Metallisches Eisen wurde an den Kristallgrenzen des Kornes infiltriert (Abbildung 171 und Abbildung 172).

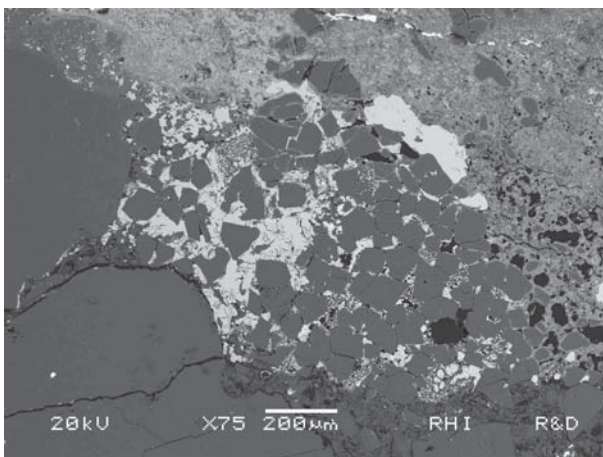
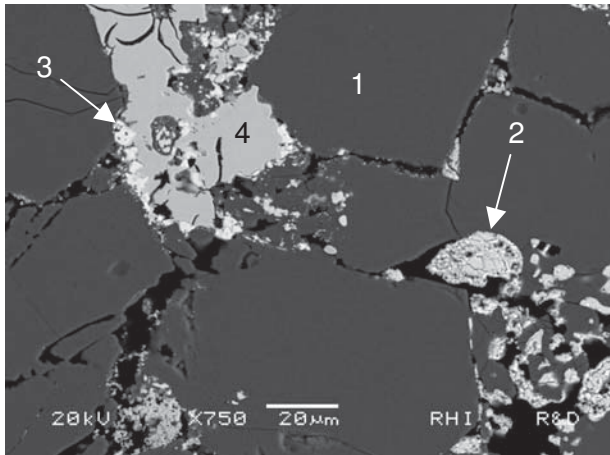


Abbildung 171: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Schmelzkorn in Reaktionszone



- 1...MA,
- 2...ZrO₂,
- 3...Zr-metallisch,
- 4...Fe-Si metallisch

Abbildung 172: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Detail des Schmelzkorns in Reaktionszone

Zusammenfassung

In der Entwicklungsphase des obengenannten Al₂O₃-MgO-ZrO₂ Schmelzmaterials (siehe genaue Beschreibung im vorigen Kapitel) wurde die Verteilung des Zirkonoxids an den MA-Kristallgrenzen als vorteilhaft eingeschätzt. Zirkonoxid sollte die MA-Spinellkristalle vor korrosiven Angriffen schützen.

Die mineralogischen Untersuchungen der Ausbauplatte der Sorte T haben dieses Verhalten des Schmelzmaterials im Reaktionsbereich aber nicht bestätigt.

Zirkonoxid bleibt nicht stabil an den Kristallgrenzen, womit die Kristalle eines Kornes keine Verbindung mehr haben. Durch die Phasenumwandlungen des unstabilierten Zirkonoxids und die damit verbundenen Volumenänderungen im Temperaturbereich von 1100-1200 °C entstehen Mikrorisse, womit das Gefüge aufgelockert wird.

Die erste Untersuchung zeigt, dass ein MnO-SiO₂-reiches Infiltrat an den Schmelzkorn-Kristallgrenzen eindringen konnte und mit vorhandenem ZrO₂ und am Rand auch mit MA-Spinell reagiert hat. MnO wurde teilweise in den MA-Kristallen eingebunden. Im zweiten Fall wurde teilweise das Zirkonoxid auf metallischen Zr reduziert. Metallisches Eisen konnte an den Kristallgrenzen in das Gefüge des Schmelzkorns eindringen.

Aufgrund der Ergebnisse wird die Entwicklungsarbeit mit modifizierten Schmelzrohstoffen weitergeführt.

9.2 Beispiel: Nutzen der Praxiserfahrungen für die Entwicklungsarbeit

Im Folgenden wird mit Hilfe einer Fallstudie dargestellt, wie die Untersuchung der Verschleißerscheinungen von Ausbauplatten die Auswahl einer passenden Plattensorte für eine bestimmte Anwendung unterstützt [4, 13].

Der Stahlproduzent in dieser Fallstudie weist ein vielfältiges Gütenprogramm von Betonstahlsorten bis zu hochqualitativen Stahlsorten auf. Jede Stahlsortengruppe besitzt ihre speziellen Produktionsparameter und Stahlbehandlungen. Für die Desoxidation wird in vielen Fällen entweder C oder Mn/Si anstatt Al verwendet. Mehrere Stahlsorten werden mit Mangan legiert.

Gebrauchte Schieberplatten des Stahlproduzenten wurden nach dem Ausbau detailliert untersucht. Der Hauptrohstoff der kohlenstoffgebundenen Platten ist Tabulartonerde. Bei makroskopischen Beobachtung kann man die abgerundete Bohrlochkante und eine anhaftende Schicht auf der Schieberfläche feststellen. Die Oberfläche der Schieberspur ist aufgeraut. Es wurden zwei Anschliffe vom Bohrlochbereich und von der Schieberfläche für mineralogische Untersuchungen hergestellt (Abbildung 173).



Abbildung 173: Bohrloch und Arbeitsfläche der gebrauchten Schieberplatte, die Entnahmestelle der Anschliffe sind markiert

Auf dem Bohrlochbereich einer der Platten haftet eine im Mikroskop hell-reflektierende Schicht, die eine hohe Menge an Eisenoxid aufweist (Abbildung 174, markiert mit Nr.1). Unterhalb der anhaftenden Schicht wurden in der detaillierten Analyse Reaktionen zwischen Al_2O_3 der Schieberplatte mit Eisen- und Manganoxiden festgestellt. Hercynit ($\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ Spinell) und Galaxit ($\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$ Spinell) wurden gebildet (Abbildung 175, markiert mit Nr.1). Die Tabulartonerde-Grobkörner wurden infiltriert (Al_2O_3 -Kristall markiert mit Nr. 2 in Abbildung 175).

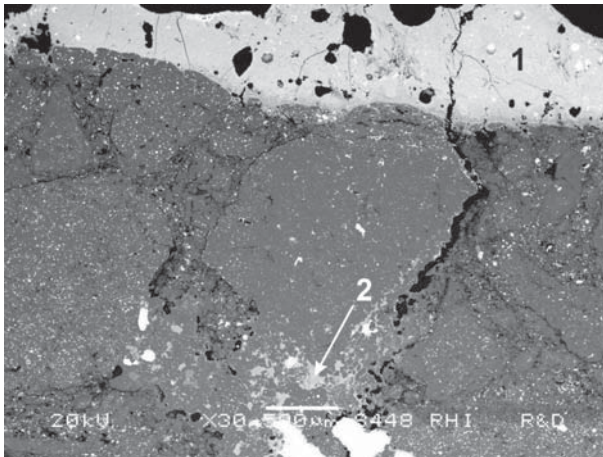


Abbildung 174: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Bohrlochbereich mit Reaktionsschicht

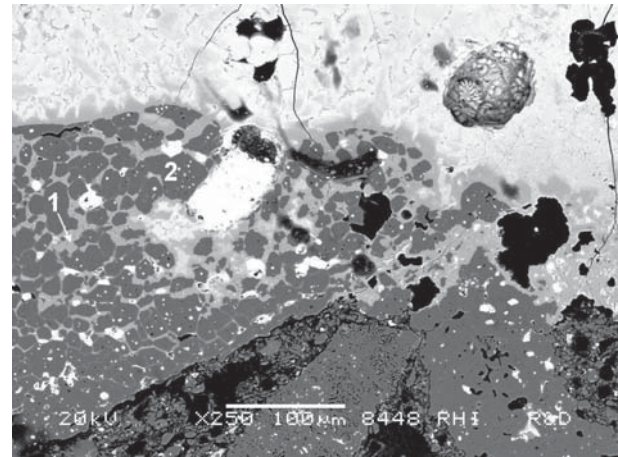


Abbildung 175: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Detailbild vom Bohrloch: Lösung der Sintertonerde

Ein zweites Korrosionsphänomen kann auf der Schieberfläche einer weiteren Platte beobachtet werden (Abbildung 176 und Abbildung 177). Die Al_2O_3 -Körner wurden durch die Reaktionen mit MnO korrodiert (Abbildung 177, markiert mit Nr. 1). Die Reaktionsprodukte sind Galaxit (markiert mit Nr. 2) und Mischkristalle von Galaxit und MA-Spinell (markiert mit Nr. 3). Eine Glasphase zwischen den reagierten Körnern wurde bestimmt (markiert mit Nr. 4). Die analysierten Metalltropfen enthalten bis zu 2%.

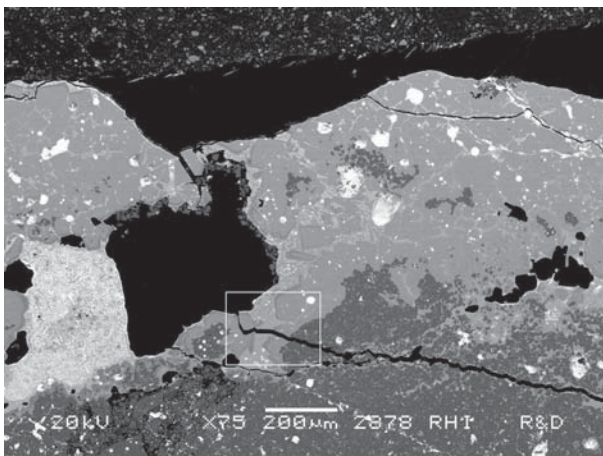


Abbildung 176: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Arbeitsfläche mit der Reaktionsschicht

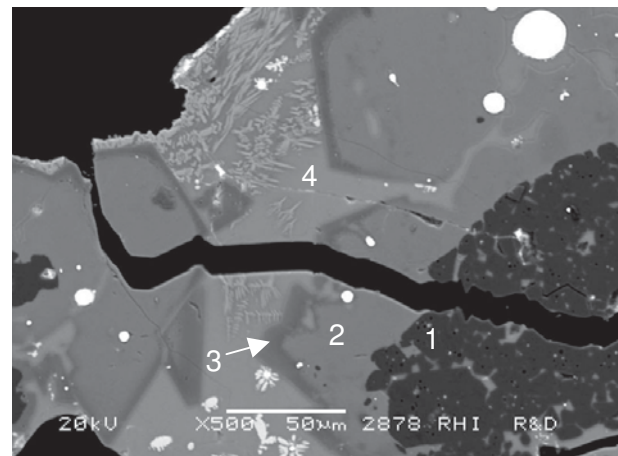


Abbildung 177: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild - Detailbild der Abbildung 176

- 1... Al_2O_3 ,
- 2...mA,
- 3... $(\text{Mn},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 8 Massen% MgO ,
- 4...Glasphase

Unter einer mechanischen Belastung (Schieberbewegung) oder bei einem Thermoschock werden Risse im Kontaktbereich von Originalgefüge und der Reaktionsschicht verursacht (Abbildung 176). Die entstandenen Risse fördern ein Aufrauen der Oberfläche durch Materialverlust, dem sogenannten „Peeling“ der Oberfläche.

Es hatte sich gezeigt, dass Manganoxid zusammen mit Siliciumdioxid eine entscheidende Rolle bei den beobachteten Verschleißphänomenen zukommt. Hohe Mengen an MnO und SiO_2 spiegeln die Behandlung bzw. Legierung des Stahls mit Mn/Si wider. Auf Grund der in Vergleich zu Eisen höheren Affinität des metallischen Mangans zu Sauerstoff ist das

analysierte Manganoxid wahrscheinlich während der Gießkanalreinigung mit der Sauerstoffflanze gebildet worden. Auch das Eisenoxid wurde durch das Sauerstoffbrennen hervorgerufen.

Auf der anderen Seite wird typischerweise eine basische Pfannenschlacke mit hohem Gehalt an Calciumoxid eingesetzt. In vielen anderen Ausbau-Untersuchungen ist die Korrosionsursache ein CaO-Angriff, wobei Calciumaluminat gebildet werden. Im behandelten Fall spielt CaO eine Rolle in Kombination mit den anderen Oxiden, die unter Betriebsbedingungen in einer Schmelze und bei der mineralogischen Untersuchung in einer Glasphase vorliegen. Aufgrund des Vorhandenseins von CaO und MgO kann angenommen werden, dass auch eine gewisse Menge der Pfannenschlacke oder Stahleinschlüsse durch die Platten gegossen wurden.

Die verwendete Schieberplatte muss unter beiden korrosiven Bedingungen sicher einsetzbar sein. Daher wurden entsprechende Laboruntersuchungen in einem Induktionstiegelofen definiert und durchgeführt.

Die Induktionstiegelofenversuche wurden zunächst mit verschiedenen Schieberplattenmaterialien mit einer synthetischen, basischen Pfannenschlacke bei einer Temperatur von 1600 °C durchgeführt. Die Versuchsdauer wurde auf einheitlich 5 Stunden mit stündlichem Schlackenwechsel festgelegt. Die Charakterisierungen der eingesetzten Schiebermaterialien sind in Tabelle 55 enthalten. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 178 dargestellt. Sorte C, der frühere Standard beim Kunden, wurde als Referenz miteingesetzt. Neben dem Standard wurden drei ausgewählte Neuentwicklungen (Eigenschaftswerte gemäß Tabelle 55) erprobt. Sorte A zeigte die günstigste Verschleißbeständigkeit, gefolgt von Sorte B. Die Sorte D hatte ein schlechteres Ergebnis als der Standard und wurde daher nicht weiter betrachtet.

Tabelle 55: Untersuchte Schieberplattensorten

Qualität	Hauptrohstoffe	Eigenschaften	Chemische Analyse		
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
A	Edelkorund, Zirkonmullit	hohe Gefügeflexibilität, mittlere Korrosionsbeständigkeit	82,1	12,3	5,6
B	Tonerde, Zirkonkorund	mittlere Gefügeflexibilität, hohe Korrosionsbeständigkeit, hoher C-Gehalt	84,6	10,8	4,6
C	Tonerde	mittlere Gefügeflexibilität, hohe Korrosionsbeständigkeit, hoher C-Gehalt	93,9	6,1	0,0
D	Tonerde, Zirkonmullit	hohe Gefügeflexibilität, mittlere Korrosionsbeständigkeit	80,3	11,1	8,6

Alle Qualitäten sind kohlenstoffgebunden, getränkt und getempert

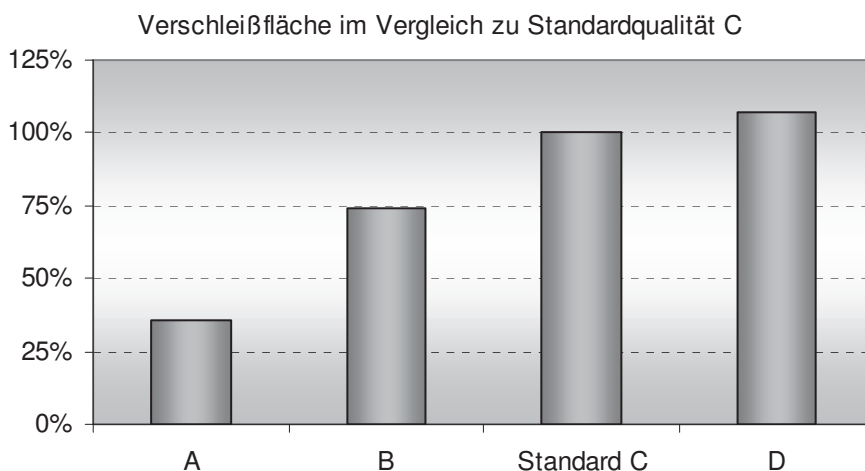


Abbildung 178: Ergebnisse der Induktionstiegelofenversuche mit basischer Pfannenschlacke

In der zweiten Versuchsserie wurde eine kundenspezifische Pfannenschlacke mit hohen Anteilen an SiO₂, MgO und MnO eingesetzt. Die am besten beurteilten Sorten A und B

wurden hier wiederum zusammen mit weiteren Materialien erprobt. Die Sorte B hat fast 25% weniger Verschleiß im Vergleich zu Sorte A gezeigt. Damit ergibt sich ein klarer Vorteil für Sorte B unter den genannten Bedingungen.

Die Sorten A und B konnten in Praxisversuchen beim Kunden erprobt werden, beide Sorten zeigten eine Verbesserung gegenüber der Standardsorte C.

Nach diesen positiven Versuchen beim Kunden, wurde eine Monatsmenge eingesetzt, um klare Vergleiche gegenüber den verschiedenen produzierten Stahlgütern zu erhalten. Sorte B erbrachte die besten Ergebnisse über den längeren Zeitraum. Seit diesem Zeitpunkt wurde Sorte B als neuer Standard eingeführt und erreicht in Summe eine Haltbarkeitssteigerung um 20% im Vergleich zum alten Standard C (Abbildung 179).

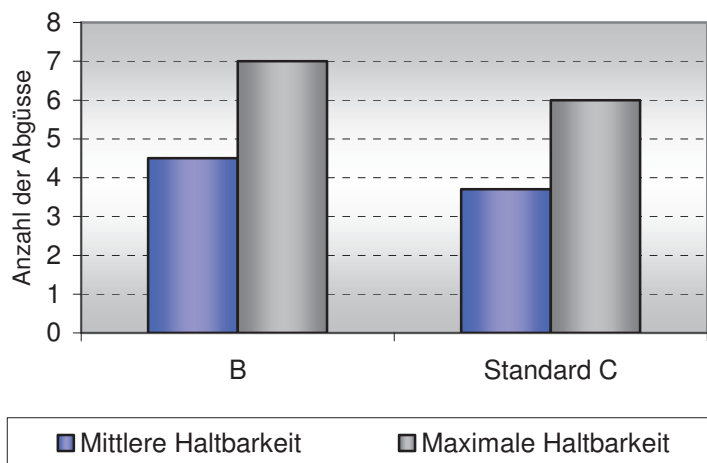


Abbildung 179: Vergleich der Haltbarkeiten der Standardsorte D und der Versuchssorte B nach mehrmonatigem Einsatz

Schlussfolgerungen

Mineralogische Untersuchungen an gebrauchten Schieberplatten zur Klärung der Korrosionserscheinungen im Einsatz liefern wertvolle Informationen über die vorherrschenden Verschleißmechanismen in Abhängigkeit von den spezifischen metallurgischen Prozessen. Auf der Basis dieser Untersuchungen können gezielte Labortests und Entwicklungen durchgeführt werden, um angepasste Feuerfestmaterialien für den einzelnen Kunden bereitzustellen. Die Auswahl der geeigneten Materialien für Schieberplatten wird auch für Kunden mit einem sehr breiten Produktionsprogramm und sehr unterschiedlichen Produktionsrouten ermöglicht.

10 Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Korrosionsvorgänge von keramischen Schieberplatten, die zur Regulierung des Gießstrahls aus der Stahlpfanne eingesetzt werden, untersucht.

Anhand einer Literaturrecherche über die sekundärmetallurgischen Pfannenprozesse wurden jene Metalloxide identifiziert, die während des Giessens im Stahl vorhanden sein können. Zum einen handelt es sich um unterschiedliche Ca-Verbindungen, die aus Ca-Behandlungen oder aus der Pfannenschlacke stammen. Weiters finden sich Metalloxide wie Eisenoxid, Manganoxid und Chromoxid, die besonders in Stahlsorten mit einem höheren Sauerstoffgehalt entstehen können. Eine zusätzliche Ursache für die Bildung von Eisen- bzw. Manganoxid ist die Praxis der Gießkanalreinigung mit einer Sauerstofflanze bzw. das selten auftretende Ansaugen von Luft im Gießkanal.

Diese Oxide scheinen die wesentlichen Fremdoxide zu sein, die an Korrosionsreaktionen mit den Refraktäroxiden teilnehmen.

Auch die vorhandene Literatur über die Korrosion von Schieberplatten bestätigt diese Schlussfolgerungen. Es handelt sich dabei hauptsächlich um die Ergebnisse von Laborversuchen oder Stahlwerkseinsätzen, ohne aber genaue Angaben über die stattgefundenen korrosiven Reaktionen in Abhängigkeit der jeweiligen Einsatzbedingungen zu machen.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen der Arbeit eine umfangreiche Untersuchungsserie von Schieberplatten nach dem Einsatz im Stahlwerk durchgeführt. Die Platten wurden im Laufe von mehreren Jahren von diversen Stahlwerken und unterschiedlichen Stahlsorten gesammelt und mineralogisch untersucht.

Mit Hilfe der so genannten Cluster Analyse konnte aufgrund der Untersuchungsergebnisse ein Überblick der Häufigkeit von bestimmten Korrosionsvorgängen im praktischen Einsatz erstellt werden. Dabei hat sich herausgestellt, dass Calciumoxid das deutlich häufigste korrosive Fremdoxid neben Eisen-, Mangan- und Chromoxid auf der Arbeitsfläche der Platten ist. Am Bohrlochbereich überwiegen dagegen die Reaktionen mit Eisenoxid. Damit wurden die Erwartungen, die sich aufgrund der Literaturrecherche ergeben haben, bestätigt. In vielen Fällen ist die Herkunft der Fremdoxide eindeutig zuordenbar. Dadurch ist es möglich einen Zusammenhang zwischen den Einsatzbedingungen und den ablaufenden korrosiven Reaktionen zu knüpfen.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt im Bereich der Korrosion durch chemische Reaktion von Fremdoxiden mit Refraktäroxiden der Schieberplatte, wobei feste und flüssige Reaktionsprodukte während dem Gießprozess entstehen können.

Der Gesamtverschleiß ist immer ein Zusammenspiel von mehreren Verschleißarten, wobei die Korrosion eine wichtige Rolle spielt. Der Anteil des korrosiven Verschleißes ist stark von den Einsatzbedingungen beim jeweiligen Gießprozess abhängig. Darüber hinaus werden mit einem Schieberplattenpaar mehrere Stahlsorten gegossen, deren Gießbedingungen (Gießgeschwindigkeit, Temperatur) unterschiedlich sein können.

Nach Erfahrung kann man sagen, dass der Grund für einen Wechsel der Schieberplatten im Einsatz in den meisten Fällen (65-70%) der Verschleiß auf der Arbeitsfläche ist. In seltenen Fällen ist die Randoxidation bzw. Risse und Ausbrüche wegen des Thermoschocks die Ursache. Auf der Arbeitsfläche ist der Gesamtverschleiß üblicherweise eine Kombination von Korrosion, Oxidation, Abrasion und Thermoschockrisse. Den wesentlichen Beitrag (60-70%) trägt dabei die Korrosion als Auslöser für den voreilenden Verschleiß. Auf der zerstörten Arbeitsfläche können sich als Folge Stahlzungen bilden.

Entsprechend den Ergebnissen der Ausbauuntersuchungen können diese Erfahrungswerte bestätigt werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse über die Korrosionsreaktionen wurden bei der Wahl von „praxisorientierten“ Einsatzbedingungen in nachfolgenden Laborversuchen umgesetzt. Zuerst wurden Standard-Plattensorten miteinander verglichen und in weiterer Folge der Einfluss verschiedener Rohstoffe bzw. Zusätze von Schieberplatten im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit systematisch erfasst.

Unterstützend wurden auch die Möglichkeiten der thermochemischen Simulation der Korrosionsvorgänge von Refraktäroxiden der Schieberplatten durch Fremdoxide untersucht. Die Ergebnisse stimmen in der Tendenz mit den Versuchs- und Praxisergebnissen überein. Eine vergleichende Abschätzung der Beständigkeit von Schieberplatten gegenüber verschiedenen Schlacken ist daher möglich. Es muss aber bedacht werden, dass bei den Simulationen nicht alle realen Bedingungen abgebildet werden können. Beispielsweise kann der gesamte verschleißrelevante Kornaufbau von Schieberplattenmaterial nicht berücksichtigt werden. Zudem stellen die Ergebnisse den jeweiligen Gleichgewichtszustand der Reaktionen bei gegebener Temperatur dar, der in der Praxis zumeist nicht erreicht wird.

Auf Basis der Korrosionstests konnten neue Ansätze bezüglich der Rohstoffauswahl bei der Entwicklung von Schieberplatten für spezielle korrosive Anforderungen umgesetzt werden. Die Laborversuche wurden mit den kohlenstoffgebundenen gebrannten Tonerdeplatten, welche die wichtigste Produktgruppe darstellt, durchgeführt. Die Ergebnisse konnten zur Weiterentwicklung dieser Produktgruppe eingesetzt werden. Zusätzlich wurden die Erkenntnisse auch erfolgreich auf die Gruppe der kohlenstoffgebundenen ungebrannten Tonerdeplatten übertragen.

Die Kenntnis der Prozesse der Pfannenmetallurgie stellt eine wichtige Basis für die Ableitung und das Verständnis von möglichen Korrosionsreaktionen von Schieberplattenmaterialien dar. Weiters geben die Ergebnisse dieser Arbeit eine Richtung für die Plattenauswahl bzw. –weiterentwicklung vor, um die in Zukunft noch höheren Anforderungen an die korrosive Beanspruchung zu meistern. Als Beispiel seien hier die Trends in Richtung der Herstellung von hoch-Mangan-haltigen Stählen mit über 15% Mn bzw. von Stahlsorten, die häufigere und erhöhte Calcium-Behandlungen in der Sekundärmetallurgie (z. B. endabmessungsnahes Gießen) erfordern, genannt.

Literaturverzeichnis

- [1] Lachmund, H., Weinberg, M. and Cappel, J. Die Verbindung von Feuerfestmaterial, Schlacke und Stahl in der metallurgischen Prozesstechnik. RHI Bulletin, 2007, Nr. 1.
- [2] www.worldsteel.org
- [3] www.stahl-online.de
- [4] Müller, M-A. und Wiesel, M. The relevance of corrosion phenomena in the use of slide gate plates. 49. Internationales Feuerfest-Kolloquium Aachen, Deutschland, November 2006.
- [5] Wiesel, M., Köykkä, M-A. und Sherriff, R. Refractories and systems in slide gates for continuous casting. Unitecr 2003, Unified International Technical Conference on Refractories, 607-610.
- [6] Wiesel, M. Refractories for flow control – new systems, new solutions. Unitecr 2001, Unified International Technical Conference on Refractories, 928-944.
- [7] Routschka, G. und Wuthnow, H. (Hrsg.). Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe. 2007, Vulkan-Verlag GmbH.
- [8] Schmidt-Whitley, R.D., Hiragushi, K. und Shikano, H. Sliding gate refractories for the continuous casting of steel. Interceram, special issues, 1987, 39-44.
- [9] Wiesel, M. Products for flow control – Carbon bonded slide gate plates. Interne Flow Control Bulletin, April 2002.
- [10] Yoshida, T., Koike, Y., Hattanda, H., Takagi, K. und Noguchi, H. Improvement of oxidation resistance of resin bonded SN plates. Taikabutsu overseas, Vol. 16, No. 2, 20-25.
- [11] Höller, W., Lührsen, E. und Wiesel, M. Refractory components for control and shrouding of steel flow. CN-Refractories, 1999, Vol. 6, Nr. 3, 64-71.
- [12] Sugino, T., Hayamizu, K. und Kawamura, T. Wear of slide gate plate. Taikabutsu overseas, Vol. 13, No. 4, 50-54
- [13] Müller, M-A. und Wiesel, M. Korrosionsuntersuchungen an Feuerfestbauteilen für den Schieberverschluss. Stahl und Eisen, 127 (2007), Nr. 10, 47-51.
- [14] Müller, M-A., Sherriff, R. und Wiesel, M. Development of slide gate refractories based on the investigation of wear mechanisms. RHI Bulletin, 2007, Nr. 1, 39-42.
- [15] Jansen, H. Feuerfestverschleiß durch Korrosion und Oxidation in Stahlerzeugungsprozessen. Stahl und Eisen, 125 (2005), Nr. 9, 45-50.
- [16] Bergmann, B. und Bannenber, N. Schlackenführung und Schlackenoptimierung in der Sekundärmetallurgie. Stahl und Eisen, 111 (1991), Nr. 1, 131-136.
- [17] Skriptum zur Vorlesung ESM II: Sekundärmetallurgie/Gießen/Walzen. Institut für Eisenhüttenkunde, Leoben Montanuniversität.
- [18] Nykänen, J.: Skriptum zur Vorlesung Metallit 2005, Technische Universität Tampere.
- [19] Skriptum zur Vorlesung Spezielle metallurgische Prozesstechnik. Institut für Eisenhüttenkunde, Leoben Montanuniversität.

- [20] Bannenber, N. Wechselwirkungen zwischen Feuerfestmaterial und Stahl und deren Einfluss auf den Reinheitsgrad des Stahls. Teil 1: Oxidischer und sulfidischer Reinheitsgrad. Stahl und Eisen, 115 (1995), Nr. 9, 79-86.
- [21] University of Cambridge: www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php
- [22] Die freie Enzyklopädie, Wikipedia
- [23] Adjei-Sarpong, M., Pretorius, E. und Oltmann, H. Cost and operational benefits of replacing Al with Si as the primary deoxidant in the production of low O and S steel. ISS Electric furnace conference proceedings, 2002, 441-458.
- [24] Turkdogan, E.T. Fundamentals of Steelmaking. 1996, Institute of Materials, The University Press, Cambridge.
- [25] Zhang, X. und Subramanian, S.V. Inclusion engineering for tire cord. Wire journal international, Band 32 (1999), Heft 12, 102-107.
- [26] Thiery, D., Bettinger, R., Krumpholz, A., Valentin, P. Aluminiumfreier Wälzlagerstahl. Stahl und Eisen 117 (1997) Nr. 8, 79-89.
- [27] Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA; Department of materials science and engineering. <http://neon.mems.cmu.edu/afs/afs2/remedy.html>
- [28] Koch, E., Narzt, H-P., Preßlinger, H., Steffen, R. und Richter, H. Verbesserung des Makroreinheitsgrades beim Brammenstrangguss. BHM 143 (1998), 338-344.
- [29] Pochmarski, L., Deutsch, H., Herstellung hochreiner Stähle für Langprodukte. BHM 140 (1995), 463-469.
- [30] IISI study on clean steel. International Iron and Steel Institute, 2004.
- [31] Pischek, S., Sherriff, R. und Wiesel, M. Calcium corrosion of slide gate refractories. Interne RHI Flow Control Bulletin, Juli 2002.
- [32] Huemer, K., Wolf, G., Sormann, A. und Frank, G. Auswirkungen einer Kalziumbehandlung auf die Entstehung und Zusammensetzung von nichtmetallischen Einschlüssen bei der Erzeugung von aluminiumberuhigten Stählen für Langprodukte. BHM 150 (2005), 237-242.
- [33] Posch, W., Preßlinger, H., Mayer, M., Jungreithmeier, A. und Pissenberger, E. Schlacken in der Sekundärmetallurgie. BHM 145 (2000), 168-175.
- [34] Preßlinger, H. Stahlwerksschlacken. BHM 145 (2000), 6-13.
- [35] Cappel, J., Ehrenberg, H-J. und Kaiser H-P. Verbesserung der Vergießbarkeit durch gezielte Schlackenführung in Sekundärmetallurgie. Stahl und Eisen 118 (1998), Nr.7, 41-47.
- [36] Reisinger, P., Preßlinger, H., Mayr, M. und Karhut, G. Monolithische Pfannenzustellung bei „Voest-Alpine Stahl Linz“- Untersuchungen des Feuerfestverschleißes. Internationales Feuerfestkolloquium Aachen (1996), Tagungsband 205-210.
- [37] Posch, W., Preßlinger, H. und Hiebler, H. Mineralogical evaluation of ladle slags at Voestalpine Stahl GmbH. Ironmaking and Steelmaking, 2002, Vol. 29, No. 4, 308-312.

- [38] Block, F-R. und Piotrowiak, R. Verringerung der Menge an Mitlaufschlacke bei der Stahlherstellung. Stahl und Eisen, 116 (1996), Nr. 2, 95-99.
- [39] Petry, S., Au, A., Grziwotz, U., Beirer, G., Gesell, M., Müller, R., Dolle, B. und Julius, E. Einsatz eines neuen Systems zur Schlackenfrüherkennung an Stahlgießpfannen. Stahl und Eisen, 123 (2003), Nr. 12, 103-109.
- [40] Slag indication system for slag free ladle teeming. Report by MPC Metal process control AB. Steel & Metals magazine, 1988, Vol. 26, No. 4, 305-306.
- [41] De Monte, S., Battistutto, R. und Ceda, D. Benefits of early slag detection. The Baoshan application. DA News, 114 Vol. IV, 8-10.
- [42] McCauley, R.A. Corrosion, a review of some fundamentals. Corrosion of materials by molten glass. Ceramic Transactions, Vol 78, 1995, 81-89.
- [43] Rigaud, M. Corrosion of industrial refractories. Fundamentals of refractory technology. American ceramic society, 2001, 135-154.
- [44] Jansen, H. Feuerfestverschleiß durch Korrosion und Oxidation in Stahlerzeugungsprozessen. Stahl und Eisen, 125 (2005), Nr. 9, 45-50.
- [45] Lee, W.E. und Zhang, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. International materials reviews, 1999, Vol. 44, No. 3, 77-104.
- [46] Pötschke, J. Grundlagen der Feuerfestkorrosion durch Stahl und Schlacke. Deutsches Institut für Feuerfest und Keramik GmbH, Bonn.
- [47] Skriptum zur Vorlesung Basische feuerfeste Baustoffe. Institut für Gesteinshüttenkunde, Leoben Montanuniversität.
- [48] Findlay, A. Die Phasenregel und ihre Anwendung. Neunte Auflage, 1958, Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
- [49] Hintzen, U., Wiesel, M., Kärjä, J. und Nevala, H. Behavior of slide gate refractories subjected to CaSi-treated steel. 238-242.
- [50] Kärjä, J., Nevala, H., Wiesel, M. und Hintzen, U. Effect of calcium-treated steel on refractory wear behaviour. Metallurgical plant and technology international, 1993, Band 16, Heft 2, 62-67.
- [51] Akamine, K., Nitawaki, S., Kaneko, T. und Harada, M. MgO-C sliding nozzle plate for casting calcium-alloy-treated steel. Taikabutsu overseas, Vol. 18, No. 1, 22-27.
- [52] Wakita, T., Akamine, K., Suruga, T., Yoshitomi, J. und Asano, K. The basic slide gate plate for casting of Ca-alloy treated & high oxygen steel. Unitecr 2005, Unified International Technical Conference on Refractories, 579-583.
- [53] Guha, J.P. Reaction chemistry in dissolution of polycrystalline alumina in lime-alumina-silica slag. British ceramic transactions, 1997, Vol. 96, No. 6, 231-236.
- [54] Taira, S., Nakashima, K. und Mori, K. Kinetic behavior of dissolution of sintered alumina into CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags. ISIJ international, 1993, Vol. 33, No. 1, 116-123.

- [55] Kiyota, Y., Ikegami, H., Aida, K. und Nambu, M. Development of basic sliding nozzle plates for steel ladles. Journal of technical association of refractories, Japan, 2004, 24 [4], 255-261.
- [56] Ma, Z. und Janke, D. Physicochemical and technological performance of alumina-spinel refractories of alumina-spinel refractories for use in steelmaking. Veitsch-Radex Rundschau, 2000, Nr. 2, 3-14.
- [57] Reisinger, P. Auswirkungen einer geänderten Schlackenführung auf die Pfannenwirtschaft und die Feuerfestkosten. Dissertation 1997, Montanuniversität Leoben.
- [58] Koley, R.K., Sahu, M.M. Development of alumina-graphite slide valve for high oxygen steel. Unitecr 1999, Unified International Technical Conference on Refractories, 121-124.
- [59] Sudo, S., Matsumura, C., Watanabe, T., Ogata, M., Yoshida, T., Koike, Y. und Takagi, K. Improvements in tundish sliding nozzle plates for high oxygen steel casting. Taikabutsu overseas, Vol. 16, No. 2, 43-46.
- [60] Shin, Y., Sasaka, I., Harada, T. und Ohrsuka, K. Aluminium-added burnt alumina-carbon slide gate plates for high corrosion resistance. Unitecr 1999, Unified International Technical Conference on Refractories, 125-127.
- [61] Koga, S., Amano, J., Morikawa, K. und Asano, K. The effect of the refractory composition on erosion resistance. Journal of the technical association of refractories, Japan, 2006, 26 [3], 184-188.
- [62] Moriwaki, K., Iida, E. und Kubota, Y. Characterization of several kinds of slide gate plate materials. 49. Internationales Feuerfest-Kolloquium Aachen, Deutschland, November 2006, 163-167.
- [63] Lin, W., Uchida, S. und Nomura, O. Research on reaction between molten steel and refractories and development of corrosion-resistant submerged entry nozzle. Unitecr 2001, Unified International Technical Conference on Refractories, 47-56.
- [64] Nikolaev, A.R., Gaenko, N.S., Kortel, A.A., Kushnirskii, G.M. und Karasev, V.P. Relationship of the structure of slide valve periclase plates to their metal resistance. Refractories and industrial ceramics, 1982, Vol. 23, No. 5-6, 246-250.
- [65] Shultz, R.L. Attack of alumino-silicate refractories by high manganese steel. Iron Steelmaking, 62. national open hearth and basic oxygen steelmaking conference, 1979, Band 6, 17-19.
- [66] Davis, J.C. Statistics and Data Analysis in Geology. 3rd Edition, 2002, Wiley & Sons
- [67] Skriptum zur Vorlesung Tülenkestävät materiaalit. Technische Universität Oulu.
- [68] Bale, C.W., Chartrand, P., Degterov, S.A., Eriksson, G., Hack, K., Ben Mahfoud, R., Melancon, J., Pelton, A.D. und Petersen, S. FactSage Thermochemical Software and Databases. Calphad, 2002, Vol. 26, No. 2, 189-228.

Verwendete chemische Formeln

Chemische Formel	Oxidische Formel und Mineralname
CA	CaO·Al ₂ O ₃ Calciumaluminat
CA ₂	CaO·2Al ₂ O ₃ Calciumdialuminat
CA ₆	CaO·6Al ₂ O ₃ Hibonit
C ₁₂ A ₇	12CaO·7Al ₂ O ₃ Mayenit
C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃ Tricalciumaluminat
C ₃ S ₂	3CaO·2SiO ₂ Rankinit
C ₂ S	2CaO·SiO ₂ Dicalciumsilikat
CS	CaO·SiO ₂ Wollastonit
C ₂ AS	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ Gehlenit
CAS ₂	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ Anorthit
CfS	CaO·FeO·SiO ₂ Kirschsteinit
CMS	CaO·MgO·SiO ₂ Monticellit
C ₃ MS ₂	3CaO·MgO·2SiO ₂ Merwinit
C ₄ AMS ₃	4CaO·Al ₂ O ₃ ·MgO·3SiO ₂ Melilith
mS	MnO·SiO ₂ Rhodonit
m ₂ S	2MnO·SiO ₂ Tephroit
m ₃ AS ₃	3MnO·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ Spessartin
f ₃ AS ₃	3FeO·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ Almandin
MA	MgO·Al ₂ O ₃ Spinell
mA	MnO·Al ₂ O ₃ Galaxit
fA	FeO·Al ₂ O ₃ Hercynit
fF	FeO·Fe ₂ O ₃ Magnetit
CT	CaO·TiO ₂ Calciumtitanat
AT	Al ₂ O ₃ ·TiO ₂ Aluminiumtitanat
CZ	CaO·ZrO ₂ Calciumzirkonat
CTS	CaO·TiO ₂ ·SiO ₂ Titanit
	Ca ₄ Si ₂ O ₇ F ₂ Cuspidin

Weitere verwendete Abkürzungen

EDS	energiedispersives Spektrometersystem
REM	Rasterelektronenmikroskop
Al ₂ O ₃ -C	Tonerde-Kohlenstoff Material
MgO-C	Magnesia-Kohlenstoff Material
MgO-Al ₂ O ₃ -C	Magnesia-Tonerde-Kohlenstoff Material
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Tonerde-Silika Material

Angewandte Standards und Normen bei den Untersuchungen

Rohdichte	DIN EN 993-1
Porosität	DIN EN 993-1
Kaltbiegefestigkeit	DIN EN 993-6
Heißbiegefestigkeit	DIN EN 993-7
Röntgenfluoreszenzanalyse	DIN EN ISO 12677
Rasterelektronenmikroskop	Analysen Software von Oxford Instruments für Inca Energy 200 Detektor: Auflösung MnKα @ 1K cps: 137eV @ 32μs

Übersicht der Schieberplattensorten

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
Keramische Bindung										X		X							X	
Kohlenstoffbindung	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X		X	X	X	X	X	X		X
Imprägnierung	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X	X	X	X
Tonerde	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
Zirkonoxid-Träger	X	X	X		X			X	X	X					X		X	X		
Mullit										X									X	
Calcinierte Tonerde	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X		X	X	X	X	X	X		X
Metallpulver	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X		X	X	X	X	X	X		X
Magnesia-Träger			X					X				X			X		X			X
SiO ₂ -Träger									X					X						
Kohlenstoff-Träger	X	X	X	X	X	X	X	X							X	X	X	X		X

Übersicht der Ausbauintersuchungen

Allgemein						Makroskopisches Schädigungsbild						Korrosionsreaktionen					
ABU Nr.	Sorte	Einsatz	Stahlwerk	Produkt	Arbeitsfläche aufgeraut	Drosselkante abgerundet	Anbackung Arbeitsfläche	Anbackung Bohrloch	korrodierte Refraktäroxide	oxidische Zuwanderung (Fremdoxide)	Herkunft Fremdoxide	gebildete Oxide	Schmelzphase vorhanden				
1	E	1 Ch, o.FB	A	LP				X	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , (SiO ₂)	BL: CaO, MgO, MnO	PS	BL: CA ₆ , CA ₂ , C ₂ AS, MSpin					
2	E	3 Ch, o.FB	A	LP					Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , (SiO ₂)	BL: FeO, CaO, MgO, MnO, Cr ₂ O ₃ AF: CaO	FB, PS	BL: Mspin	BL				
3	J	n.v.	B	RFS	X		X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	AF: CaO, MgO	PS, Ca-B	AF: CA ₆ , CA ₂ , C ₂ AS, MA, C ₃ S, C ₁₂ A ₇					
4	A	3 Ch	C	FS	X				Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	AF: FeO, MnO	FB, SLE	AF: Mspin	AF				
5	L	2 Ch	D	LP Beton					MgO	BL: FeO AF: CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃	FB, PS	BL: Mspin, Magnesiowüstit AF: C ₃ MS ₂ , C ₄ AMS ₃ , CMS, CFS	BL				
6	P	5 Ch	E	LP	X	X			Al ₂ O ₃ , (SiO ₂)	BL: FeO AF: CaO	FB, CaSi-B	BL: fA	BL				
7	P	4 Ch	E	LP	X	X	X		Al ₂ O ₃ , (SiO ₂)	BL: FeO, MnO AF: FeO, MnO, MgO	FB, PS	BL: MSpin AF: MSpin	AF				
8	A	2 Ch	F	FS	X	X			Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL: MgO, FeO AF: CaO, MgO	FB, PS, Ca-B	BL: MSpin AF: MA, CA ₂					
9	G	3 Ch	F	FS	X	X	X		Al ₂ O ₃ , (SiO ₂)	BL: FeO, MgO AF: CaO	FB, PS, Ca-B	BL: MSpin AF: CA ₂ , CA	BL				
10	L	n.v.	G	LP	X	X		X	MgO	BL, AF: FeO, CaO, SiO ₂	FB, PS, CaSi-B	BLAF: Magnesiawüstit, CMS	BL, AF				

Allgemein						Makroskopisches Schädigungsbild						Korrosionsreaktionen					
ABU Nr.	Sorte	Einsatz	Stahlwerk	Produkt	Arbeitsfläche aufgeraut	Drosselkante abgerundet	Anbackung Arbeitsfläche	Anbackung Bohrloch	korrodierte Refraktäroxide	oxidische Zuwanderung (Fremdoxide)	Herkunft Fremdoxide	gebildete Oxide	Schmelzphase vorhanden				
11	E	1 Ch, o.FB	A	LP				X	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , (SiO ₂)	BL: CaO	PS	BL: CA ₆ , CA ₂ , C ₂ AS					
12	A	n.v.	H	FS	X				Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	AF: MnO, TiO ₂	SLE	AF: keine	AF				
13	B	2 Ch	I	FS	X	X	X	X	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	BL: FeO, MnO AF: CaO, MgO	FB, PS	BL: MSpin AF: CA ₆ , CA ₂ , CA, C ₂ AS, MA	BL				
14	I	3 Ch	J	FS	X	X			Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL: FeO AF: CaO, MgO	FB, PS	BL: fA	BL				
15	D	4 Ch	E	LP	X	X	X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , (SiO ₂)	BL: FeO, CaO AF: FeO	FB, PS	BL: CA ₆ , fA AF: fA					
16	C	1 Ch, o.FB	E	LP					Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ , MgO	BL, AF: CaO, MnO	Desox-Mn, Ca-B, PS	AF: MSpin, C ₂ AS					
17	C	4 Ch	E	LP	X	X	X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ , MgO	BL: FeO AF: CaO, MnO, Cr ₂ O ₃ , FeO	FB, PS, Ca-B	BL: fA AF: MSpin	AF				
18	J	5 Ch	K	RFS	X		X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL: Cr ₂ O ₃ , MnO, FeO, TiO ₂ AF: MnO, Cr ₂ O ₃ , TiO ₂	FB, PS	BL: MSpin, AT, ZT AF: CrK, MSpin, AT, ZT	BL, AF				
19	D	6 Ch	K	RFS	X		X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , (SiO ₂)	BL: Cr ₂ O ₃ , MnO, FeO AF: CaO, TiO ₂ , SiO ₂	FB, PS	BL: CrK, MSpin AF: CA ₆ , CTS, CAS ₂	BL				
20	C	1 Ch	E	LP					Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ , MgO	BL: FeO, MnO AF: MnO, FeO, Cr ₂ O ₃ , SiO ₂	FB, MnSi-B	BL: MSpin AF: MSpin, f ₂ S-m ₂ S	BL, AF				

Allgemein						Makroskopisches Schädigungsbild						Korrosionsreaktionen					
ABU Nr.	Sorte	Einsatz	Stahlwerk	Produkt	Arbeitsfläche aufgeraut	Drosselkannte abgerundet	Anbackung Arbeitsfläche	Anbackung Bohrloch	korrodierte Refraktäroxide	oxidische Zuwanderung (Fremdoxide)	Herkunft Fremdoxide	gebildete Oxide	Schmelzphase vorhanden				
21	F	n.v.	E	LP	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	Al ₂ O ₃	BL: FeO, MnO, MgO AF: MnO, MgO	FB, PS, Desox-Mn	BL: MSpin AF: mA, MSpin	AF				
22	A	1 Ch	H	FS	X	X			Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL: FeO, CaO, MgO, MnO AF: MnO, FeO, MgO	FB, PS, SLE	BL: CA ₆ , CA ₂ , CA, C ₂ AS, MSpin AF: MSpin	AF				
23	E	1 Ch, o.FB	A	LP			X	X	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , (SiO ₂)	BL, AF: CaO, MgO	PS	BL, AF: CA ₂ , CA, C ₂ AS, MA					
24	E	1 Ch	A	LP	X	X			Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , (SiO ₂)	BL: FeO AF: CaO	FB, PS	BL: fA AF: CA ₆ , CA ₂ , C ₂ AS	BL				
25	E	2 Ch	A	LP	X	X			Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , (SiO ₂)	BL: FeO, MnO, MgO, CaO AF: FeO	FB, PS	BL: CA ₆ , MSpin AF: fA					
26	C	4 Ch	J	FS	X		X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ , MgO	BL: MgO, CaO AF: FeO, MnO	FB, PS	BL: CA ₂ , CA, C ₂ AS, MA AF: MSpin	AF				
27	D	4 Ch	J	FS	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , (SiO ₂)	BL: FeO AF: CaO, MgO, SiO ₂	FB, PS	BL: fF, fA AF: CA ₂ , CA, C ₂ AS, MA	BL				
28	K	3 Ch	L	LP	X	X	X		Al ₂ O ₃	BL: FeO AF: FeO, CaO, MgO	FB, PS, CaSi-B	BL: fA AF: CA ₆ , CA, MA, C ₂ S, MSpin					
29	J	1 Ch	B	RFS	X	X	X				FB, PS, CaSi-B	BL: MSpin, CrK AF: MSpin, C ₁₂ A ₇ , C ₂ S	BL, AF				


Allgemein						Makroskopisches Schädigungsbild						Korrosionsreaktionen					
ABU Nr.	Sorte	Einsatz	Stahlwerk	Produkt	Arbeitsfläche aufgeraut	Drosselkante abgerundet	Anbackung Arbeitsfläche	Anbackung Bohrloch	korrodierte Refraktäroxide	oxidische Zuwanderung (Fremdoxide)	Herkunft Fremdoxide	gebildete Oxide	Schmelzphase vorhanden				
30	J	1 Ch	B	RFS	X	X	X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL: Cr ₂ O ₃ , MnO, FeO, CaO, MgO AF: CaO, MgO, Cr ₂ O ₃ , MnO	FB, PS	BL: CA ₆ , CA ₂ , C ₂ AS, MA, Mspin AF: CA ₂ , C ₂ AS, Mspin	BL				
31	B	n.v.	M	FS	X	X	X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL, AF: CaO, MnO, MgO, TiO ₂	PS	BL: CA ₆ , CA ₂ , CA, MA AF: CA ₂ , Mspin, C ₂ AS, CZ, CT					
32	B	n.v.	M	FS	X	X	X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL, AF: CaO, MnO, MgO, TiO ₂	PS	BL: CA ₆ , CA ₂ , C ₂ AS, MA, CZ, CT AF: CA ₆ , CA ₂ , C ₂ AS, CAS ₂ , Mspin					
33	Q	4 Ch	N	RFS	X	X	X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ , MgO	BL: FeO, CaO, SiO ₂ AF: CaO, MgO, TiO ₂	FB, PS	BL: fA AF: CA ₆ , CA ₂ , C ₂ AS, MA, Ca ₄ Si ₂ F ₂ O ₇	BL				
34	R	4 Ch	N	RFS	X				Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL: Cr ₂ O ₃ , FeO AF: CaO, MgO, MnO	FB, PS	BL: Mspin AF: Mspin, C ₂ AS, Ca ₄ Si ₂ F ₂ O ₇	AF				
35	H	3 Ch	N	RFS	X	X	X	X	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ , MgO	BL, AF: MgO, CaO, SiO ₂ , MnO	PS	BL: C ₂ AS, MA, Ca ₄ Si ₂ F ₂ O ₇ , CA ₆ AF: CA ₆ , MA					
36	S	2 Ch	O	FS		X			Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL, AF: MgO, CaO	FB, PS	BL, AF: MA, C ₂ AS, CA ₂					
37	S	5 Ch	O	FS	X	X			Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL, AF: FeO, MgO	FB	BL, AF: fA	BL, AF				

Allgemein					Makroskopisches Schädigungsbild					Korrosionsreaktionen				
ABU Nr.	Sorte	Einsatz	Stahlwerk	Produkt	Arbeitsfläche aufgeraut	Drosselkante abgerundet	Anbackung Arbeitsfläche	Anbackung Bohrloch	korrodierte Refraktäroxide	oxidische Zuwanderung (Fremdoxide)	Herkunft Fremdoxide	gebildete Oxide	Schmelzphase vorhanden	
38	S	5 Ch	O	FS		X			Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL, AF: CaO, MnO, MgO	PS	BL, AF: CA, C ₂ AS, CA ₂ , Mspin, CAS ₂		
39	D	6 Ch	P	RFS	X		X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , (SiO ₂)	BL: Cr ₂ O ₃ , FeO, TiO ₂ , MnO AF: CaO, Cr ₂ O ₃ , FeO, TiO ₂ , MnO	FB, PS	BL: Mspin AF: CrK, Mspin, ZT, AT	BL	
40	B	8 Ch	Q	FS	X	X	X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL: CaO, FeO AF: CaO	FB, PS	BL: AF: CA ₂ , CA, C ₂ AS		
41	B	8 Ch	Q	FS	X	X	X		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂	BL: CaO, FeO, MgO AF: CaO, MgO	FB, PS	BL: fA, CA ₆ , CA, MA AF: CA ₆ , CA ₂ , CA, MA, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A		

Verwendete Abkürzungen in der Tabelle

<u>Allgemein:</u> ABU ... Ausbauntersuchung Ch ... Charge o.FB ... ohne Freibrennen LP ... Langprodukte (Draht, Schiene, Feder, Lager) RF S ... Rostfreier Stahl FS ... Flachstahl (Brammenanlage, Gießwalzanlage)	<u>Herkunft der Fremdoxide:</u> BL ... Bohrloch AF ... Arbeitsfläche (SiO ₂) ... gebildet aus Si, SiC PS ... Pfannenschlacke FB ... Freibrennen Ca-B ... Calciumbehandlung CaSi-B ... CaSi-Behandlung SLE ... Stahllegierungselemente Desox-Mn ... Desoxidation mit Mn MnSi-B ... Stahlbehandlung mit Mn/Si	<u>Reaktionsprodukte:</u> Mspin ... Mischspinell CrK... Chromkorund
--	---	---

Ausbauuntersuchung 4

Platte	Sorte A
Einsatzdaten	3 Chargen, niedrige Haltbarkeit
Verschleißbild	 <p>Arbeitsfläche stark verschlissen, Stahlfeder haftet auf Arbeitsfläche</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk C Flachstahl (Brammenanlage, Gießwalzanlage). Endprodukte: weiche Stähle f. Kaltumformen, Weißblech, IF-Stähle, Elektrobleche
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 <u>Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit Fremdoxiden MnO und FeO unter Bildung von Mischspinell Hercynit-Galaxit bzw. Glasphase.
Herkunft der Fremdoxide	Freibrennen bzw. sonstige Oxidation der Stahlkomponenten: aufgrund von vorhandenem FeO, MnO, Cr_2O_3 bzw. Fehlen von MgO und CaO.

Arbeitsfläche

Auf dem Plattengefüge haftet eine bis 1mm dicke Schicht mit der Zusammensetzung von 49% Al_2O_3 , 26% MnO, 17% Fe_2O_3 , 6% SiO_2 und 3% Cr_2O_3 (Abbildung 4.1). Im detaillierten Bild (Abbildung 4.2) sind die vorhandenen Phasen abgebildet, wobei es sich hauptsächlich um Mischspinell Hercynit-Galaxit und eine Glasphase handelt.

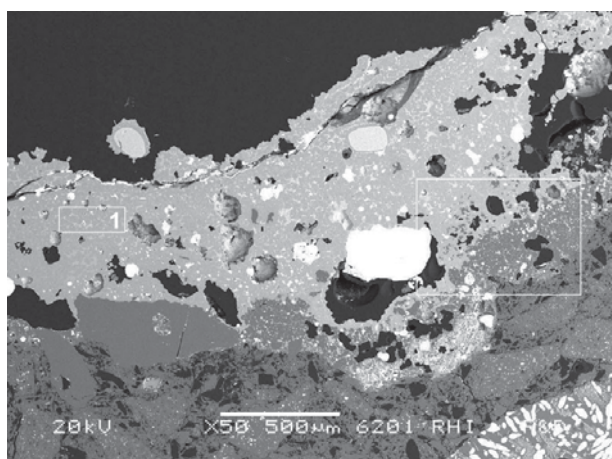


Abbildung 4.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

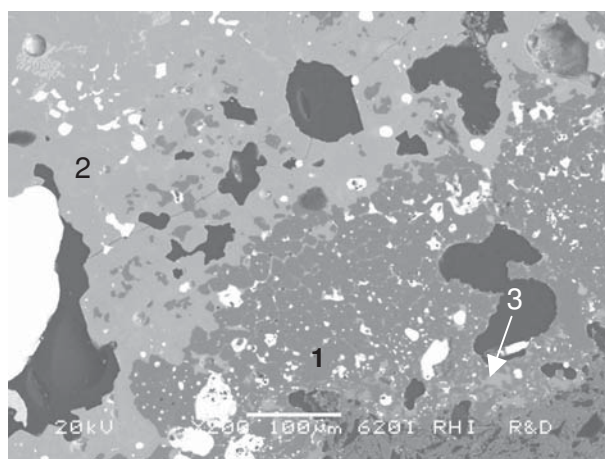


Abbildung 4.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Fe,Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$,
- 3...Glasphase

Ausbauuntersuchung 7

Platte	Sorte P																												
Einsatzdaten	4 Chargen (á ca. 70min.)																												
Verschleißbild	 <p>Arbeitsfläche verschlissen, Drosselkante abgerundet, Anbackung haftet auf Arbeitsfläche</p>																												
Stahlproduktion	Stahlwerk E Langprodukte (Knüppelanlage). Endprodukte: Draht, Feder, Walzlager, Reifendraht																												
Pfannenmetallurgie	Häufig Mn/Si/C Desoxidation, selten Al. Häufig Mn-legiert.																												
Gegossener Stahl	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Stahlqualität</th> <th>C</th> <th>Si</th> <th>Mn</th> <th>P</th> <th>S</th> <th>Al</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Federstahl</td> <td>0,55-0,57</td> <td>1,4-1,5</td> <td>0,65-0,75</td> <td><0,008</td> <td><0,008</td> <td><0,003</td> </tr> <tr> <td>Automatenst.</td> <td>0,06-0,08</td> <td><0,015</td> <td>1,05-1,15</td> <td>0,05-0,07</td> <td>0,3-0,4</td> <td><0,006</td> </tr> <tr> <td>Automatenst.</td> <td>0,06-0,08</td> <td><0,02</td> <td>1,18-1,33</td> <td>0,05-0,07</td> <td>0,36-0,40</td> <td><0,006</td> </tr> </tbody> </table>	Stahlqualität	C	Si	Mn	P	S	Al	Federstahl	0,55-0,57	1,4-1,5	0,65-0,75	<0,008	<0,008	<0,003	Automatenst.	0,06-0,08	<0,015	1,05-1,15	0,05-0,07	0,3-0,4	<0,006	Automatenst.	0,06-0,08	<0,02	1,18-1,33	0,05-0,07	0,36-0,40	<0,006
Stahlqualität	C	Si	Mn	P	S	Al																							
Federstahl	0,55-0,57	1,4-1,5	0,65-0,75	<0,008	<0,008	<0,003																							
Automatenst.	0,06-0,08	<0,015	1,05-1,15	0,05-0,07	0,3-0,4	<0,006																							
Automatenst.	0,06-0,08	<0,02	1,18-1,33	0,05-0,07	0,36-0,40	<0,006																							
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	<p>Refraktäroxide: Al_2O_3, (SiO_2)</p> <p><u>Bohrloch</u>: Reaktionen mit FeO und MnO unter Bildung von Mischspinellen.</p> <p><u>Arbeitsfläche</u>: Reaktionen mit FeO, MnO und MgO unter Bildung von Mischspinellen. Glasphase vorhanden.</p>																												
Herkunft der Fremdoxide	<p>Freibrennen: aufgrund von vorhandenem FeO und MnO.</p> <p>Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem MgO und MnO, aber nur geringe Menge CaO wurde festgestellt.</p>																												

Bohrlochbereich:

Auf dem Bohrloch haftet eine eisenoxidreiche Schicht (Abbildung 7.1). In ca. 2mm von der Heißseite wurden Infiltrate bzw. neue Phasen mit hohen MnO-Anteilen, wie Galaxit festgestellt. Metalltropfen im Gefüge weisen 95% Fe und 5% Mn auf.

Die Lösung von Tabulartonerdekörner erfolgt durch Reaktionen mit den Fremdoxiden FeO und MnO unter Bildung der Mischspinelle Hercynit und Galaxit (Abbildung 7.2).

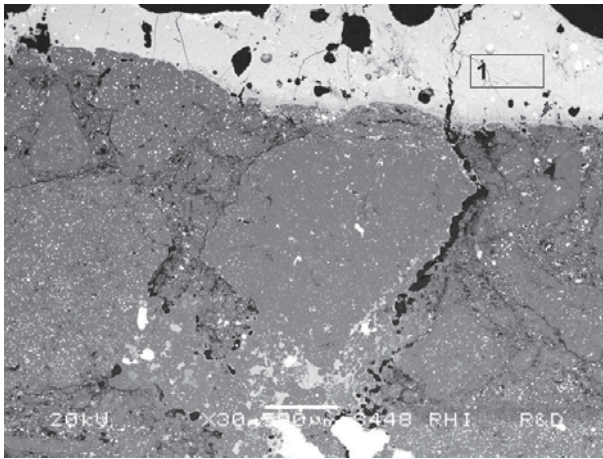


Abbildung 7.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

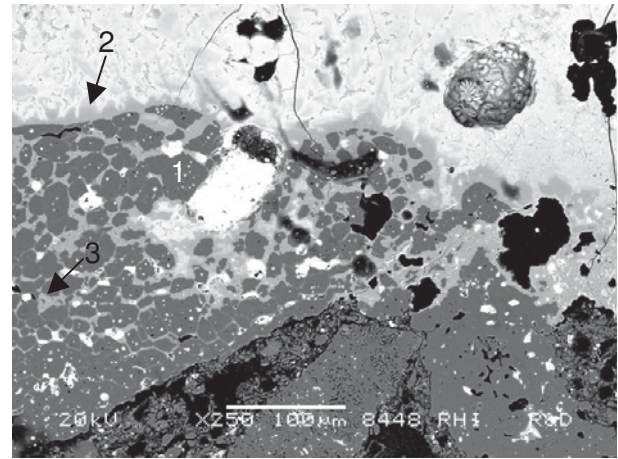


Abbildung 7.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Flächenanalyse

	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	CaO
1	90	4	2	3	1

- 1...Al₂O₃,
- 2...(Fe,Mn)Al₂O₄ mit 7 Massen% MnO,
- 3...(Fe,Mn)Al₂O₄ mit 10 Massen% MnO

Arbeitsfläche:

Eine Schicht mit hohem Eisenoxid-, aber auch relativ hohem (5%) Manganoxidgehalt, haftet auf der Arbeitsfläche (Abbildung 7.3).

Abbildung 7.4 (Detailaufnahme) zeigt die neugebildeten Phasen durch Reaktionen zwischen Plattenoxiden und Fremdoxiden. Tabulartonerde (Nr. 1) hat am Rand mit MgO, MnO und FeO unter Bildung von Mischspinellen reagiert (Nr. 2-4). Glasphase vorhanden zwischen Spinellkristallen (Nr.5).

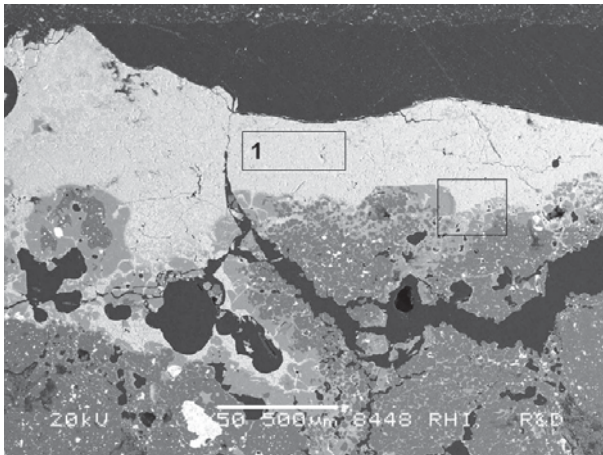


Abbildung 7.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

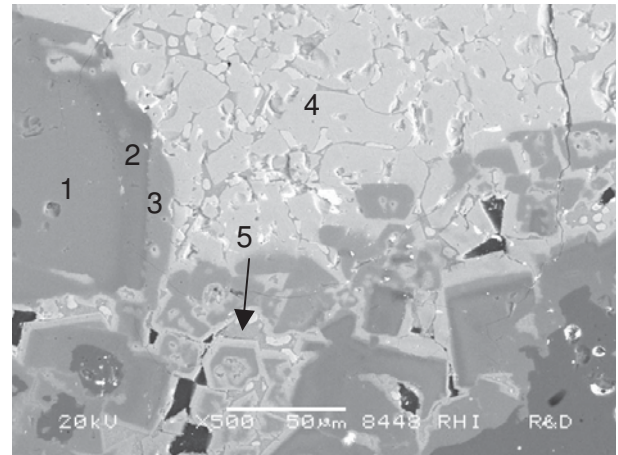


Abbildung 7.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1...Al₂O₃,
- 2...(Mn,Mg)Al₂O₄,
- 3...(Fe,Mn,Mg)(Al,Fe)₂O₄ mit 10 Masse% MnO und 3 Masse% MgO,
- 4...(Fe,Mn)(Fe,Al)₂O₄ mit 5 Masse% MnO
- 5...Glasphase

Ausbauuntersuchung 14

Platte	Sorte I								
Einsatzdaten	3 Chargen								
Verschleißbild	 <p>Arbeitsfläche stark aufgeraut, Drosselkante abgerundet</p>								
Stahlproduktion	Stahlwerk J Flachstahl: IF-Stahl, unlegierter Baustahl, weiche Stähle f. Kaltumformen								
Pfannenmetallurgie	1mal CaSi-Behandlung								
Pfannenschlacke	<p>Letzte Pfannenschlacke:</p> <table border="1"> <tr> <td>23% CaO</td> <td>24% Fe₂O₃</td> <td>27% Al₂O₃</td> <td>12% MgO</td> </tr> <tr> <td>6% MnO</td> <td>5% SiO₂</td> <td>2% TiO₂</td> <td>0,03% SO₃</td> </tr> </table>	23% CaO	24% Fe ₂ O ₃	27% Al ₂ O ₃	12% MgO	6% MnO	5% SiO ₂	2% TiO ₂	0,03% SO ₃
23% CaO	24% Fe ₂ O ₃	27% Al ₂ O ₃	12% MgO						
6% MnO	5% SiO ₂	2% TiO ₂	0,03% SO ₃						
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	<p>Refraktäroxide: Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂</p> <p>Bohrloch: Reaktionen mit Fremdoxid FeO unter Bildung von Hercynit. Glasphase vorhanden.</p> <p>Arbeitsfläche: Reaktionen mit Fremdoxid CaO, MgO unter Bildung eines verdichteten Gefüges, dort wo SiO₂ der Platte nicht mehr vorhanden ist.</p>								
Herkunft der Fremdoxide	<p>Freibrennen: aufgrund von vorhandenem FeO</p> <p>Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem MgO bzw. CaO</p>								

Bohrlochbereich

Auf dem Bohrlochbereich haftet eine dünne eisenoxidreiche Schicht (Abbildung 14.1). Im Reaktionsbereich haben sich Hercynit und eine Glasphase gebildet (Abbildung 14.2).

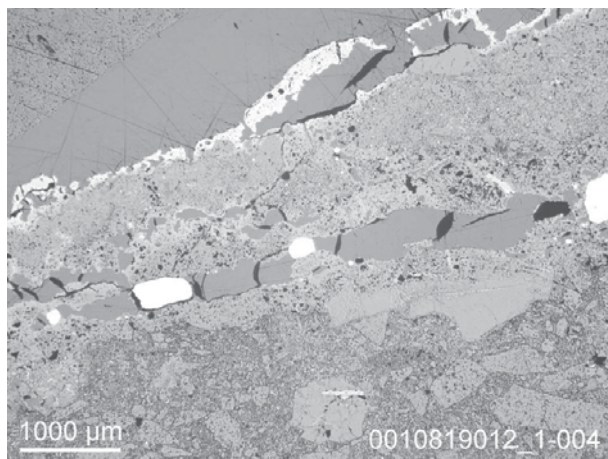


Abbildung 14.1 Auflichtmikroskopisches Mikrobild

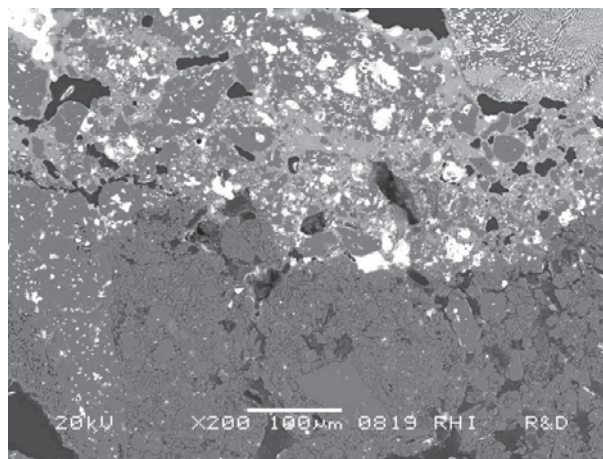
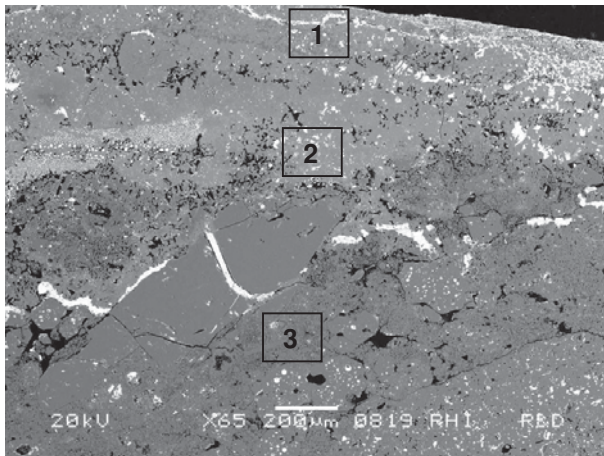


Abbildung 14.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Arbeitsfläche:

Die Arbeitsfläche ist auf der Heißseite hauptsächlich durch Reaktionen mit CaO stark verdichtet (Abbildung 14.3). Das metallische Infiltrat wurde als FeSi identifiziert. Das SiO₂ der Platte ist im verdichteten Bereich nicht mehr vorhanden.




Flächenanalyse

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂
1	74		5	15	6	
2	82		1	12	1	4
3	85	14				

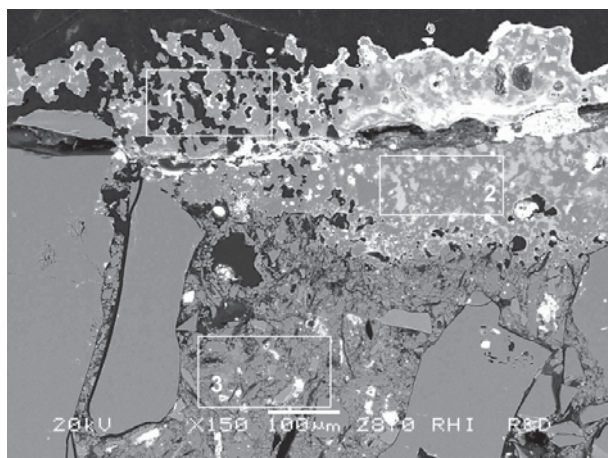
Abbildung 14.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuungsbild

Ausbauuntersuchung 16

Platte	Sorte C								
Einsatzdaten	1 Guss, ohne Freibrennen ausgebaut								
Verschleißbild	 <p>sehr geringer Verschleiß</p>								
Stahlproduktion	Stahlwerk E Langprodukte (Knüppelanlage). Endprodukte: Draht, Feder, Walzlager, Reifendraht								
Pfannenmetallurgie	Oft Mn/Si/C Desoxidation, wenig mit Al.								
Gegossener Stahl	weiche Ziehgüte <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">0,06% C</td> <td style="text-align: center;">0,5% Mn</td> <td style="text-align: center;">0,15% Si</td> <td style="text-align: center;"><0,025% P</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><0,025% S</td> <td style="text-align: center;"><0,007% N</td> <td style="text-align: center;"><0,005% Al</td> <td></td> </tr> </table>	0,06% C	0,5% Mn	0,15% Si	<0,025% P	<0,025% S	<0,007% N	<0,005% Al	
0,06% C	0,5% Mn	0,15% Si	<0,025% P						
<0,025% S	<0,007% N	<0,005% Al							
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ , MgO <u>Bohrloch</u> : Reaktionen mit CaO und MnO <u>Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit MnO und CaO unter Bildung von Mischspinellen und Gehlenit Mischkristall.								
Herkunft der Fremdoxide	Desoxidation mit Mn: aufgrund von vorhandenem hohem MnO-Gehalt Ca-Behandlung: aufgrund von vorhandenem CaO Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem CaO, MgO, MnO, SiO ₂								

Bohrlochbereich

Auf dem Bohrloch haftet keine richtige Schicht, sondern es ist nur ein Reaktionsbereich (Abbildung 16.1) vorhanden. Teilweise ist das Gefüge stark verdichtet (Nr. 2) oder sehr porös (Nr.1). Als Fremdoxide finden sich CaO und MnO.



Flächenanalyse

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	CaO
1	83	6	9	2	
2	78	9	4	4	5
3	57	38	4		

Abbildung 16.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuungsbild

Arbeitsfläche

Die Zufuhr von Manganoxid war hoch und auf der Arbeitsfläche hat sich eine deutliche Reaktionszone gebildet (Oberkante der Abbildung 16.2). Abbildung 16.3 (Detail) zeigt die Mischspinelle Galaxit-MA-Spinell (Nr. 2) auf der Oberfläche von Edelkorund (Nr. 1). Die kleineren Körner wurden wahrscheinlich beim Brand der Platten zu MA-Spinell umgewandelt, da diese Plattenqualität Magnesia enthält. Im Einsatz wurden dann mit MnO schließlich Galaxit-MA-Spinelle gebildet (Nr. 3).

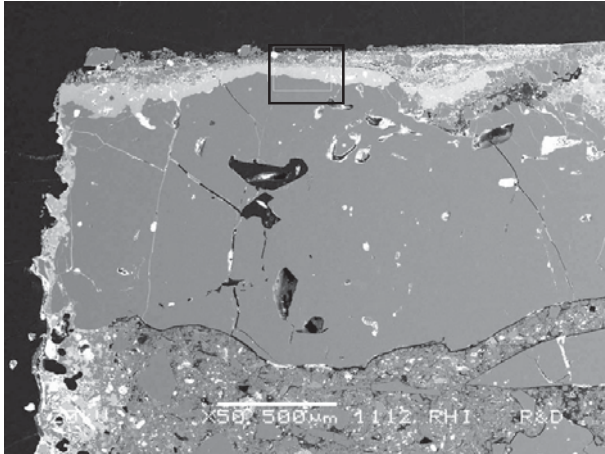


Abbildung 16.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

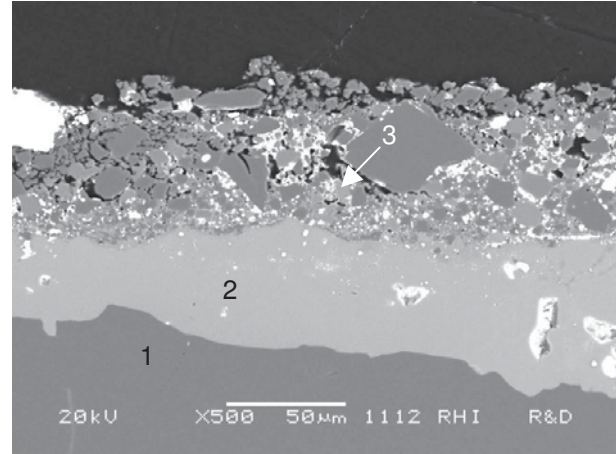


Abbildung 16.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Mn},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 4 Massen% MgO ,
- 3... $(\text{Mn},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 10 Massen% MgO

Abbildung 16.4 zeigt eine verdichtete Oberfläche auf der hinteren Stelle der Arbeitsfläche. Der Vorverschleiß des Zirkonmullits (Nr. 2) ist deutlich im Detailbild (Abbildung 16.5) zu erkennen. Ein Gehlenit-Mischkristall, da auch MnO eingebunden ist, wurde analysiert (Nr. 4). Von Zirkonmullit gelöste Zirkonoxid liegt in feinen Entmischungen vor. Weiters wurde die Bildung den Mischspinellen festgestellt (Nr. 3).

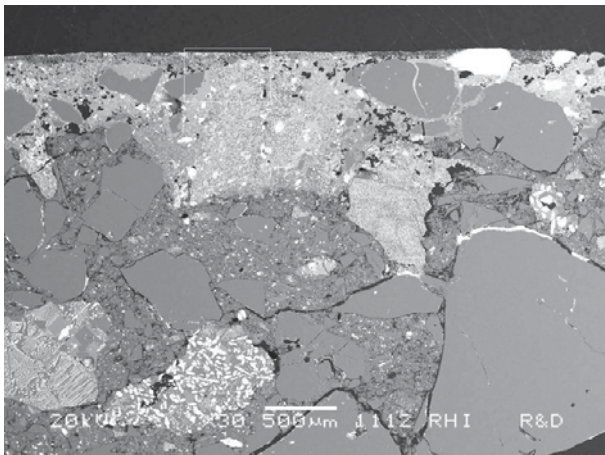


Abbildung 16.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

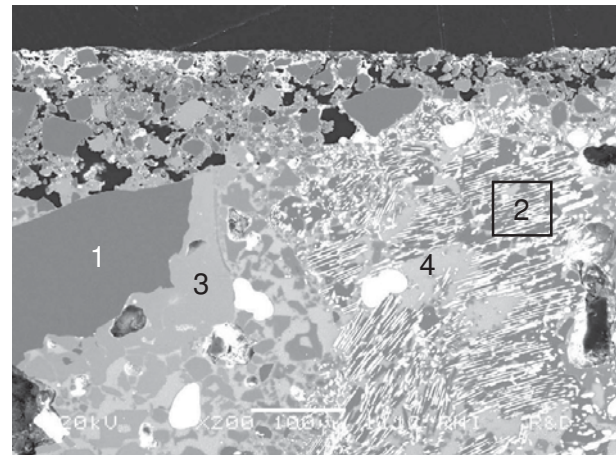



Abbildung 16.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

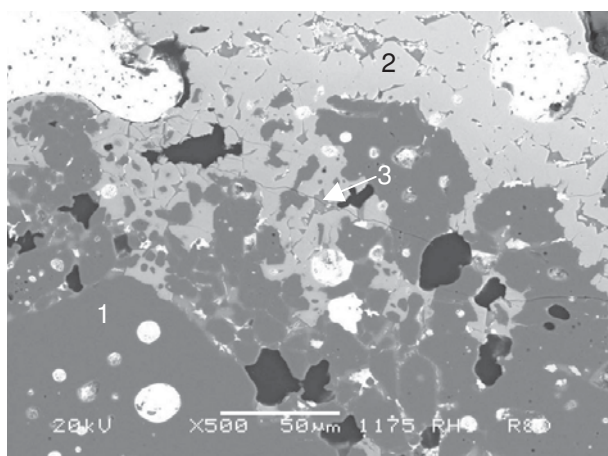
- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $\text{ZrAl}_2\text{SiO}_7$,
- 3... $(\text{Mn},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 5 Masse% MgO ,
- 4... $(\text{Ca},\text{Mn})_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$

Ausbauuntersuchung 18

Platte	Sorte J
Einsatzdaten	5 Chargen
Verschleißbild	 <p>Arbeitsfläche stark korrodiert, dicke Anbackung haftet auf Arbeitsfläche</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk K Rostfreier Stahl
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	<p>Refraktäroxide: Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2</p> <p><u>Bohrloch</u>: Reaktionen mit Cr_2O_3, MnO, FeO, TiO_2 unter Bildung von Mischspinell bzw. hoch-TiO_2-haltige Phasen (AT, ZT). Glasphase vorhanden.</p> <p><u>Arbeitsfläche</u>: Reaktionen mit Cr_2O_3, TiO_2, MnO unter Bildung von Chromkorund, Mischspinell, hoch-TiO_2-haltige Phasen (AT, ZT). Glasphase vorhanden.</p>
Herkunft der Fremdoxide	<p>Freibrennen: aufgrund von vorhandenen oxidierten Stahlelementen Fe, Mn, Cr, Ti</p> <p>Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem CaO bzw. MgO</p>

Bohrlochbereich

Eine Schicht - reich an Eisenoxid, die aber auch zusätzlich Cr_2O_3 , MnO und TiO_2 beinhaltet, haftet auf dem Bohrloch. Abbildung 18.1 zeigt die neugebildeten Phasen: eine Glasphase (Nr. 3) und ein Mischspinell (Nr. 2).



- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Fe},\text{Al},\text{Cr},\text{Ti})_2\text{O}_4$,
- 3...Glasphase

Abbildung 18.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

In der Nähe der Bohrkante wurden mehrphasige Analysen Aluminiumtitanat (AT), Zirkontitanat (ZT) und Titanoxid festgestellt (Abbildung 18.2 und Abbildung 18.3).

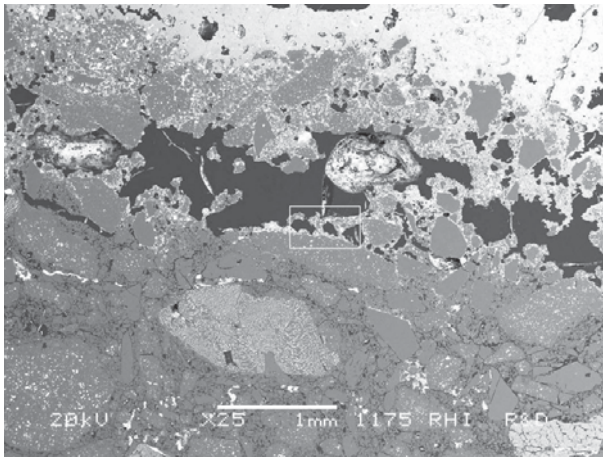


Abbildung 18.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

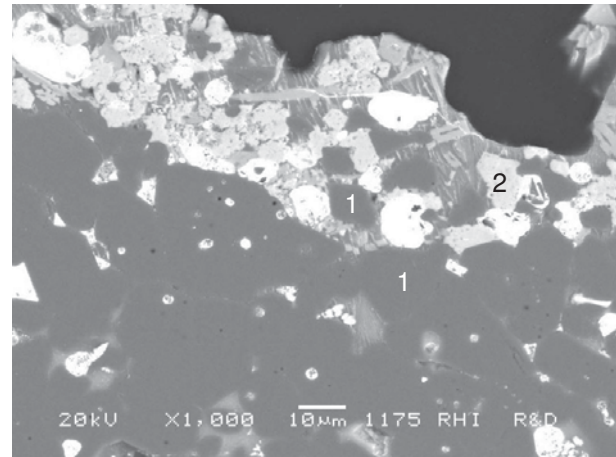


Abbildung 18.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

1... Al_2O_3 ,
2... $\text{ZrTiO}_4 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$

Arbeitsfläche:

Die anhaftende Schicht auf der Arbeitsfläche hat eine untypische Zusammensetzung, da die TiO_2 -, Cr_2O_3 - und MnO -Gehalte sehr hoch für eine Pfannenschlacke sind (Abbildung 18.4). Wahrscheinlich handelt es sich um aufoxidierte Legierungselemente des hergestellten Edelstahl.

Abbildung 18.5 zeigt die mehrphasige Analysen von Aluminiumtitanat (AT), Zirkontitanat (ZT) und Titanoxid.

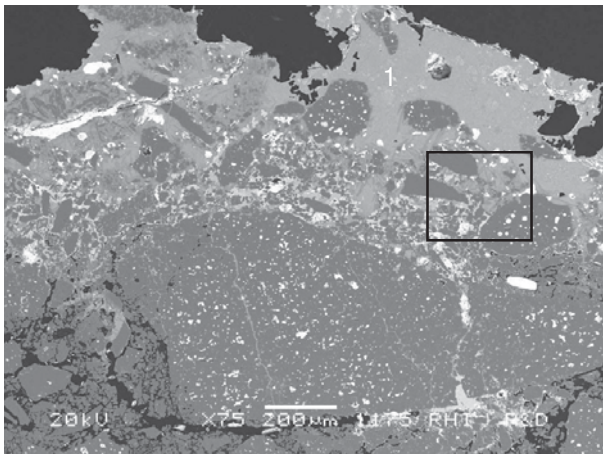


Abbildung 18.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Flächenanalyse

	CaO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	ZrO_2	MgO
1	21	27	20	13	7	7	5	2

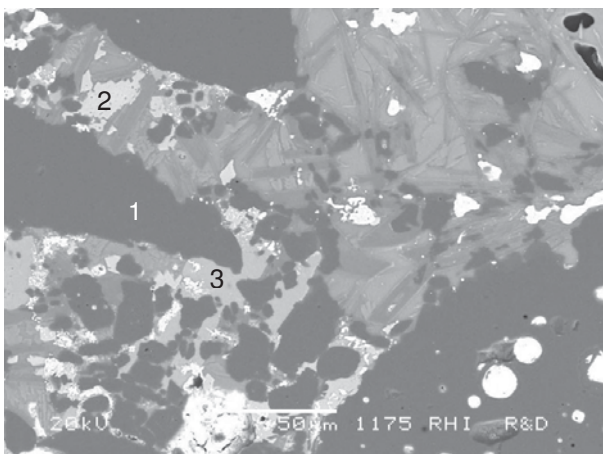


Abbildung 18.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

1... Al_2O_3 ,
2... $\text{ZrTiO}_4 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$,
3... $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$

Eine sehr dicke reagierte Zone hat sich auf dem hinteren Bereich der Arbeitsfläche gebildet (Abbildung 18.6). Tonerde der Platte hat hauptsächlich mit Cr_2O_3 und MnO unter Bildung von Chromkorund reagiert (Nr.2 in Abbildung 18.7) und eine mehrphasige Zusammensetzung, Tialit und ein Mischspinell, der analysierten Körner wurde festgestellt (Nr. 3). Titandioxid hat vor allem mit ZrO_2 und CaO reagiert, aber die Phasen sind zu klein zu identifizieren (siehe der Bereich der Markierung). Auf Basis Flächenanalysen mögliche Phasen wären zusätzlich zu Glasphase Calcium-, Aluminium und Zirkontitanat

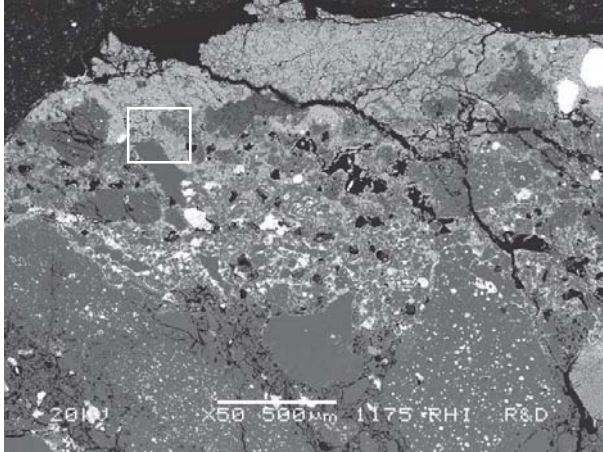


Abbildung 18.6 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

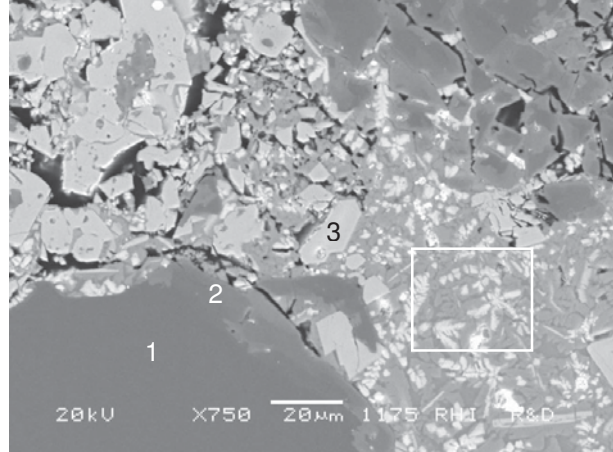



Abbildung 18.7 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$,
- 3... $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - (\text{Mn},\text{Fe})(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$

Ausbauuntersuchung 19

Platte	Sorte D
Einsatzdaten	6 Chargen
Verschleißbild	 <p>Arbeitsfläche aufgeraut, Bohrkante relativ scharf, Anbackung auf Arbeitsfläche</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk K Rostfreier Stahl
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al_2O_3 , ZrO_2 , (SiO_2) <u>Bohrloch</u> : Reaktionen mit Cr_2O_3 , MnO , FeO unter Bildung von Chromkorund und Mischspinell. Glasphase vorhanden. <u>Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit CaO , TiO_2 , SiO_2 unter Bildung von Anorthit und Titanit.
Herkunft der Fremdoxide	Freibrennen: aufgrund von vorhandenen oxidierten Stahlelementen Fe, Mn, Cr, Ti Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem MgO bzw. CaO

Bohrlochbereich

Auf dem Bohrloch haftet eine eisenoxidreiche Anbackung, die auch 16% Cr_2O_3 beinhaltet (Abbildung 19.1). Ein deutlicher Matrixvorverschleiß hat stattgefunden.

In der Reaktionszone hat Tabulartonerde mit Cr_2O_3 unter Bildung von Chromkorund (Abbildung 19.2) reagiert (Nr. 2). In der anhaftenden Schicht haben sich Mischspinelle mit FeO , MnO , Al_2O_3 und Cr_2O_3 gebildet (Nr. 3). Eine Glasphase mit hohem SiO_2 -Gehalt befindet sich zwischen neugeformten Spinellkristallen (Nr. 4).

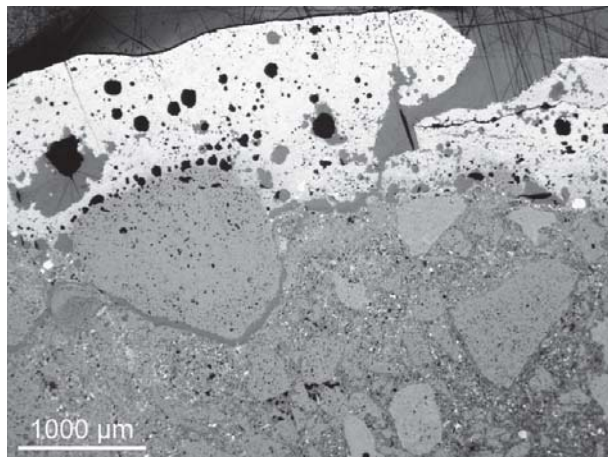


Abbildung 19.1 Auflichtmikroskopisches Mikrobild

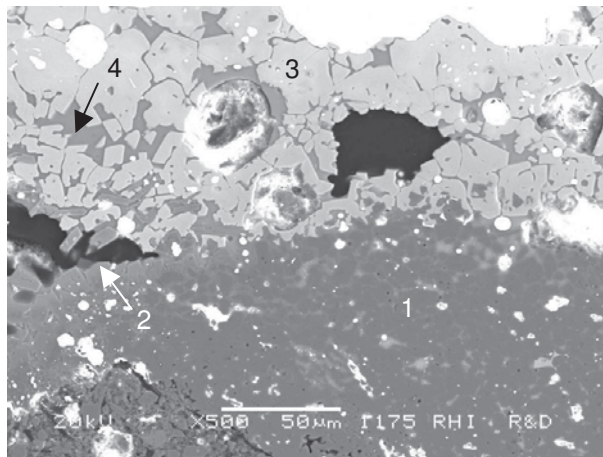


Abbildung 19.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuungsbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$,
- 3... $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ mit 5 Massen% MnO ,
- 4...Glasphase

Arbeitsfläche

Es findet sich eine relativ hohe Menge an Metallinfiltrat in der anhaftenden Schicht auf der Arbeitsfläche (Abbildung 19.3). Mehrere Schichten mit unterschiedlichen Phasen haben sich aufeinander gebildet. Abbildung 19.4 zeigt die Stellen der weiteren Detailbilder.

Im obersten Bereich wurde eine Mischanalyse von Titanit (CTS) und Anorthit (CaSi_2O_7) festgestellt (Abbildung 19.5, Nr. 2). Im unteren Reaktionsbereich (Abbildung 19.6) sind CA_6 und die gleiche Mischanalyse, wie Nr. 2 in Abbildung 19.5, vorhanden.

Tonerde aus der Platte hat einerseits mit CaO , aber gleichzeitig auch mit TiO_2 reagiert.

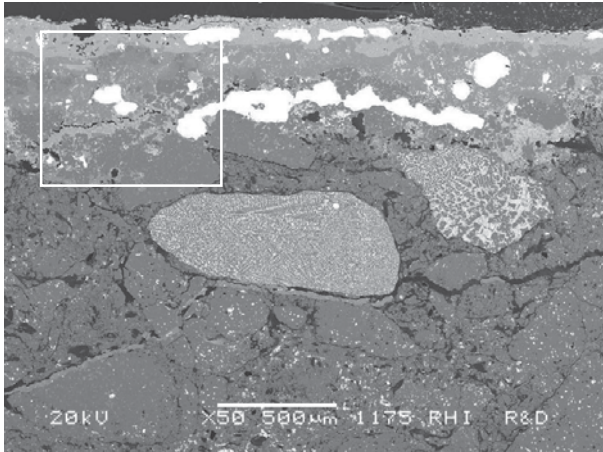


Abbildung 19.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

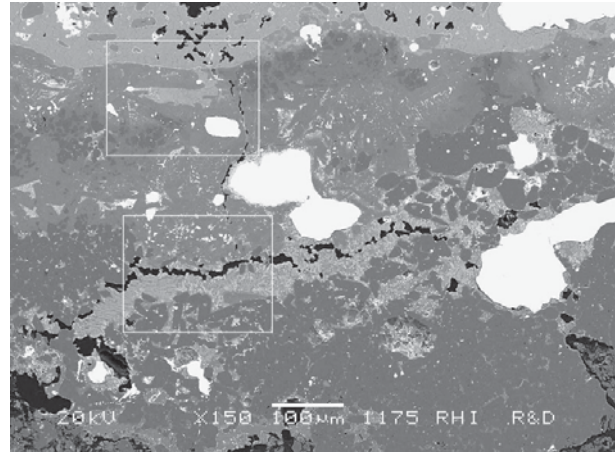


Abbildung 19.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

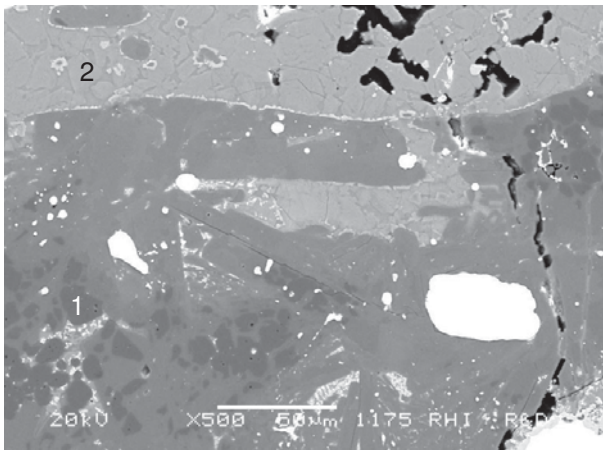


Abbildung 19.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

1... Al_2O_3 ,
2... $\text{CaTiSiO}_5\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

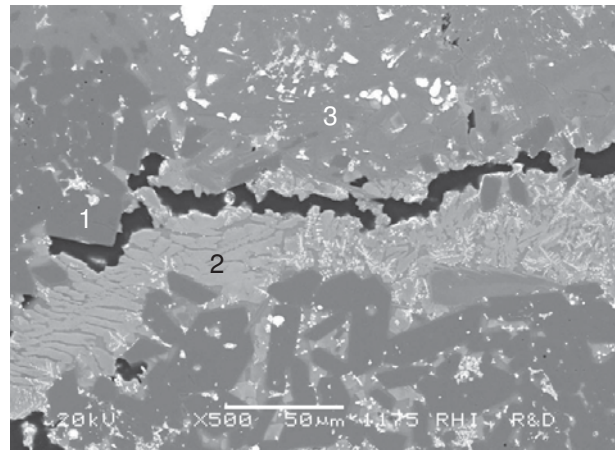


Abbildung 19.6 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

1... Al_2O_3 ,
2... $\text{CaTiSiO}_5\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,
3... CA_6

Ausbauuntersuchung 20

Platte	Sorte C
Einsatzdaten	1 Guss (für Versuchszwecke absichtlich entnommen)
Verschleißbild	Keine Information
Stahlproduktion	Stahlwerk E Langprodukte (Knüppelanlage). Endprodukte: Draht, Feder, Walzlager, Reifendraht
Pfannenmetallurgie	Häufig Mn/Si/C Desoxidation, selten mit Al. Häufig Mn-legiert.
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO <u>Bohrloch</u> : Reaktionen mit FeO und MnO unter Bildung von Mischspinellen. Glasphase vorhanden. <u>Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit MnO, FeO, SiO_2 , Cr_2O_3 unter Bildung von Mischspinell, Mischkristall $\text{f}_2\text{S}-\text{m}_2\text{S}$ und Glasphase.
Herkunft der Fremdoxide	Freibrennen: aufgrund von hohem FeO-Gehalt und oxidierten Legierungselementen (Mn, Cr, Si) Stahlbehandlung mit Mn/Si: aufgrund von vorhandenem hohem MnO- und SiO_2 -Gehalt

Bohrlochbereich

Es haftet eine eisenoxidreiche Schicht auf dem Bohrloch (Abbildung 20.1). Es ist ein deutlicher Matrixvorverschleiß zu erkennen. Abbildung 20.1 zeigt die Bildung von Mischspinellen Magnetit-Hercynit mit der Tonerde aus der Platte (Nr. 2, 3). Eine Glasphase befindet sich zwischen den Spinellkristallen (Nr. 4).

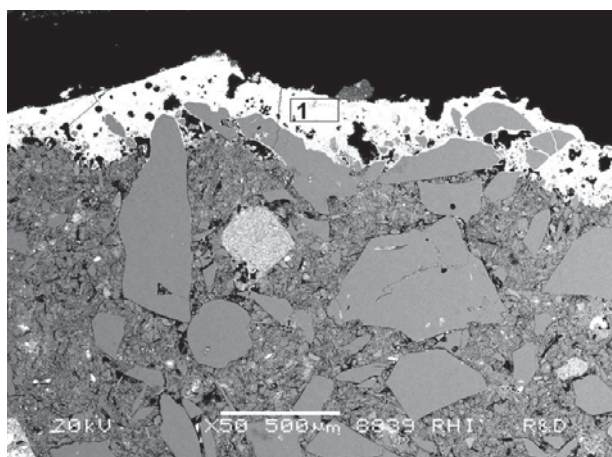


Abbildung 20.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

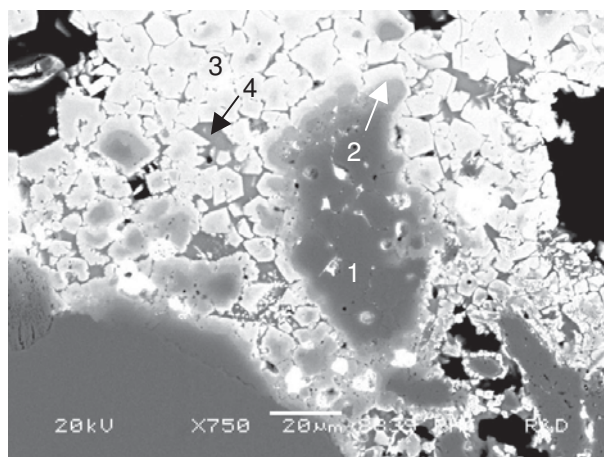


Abbildung 20.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 5 Massen% MnO,
- 3... $(\text{Fe})(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$,
- 4...Glasphase

Arbeitsfläche:

Auf der Arbeitsfläche haftet eine Schicht, die ausnahmsweise zusätzlich zum hohen FeO-Gehalt (72%) auch einen hohen SiO₂- (14%) und MnO-Gehalt (7%) aufweist (Abbildung 20.2). Die Infiltrate im Gefügebereich, im unteren Teil der Reaktionszone sind Eisen-Mangansilikate, welche die Tonerdekörner auflösen. In den neugebildeten Phasen ist nur 2-3% CaO vorhanden.

Eine weitere Stelle der Arbeitsfläche ist in Abbildung 20.3 dargestellt. Tonerde der Platte hat mit Fremdoxiden unter Bildung von Mischspinellen reagiert (Nr. 2). Eine FeO-MnO-SiO₂ Phase, ähnlich zu Mischkristall Fayalit-Tephroit (Nr.3) und weiters eine Glasphase (Nr. 4), sind zu erkennen.

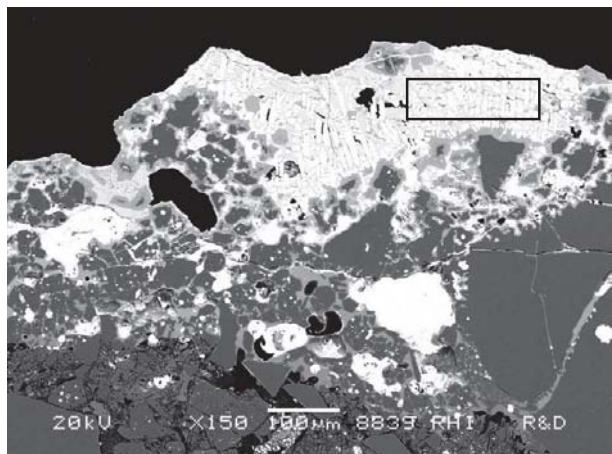


Abbildung 20.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

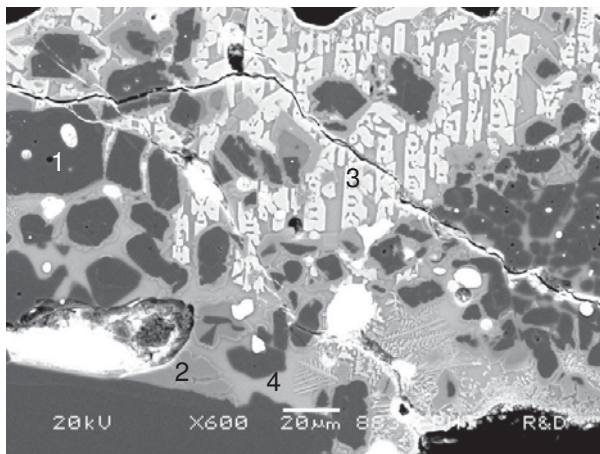


Abbildung 20.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

- 1...Al₂O₃,
- 2...(Mn,Mg)(Al,Cr)₂O₄ mit 8 Massen% MgO und 6 Massen% Cr₂O₃,
- 3...2(Fe,Mn)(Si)O₃,
- 4...Glasphase

Abbildung 20.4 zeigt das verdichtete Gefüge auf der hinteren Arbeitsfläche. Unterschiedlich im Vergleich zu anderen Untersuchungen ist, dass im verdichteten Bereich auch eine hohe Menge an SiO₂ bzw. kein CaO vorhanden ist.

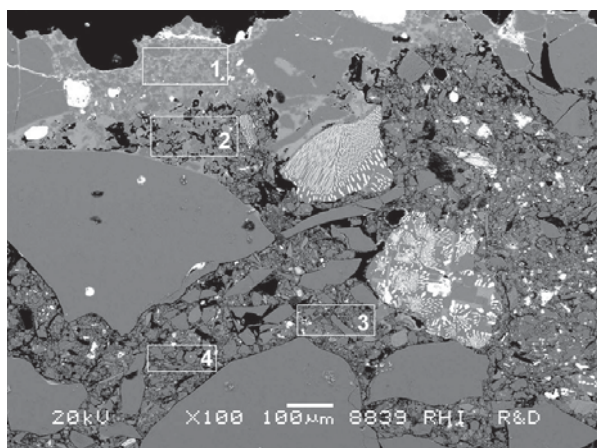


Abbildung 20.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

Flächenanalyse

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	MgO
1	72	20	4	3	1
2	62	38			1
3	78	17			5
4	74	23			3

Ausbauuntersuchung 21

Platte	Sorte F
Einsatzdaten	Keine Information
Verschleißbild	Keine Information
Stahlproduktion	Stahlwerk E Langprodukte (Knüppelanlage). Endprodukte: Draht, Feder, Walzlager, Reifendraht
Pfannenmetallurgie	Häufig Mn/Si/C Desoxidation, selten mit Al. Häufig Mn-legiert.
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxid: Al_2O_3 <u>Bohrloch</u> : Reaktionen mit FeO, MnO und MgO unter Bildung von Mischspinellen. <u>Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit MnO und MgO unter Bildung von Galaxit bzw. Mischspinell. Glasphase vorhanden.
Herkunft der Fremdoxide	Freibrennen: aufgrund hohem FeO-Gehalt (obere Schicht der Anbackung), oxidiertes Mn-Legierungselement Mn-Desoxidation: aufgrund von hohem MnO-Gehalt Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem MgO bzw. CaO

Bohrlochbereich

Auf dem Bohrloch haftet eine Schicht, die ausschließlich aus Magnetit besteht (Abbildung 21.1 und Abbildung 21.2). Unterhalb dieser Schicht ist eine durchgehende Zone aus Galaxit, wobei Tonerde der Platte mit Manganoxid reagiert hat (Abbildung 21.2).

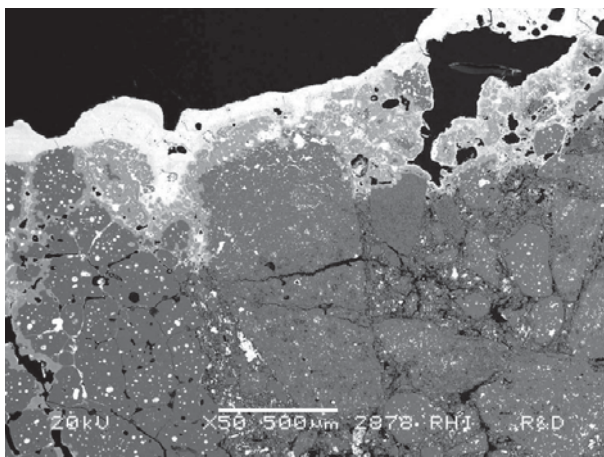


Abbildung 21.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

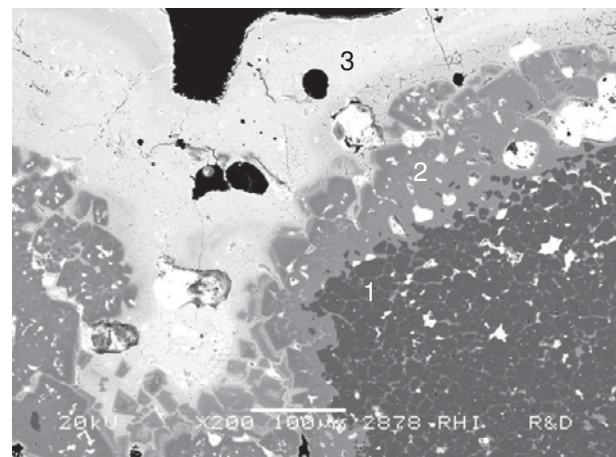


Abbildung 21.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 2 Massen% MgO,
- 3... $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$

Arbeitsfläche:

Auf der Arbeitsfläche hat sich eine ca. 0,5mm dicke Reaktionsschicht gebildet (Abbildung 21.3). Abbildung 21.4 (Detailbild) zeigt die Hauptphase Galaxit, wobei auch MgO festgestellt wurde. Eine Glasphase (Nr. 4) befindet sich zwischen den Spinellkristallen. Die analysierten Eisentropfen weisen 2% Mn auf.

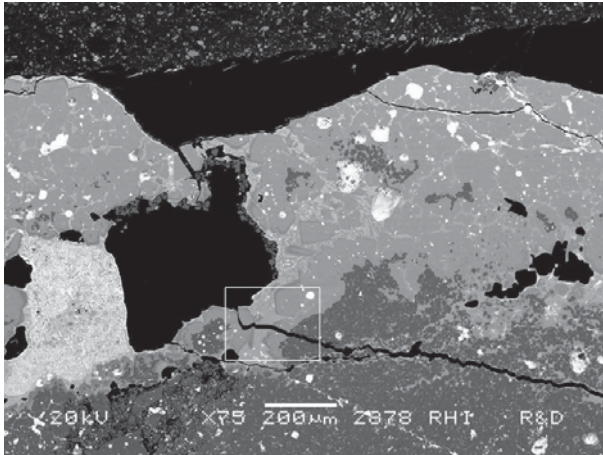


Abbildung 21.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

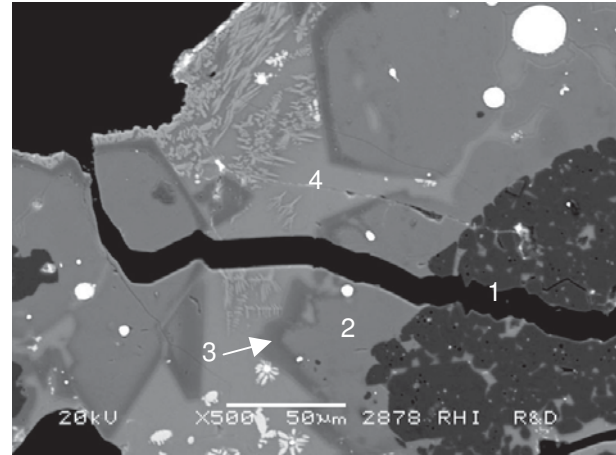



Abbildung 21.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2...mA,
- 3... $(\text{Mn},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 8 Massen% MgO,
- 4...Glasphase

Ausbauuntersuchung 22

Platte	Sorte A
Einsatzdaten	Keine Information
Verschleißbild	 <p>Drosselkante ein wenig abgerundet, Arbeitsfläche aufgeraut, kleine Abplatzung</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk H Flachstahl für Autoindustrie, Röhre, Schiffbau, Bauindustrie
Pfannenmetallurgie	Ca. 30% Produktion mit <1,6% Mn, ca. 20% Produktion mit Ca-Behandlung
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 <u>Bohrloch</u> : Reaktionen mit FeO, CaO, MnO und MgO unter Bildung von Mischspinellen, CA_6 , CA_2 , CA, und C_2AS . <u>Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit MnO, FeO, MgO unter Bildung von Mischspinellen und Glasphase.
Herkunft der Fremdoxide	Freibrennen: aufgrund von oxidiertem Fe auf Bohrloch Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem CaO, MgO, (MnO) Stahl mit Legierungselementen: FeO, MnO auf Arbeitsfläche

Bohrlochbereich

Abbildung 22.1 und Abbildung 22.2 zeigen die zwei anhaftenden Schichten auf dem Bohrloch. Die obere Schicht besteht hauptsächlich aus Eisenoxid, während der darunter liegende Reaktionsbereich dagegen circa 30% CaO hat. Das Zirkonmullit bzw. die Matrix zeigen einen Vorverschleiß im Vergleich zu den groben Tonerdekörnern. Neugebildete Phasen sind Calciumaluminat CA_6 , CA_2 , CA, Gehlenit und MA-Spinell (Abbildung 22.3). Hercynit bzw. Magnetit mit eingebautem MnO und MgO befinden sich in dem eisenoxidreichen Bereich.

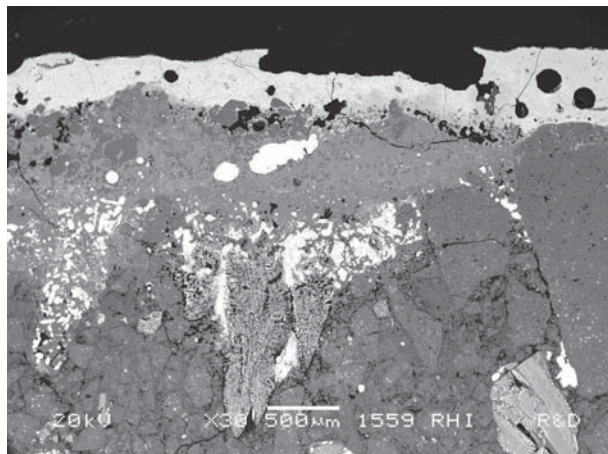


Abbildung 22.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuелеktronenbild

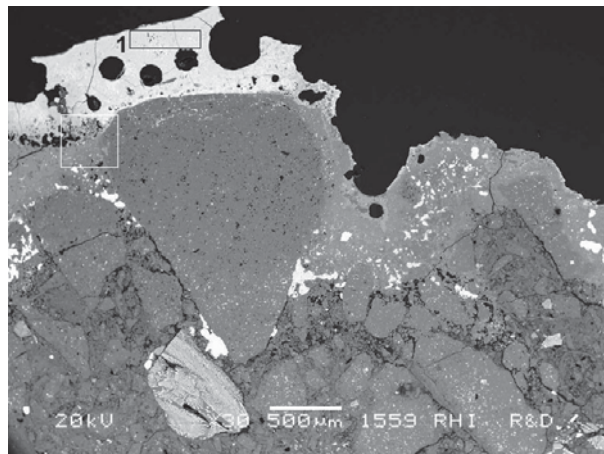
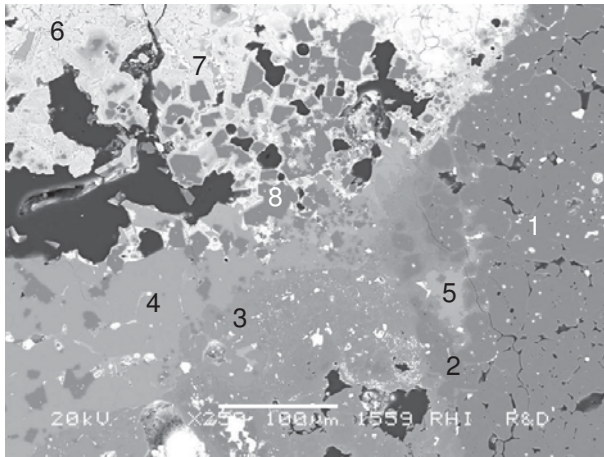


Abbildung 22.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuелеktronenbild

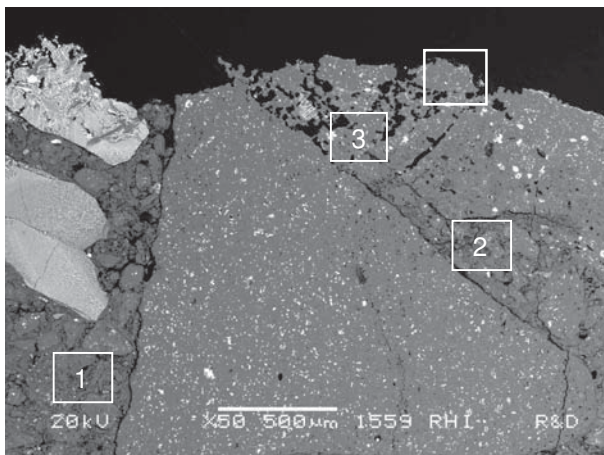


- 1...Al₂O₃,
- 2...CA₆,
- 3...CA₂,
- 4...CA,
- 5...C₂AS,
- 6...(Fe,Mg,Mn)(Fe)₂O₄ mit 2 Massen% MgO und 3 Massen% MnO,
- 7...(Fe,Mg,Mn)(Al)₂O₄ mit 7 Massen% MgO und 2 Massen% MnO, 8...MA

Abbildung 22.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Arbeitsfläche:

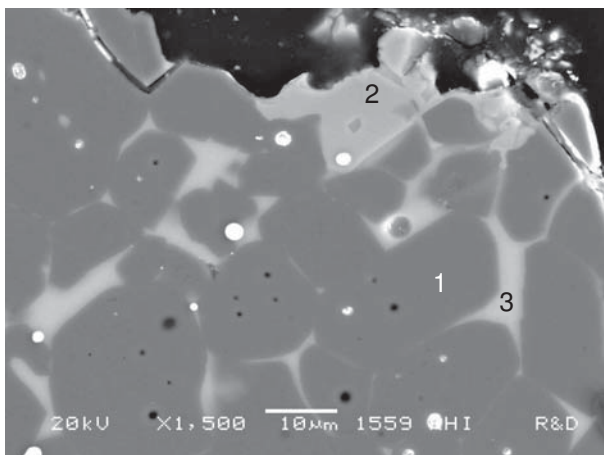
Auf der Arbeitsfläche ist die gesamte anhaftende Schicht bzw. der Reaktionsbereich weggebrochen (Abbildung 22.4). Die Oberfläche des Gefüges ist porös und auch teilweise infiltriert (Nr. 3), wie Abbildung 22.5 zeigt. Als neugebildete Phase findet sich Galaxit mit eingebautem FeO und MgO bzw. eine Glasphase.



Flächenanalyse

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO
1	72	28	
2	78	22	
3	81	13	6


Abbildung 22.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild



- 1...Al₂O₃,
- 2...(Mn,Mg,Fe)(Al)₂O₄ mit 5 Massen% MgO und 3 Massen% FeO,
- 3...Glasphase

Abbildung 22.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Ausbauuntersuchung 25

Platte	Sorte E
Einsatzdaten	Minderhaltbarkeit 2,3 Guss statt 4,3 Guss
Verschleißbild	 <p>Bohrlochkante abgerundet, starker Verschleiß auf Arbeitsfläche</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk A Langprodukte (Knüppelanlage). Endprodukte: Feder, Lager, Schiene
Pfannenmetallurgie	Keine der gegossenen Stahlsorten wurde mit CaSi behandelt
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al_2O_3 , ZrO_2 , (SiO_2) <u>Bohrloch:</u> Reaktionen mit FeO , MnO , MgO und CaO unter Bildung von Mischspinellen, CA_6 . <u>Arbeitsfläche:</u> Reaktionen mit FeO unter Bildung von Hercynit.
Herkunft der Fremdoxide	Freibrennen: aufgrund von vorhandenem FeO , MnO Pfannenschlacke (weil keine CaSi-Behandlung): aufgrund von vorhandenem CaO und MgO

Bohrlochbereich

Eine eisenoxidreiche Schicht haftet auf dem Bohrloch (Abbildung 25.1). Die Verschleißfront ist gleichmäßig. Abbildung 25.2 (Detailbild) zeigt, dass sich mehrere Schichten im Reaktionsbereich gebildet haben. Die äußerste Schicht besteht aus Magnetit, die nächste Schicht aus Hercynit und direkt auf dem Plattengefüge hat CaO mit Tonerde unter Bildung von CA_6 reagiert.

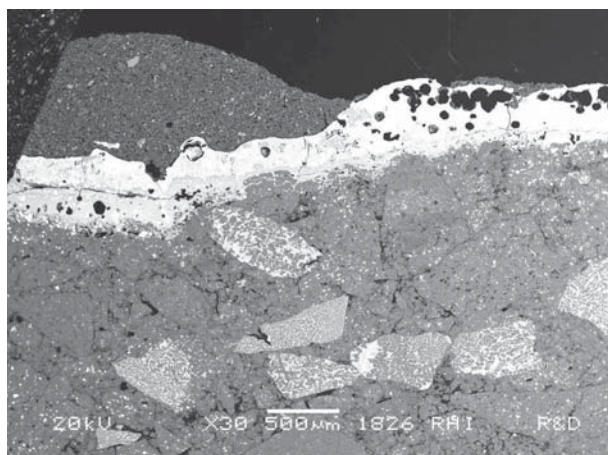


Abbildung 25.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

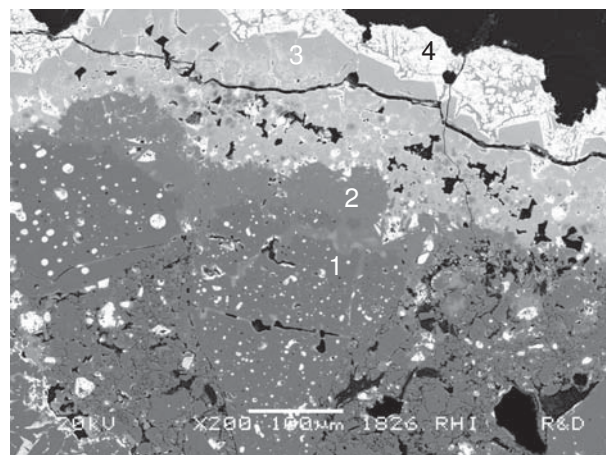


Abbildung 25.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... CA_6 ,
- 3... $(\text{Fe},\text{Mn},\text{Mg})(\text{Al})_2\text{O}_4$ mit 2 Massen% MnO und 2 Massen% MgO ,
- 4... $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$ mit 8 Massen% Al_2O_3 und 3 Massen% MnO

Arbeitsfläche

Auf der Arbeitsfläche befindet sich eine eisenoxidreiche Schicht (Abbildung 25.3). Die korrosiven Reaktionen haben hauptsächlich zwischen Tonerde aus der Platte und Eisenoxid stattgefunden. Abbildung 25.4 zeigt die Lösung des Zirkonkorunds, wobei der Korund mit Eisenoxid Hercynit gebildet hat.

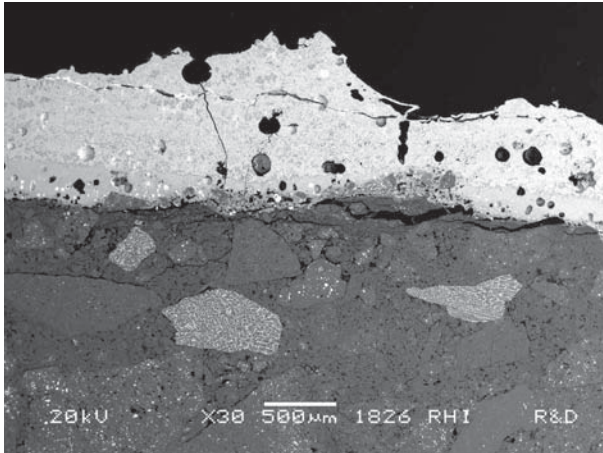


Abbildung 25.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

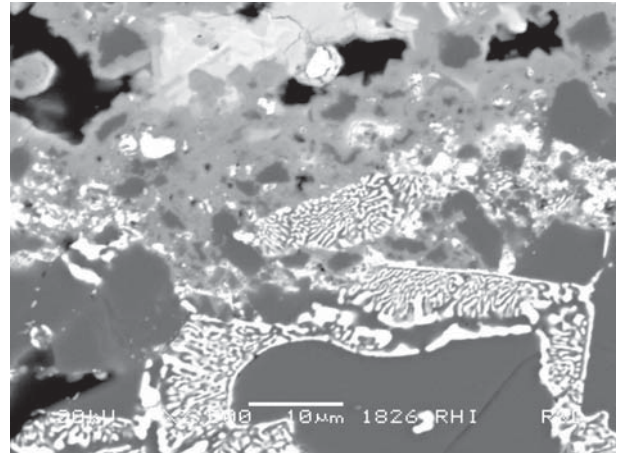


Abbildung 25.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Ausbauuntersuchung 27

Platte	Sorte D
Einsatzdaten	4 Güsse
Stahlproduktion	Stahlwerk J Flachstahl. Endprodukte: IF-Stahl, unlegierte Baustahl, weiche Stähle f. Kaltumformen
Pfannenmetallurgie	Typisch: selten Ca-Behandlungen, niedrig-C, Al-Desoxidation
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al_2O_3 , ZrO_2 , (SiO_2) <u>Bohrloch</u> : Reaktionen mit $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ unter Bildung von Magnetit und Hercynit. Glasphase vorhanden. <u>Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit CaO , MgO und SiO_2 unter Bildung von CA_2 , CA , Gehlenit und MA-Spinel.
Herkunft der Fremdoxide	Freibrennen: aufgrund von vorhandenem Eisenoxid Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem MgO bzw. CaO

Bohrlochbereich

Auf dem Bohrlochbereich ist die Matrix vor dem Grobkorn verschlissen (Abbildung 27.1). Es haftet eine eisenoxidreiche Anbackung auf der Plattenoberfläche. Durch die Reaktionen zwischen Refraktäroxiden und Fremdoxiden wurde hauptsächlich Hercynit bzw. Magnetit gebildet (Abbildung 27.2).

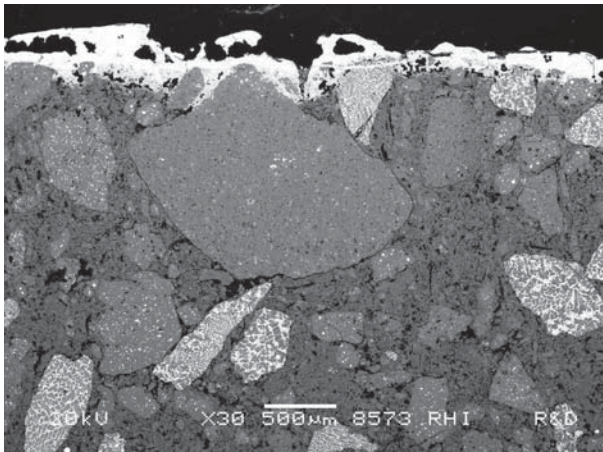


Abbildung 27.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

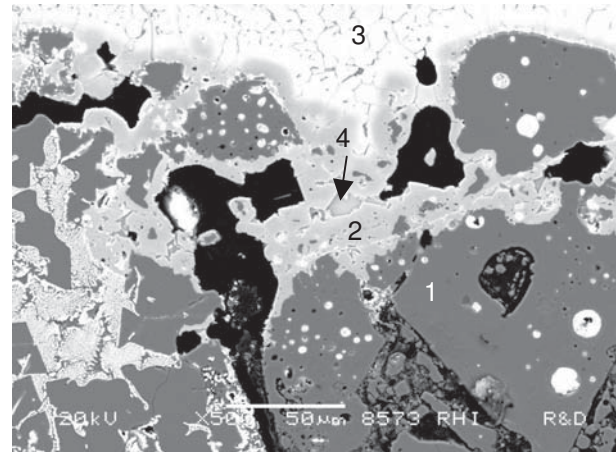


Abbildung 27.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Fe},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 2 Massen% MgO ,
- 3... $(\text{Fe},\text{Mg})(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$ mit 2 Massen% MgO ,
- 4...Glasphase

Arbeitsfläche

Auf der Arbeitsfläche hat sich ein Reaktionsbereich gebildet, wobei besonders Zirkonkorund eine gute Beständigkeit gegen den korrosiven Angriff zeigt. In der Reaktionszone wurden CA_2 , CA, Gehlenit und MA-Spinell festgestellt (Abbildung 27.3 und Abbildung 27.4).

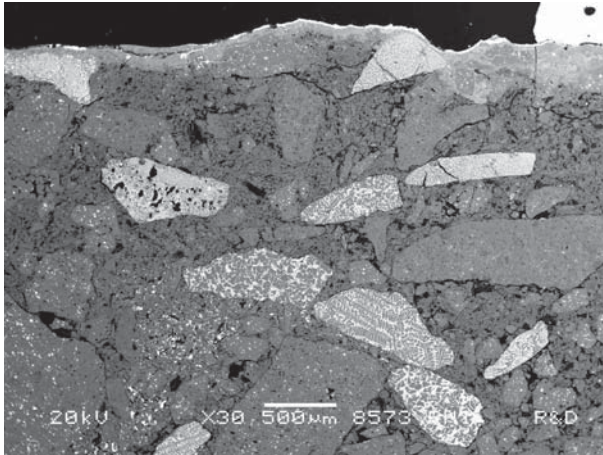


Abbildung 27.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

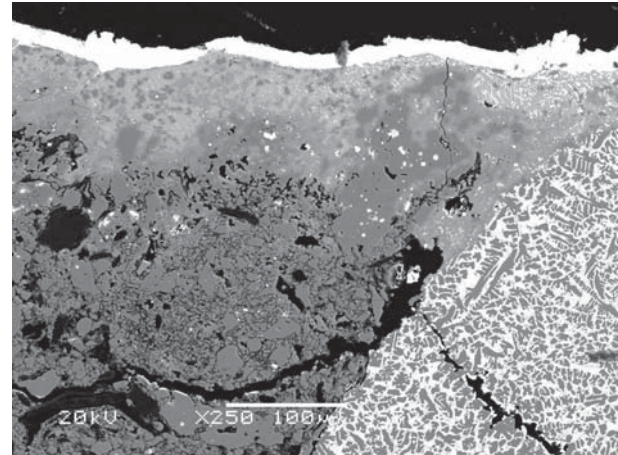


Abbildung 27.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Auf einer weiteren Stelle auf Arbeitsfläche haftet oberhalb des Reaktionsbereichs eine eisenoxidreiche Anbackung (Abbildung 27.5), die wahrscheinlich von den vorigen untersuchten Stellen ausgebrochen ist.

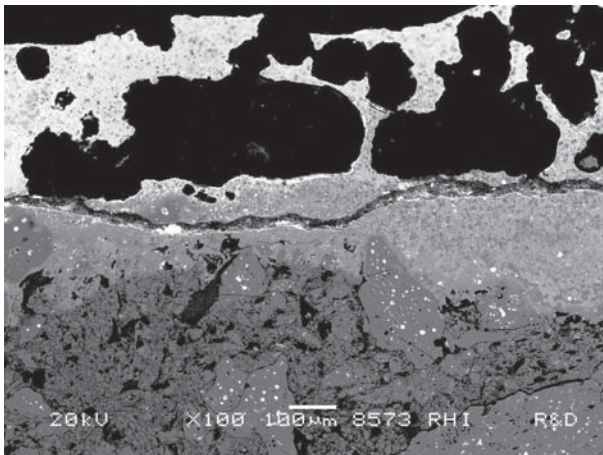



Abbildung 27.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Ausbauuntersuchung 29

Platte	Sorte J
Einsatzdaten	1 Guss (mit CaSi Behandlung)
Verschleißbild	 <p>Drosselkante stark abgerundet, Arbeitsfläche rau und verschlissen, Anbackung haftet auf Arbeitsfläche</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk B Rostfreier Stahl
Pfannenmetallurgie	CaSi-Behandlung für viele Stahlsorten Allgemein f. Edelstahl: hoch-basische Pfannenschlacke
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 <u>Bohrloch</u> : Reaktionen mit Cr_2O_3 , FeO und MnO unter Bildung von Mischspinellen, Chromkorund. Glasphase vorhanden. <u>Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit CaO , MgO , MnO und Cr_2O_3 unter Bildung von Mischspinell, C_{12}A_7 , C_2S . Glasphase vorhanden.
Herkunft der Fremdoxide	CaSi-Behandlung: aufgrund von vorhandenen C_2S -Phasen Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem MgO bzw. CaO Freibrennen: aufgrund von vorhandenen oxidierten Stahlbestandteilen (Fe , Cr , Mn)

Bohrlochbereich

Eine bis zu 3 mm dicke Anbackung haftet auf dem Bohrloch (Abbildung 29.1 und Abbildung 29.2). Sie beinhaltet eine hohe Menge an Chromoxid (45%). In der Reaktionszone sind viele Metalltropfen (Fe-Cr) vorhanden. Abbildung 29.3 (Detailbild) zeigt Reaktionsprodukte direkt auf dem Plattengefüge. In dieser Schicht sind Mischspinelle aus Cr_2O_3 , FeO , Al_2O_3 und MnO vorhanden. Zwischen den Spinellkristallen findet sich eine Glasphase.

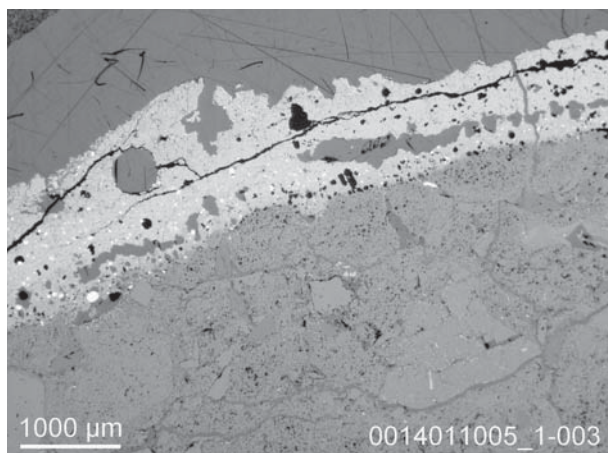


Abbildung 29.1 Auflichtmikroskopisches Mikrobild

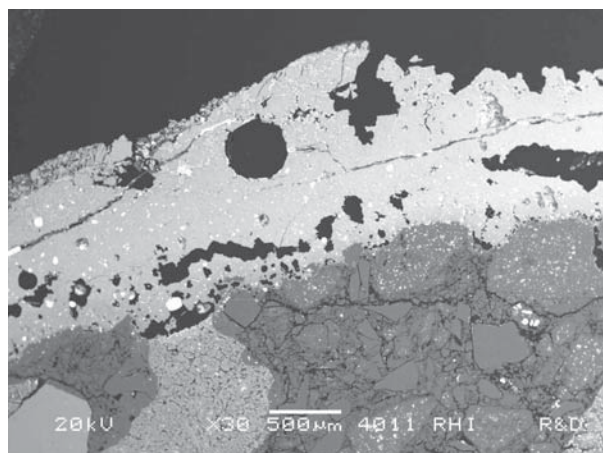
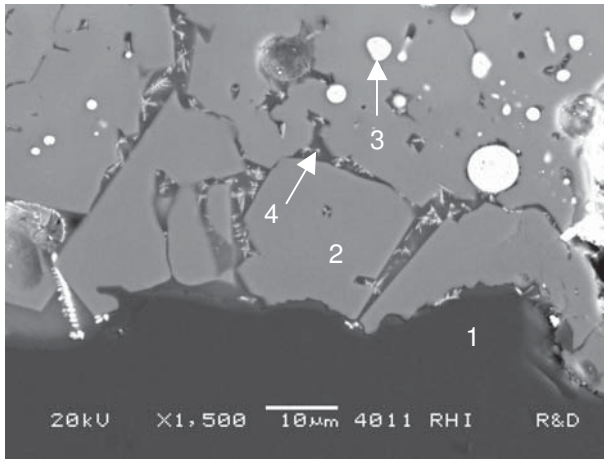


Abbildung 29.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild



- 1...Al₂O₃,
- 2...(Fe,Mn)(Al,Cr)₂O₄ mit 4 Massen% MnO und 17 Massen% Cr₂O₃,
- 3...Fe-Cr-Ni metallisch,
- 4...Glasphase

Abbildung 29.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Abbildung 29.4 zeigt die abreißende Anbackung und das Plattengefüge. Im Detailbild (Abbildung 29.5) sind die ermittelten Phasen sind Chromkorund, Mischspinell und eine Glasphase.

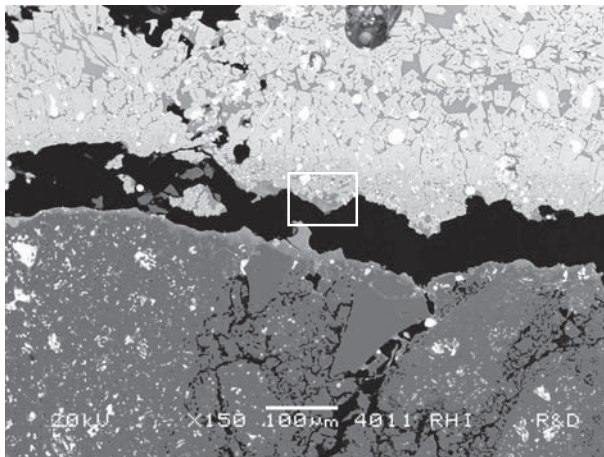


Abbildung 29.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

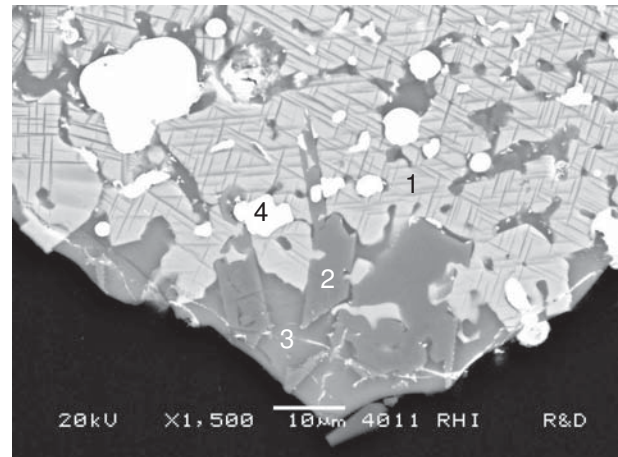


Abbildung 29.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1...(Mn,Fe)(Cr,Al)₂O₄,
- 2...(Al,Cr)₂O₃,
- 3...Glasphase,
- 4...Fe-Cr metallisch

Arbeitsfläche

Auf der Arbeitsfläche hat sich eine Reaktionszone bzw. eine Metallzunge gebildet (Abbildung 29.6). Im Detail zeigt Abbildung 29.7 die hoch CaO-haltigen Phasen $C_{12}A_7$ (Nr. 3) und C_2S (Nr. 4) bzw. Mischspinell mit Al_2O_3 , MnO , Cr_2O_3 und MgO (Nr. 1). Eine Glasphase ist vorhanden in den Zwickelbereichen (Nr. 5).

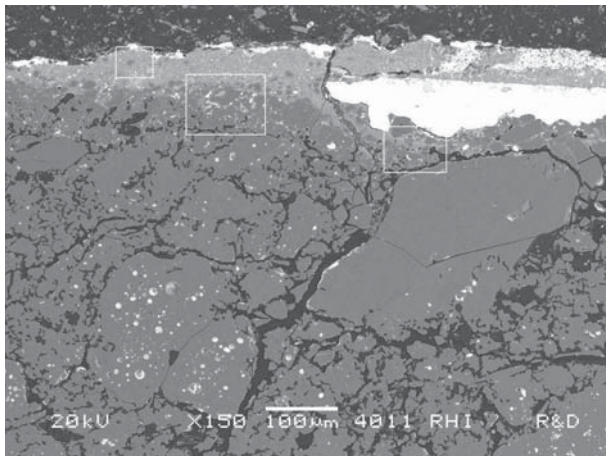


Abbildung 29.6 Rastererelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

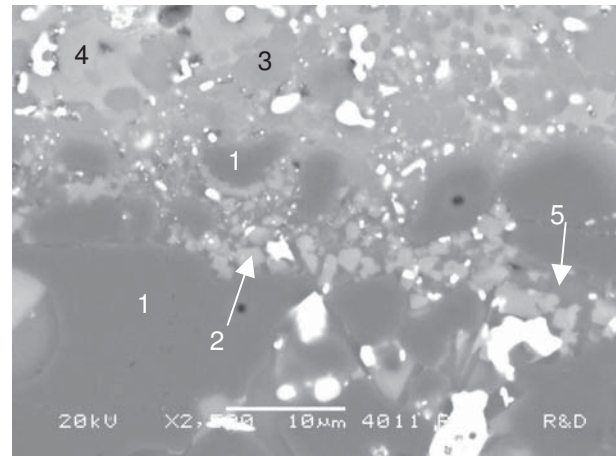


Abbildung 29.7 Rastererelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(Mn,Mg)(Al,Cr)_2O_4$ mit 5 Massen% MgO und 7 Massen% Cr_2O_3 ,
- 3... $C_{12}A_7$,
- 4... C_2S ,
- 5...Glasphase

Auf einer weiteren Stelle der Arbeitsfläche (in der Plattenschließposition) haben sich zwei Schichten aufeinander gebildet (Abbildung 29.8). In der oberen Schicht (Nr.1) ist der Eisenoxidgehalt (50%), aber gleichzeitig auch der Cr_2O_3 -Gehalt (10%) hoch. Dagegen überwiegt in der unteren Schicht (Nr.2) der CaO-Anteil (50%). In der Reaktionszone direkt auf dem Plattengefüge sind hoch-CaO-haltigen Phasen C_2S und $C_{12}A_7$ vorhanden (Abbildung 29.9).

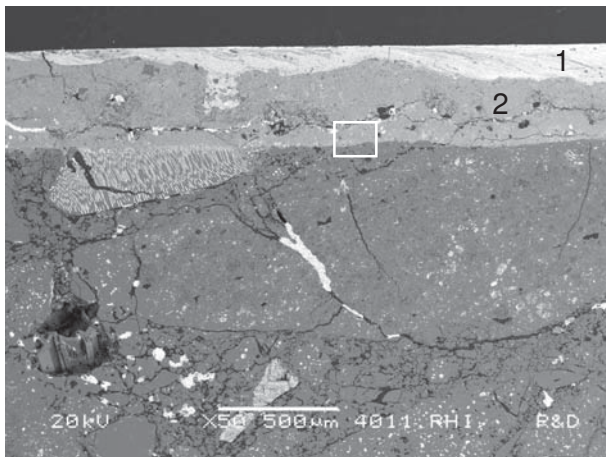


Abbildung 29.8 Rastererelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

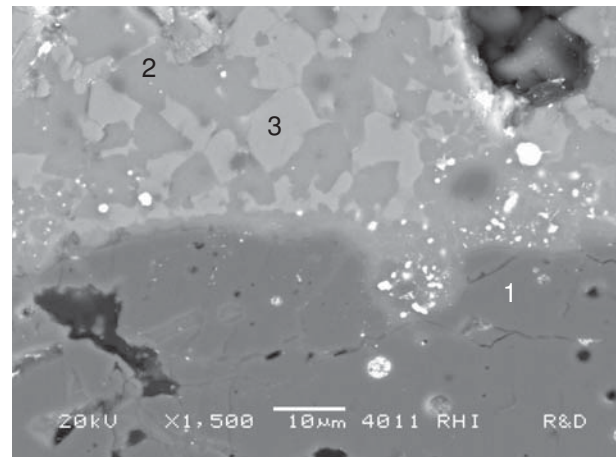


Abbildung 29.9 Rastererelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $C_{12}A_7$,
- 3... C_2S

Die Abbildungen 29.10 und 29.11 zeigen die Kontaktfläche zwischen Plattengefüge und der anhaftenden Schicht. Eine Kette von Metalltröpfchen (75-80% Fe, 10-15% Cr, 5-8% Mn und 2-3% Ni) hat sich gebildet. In Abbildung 29.10 findet sich auf der rechten Seite Zirkonmullit, dessen Lösung im Detailbild (Abbildung 29.12) dargestellt ist.

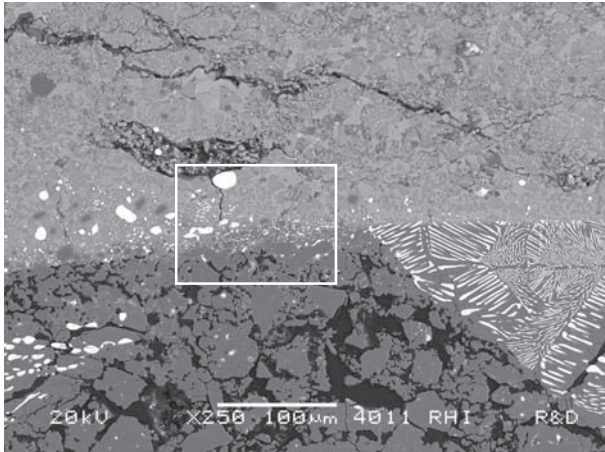


Abbildung 29.10 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

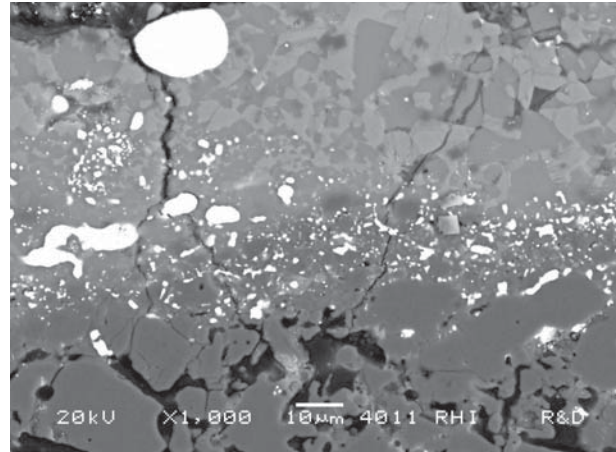


Abbildung 29.11 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild – Detailbild

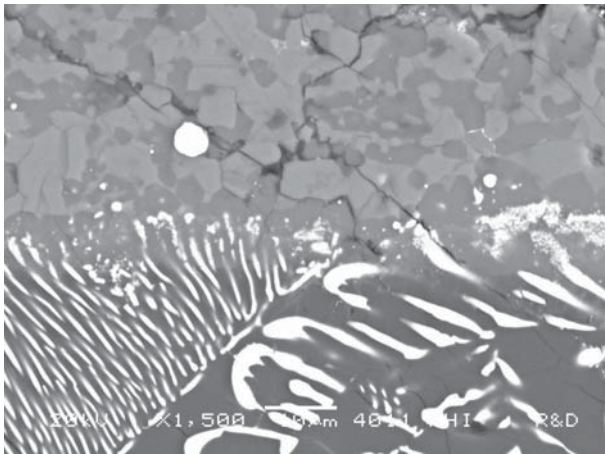



Abbildung 29.12 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Ausbauuntersuchung 30

Platte	Sorte J
Einsatzdaten	1 Guss (mit CaSi Behandlung)
Verschleißbild	 <p>Bohrloch abgerundet, Arbeitsfläche aufgeraut, dicke Anbackung auf der Arbeitsfläche</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk B Rostfreier Stahl
Pfannenmetallurgie	CaSi-Behandlung für viele Stahlsorten Allgemein f. Edelstahl: hoch-basische Pfannenschlacke
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 <u>Bohrloch</u> : Reaktionen mit FeO , Cr_2O_3 , MnO unter Bildung von Mischspinellen. Mit CaO und MgO unter Bildung von CA_6 , CA_2 , Gehlenit und MA-Spinel. Gefüge ist infiltrierte. Glasphase vorhanden. <u>Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit Fremdoxiden CaO , MnO , MgO , Cr_2O_3 unter Bildung von CA_2 , Gehlenit, Mischspinell. Infiltriertes Gefüge. Zusammengeklebte Platten.
Herkunft der Fremdoxide	Freibrennen: aufgrund von oxidierten Stahlbestandteilen (Fe , Cr , Mn) Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem MgO bzw. CaO

Bohrlochbereich

Abbildung 30.1 zeigt die anhaftende Schicht auf dem Bohrloch. Die gebildeten Hauptphasen in diesem Bereich sind Mischspinelle mit Eisenoxid, Cr_2O_3 , MnO und Al_2O_3 (Abbildung 30.2). Eine Glasphase befindet sich zwischen den Spinellkristallen.

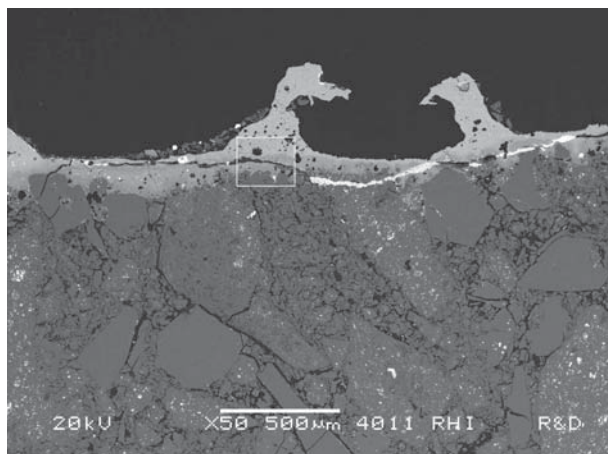


Abbildung 30.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

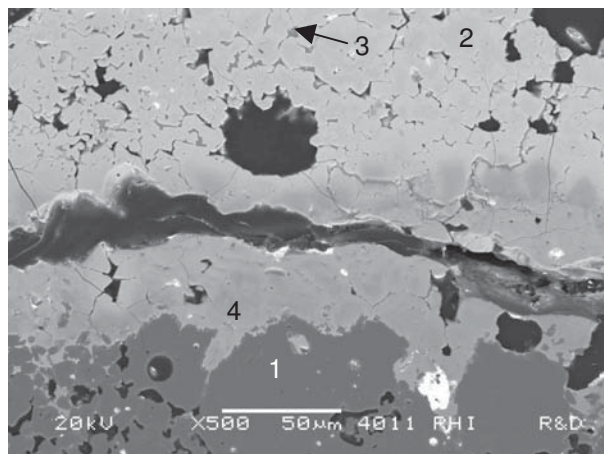


Abbildung 30.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

1... Al_2O_3 ,
2... $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ mit 2 Massen% MnO und 9 Masse% Al_2O_3 ,
3...Glasphase,
4... $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ mit 2 Massen% MnO und 2 Masse% Cr_2O_3

In Abbildung 30.3 (Bohrkante) ist eine tiefe Infiltration der Platte zu erkennen, da es sich um eine keramisch gebundene Sorte handelt. Die Infiltrate sind CaO-haltig und es hat sich Gehlenit gebildet. Die anhaftende Schicht ist dagegen aber eisenoxidreich. Abbildung 30.4 zeigt die neugebildeten Phasen in der Reaktionszone: CA_6 , CA_2 , Gehlenit und MA-Spinell.

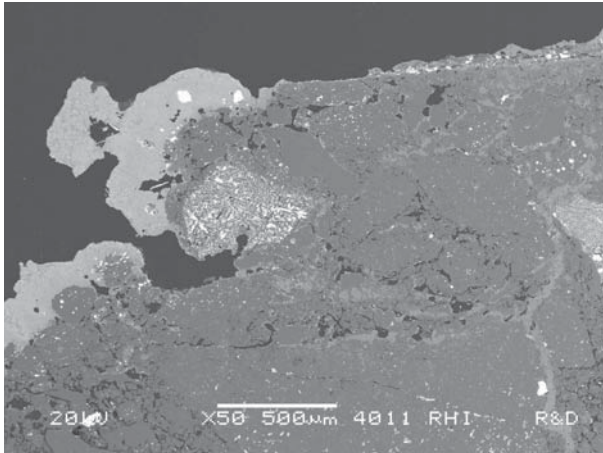


Abbildung 30.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

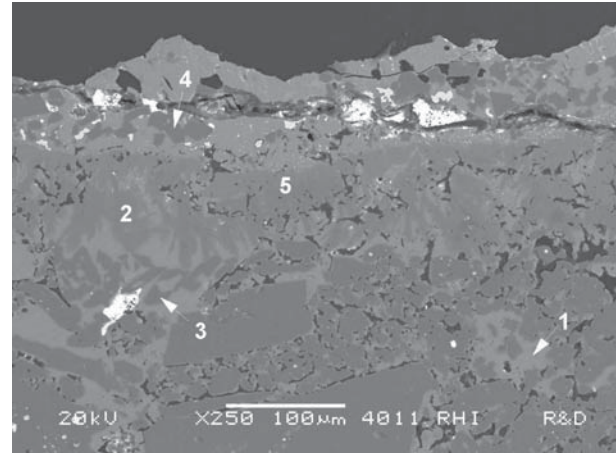


Abbildung 30.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1... C_2AS ,
- 2... CA_6 ,
- 3... Al_2O_3 ,
- 4...MA,
- 5... CA_2

Arbeitsfläche:

Eine hoch-basische Anbackung (50% CaO , 30% Al_2O_3 , 12% SiO_2 , 8% MgO) haftet auf der Arbeitsfläche (Abbildungen 30.5 und 30.6). Im Plattengefüge haben die Infiltrate mit den Oxiden aus der Platte Gehlenit, CA_2 und MA-Spinell gebildet.

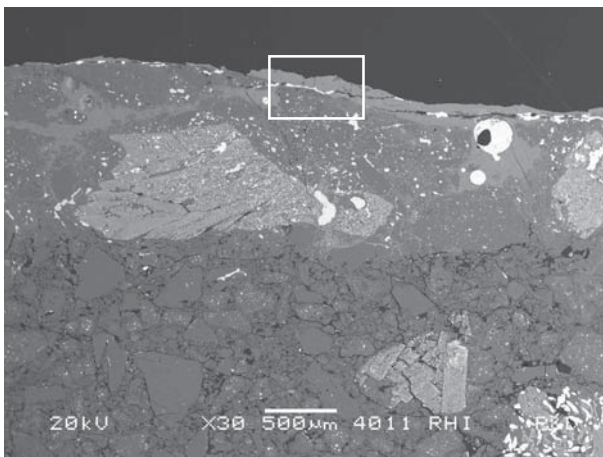


Abbildung 30.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

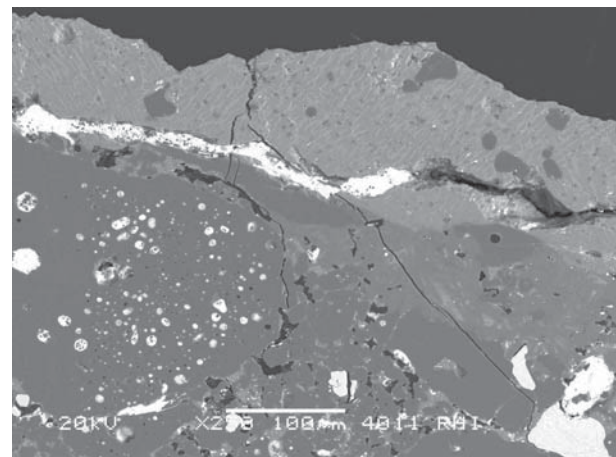


Abbildung 30.6 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Die dicke Anbackung (siehe Bild in der Übersichtstabelle) wird in Abbildung 30.7 deutlich: die Ober- und Unterplatte waren zusammengeklebt und abgebrochenes Material ist auf der untersuchten Plattenoberfläche geblieben. Zwischen den Plattenmaterialien befinden sich die neugebildeten Phasen: Mischspinell mit Al_2O_3 , MnO und Cr_2O_3 bzw. Gehlenit und CA_2 (Abbildungen 30.8 und 30.9). Die Metalltropfen in der Zwischenschicht beinhalten 75% Fe , 15% Mn und 10% Cr .

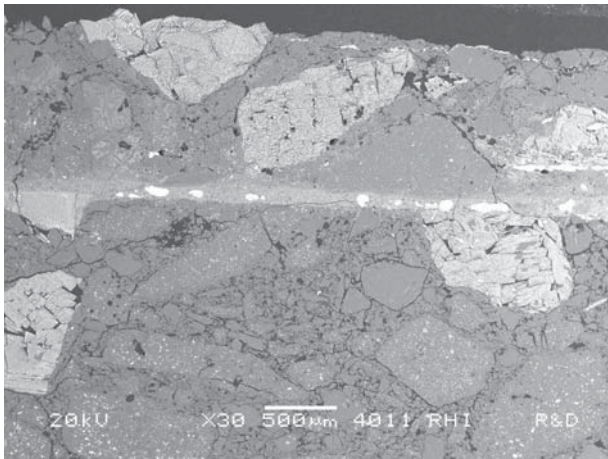


Abbildung 30.7 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

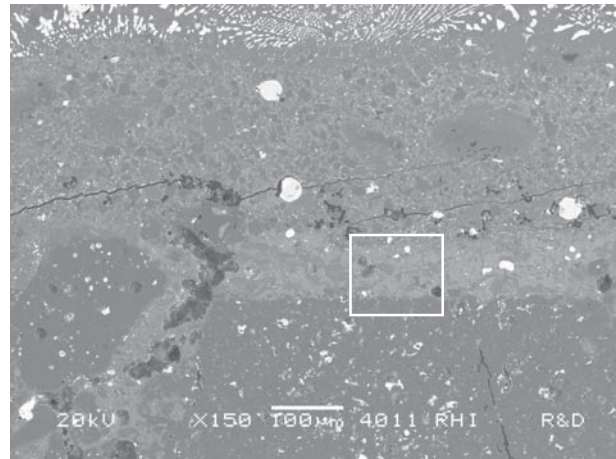


Abbildung 30.8 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

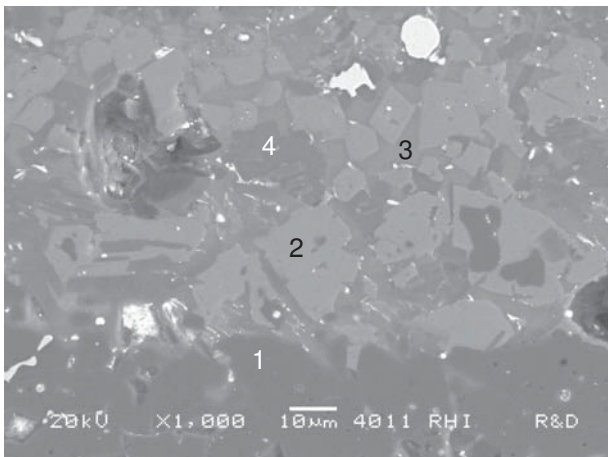
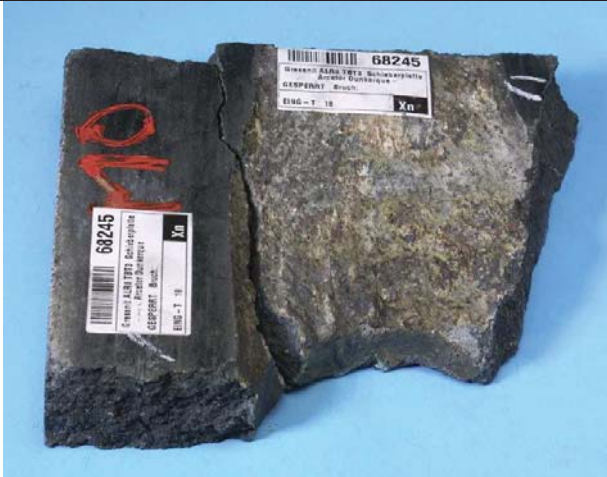


Abbildung 30.9 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... $(\text{Mn})(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ mit 5 Massen% Cr_2O_3
- 3... C_2AS ,
- 4... CA_2

Ausbauuntersuchung 31

Platte	Sorte B
Einsatzdaten	Niedrigere Haltbarkeit als normalerweise
Verschleißbild	 <p>Starke Korrosion Drosselkante-Arbeitsfläche, Anbackung</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk M Flachstahl.
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 <u>Bohrloch/Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit CaO , MgO , TiO_2 , MnO unter Bildung von Calciumaluminat, C_2AS , Mischspinell, CZ und CT.
Herkunft der Fremdoxide	Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem Fluor, hohem CaO -Gehalt, MgO

Bohrlochbereich

Auf dem Bohrloch haftet eine CaO -reiche Anbackung (Abbildung 31.1). Die Verschleißfront ist gleichmäßig. Im Reaktionsbereich, direkt am Plattengefüge wurden CA_6 , CA_2 , CA , C_2AS und MA-Spinell gebildet (Abbildung 31.2). Zusätzlich wurde Flussspat festgestellt. Flussspat (CaF_2) wird als Flussmittel in hoch-basischen Pfannenschlacken verwendet.

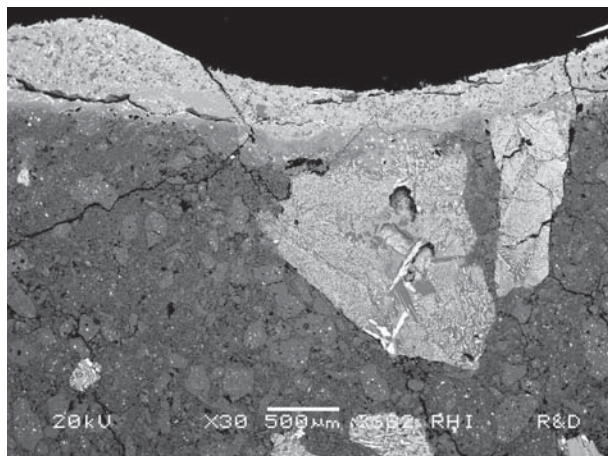


Abbildung 31.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

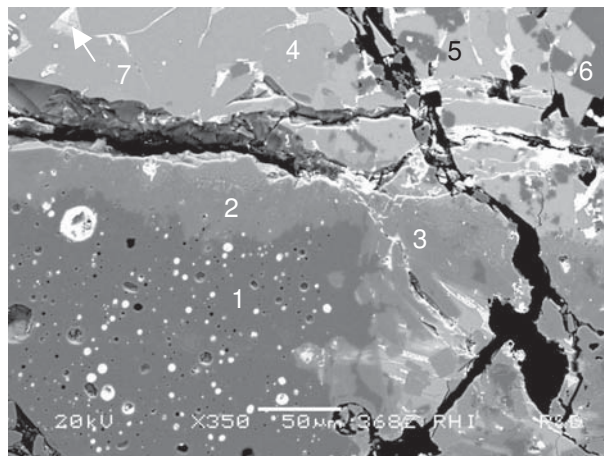


Abbildung 31.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... CA_6 ,
- 3... CA_2 ,
- 4... CA ,
- 5... C_2AS ,
- 6... $(\text{Mg},\text{Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 2 Massen% MnO ,
- 7... CaF_2

Arbeitsfläche

Auf der Arbeitsfläche haftet eine CaO-reiche Anbackung bzw. Reaktionszone wie auf dem Bohrloch (Abbildungen 31.3 und 31.4). Als Reaktionsprodukte finden sich CA_2 , C_2AS , MA-Spinell bzw. Mischspinell MA-Spinell-Galaxit. Weiters CaF_2 und eine Mischkristalle aus Calciumzirkonat und Calciumtitanat wurden festgestellt (Abbildung 31.5).

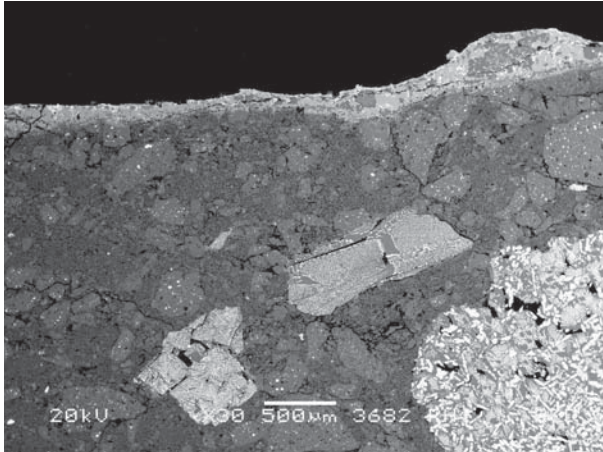


Abbildung 31.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

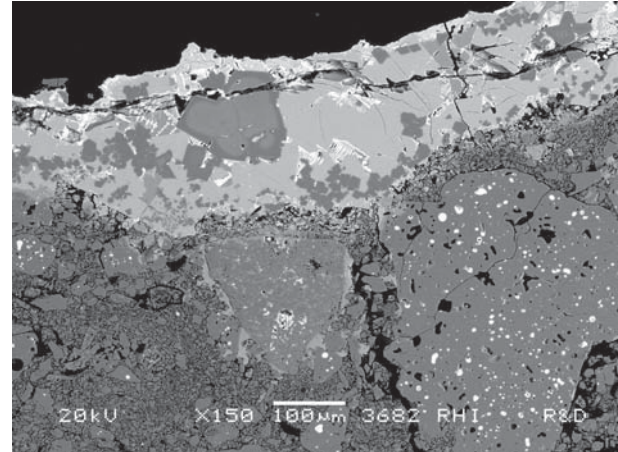


Abbildung 31.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

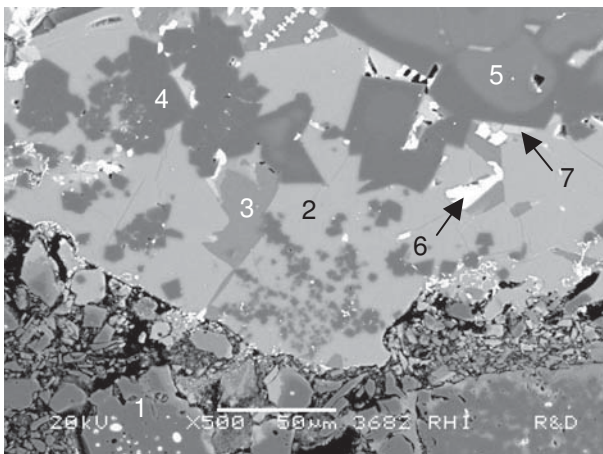



Abbildung 31.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... C_2AS ,
- 3... CA_2 ,
- 4... $(Mg,Mn)Al_2O_4$ mit 2 Massen% MnO ,
- 5... $(Mg,Mn)Al_2O_4$ mit 10 Massen% MnO ,
- 6... $Ca(Zr,Ti)O_3$
- 7... CaF_2

Ausbauuntersuchung 32

Platte	Sorte B
Einsatzdaten	Niedrigere Haltbarkeit als normalerweise
Verschleißbild	 <p>Tiefer Verschleiß Bohrloch-Arbeitsfläche, Anbackung nah von Bohrkante</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk M Flachstahl.
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 <u>Bohrloch/Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit CaO , MgO , MnO und TiO_2 unter Bildung von CA_2 , CA_6 , C_2AS , Mischspinnell, CT und CZ
Herkunft der Fremdoxide	Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem Fluor, hohem CaO-Gehalt, MgO

Bohrlochbereich

Auf dem Bohrlochbereich haben sich zwei Schichten aufeinander gebildet (Abbildung 32.1). Die obere hat einen höheren Eisenoxidgehalt und die untere Schicht, direkt auf dem Plattengefüge, ist eher calciumoxidreich. Die Zirkonmullitkörner sind vor der Matrix und dem Tonerde-Grobkorn verschlissen. Die neugebildete Phasen in der unteren Reaktionschicht sind CA_6 , CA_2 , C_2AS , MA-Spinell und ein Mischkristall bestehend aus Calciumzirkonat und Calciumtitanat (Abbildung 32.2).

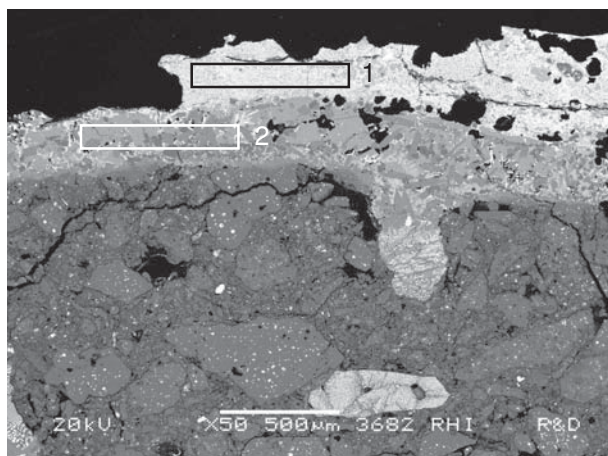


Abbildung 32.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

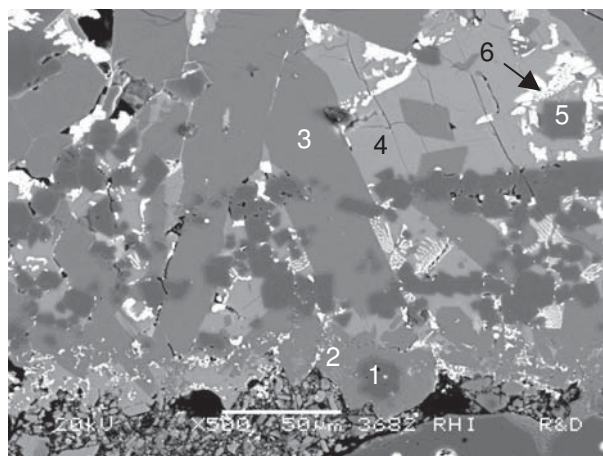


Abbildung 32.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Flächenanalyse

	Al_2O_3	CaO	SiO_2	MgO	MnO	Fe_2O_3	TiO_2
1	17	12	4	2	2	60	2
2	49	30	11	5	2		3

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... CA_6 ,
- 3... CA_2 ,
- 4... C_2AS ,
- 5... $(\text{Mg},\text{Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$ mit 2 Massen% MnO ,
- 6... $\text{Ca}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$

Arbeitsfläche

Eine Schicht mit einem hohen Anteil an CaO haftet auf der Arbeitsfläche (Abbildung 32.3). Der Verschleiß ist gleichmäßig zwischen Matrix und Tonerdegrobkorn. In dem Reaktionsbereich wurden CA_6 , CA_2 , Gehlenit und Mischspinell (Abbildung 32.4) festgestellt.

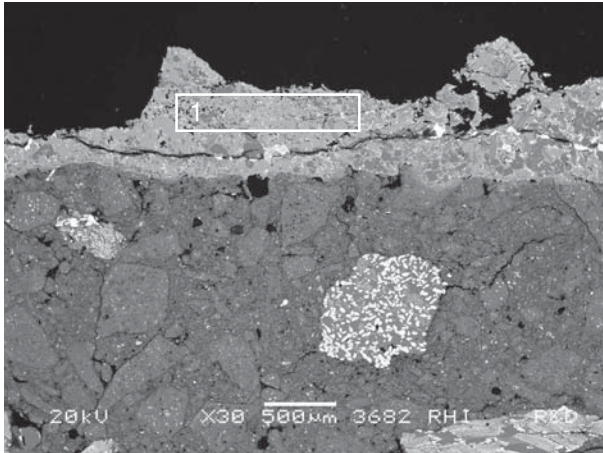


Abbildung 32.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

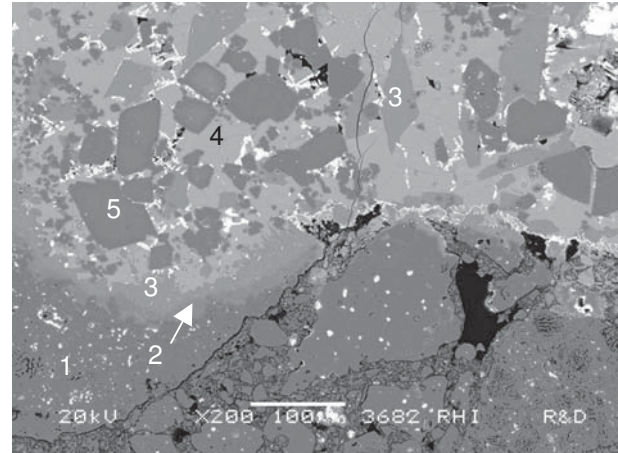


Abbildung 32.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Flächenanalyse

	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	TiO ₂	MnO	Fluor
1	40	36	12	4	3	2	+

- 1...Al₂O₃,
- 2...CA₆,
- 3...CA₂,
- 4...C₂AS,
- 5...(Mg,Mn)(Al,Cr,Ti)₂O₄ mit 2 Massen% MnO, 2 Massen% Cr₂O₃ und 2 Massen% TiO₂

Die Abbildungen 32.5 und 32.6 zeigen den Vorverschleiß und die Lösung des Zirkonmullitkorns. Die Mullitkristalle reagieren mit CaO unter Bildung von Anorthit. Weitere Phasenneubildungen sind CA₂, MA-Spinell und C₂AS.

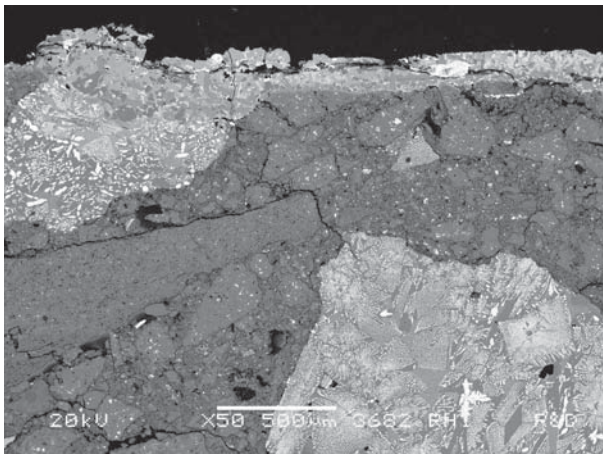


Abbildung 32.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

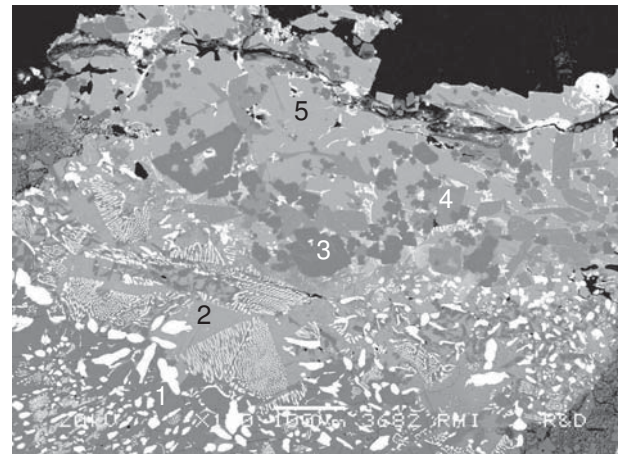



Abbildung 32.6 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1...A₃S₂,
- 2...CAS₂,
- 3...(Mg,Mn)Al₂O₄ mit 2 Massen% MnO,
- 4...CA₂,
- 5...C₂AS

Ausbauuntersuchung 33

Platte	Sorte Q
Einsatzdaten	4 Chargen
Verschleißbild	 <p>Relativ geringer Verschleiß, Aufräuen der Arbeitsfläche, die Bohrkante ein wenig abgerundet, dünne Anbackung</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk N: Rostfreier Stahl
Pfannenmetallurgie	AOD-Schlacke (55-60% CaO, 30% SiO ₂ , 8% MgO, 1-2% Al ₂ O ₃) wird auch in der Pfanne verwendet. Zugabe CaF ₂ (teilweise Bauxit, FeSi, SiMn)
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , MgO <u>Bohrloch</u> : Reaktionen mit FeO (CaO, SiO ₂). Bildung von Hercynit, Glasphase. <u>Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit CaO, MgO, TiO ₂ . Bildung von CA ₆ , CA ₂ , Gehlenit, MA-Spinell, Cuspidin, CT und CZ.
Herkunft der Fremdoxide	Freibrennen: aufgrund von hohem FeO-Gehalt auf Bohrloch Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem Flussspat, hohem CaO und SiO ₂ -Gehalt

Bohrlochbereich

Eine eisenoxidreiche Schicht, mit 15% Cr₂O₃, haftet auf dem Bohrlochbereich (Abbildungen 33.1 und 33.2). In dieser Schicht sind Mischspinelle mit Eisenoxid, Cr₂O₃, MnO und Al₂O₃ vorhanden. Im Reaktionsbereich kam es hauptsächlich zu einer Hercynit-Bildung (Abbildung 33.3).

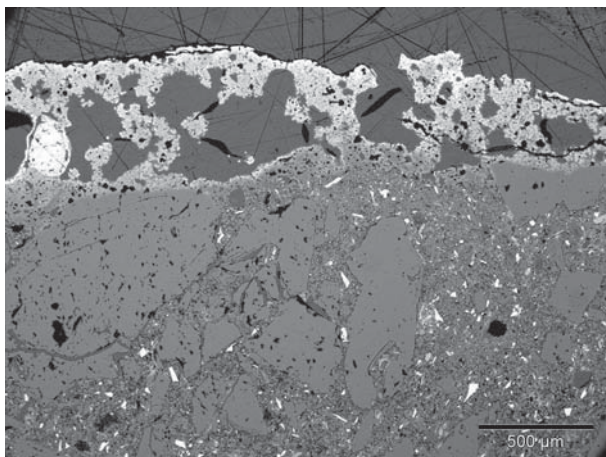


Abbildung 33.1 Auflichtmikroskopisches Mikrobild

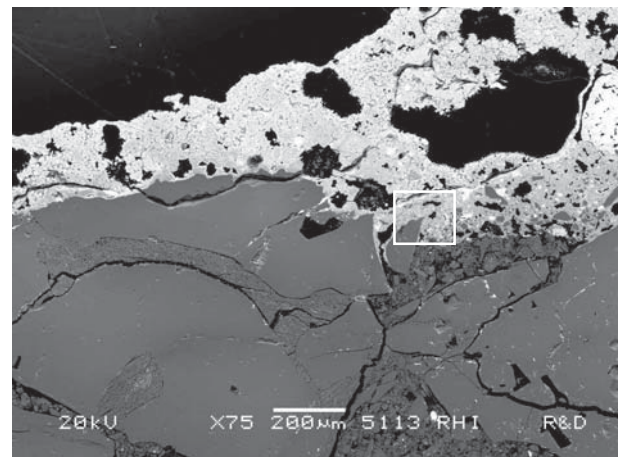
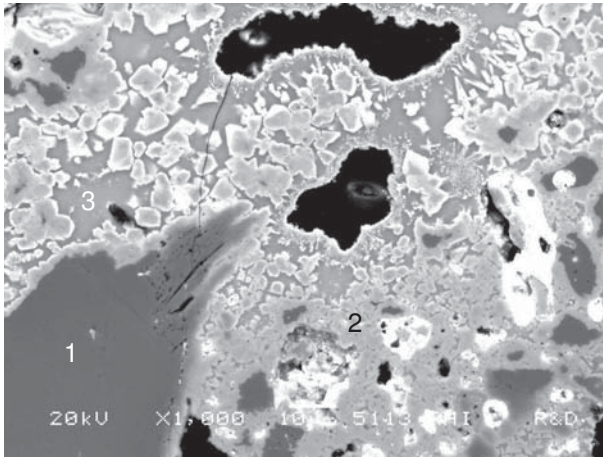


Abbildung 33.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild



- 1...Al₂O₃,
- 2...(Fe,Mn,Mg)Al₂O₄ mit 3 Massen% MnO und 2 Massen% MgO,
- 3...Glasphase

Abbildung 33.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Arbeitsfläche

Eine bis zu 1,5 mm dicke Anbackung haftet auf der Arbeitsfläche (Abbildung 33.4 und 33.5). Die Zusammensetzung der Anbackung ist gleich wie die einer hoch-basischen Pfannenschlacke mit Flussspat-Zugabe: 51% CaO, 28% SiO₂, 11% MgO, 5% Al₂O₃ und Fluor. Große Edelkorundkörner wurden in die Anbackung mit aufgenommen, weil die Bindung der Matrix nicht mehr vorhanden war.

Abbildung 33.6 zeigt die neugebildeten Phasen im Reaktionsbereich – CA₆, CA₂, Gehlenit, MA-Spinell und weiters Cupidin und eine Mischkristall aus Calciumzirkonat und Calciumtitanat. Die vorhandenen Metalltröpfchen stimmen deutlich mit der hergestellten Stahlqualität – Edelstahl – zusammen, da sie hohe Anteile an Cr, Ti, Mn und Ni aufweisen.

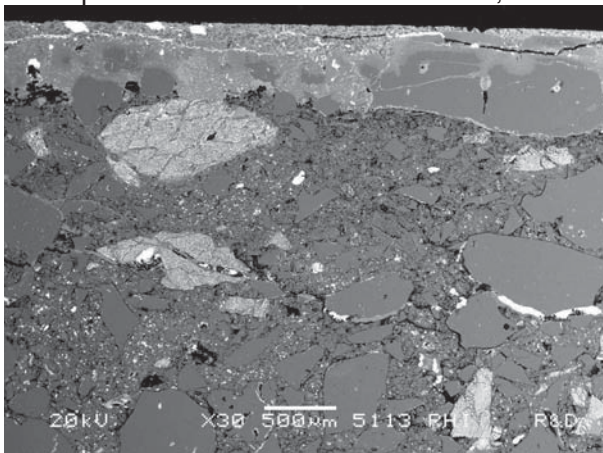


Abbildung 33.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

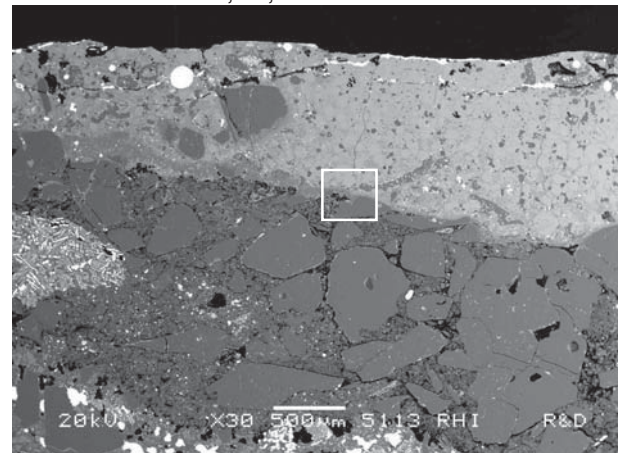
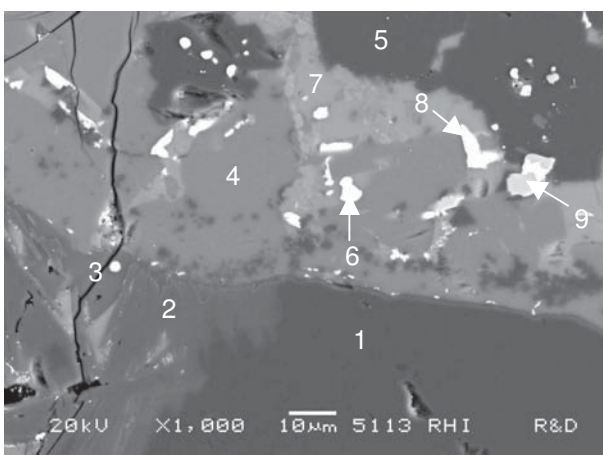


Abbildung 33.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild




- 1...Al₂O₃,
- 2...CA₆,
- 3...CA₂,
- 4...C₂AS,
- 5...(Mg,Mn)Al₂O₄ mit 3 Massen% MnO,
- 6...Ca(Zr,Ti)O₃,
- 7...Ca₄Si₂F₂O₇

Analyse der Metalltropfen:

	Fe	Cr	Ti	Ni	Mn
8	65	18	3	8	5
9	3	4	92		

Abbildung 33.6 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Ausbauuntersuchung 35

Platte	Sorte H
Einsatzdaten	3 Chargen
Verschleißbild	 <p>Dicke Anbackung auf Bohrloch/Arbeitsfläche, Arbeitsfläche aufgeraut, Bohrloch abgerundet</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk N Rostfreier Stahl
Pfannenmetallurgie	AOD-Schlacke (55-60% CaO, 30% SiO ₂ , 8% MgO, 1-2% Al ₂ O ₃) wird auch in der Pfanne verwendet. Zugabe von CaF ₂ (teilweise Bauxit, FeSi, SiMn)
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , MgO <u>Bohrloch und Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit CaO, MgO, SiO ₂ . Bildung von CA ₆ , C ₂ AS, Cuspidin, sehr viel MA-Spinell mit MnO
Herkunft der Fremdoxide	Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem Flusspat, hohem CaO- und SiO ₂ -Gehalt, MgO (teilweise kann MgO auch von der Platte stammen)

Bohrlochbereich

Auf dem Bohrlochbereich hat sich eine Reaktionsschicht gebildet (Abbildung 35.1). Die neugebildeten Phasen aufgrund der Reaktionen zwischen Plattenoxiden und Fremdoxiden sind MA-Spinell in hohen Mengen, Gehlenit und Cuspidin (Abbildung 35.2). Die Spinelle werden in die umgebenden Calciumaluminiumsilikate gelöst.

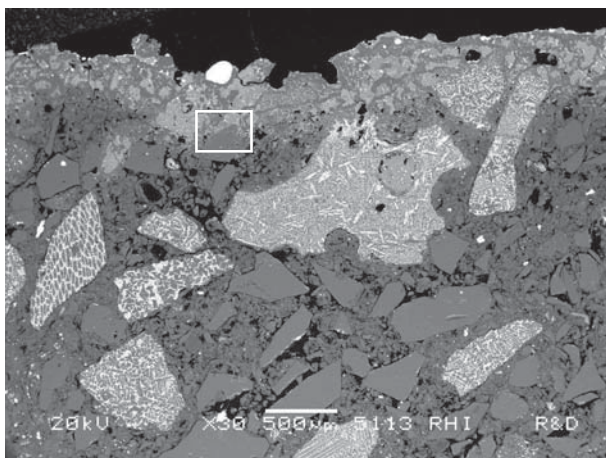
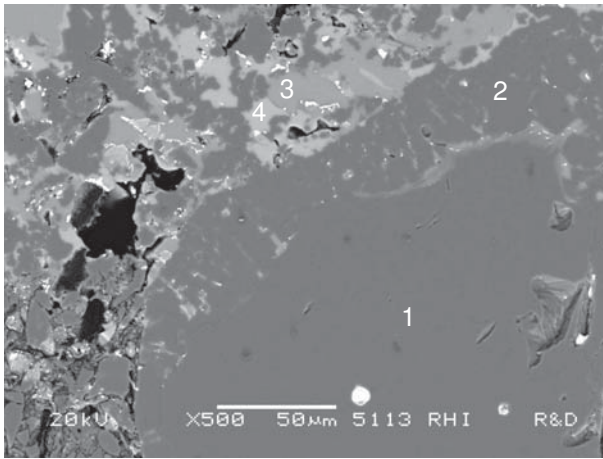


Abbildung 35.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild



- 1...Al₂O₃,
- 2...(Mg,Mn)Al₂O₄ mit 2 Massen% MnO,
- 3...C₂AS,
- 4...Ca₄Si₂F₂O₇

Abbildung 35.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Aus den Abbildungen 35.3 und 35.4 kann die Lösung des Zirkonkorundkorns nachvollzogen werden. Die Korundkristalle reagieren mit CaO unter Bildung von Calciumaluminat und –silikat (CA₆, Gehlenit) (Abbildung 35.5). Zusätzlich ist Flussspat (CaF₂) in diesem Bereich vorhanden. Die vielen neugebildeten MA-Spinellkristalle bilden Ketten in der Reaktionsschicht. Zu berücksichtigen ist, dass in diese Plattensorte besonders viel Magnesia (7,5%) zugegeben wird.

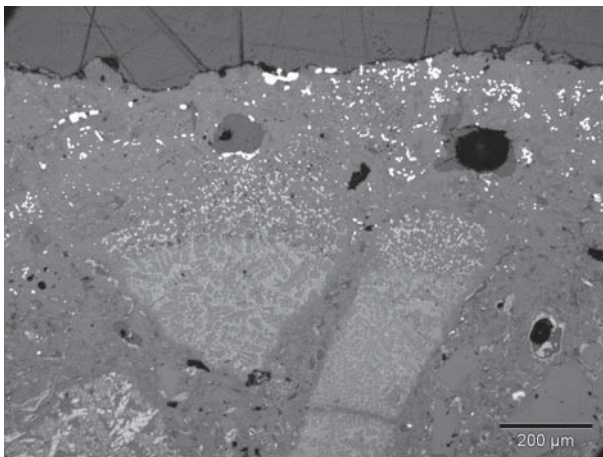


Abbildung 35.3 Auflichtmikroskopisches Mikrobild

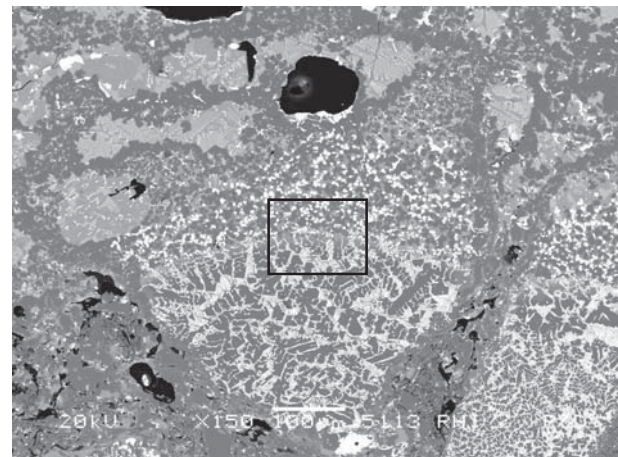
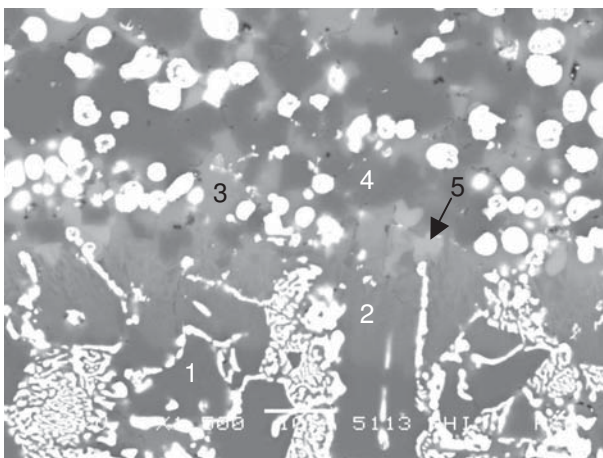


Abbildung 35.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild



- 1...Al₂O₃,
- 2...CA₆,
- 3...C₂AS,
- 4...(Mg,Mn)Al₂O₄ mit 2 Massen% MnO,
- 5...CaF₂

Abbildung 35.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Arbeitsfläche:

Auf der Arbeitsfläche haftet - ähnlich zu den Analysen vom Bohrlochbereich - eine dicke Anbackung mit der Zusammensetzung einer hoch-basischen Pfannenschlacke mit einer Flussspatzugabe (Abbildung 35.6). Unterhalb dieser Schicht befindet sich ein Bereich mit Metallinfiltrat (70% Fe, 18% Cr, 10% Ni, 2% Mn) und weiters besonders viele MA-Spinelle. Abbildung 35.7 zeigt die Reaktionszone und den Bereich des folgenden Detailbildes. Die Reaktionsprodukte sind CA₆ und MA-Spinell (Abbildung 35.8). Phase mit hohem CaO-Gehalt und zusätzlichem Schwefel wurde in den Zwickelräumen festgestellt.

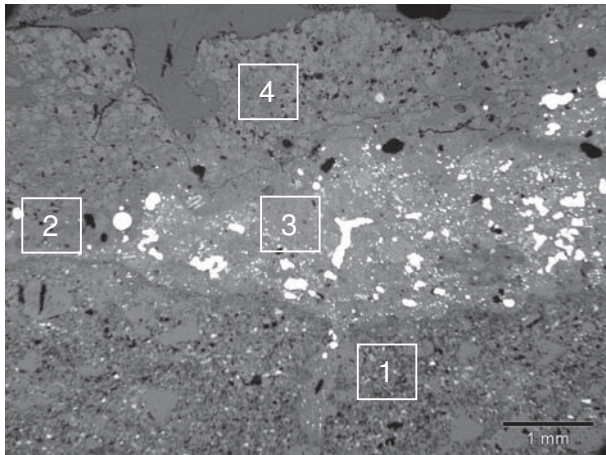


Abbildung 35.6 Auflichtmikroskopisches Mikrobild

Flächenanalyse

1	Plattengefüge
2	Reaktionsbereich mit MA-Spinell
3	Reaktionsbereich mit Metallinfiltrat
4	Hoch-basische Anbackung mit Flussspat 56% CaO, 27% SiO ₂ , 2% Al ₂ O ₃ , 5% MgO und Fluor

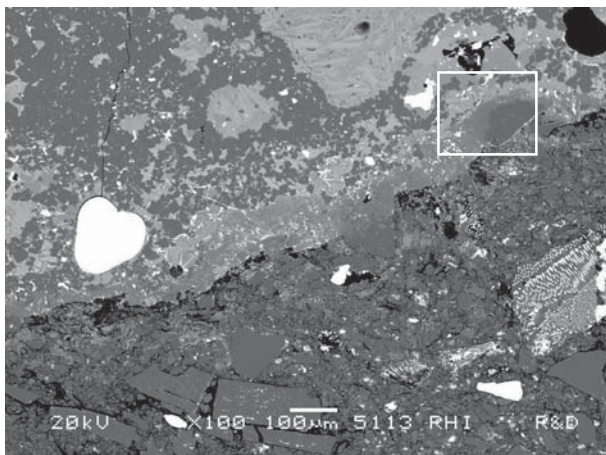


Abbildung 35.7 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

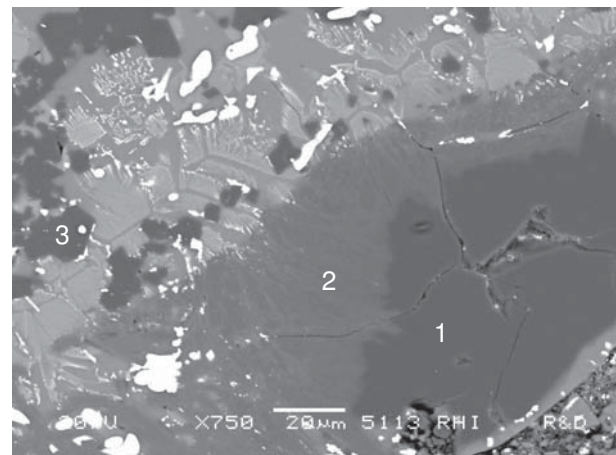



Abbildung 35.8 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1...Al₂O₃,
- 2...CA₆,
- 3...(Mg,Mn)Al₂O₄ mit 2 Massen% MnO

Ausbauuntersuchung 39

Platte	Sorte D
Einsatzdaten	6 Guss
Verschleißbild	 <p>Bohrkanten scharf, Arbeitsfläche nur wenig aufgeraut, kleine Anbackung hinten auf der Arbeitsfläche</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk P Rostfreier Stahl
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	<p>Refraktäroxide: Al_2O_3, ZrO_2, (SiO_2)</p> <p>Bohrloch: Reaktionen mit Cr_2O_3, TiO_2, MnO, $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Bildung von Mischspinellen. Glasphase vorhanden.</p> <p>Arbeitsfläche: Reaktionen im hinteren Teil mit Cr_2O_3, TiO_2, MnO, Eisenoxid unter Bildung von Chromkorund und Mischspinellen. Vorne, nah am Bohrloch zusätzlich CaO und Bildung von Phasen ZT und AT mit hohem TiO_2-Gehalt. Zusammenkleben der Platten.</p>
Herkunft der Fremdoxide	<p>Freibrennen: aufgrund Oxidation der Stahlbestandteile Fe, Cr, Mn, Ti)</p> <p>Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem CaO bzw. MgO</p>

Bohrlochbereich

Auf dem Bohrloch haftet eine eisenoxidreiche Anbackung, zusätzlich mit Cr_2O_3 (10%), NiO_2 (2%), MnO (2%) und TiO_2 (2%) (Abbildung 39.1). Der CaO -Gehalt in dieser Schicht ist niedrig (nur 2%). Die neugebildeten Phasen im Reaktionsbereich sind Mischspinelle, gebildet aus dem Al_2O_3 aus der Platte und den vorgenannten Oxiden Eisenoxid, Cr_2O_3 , MnO und TiO_2 (Abbildung 39.2 und 39.3). Zwischen Spinellkristallen wurde eine Glasphase analysiert.

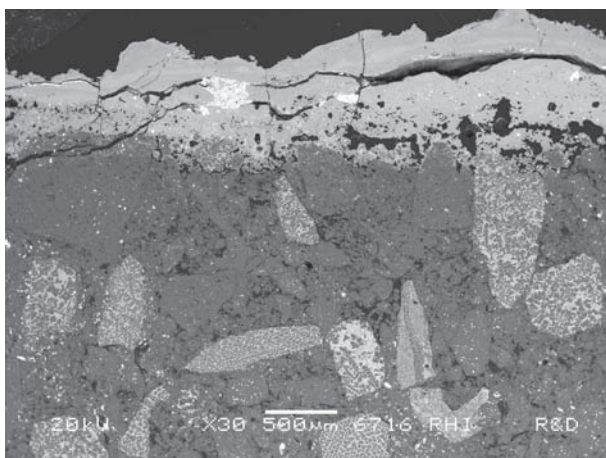


Abbildung 39.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

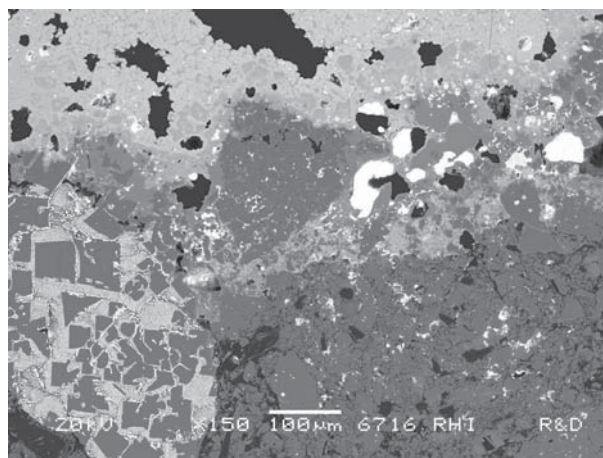
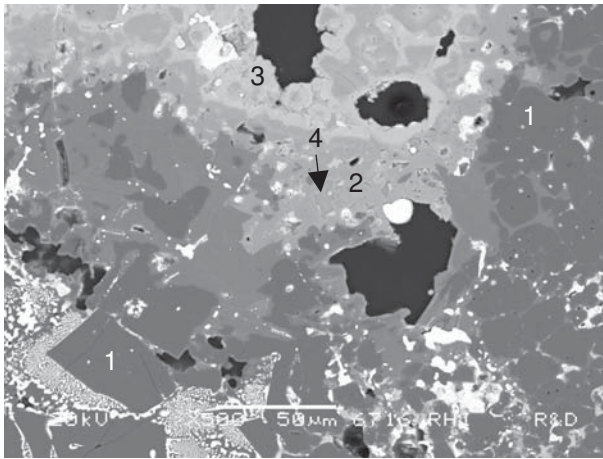


Abbildung 39.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild



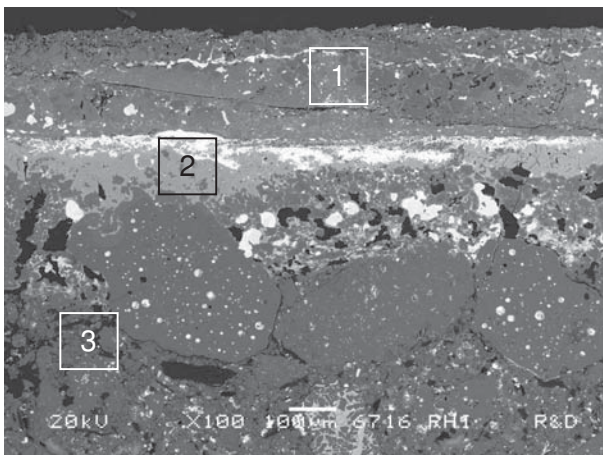
- 1...Al₂O₃,
- 2...(Fe,Mn,Mg)(Al,Cr,Ti)₂O₄ mit 5 Massen% MnO, 2 Massen% MgO, 28 Massen% Cr₂O₃ und 2 Massen% TiO₂
- 3...(Fe,Mn)(Fe,Al,Ti,Cr)₂O₄ mit 2 Massen% MnO, 9 Massen% TiO₂ und 2 Massen% Cr₂O₃
- 4...Glasphase

Abbildung 39.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Arbeitsfläche

In Abbildung 39.4 ist die Arbeitsfläche (hinterer Teil der Arbeitsfläche) dargestellt, wobei unterschiedliche Schichten ersichtlich sind. Durch die „klebende“ Wirkung einer Anbackung aus Fremdoxiden bzw. Metallinfiltrat ist ein Teil der anderen Platte auf der Oberfläche verblieben.

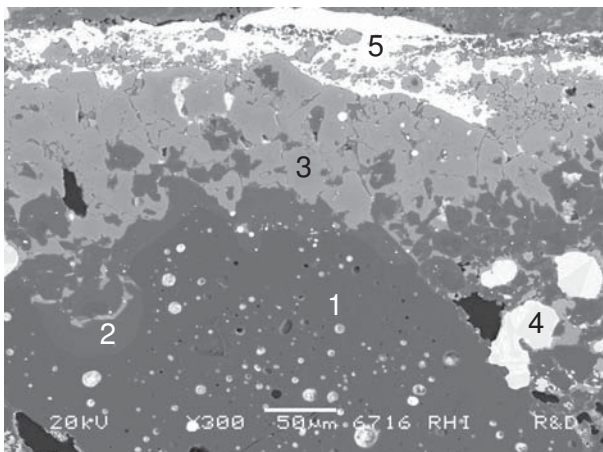
Die Reaktionsprodukte in der Anbackung sind Chromkorund und Mischspinell vorhanden (Abbildung 39.5). Chromkorund hat sich in der Reaktion mit der Tonerde aus der Platte gebildet. Metalltropfen mit hohem Gehalt von Stahllegierungselementen Cr und Ni sind vorhanden.



Flächenanalyse

1	Teil der anderen Platte, reagiert mit Fremdoxiden 59% Al ₂ O ₃ , 15% TiO ₂ , 8% Cr ₂ O ₃ , 8% CaO, 6% SiO ₂ , 2% MgO, 2% MnO, 2% Fe ₂ O ₃
2	Schicht aus Fremdoxiden, Metallinfiltrat bzw. Reaktionsprodukte
3	Standard Plattengefüge

Abbildung 39.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild



- 1...Al₂O₃,
- 2...(Al,Cr)₂O₃,
- 3...(Mn,Fe,Mg)(Cr,Al,Ti)₂O₄ mit 8 Massen% TiO₂, 4 Massen% FeO und 2 Massen% MgO

Analyse der Metalle

	Fe	Cr	Ni
4	17	83	
5	76	14	9

Abbildung 39.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

An einer weiteren Stelle auf der Arbeitsfläche (vordere Arbeitsfläche in die Richtung des Bohrlochs) sind neue Phasen entstanden, die einen hohen Anteil an TiO_2 aufweisen. Eine mehrphasige Zusammensetzung hauptsächlich bestehend aus Zirkontitanat (ZT), Aluminiumtitanat (AT) und Titanoxid wurde analysiert (Nr. 2) (Abbildung 39.7). Die Abbildung zeigt die Lösung des Zirkonmullitkorns. In Abbildung 39.6 ist der Bereich dieses Detailbildes markiert. Weiters stellt die Abbildung dar wie die Risse im Gefüge mit dem Infiltrat (gleiche Phase wie in der Reaktionszone) gefüllt sind. In der Flächenanalyse von dem Reaktionsbereich wurde auch CaO festgestellt.

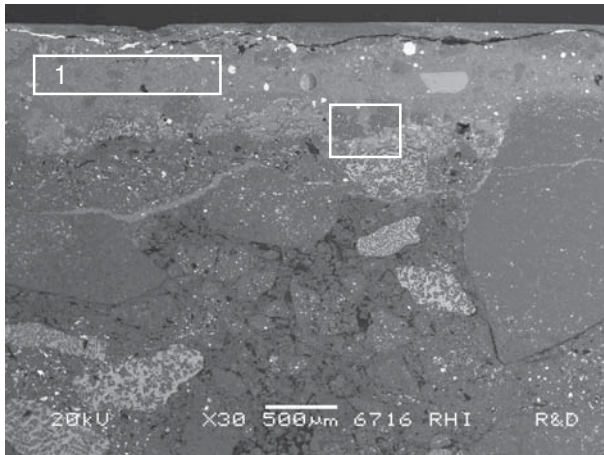


Abbildung 39.6 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

Flächenanalyse

	Al_2O_3	CaO	SiO_2	TiO_2	Cr_2O_3	MgO	MnO	Fe_2O_3
1	38	24	13	11	5	4	4	2

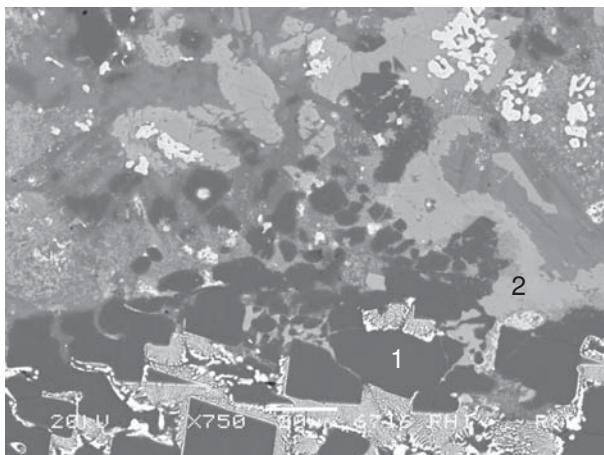



Abbildung 39.7 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

1... Al_2O_3 ,
2... $\text{ZrTiO}_4 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$

Ausbauuntersuchung 40

Platte	Sorte B
Einsatzdaten	8 Chargen
Verschleißbild	 <p>Arbeitsfläche aufgeraut, Bohrloch abgerundet, kleine Abplatzungen, ein wenig Anbackung auf der Arbeitsfläche</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk Q Flachprodukte. Endkunden z.B. Autoindustrie
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	Refraktäroxide: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 <u>Bohrloch</u> : Reaktionen mit Fremdoxid CaO auch tief im Gefüge. FeO auch vorhanden. <u>Arbeitsfläche</u> : Reaktionen mit Fremdoxid CaO unter Bildung von CA_2 , CA und C_2AS , auch tief im Gefüge.
Herkunft der Fremdoxide	Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenem MgO bzw. CaO. Freibrennen: aufgrund der FeO-reichen Anbackung

Bohrlochbereich

Auf dem Bohrlochbereich haben unterhalb der eisenoxidreichen Anbackung korrosive Reaktionen durch die Einwirkung des Fremdoxides CaO stattgefunden (Abbildung 40.1). Das Gefüge ist mit CaO-haltigen Reaktionsprodukten verdichtet. Auch die Risse im Gefüge sind mit diesen Reaktionsprodukten gefüllt.

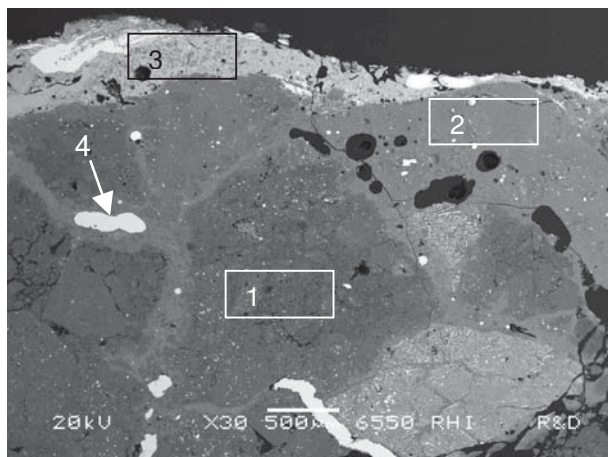


Abbildung 40.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild

Flächenanalyse

1	Standard Plattengefüge 78% Al_2O_3 , 22% SiO_2
2	Verdichteter Bereich 62% Al_2O_3 , 24% CaO, 6% MgO, 3% SiO_2 , 4% FeO/ Fe_2O_3
3	Anbackung 63% FeO/ Fe_2O_3 , 26% Al_2O_3 , 6% CaO, 3% MgO
4	Metalltropfen 85% Fe, 13% Si, 2% Mn

Arbeitsfläche:

Der obere Bereich der Arbeitsfläche ist durch Reaktionen zwischen dem Fremdoxid CaO und den Refraktäroxiden verdichtet (Abbildungen 40.2 bis 40.4). Die neugebildeten Phasen sind CA_2 , CA und Gehlenit. Die Eisentropfen beinhalten zusätzlich 4% Mn und 2% Si.

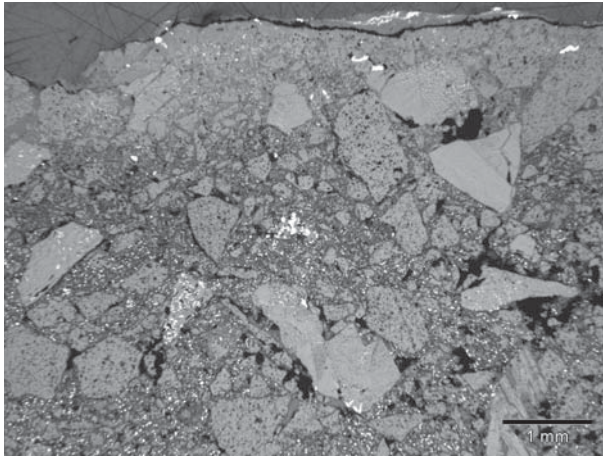


Abbildung 40.2 Auflichtmikroskopisches Mikrobild

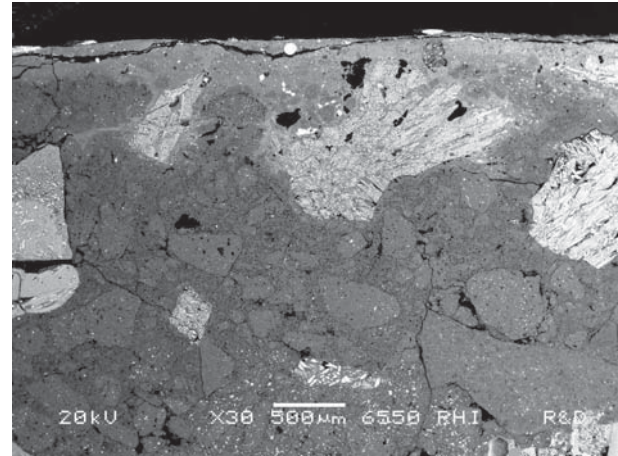


Abbildung 40.3 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

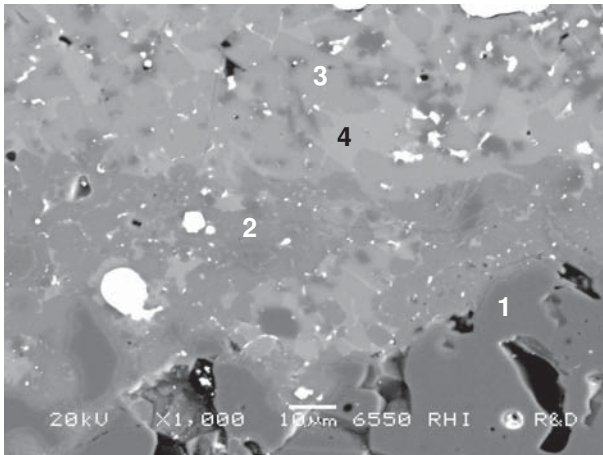



Abbildung 40.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... CA_2 ,
- 3...CA,
- 4... C_2AS

Ausbauuntersuchung 41

Platte	Sorte B
Einsatzdaten	8 Chargen
Verschleißbild	 <p>Arbeitsfläche aufgeraut, Bohrloch abgerundet, dicke Anbackung auf der Arbeitsfläche</p>
Stahlproduktion	Stahlwerk Q Flachprodukte. Endkunden z.B. Autoindustrie
Zusammenfassung der Korrosionsreaktionen	<p>Refraktäroxide: Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2</p> <p><u>Bohrloch</u>: Reaktionen mit Eisenoxid unter Bildung von Hercynit bzw. mit CaO und MgO unter Bildung von CA_6, CA, MA-Spinell.</p> <p><u>Arbeitsfläche</u>: Reaktionen mit CaO und MgO und Bildung von CA_6, CA_2, CA, C_{12}A_7, C_3A und MA-Spinell. Platten zusammengeklebt.</p>
Herkunft der Fremdoxide	<p>Freibrennen: aufgrund von vorhandenem Eisenoxid</p> <p>Pfannenschlacke: aufgrund von vorhandenen Phasen C_{12}A_7, C_3A bzw. MgO</p>

Bohrlochbereich

Auf dem Bohrloch haftet eine eisenoxidreiche Schicht (Abbildung 41.1). In der Reaktionszone haben die Tonerdekomponenten der Platte mit Eisenoxid unter Bildung von Hercynit reagiert (Abbildung 41.2).

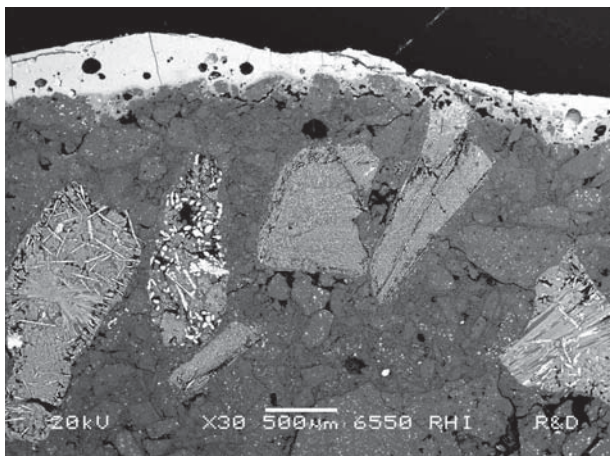


Abbildung 41.1 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

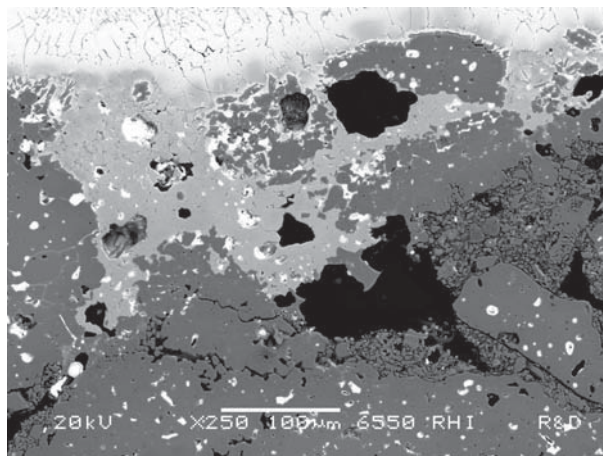


Abbildung 41.2 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

Auf einer anderen Stelle des Bohrlochbereiches haben unterhalb der eisenoxidreichen Anbackung korrosive Reaktionen mit CaO stattgefunden (Abbildungen 41.3 bis 41.5). Die neugebildeten Phasen sind CA_6 , CA und MA-Spinell.

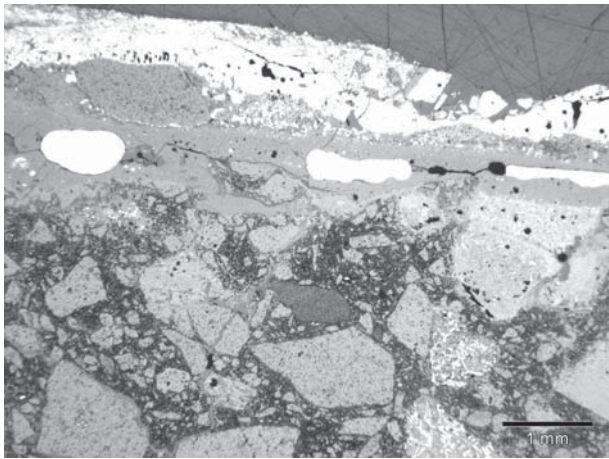


Abbildung 41.3 Auflichtmikroskopisches Mikrobild

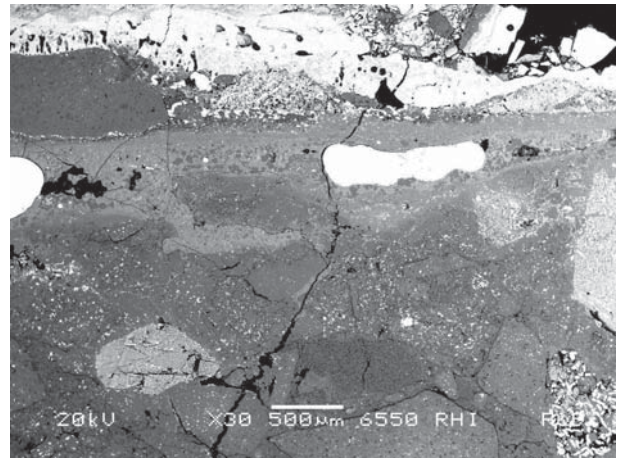


Abbildung 41.4 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

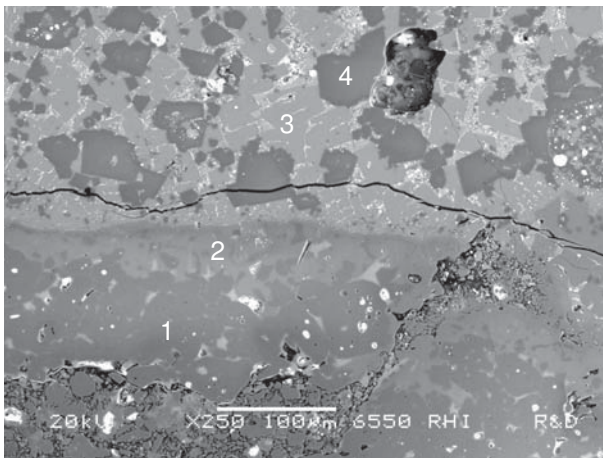


Abbildung 41.5 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1...Al₂O₃,
- 2...CA₆,
- 3...CA,
- 4...MA

Arbeitsfläche

Auf der Arbeitsfläche haben sich mehrere verschiedene Schichten aufeinander gebildet (Abbildung 41.6). Der oberste Bereich weist eine Analyse von 91% Al_2O_3 sowie 10% SiO_2 auf und gibt damit einen Hinweis auf eine anklebende Anbackung von der zweiten Platte. Die helle Schicht in der Mitte („Kleber“) hat eine Zusammensetzung von 43% CaO , 42% Al_2O_3 , 7% MgO und 6% SiO_2 (Abbildung 41.7). Die kettenförmigen, dunklen Neubildungen bestehen aus MA-Spinell.

Die neuen Phasen wurden in den Abbildung 41.8 und 41.9 im Detail analysiert. Die Reaktionsprodukte sind CA_6 , CA_2 , CA und MA-Spinell. CaO -reiche Phasen C_{12}A_7 und C_3A wurden festgestellt (Nr. 2, 4 in der Abbildung 41.8).

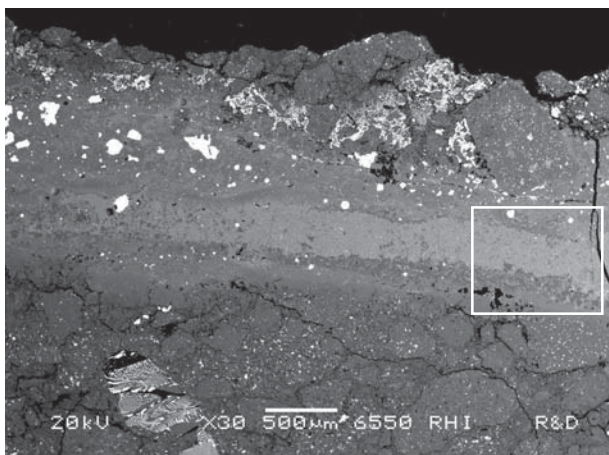


Abbildung 41.6 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

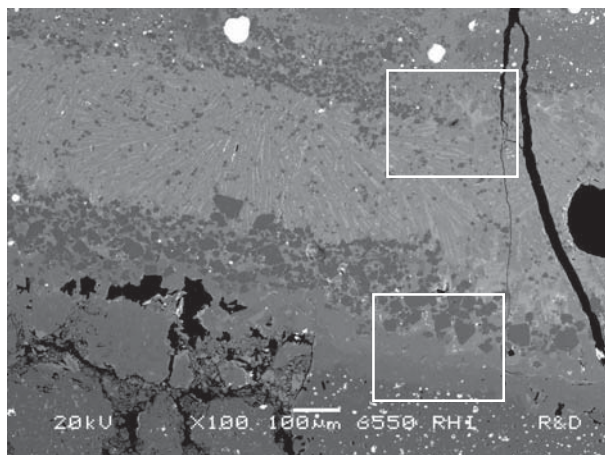


Abbildung 41.7 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

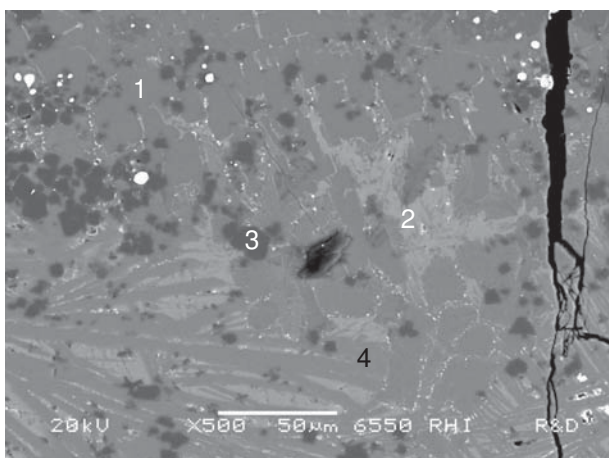


Abbildung 41.8 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1...CA,
- 2... C_3A ,
- 3...MA,
- 4... C_{12}A_7

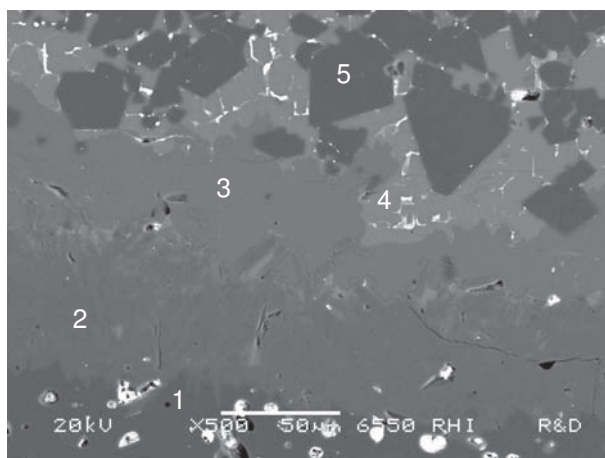


Abbildung 41.9 Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild

- 1... Al_2O_3 ,
- 2... CA_6 ,
- 3... CA_2 ,
- 4...CA,
- 5...MA

1. Phasenverteilungsdiagramme „nicht reduzierte“ Schlacke

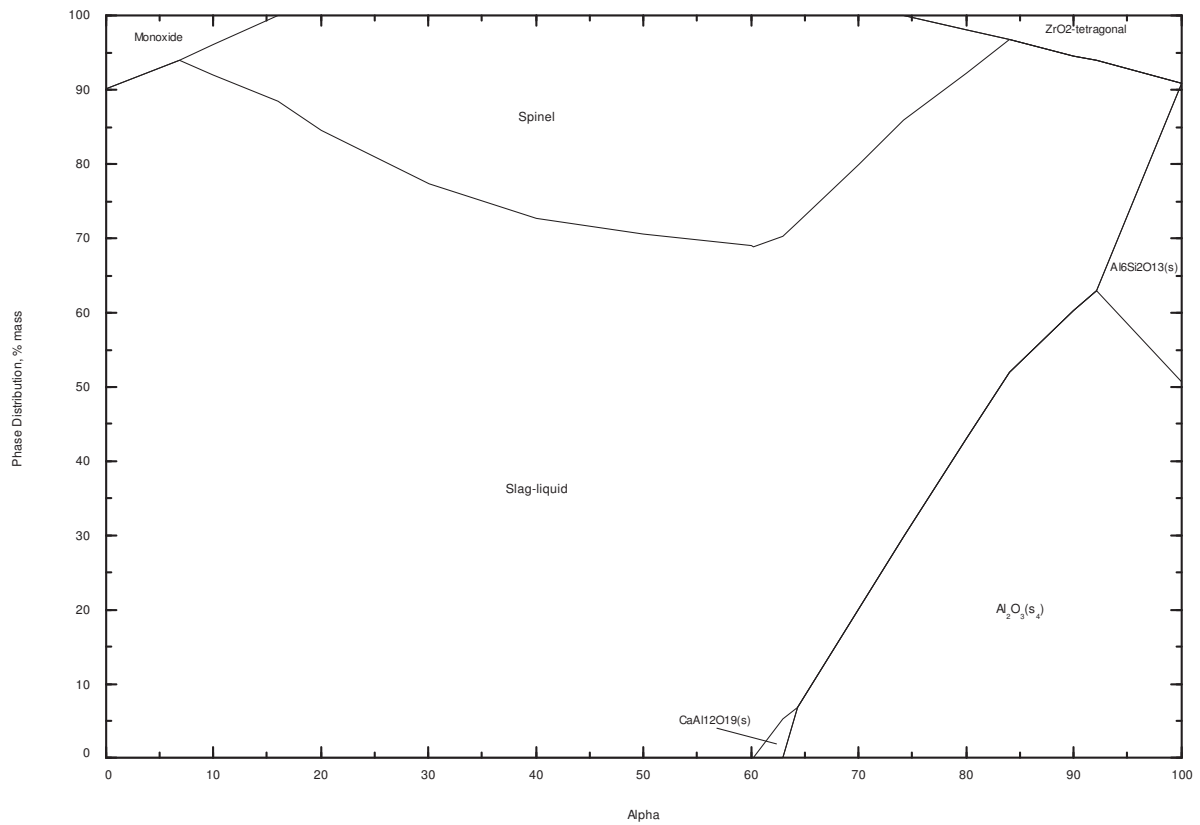


Abbildung 1.1: Sorte C bei 1560°C

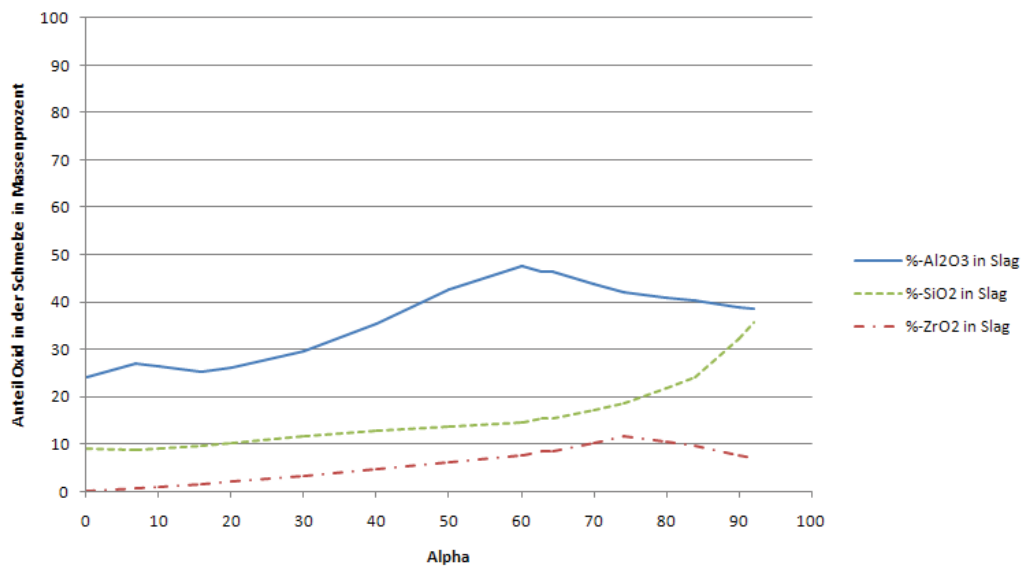


Abbildung 1.2: Sorte C bei 1560°C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

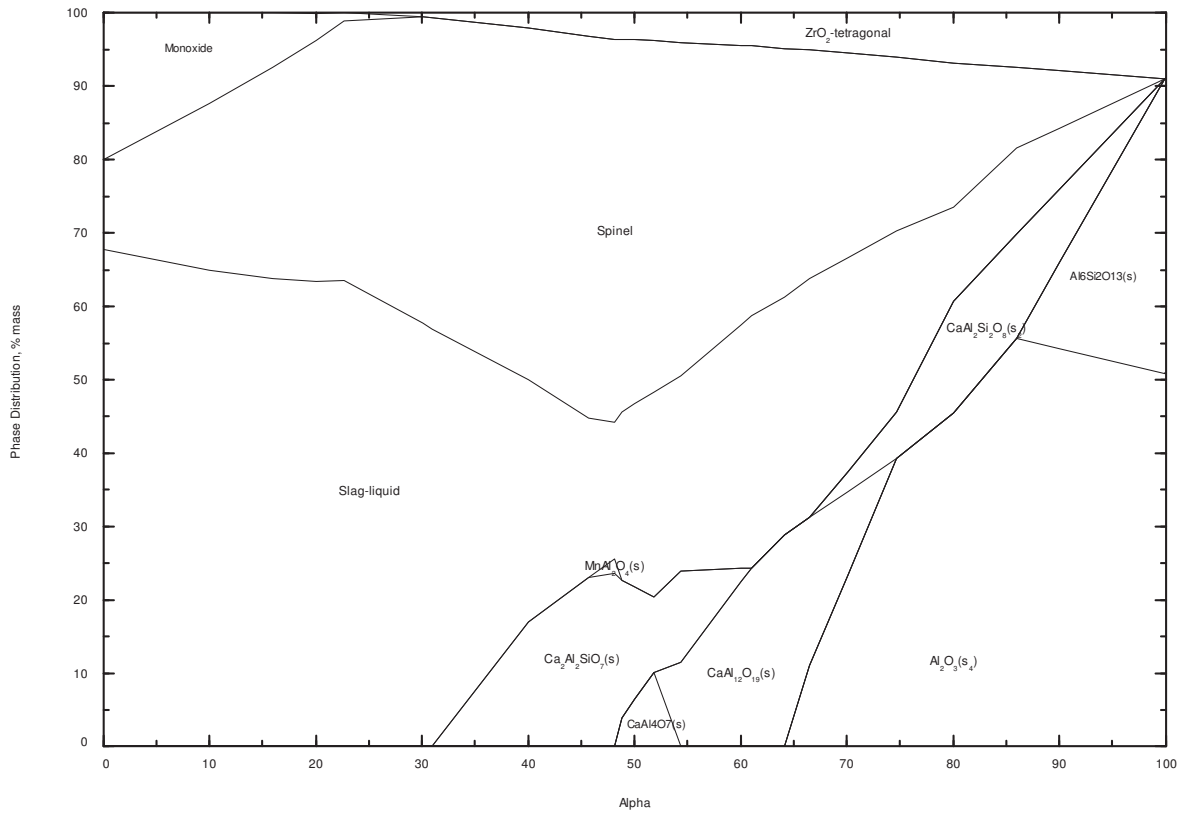


Abbildung 1.3: Sorte C bei 1300°C

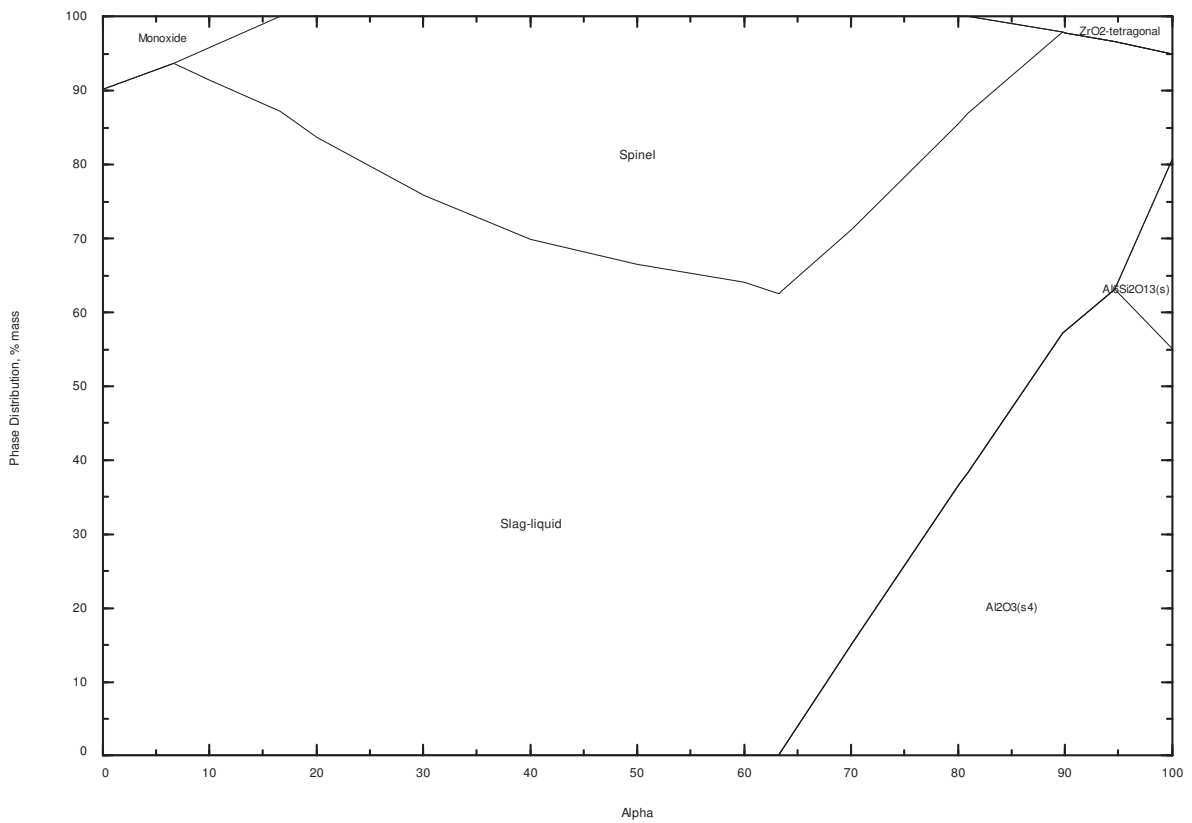


Abbildung 1.4: Sorte A bei 1560°C

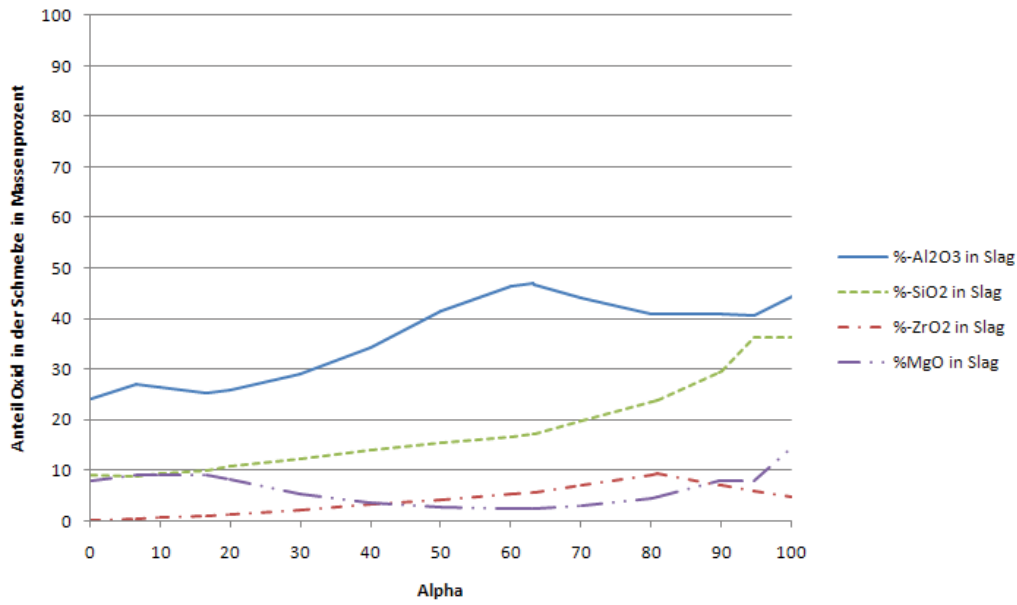


Abbildung 1.5: Sorte A bei 1560°C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

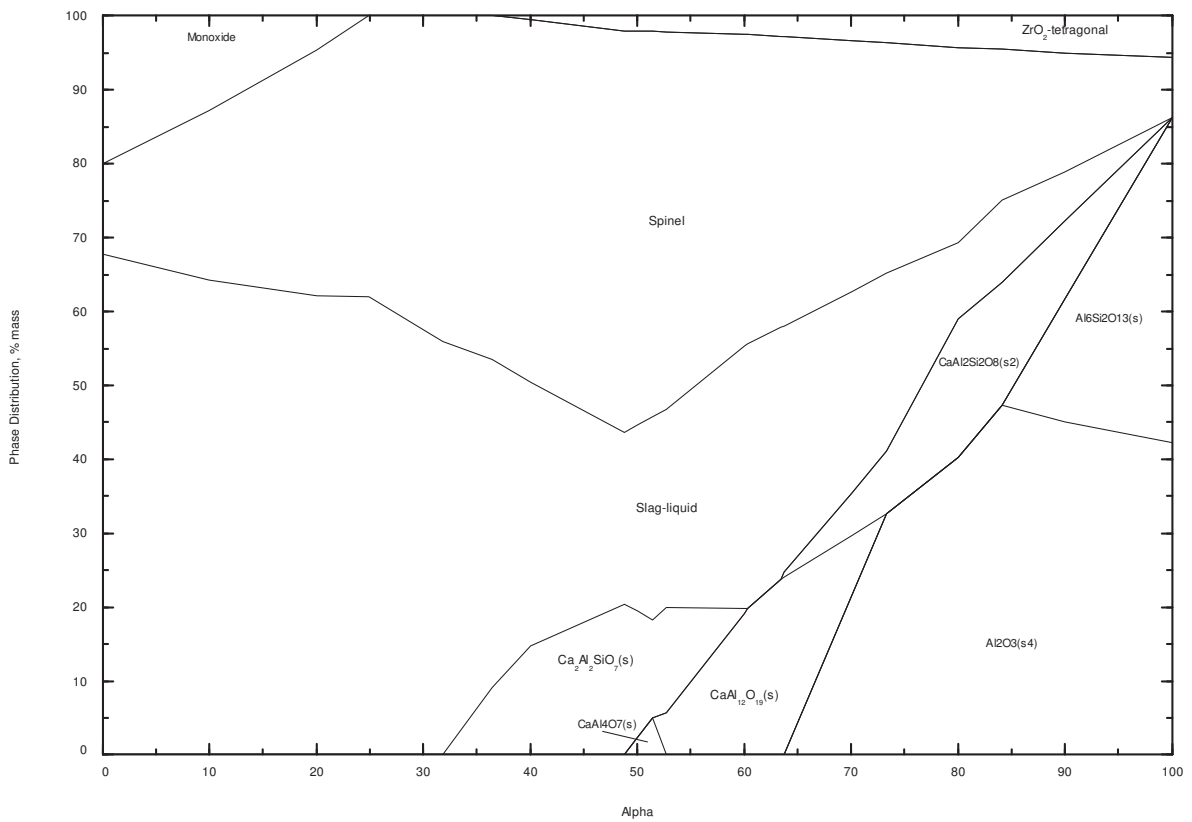


Abbildung 1.6: Sorte A bei 1300°C

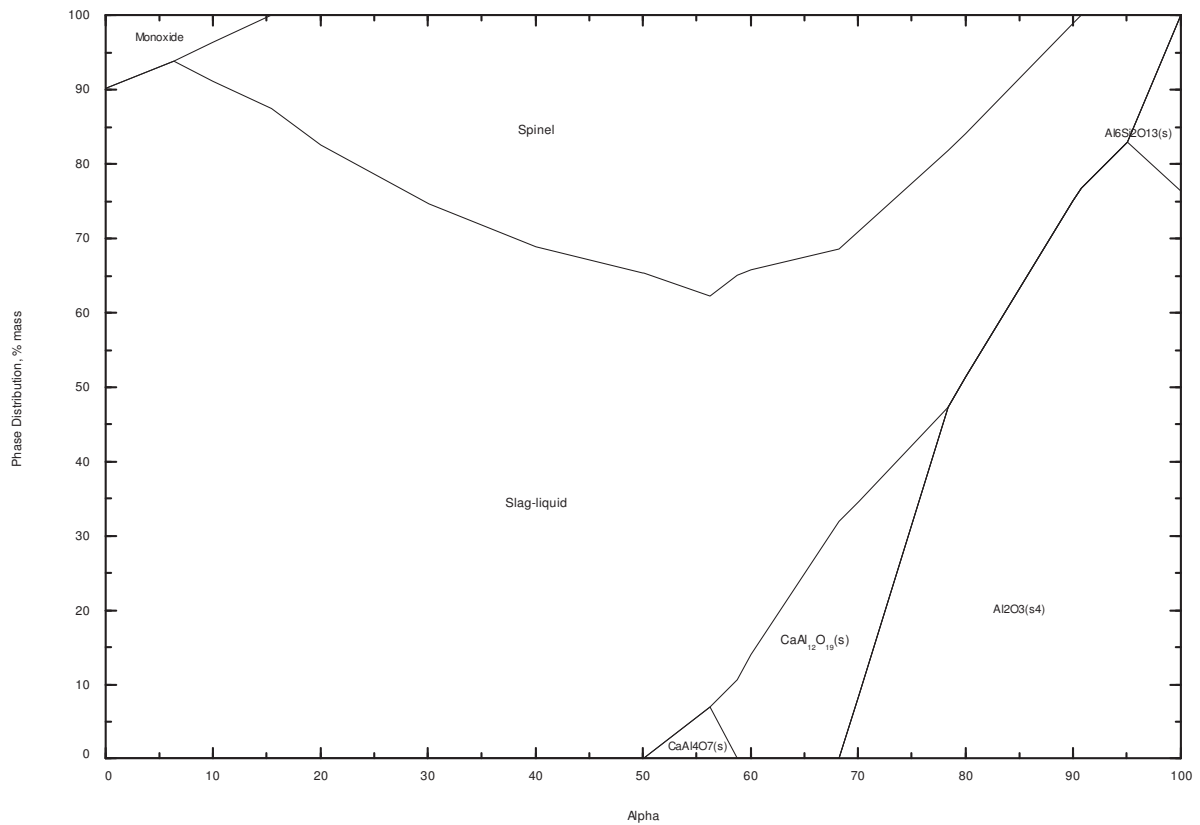


Abbildung 1.7: Sorte F bei 1560 °C

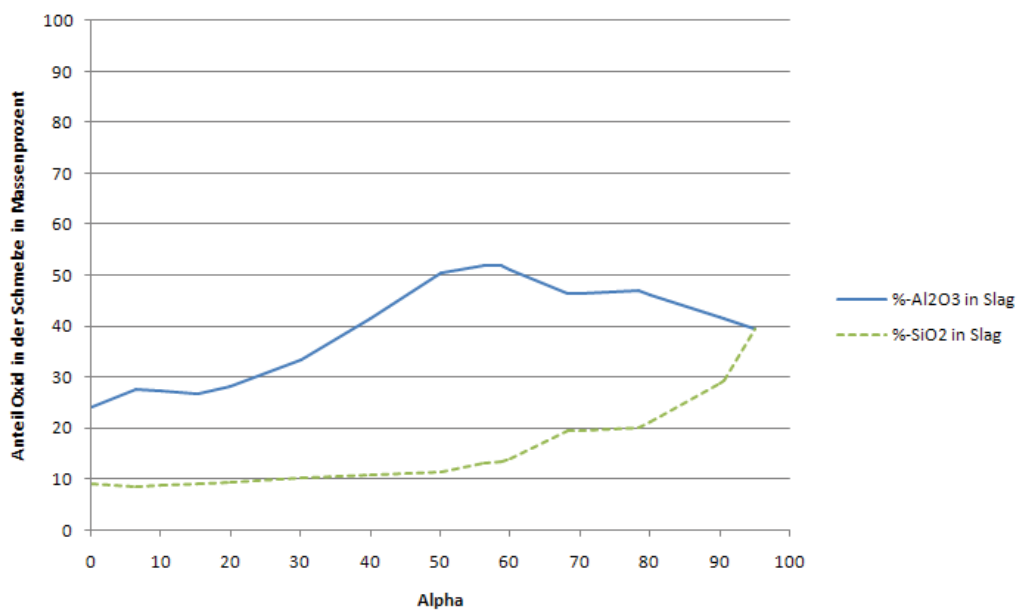


Abbildung 1.8: Sorte F bei 1560 °C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

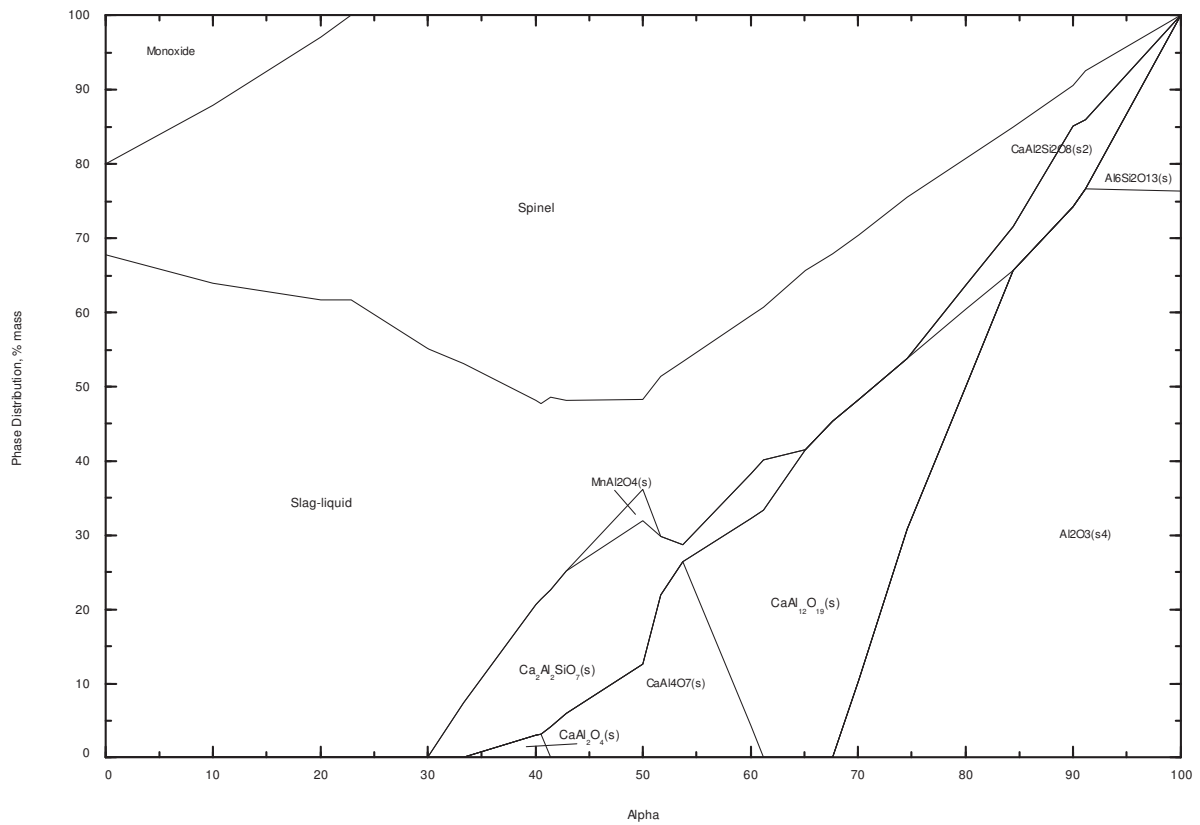


Abbildung 1.9: Sorte F bei 1300 °C

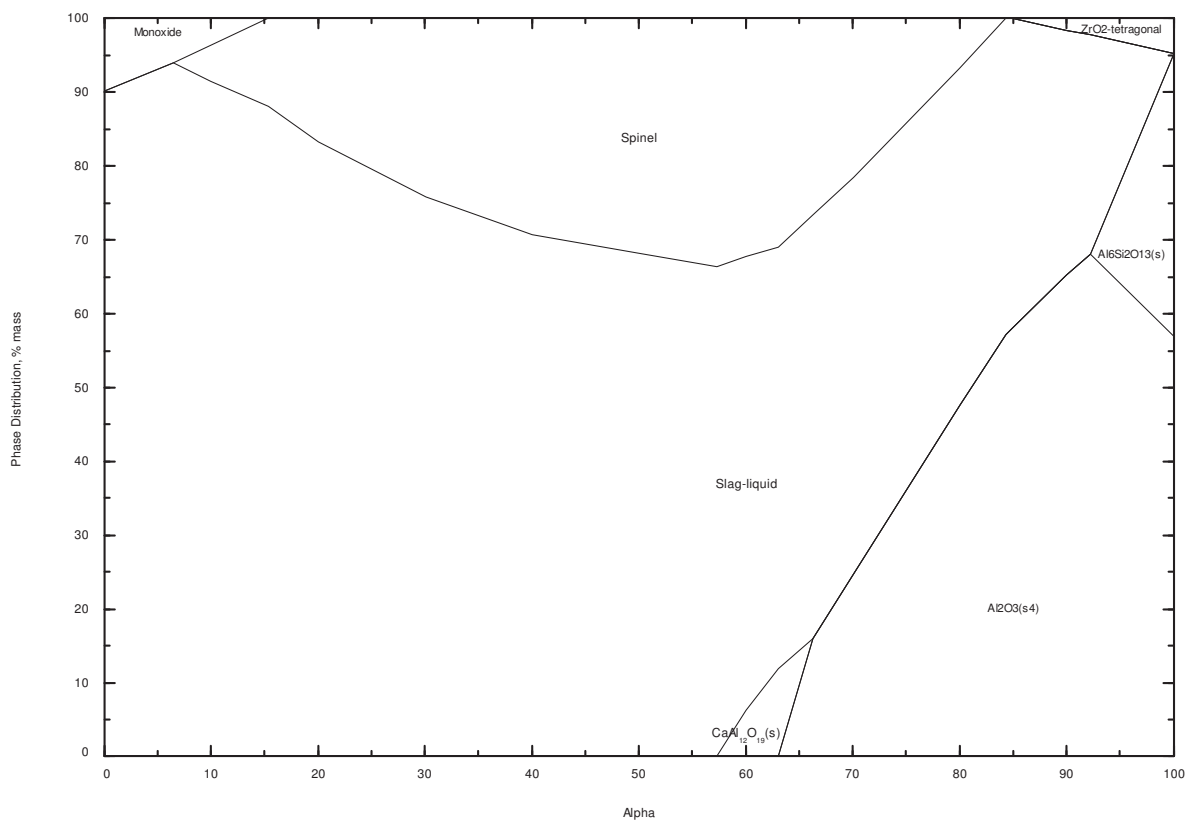


Abbildung 1.10: Sorte D bei 1560 °C

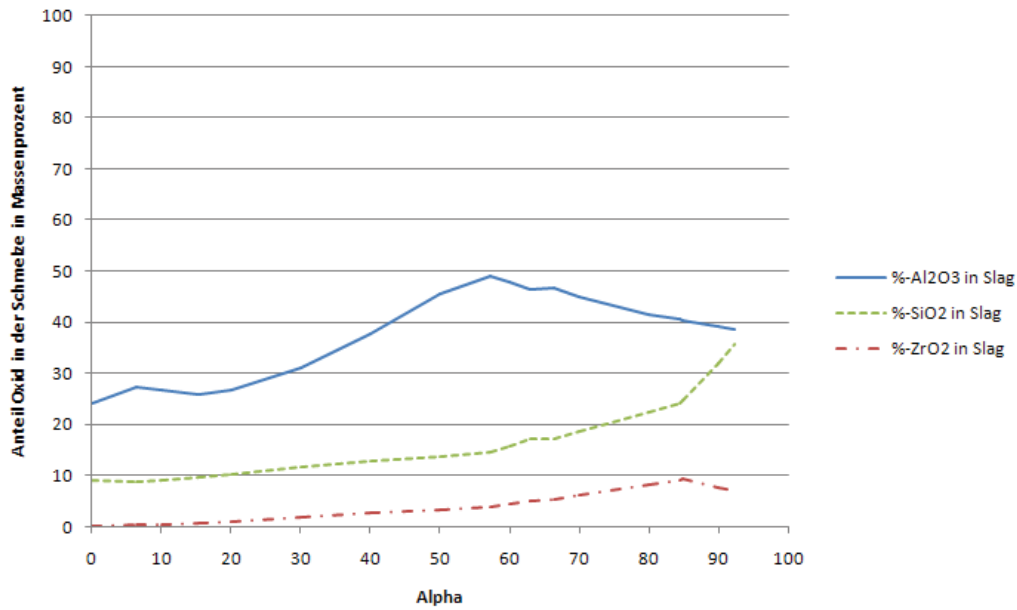


Abbildung 1.11: Sorte D bei 1560°C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

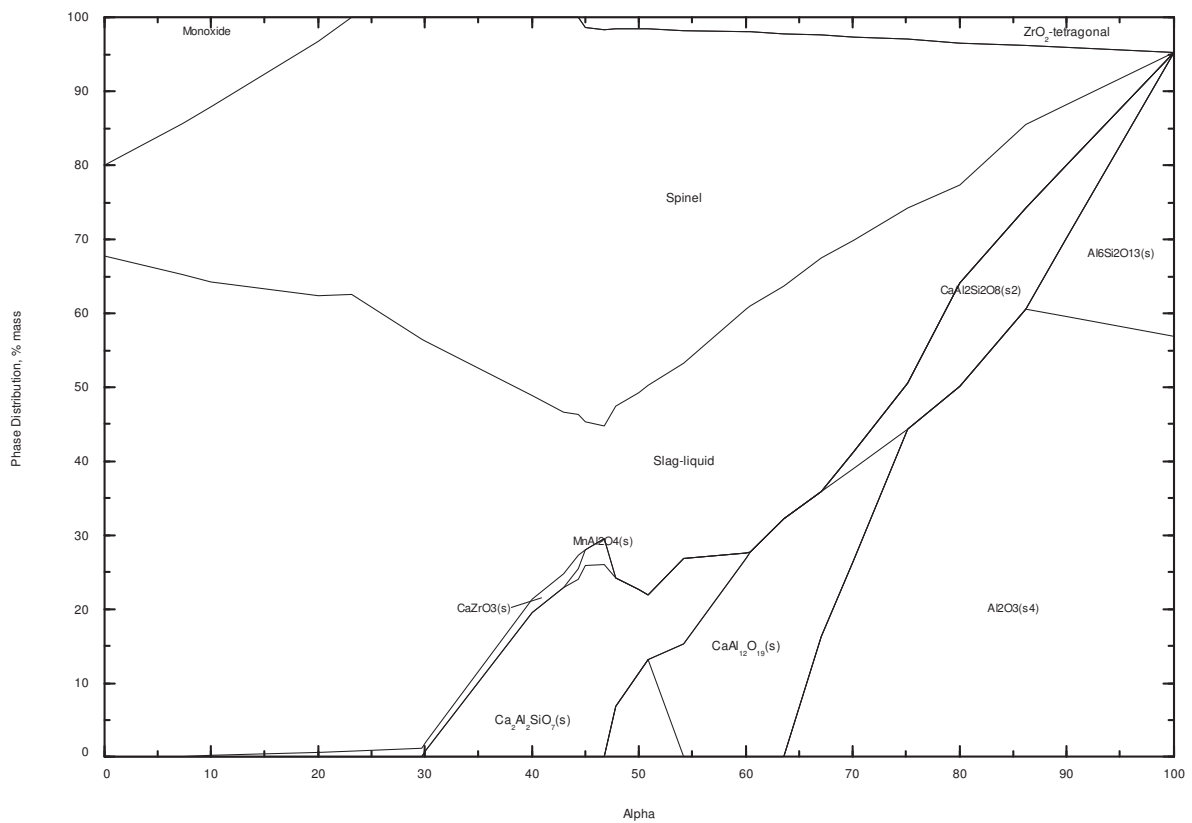


Abbildung 1.12: Sorte D bei 1300°C

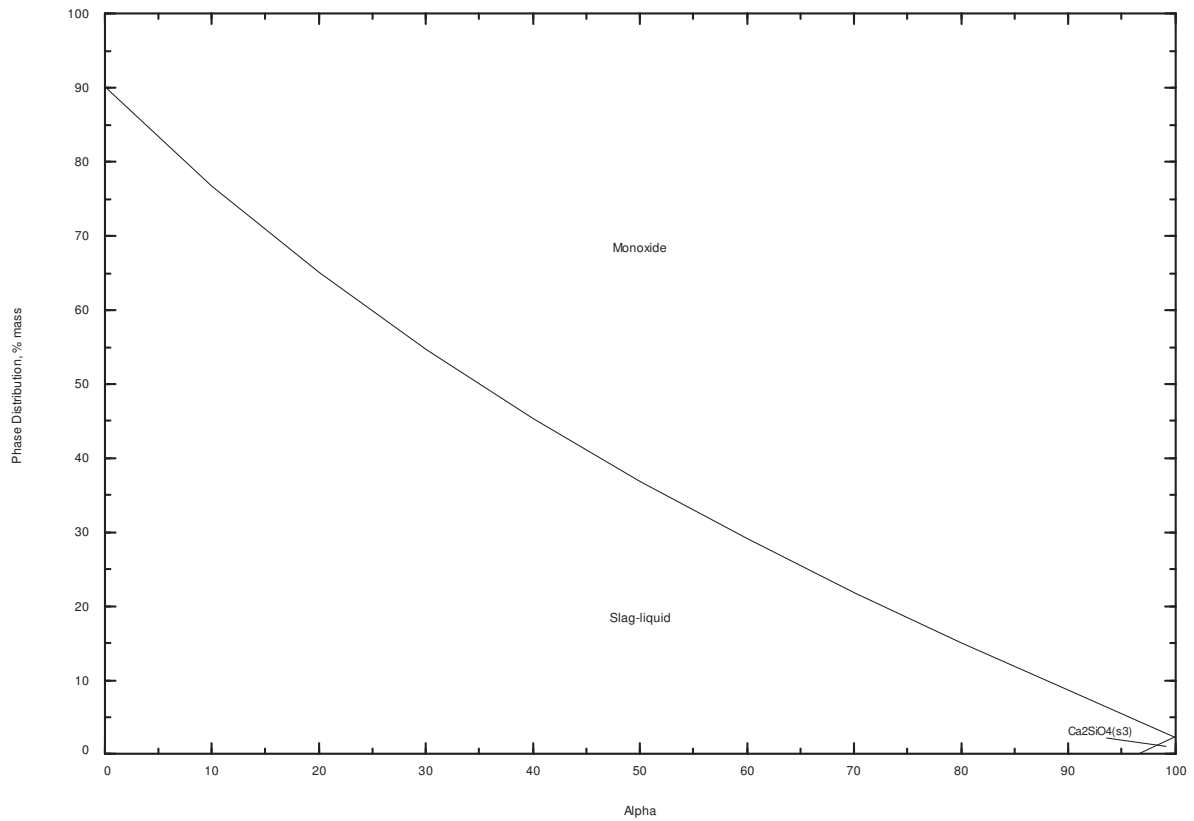


Abbildung 1.13: Sorte L bei 1560°C

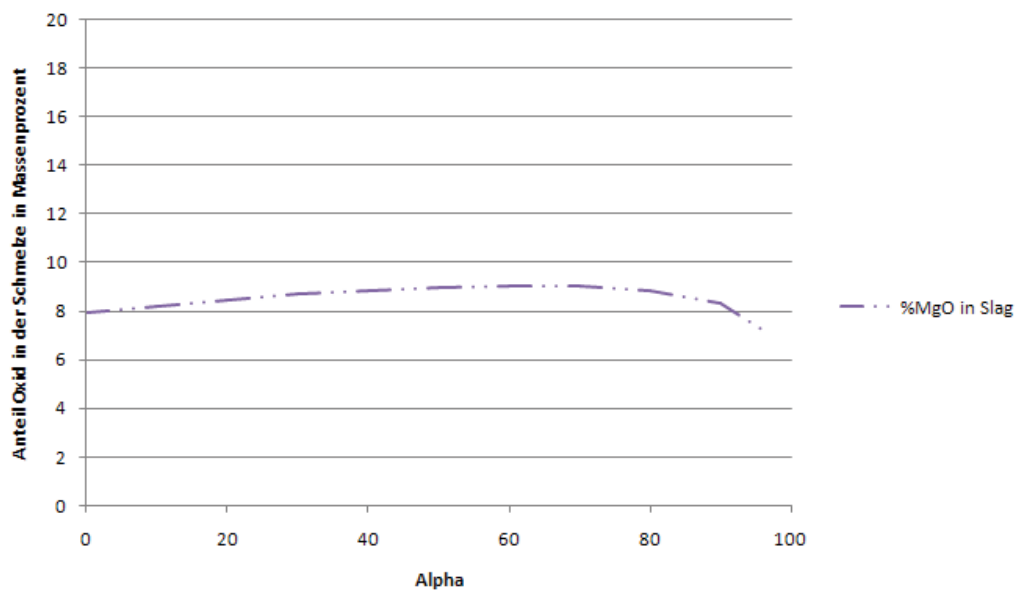


Abbildung 1.14: Sorte L bei 1560°C, Verlauf des Anteils an MgO in der Schmelze

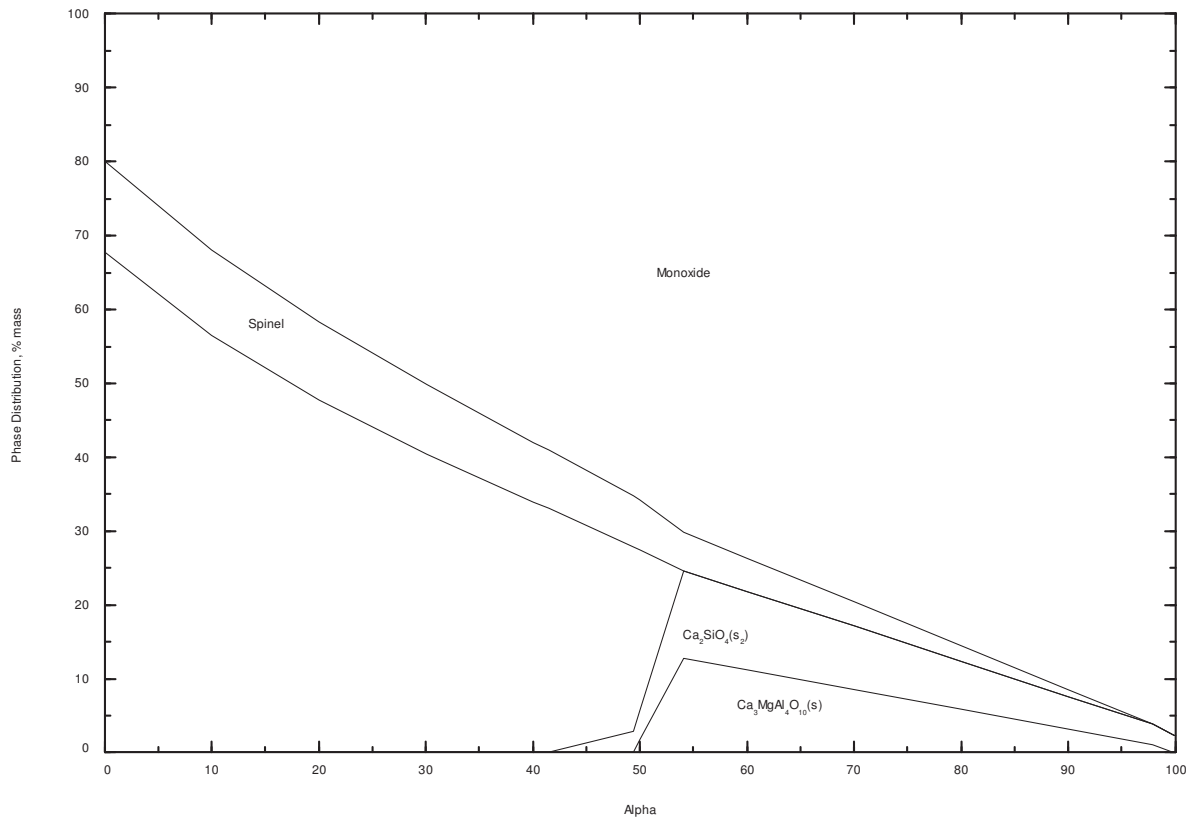


Abbildung 1.15: Sorte L bei 1300°C

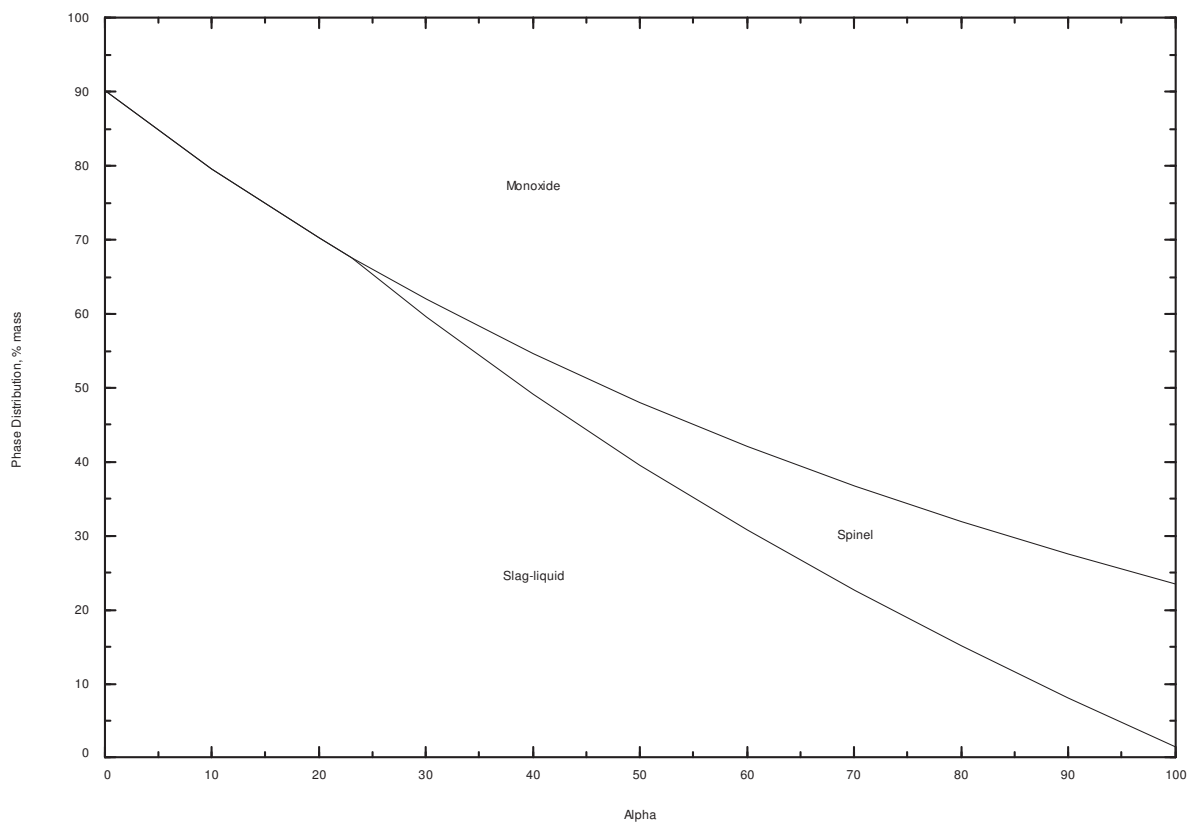


Abbildung 1.16: Sorte U bei 1560°C

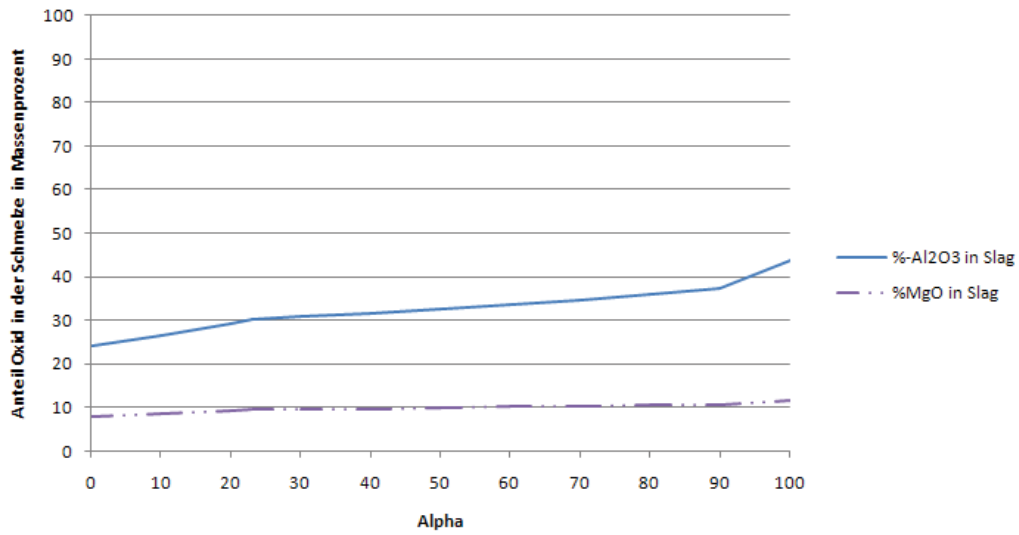


Abbildung 1.17: Sorte U bei 1560°C, Verlauf der Oxidanteile in der Schmelze

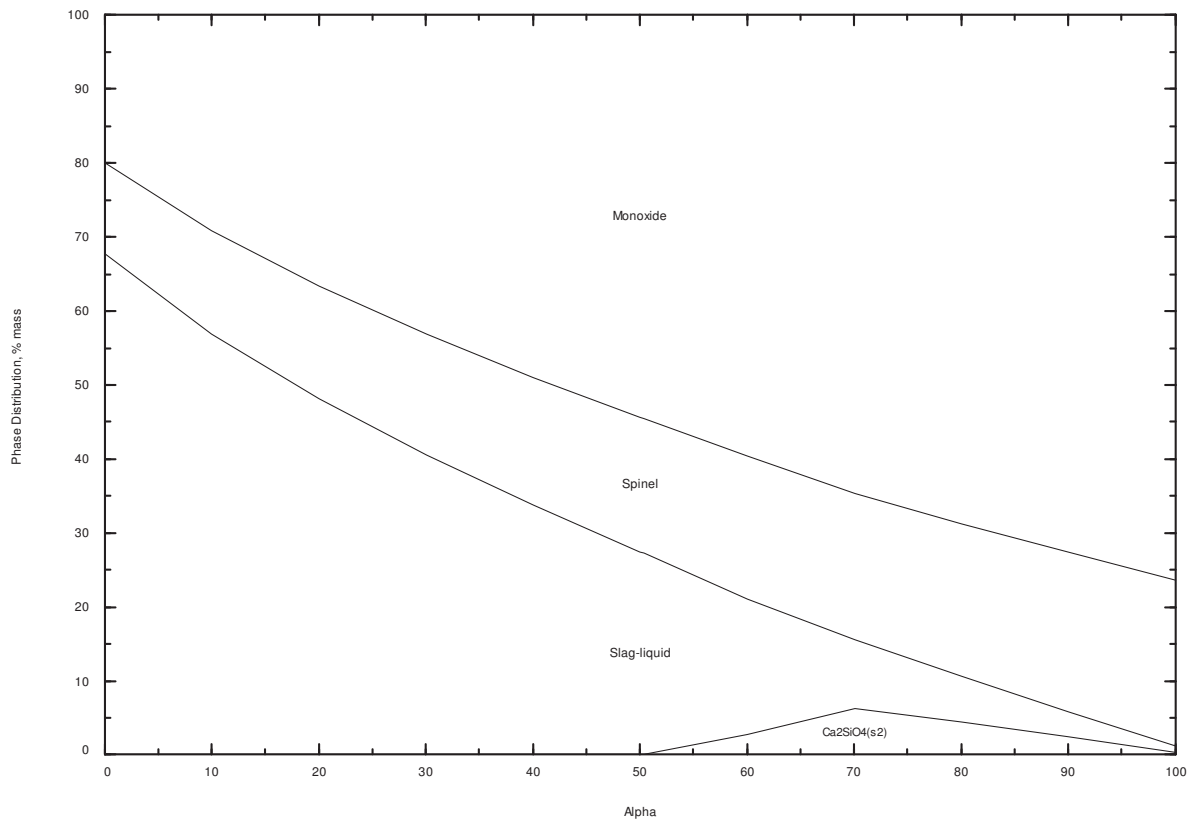


Abbildung 1.18: Sorte U bei 1300°C

2. Phasenverteilungsdiagramme „basische“ Schlacke

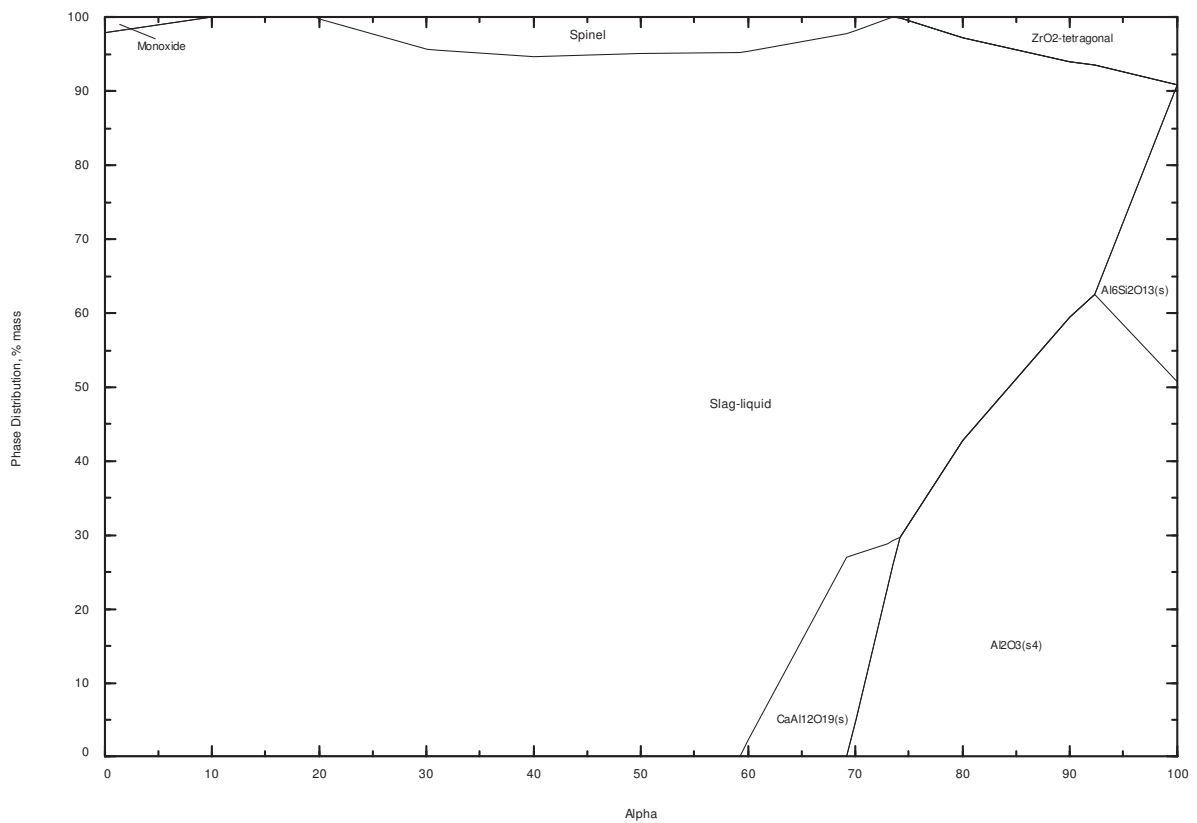


Abbildung 2.1: Sorte C bei 1560 °C

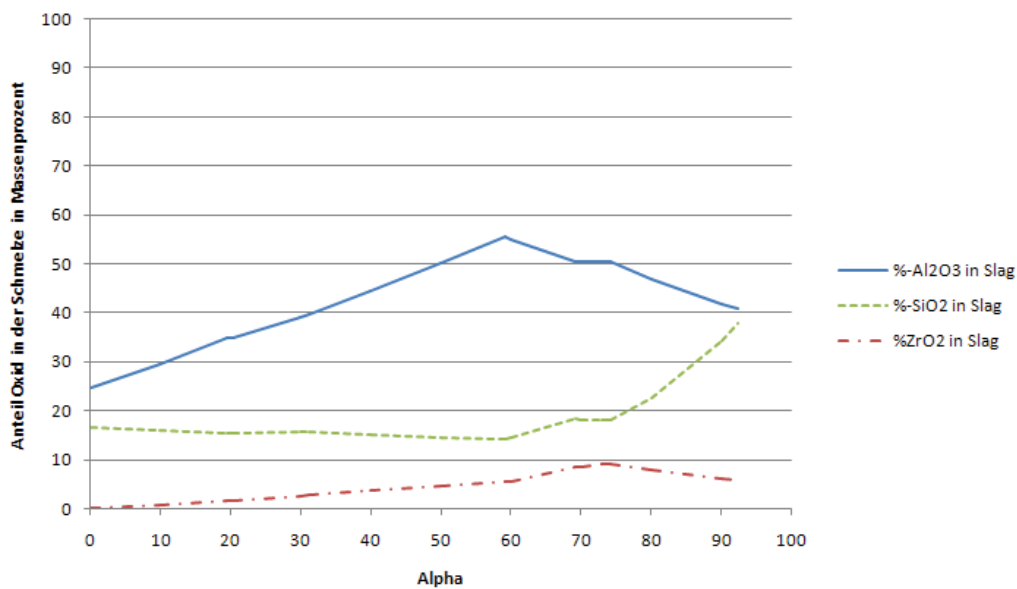


Abbildung 2.2: Sorte C bei 1560 °C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

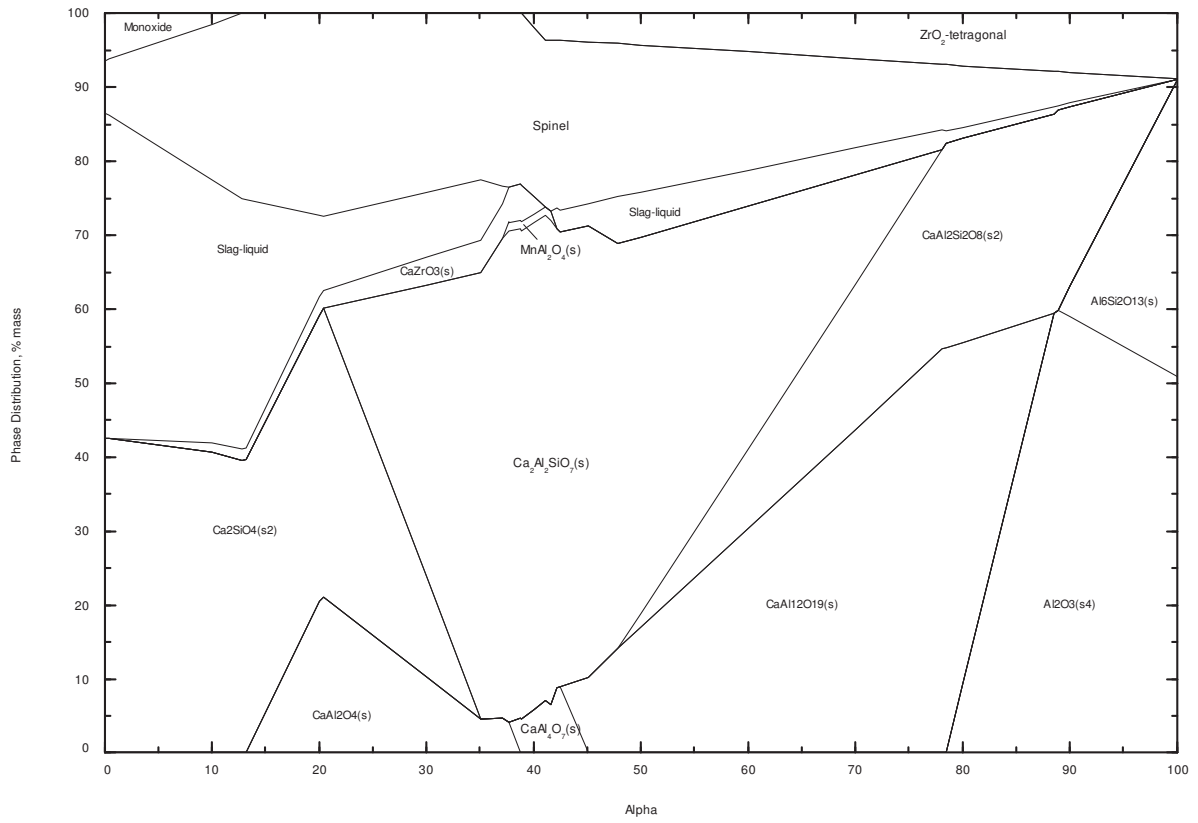


Abbildung 2.3: Sorte C bei 1300 °C

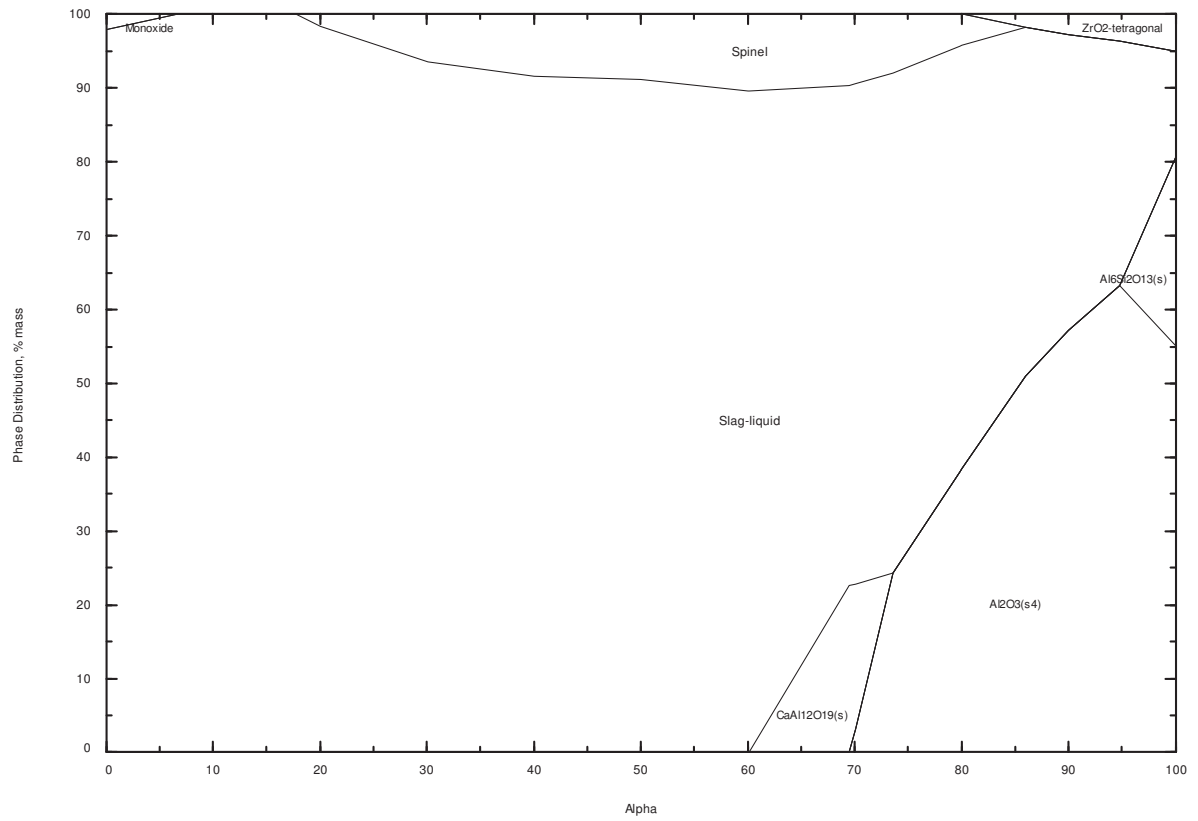


Abbildung 2.4: Sorte A bei 1560 °C

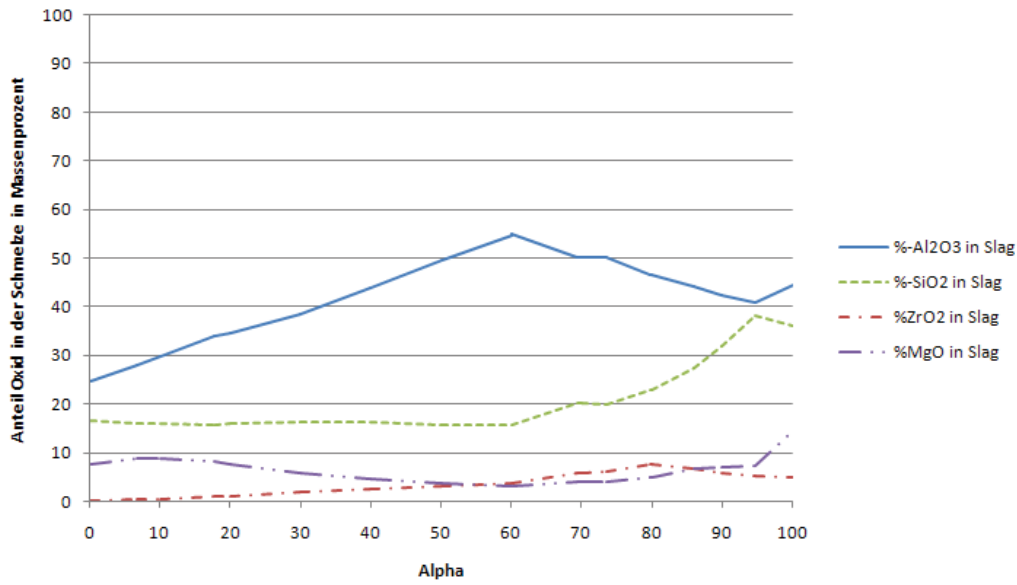


Abbildung 2.5: Sorte A bei 1560 °C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

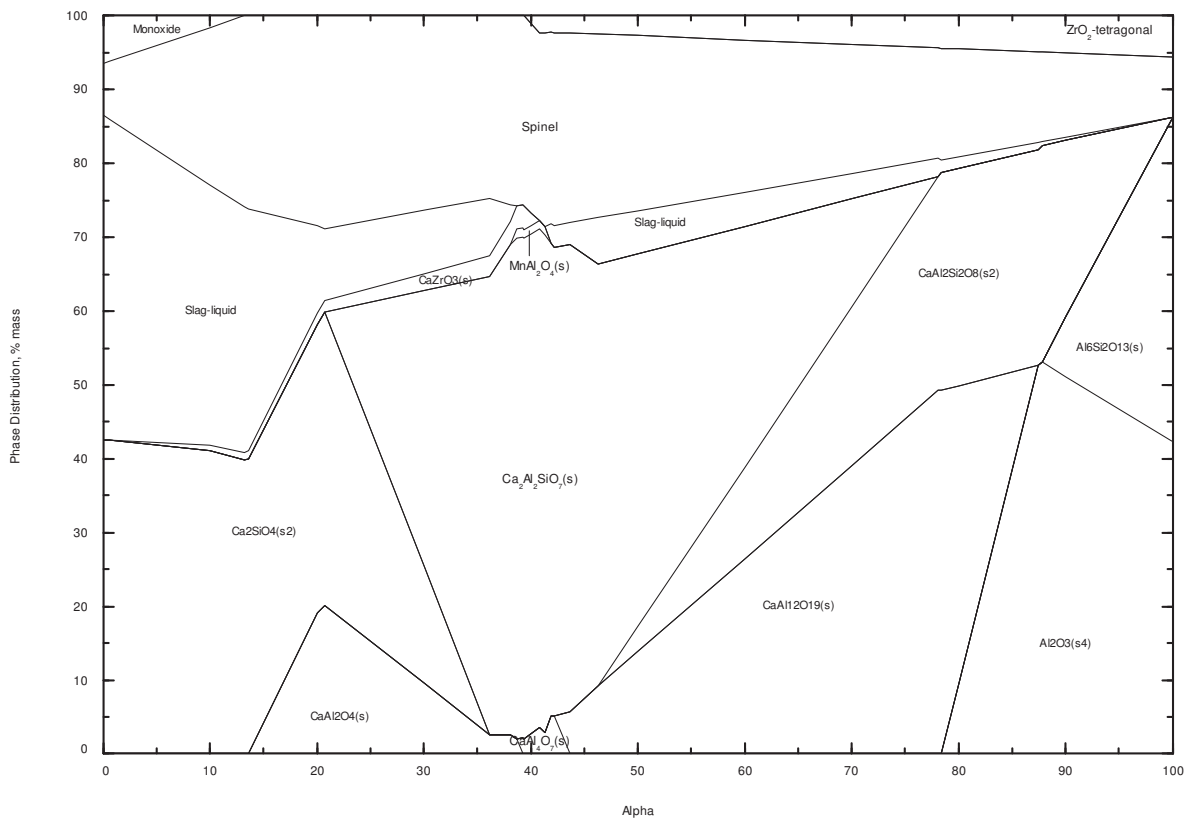


Abbildung 2.6: Sorte A bei 1300 °C

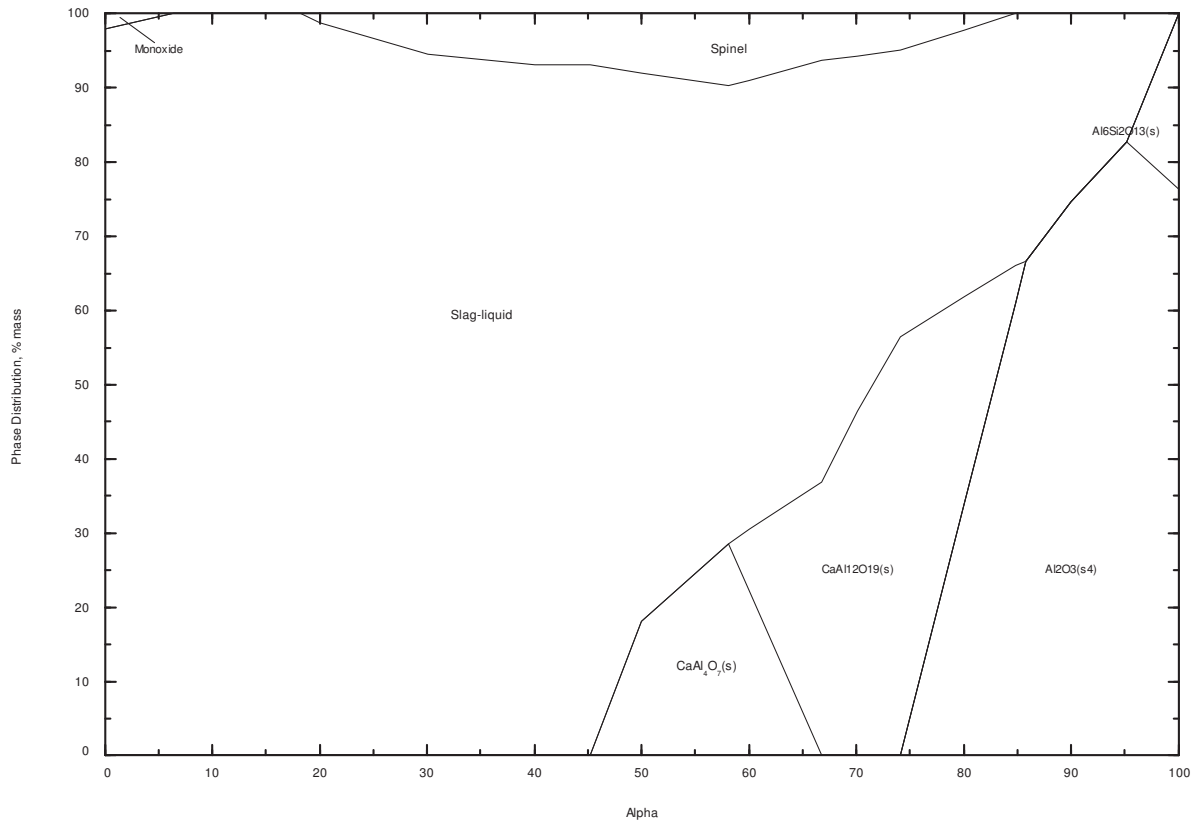


Abbildung 2.7: Sorte F bei 1560 °C

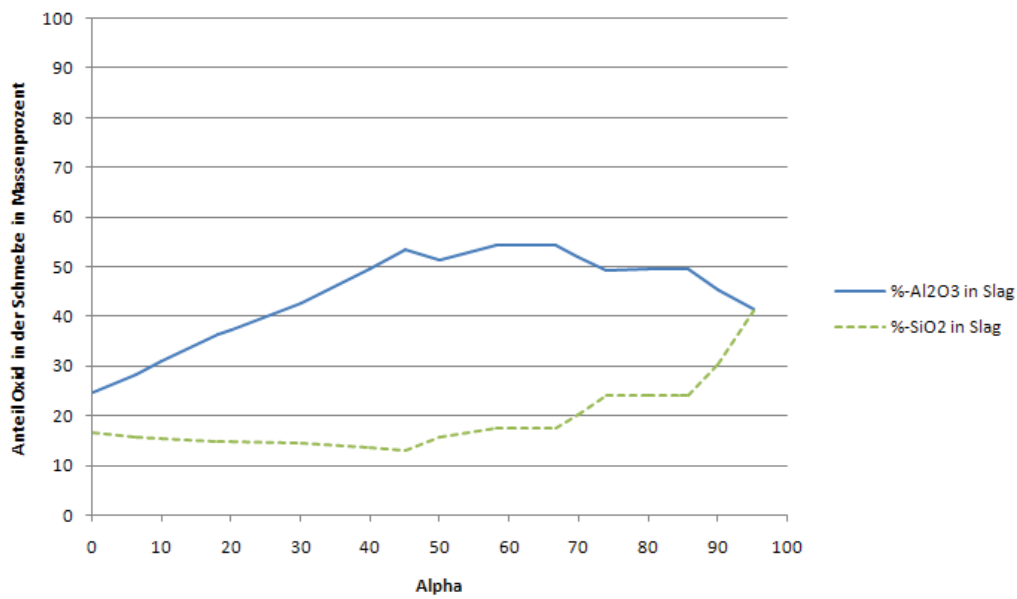


Abbildung 2.8: Sorte F bei 1560 °C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

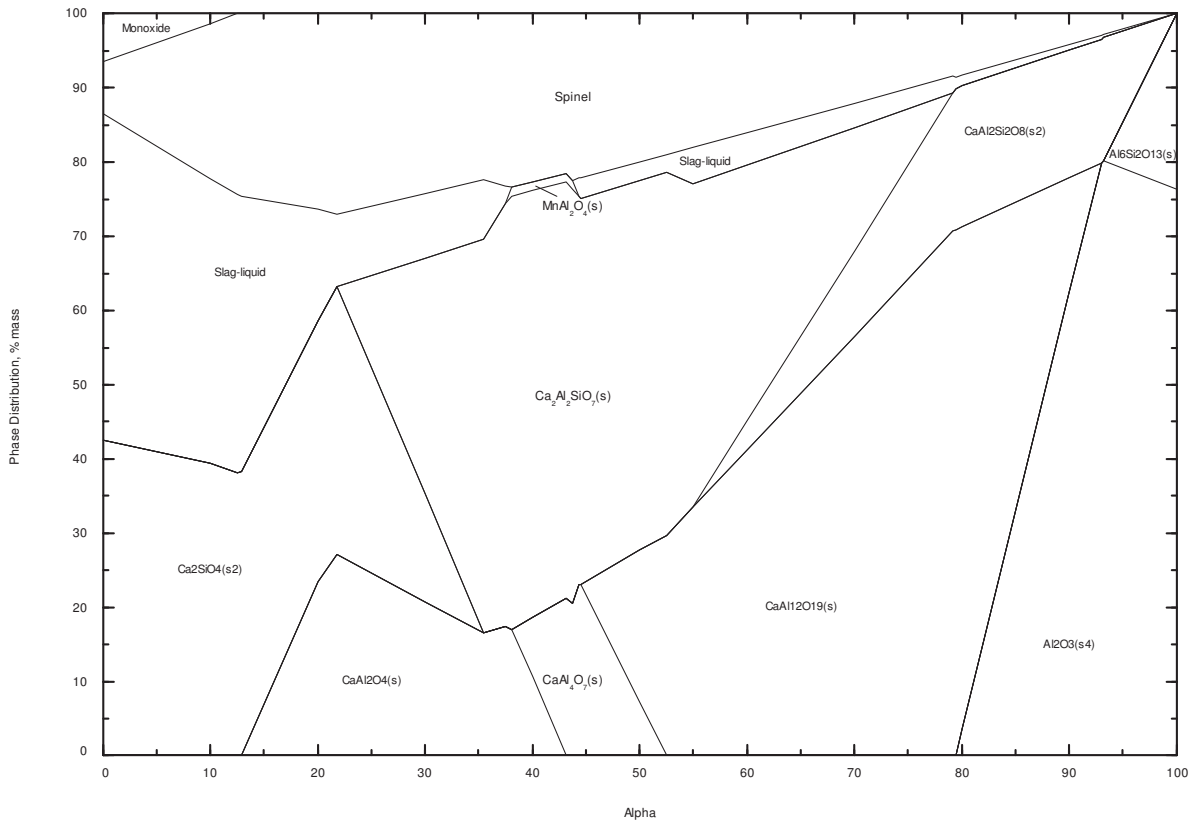


Abbildung 2.9: Sorte F bei 1300 °C

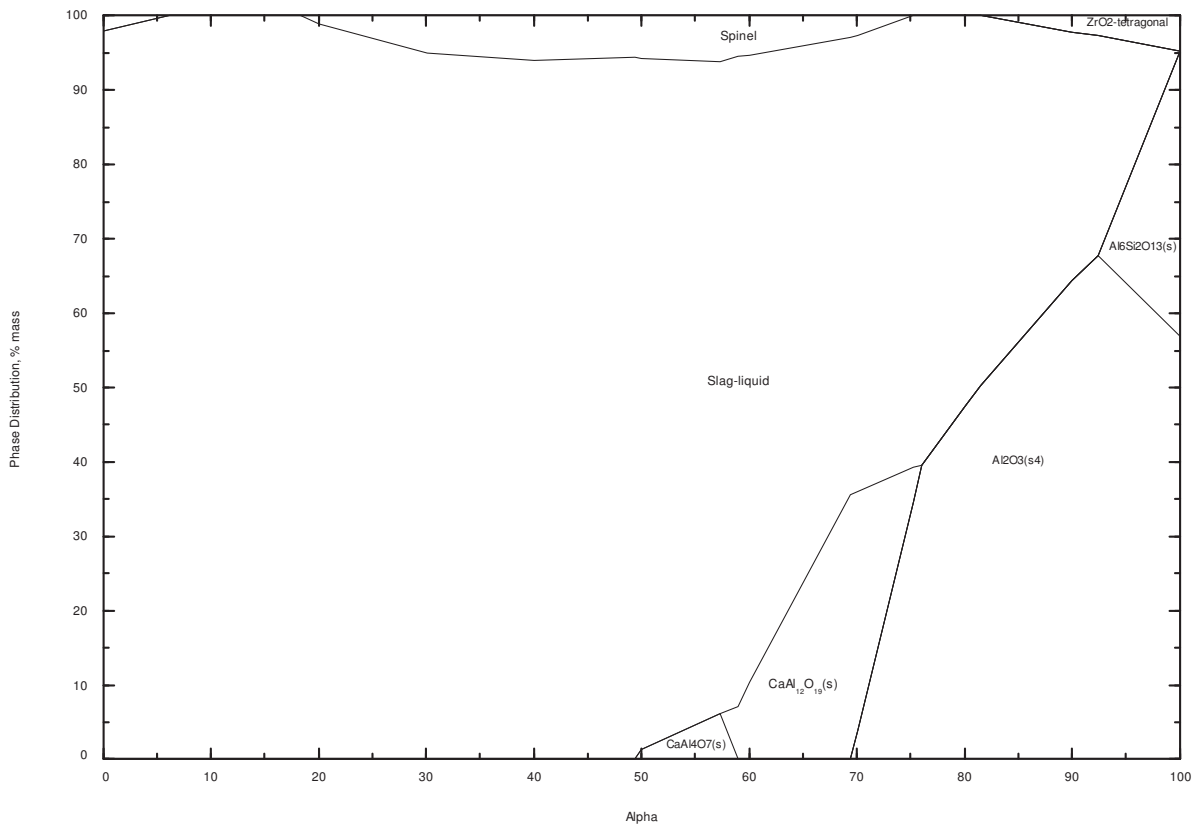


Abbildung 2.10: Sorte D bei 1560 °C

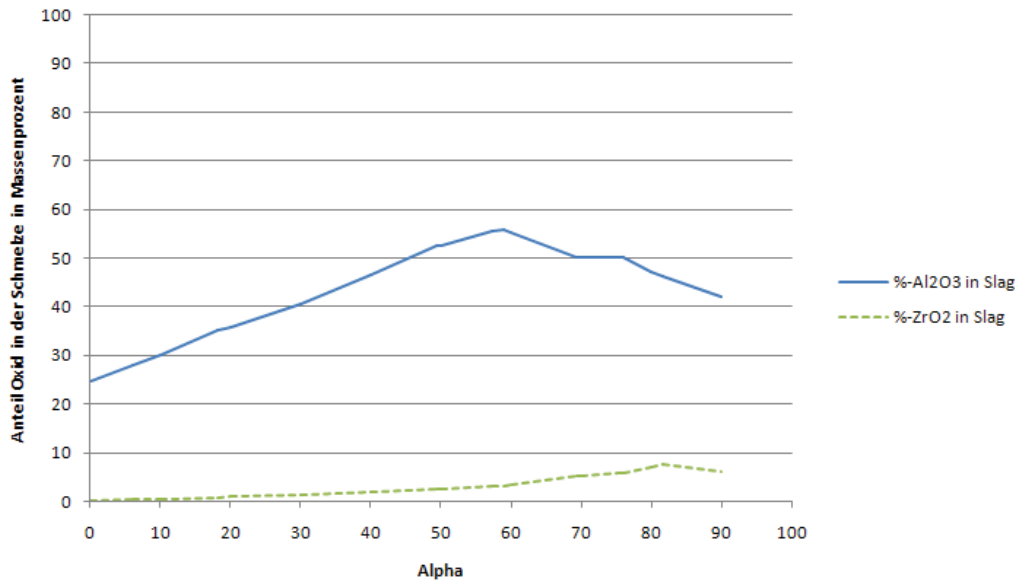


Abbildung 2.11: Sorte D bei 1560°C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

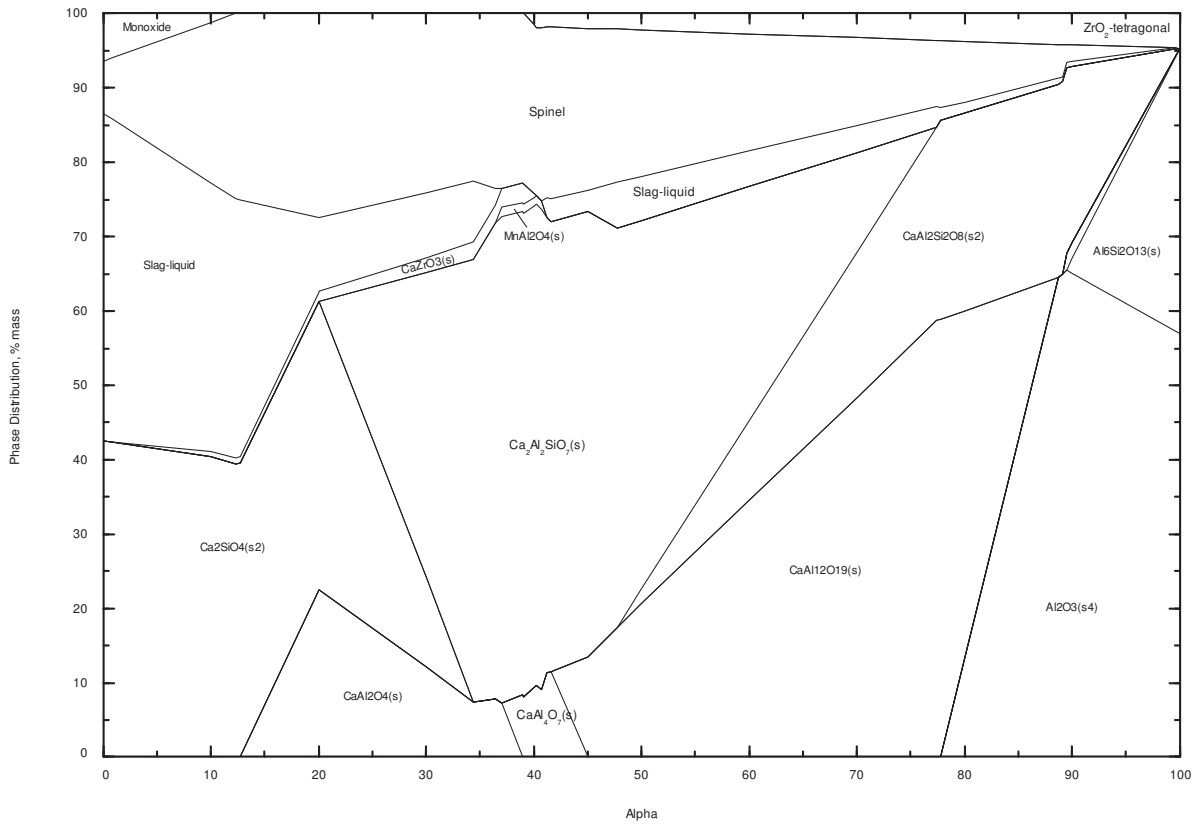


Abbildung 2.12: Sorte D bei 1300°C

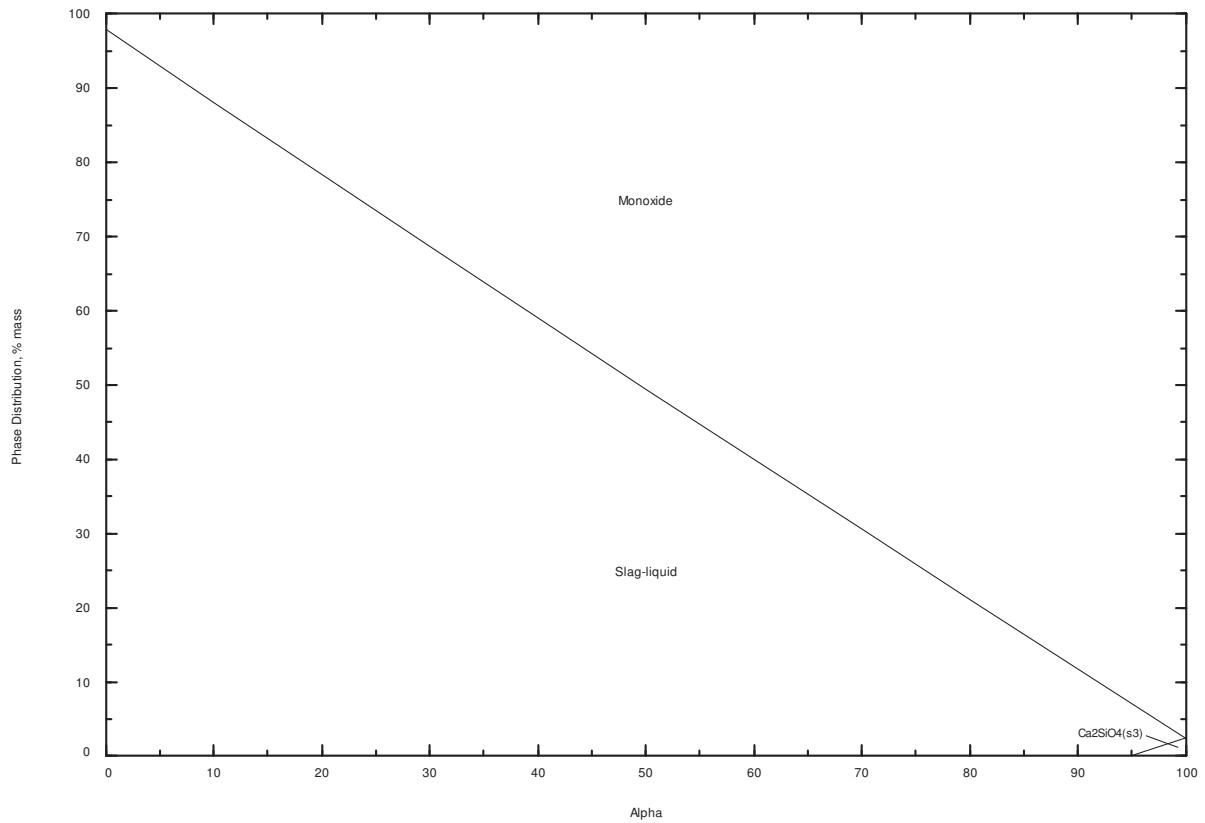


Abbildung 2.13: Sorte L bei 1560 °C

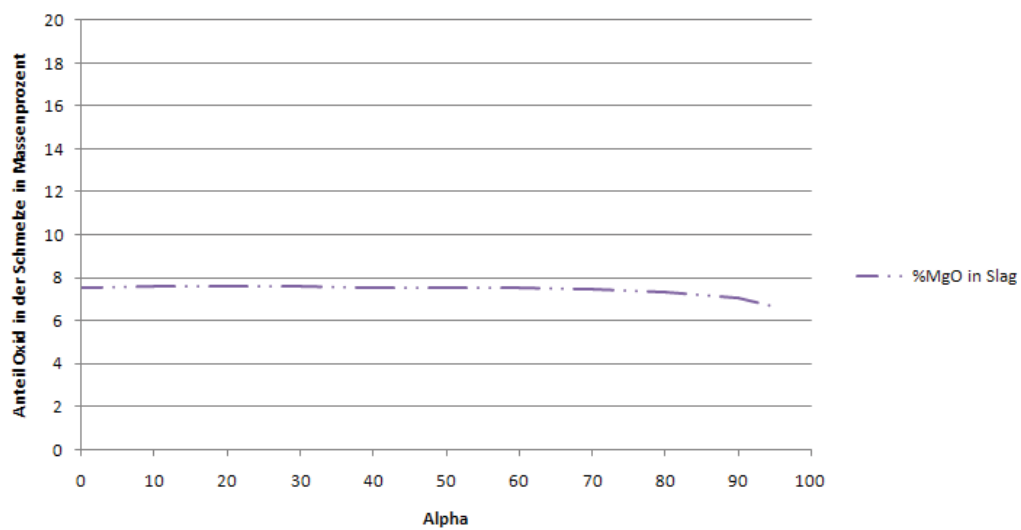


Abbildung 2.14: Sorte L bei 1560 °C, Anteil von MgO in der Schmelze

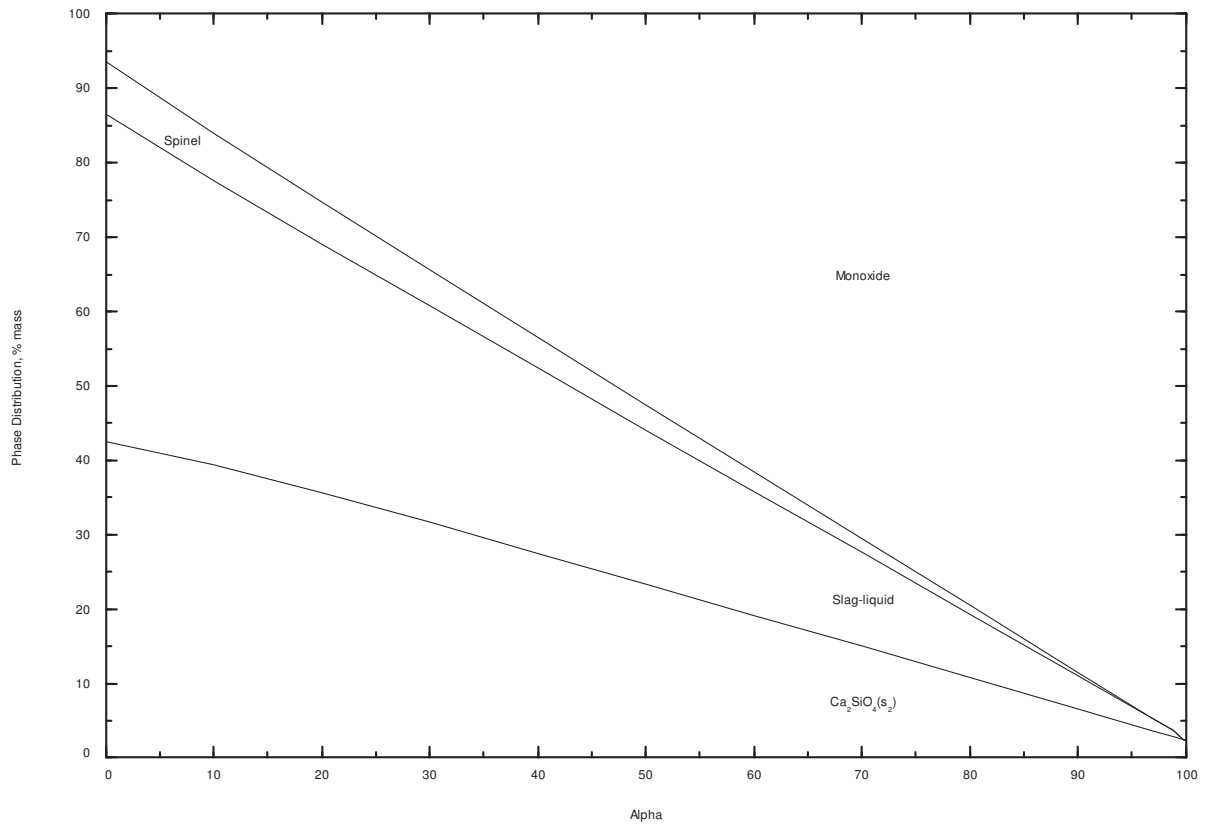


Abbildung 2.15: Sorte L bei 1300 °C

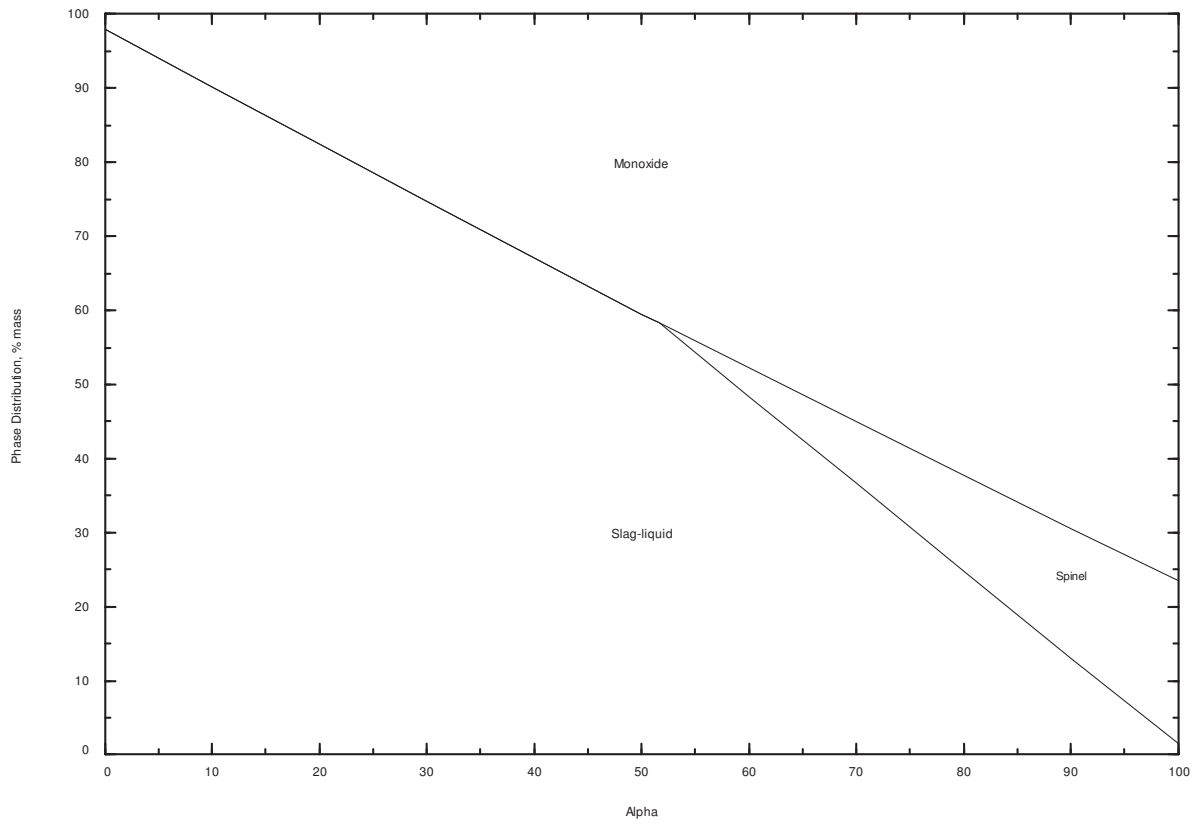


Abbildung 2.16: Sorte U bei 1560 °C

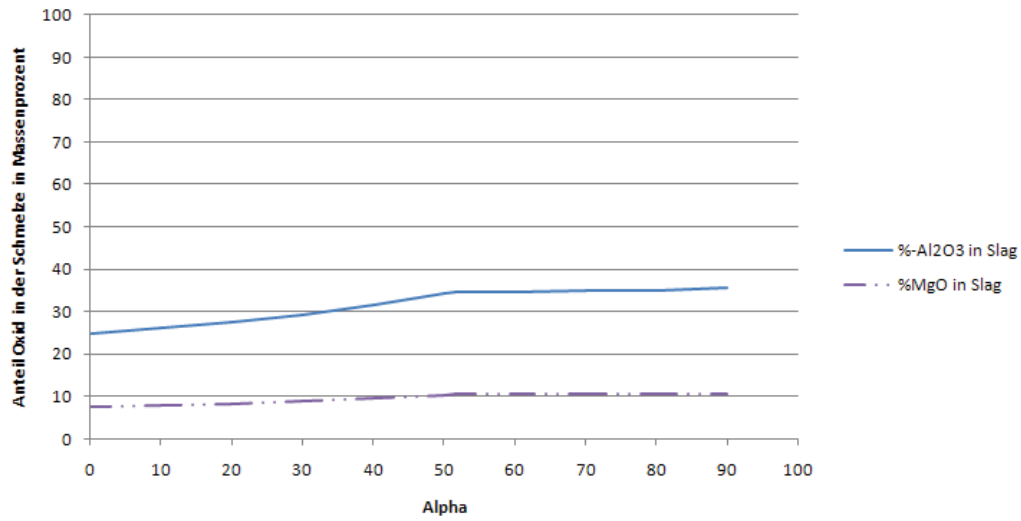


Abbildung 2.17: Sorte U bei 1560°C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

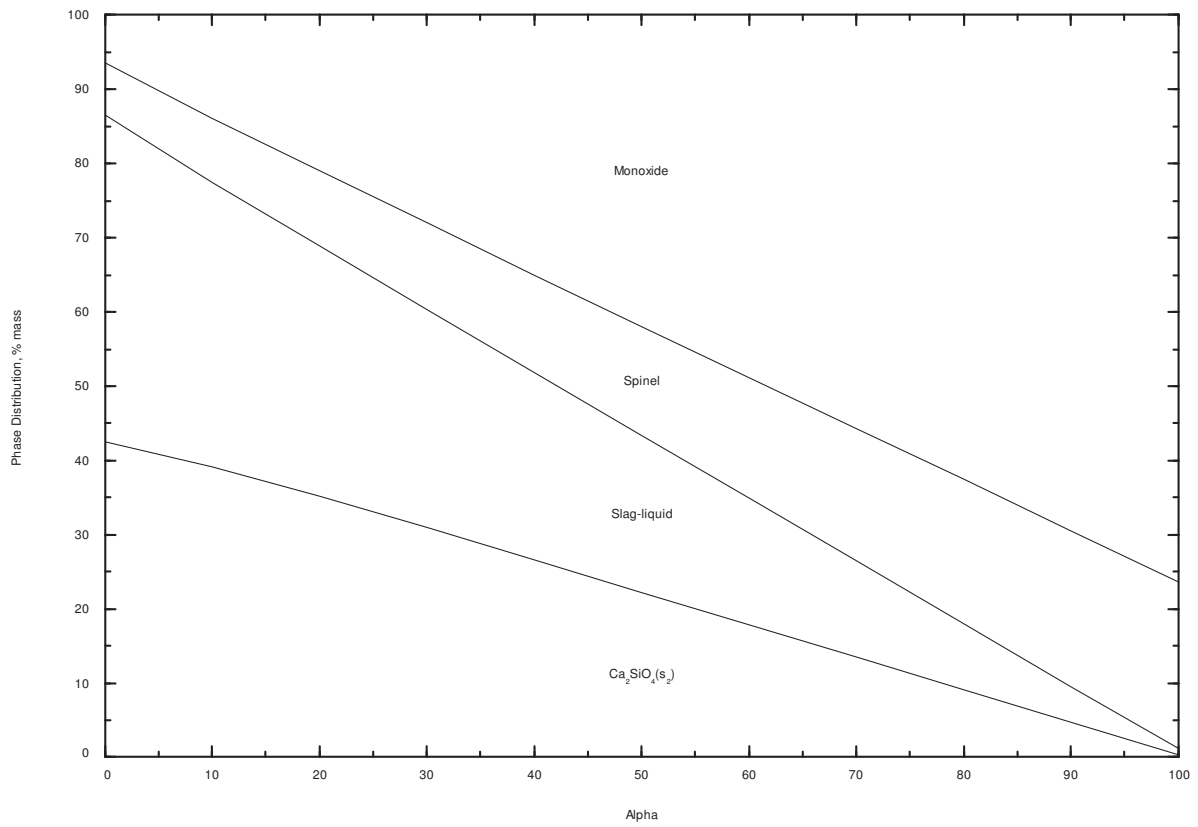


Abbildung 2.18: Sorte U bei 1300°C

3. Phasenverteilungsdiagramme „niedrig basische“ Schlacke

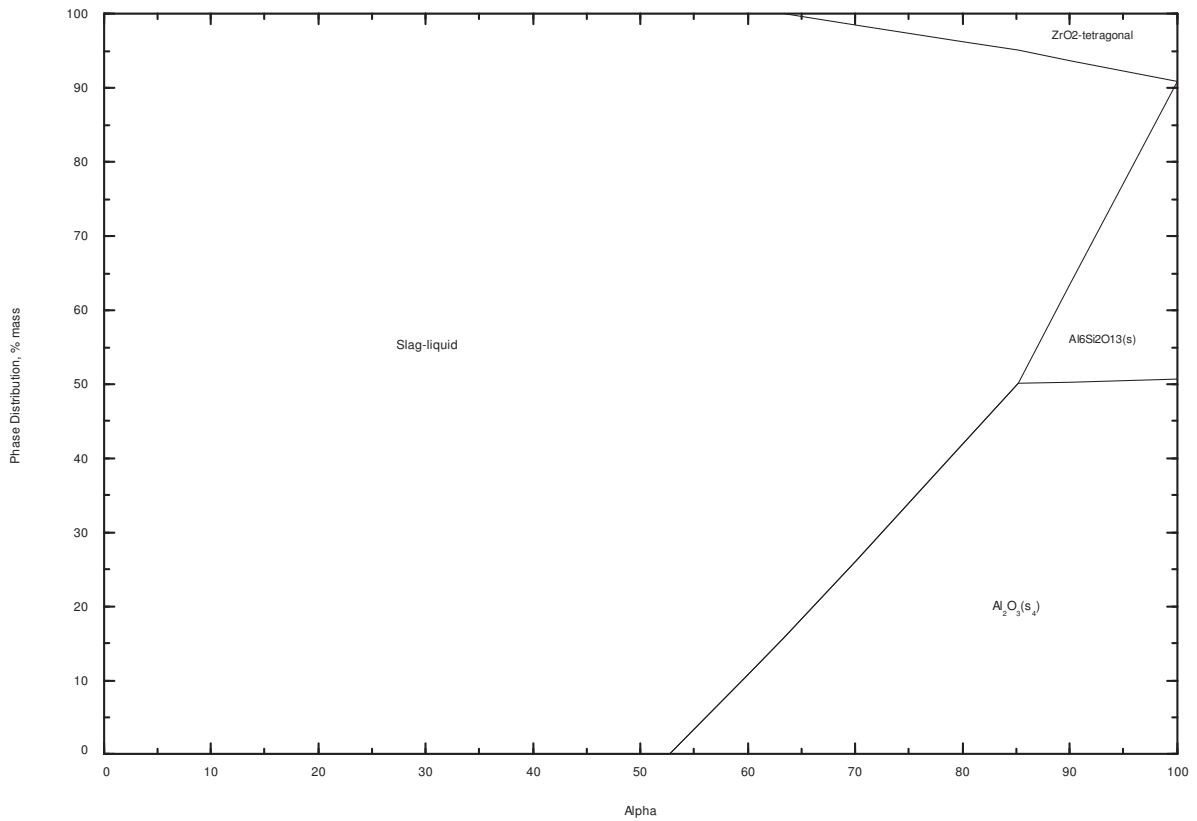


Abbildung 3.1: Sorte C bei 1560 °C

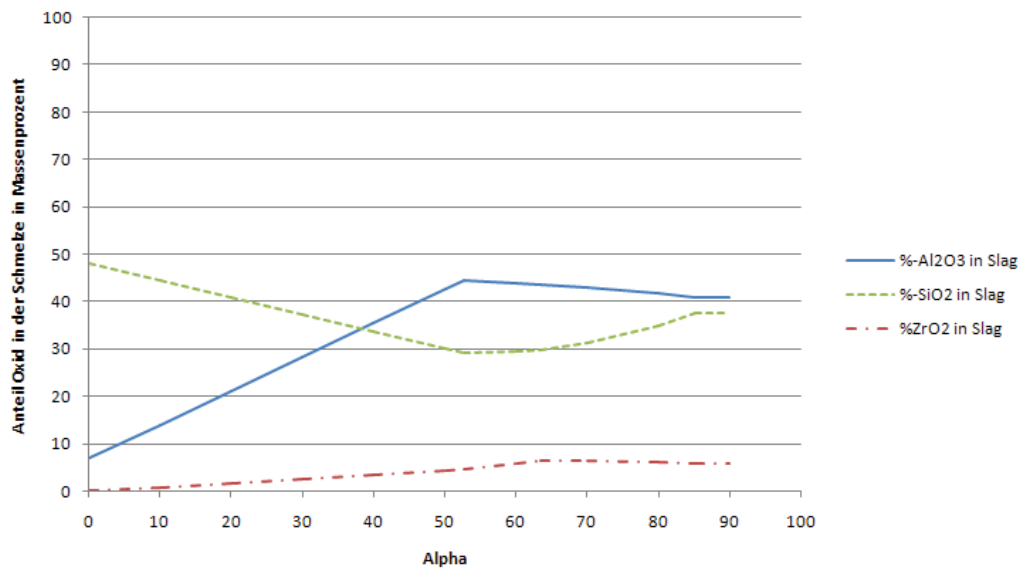


Abbildung 3.2: Sorte C bei 1560 °C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

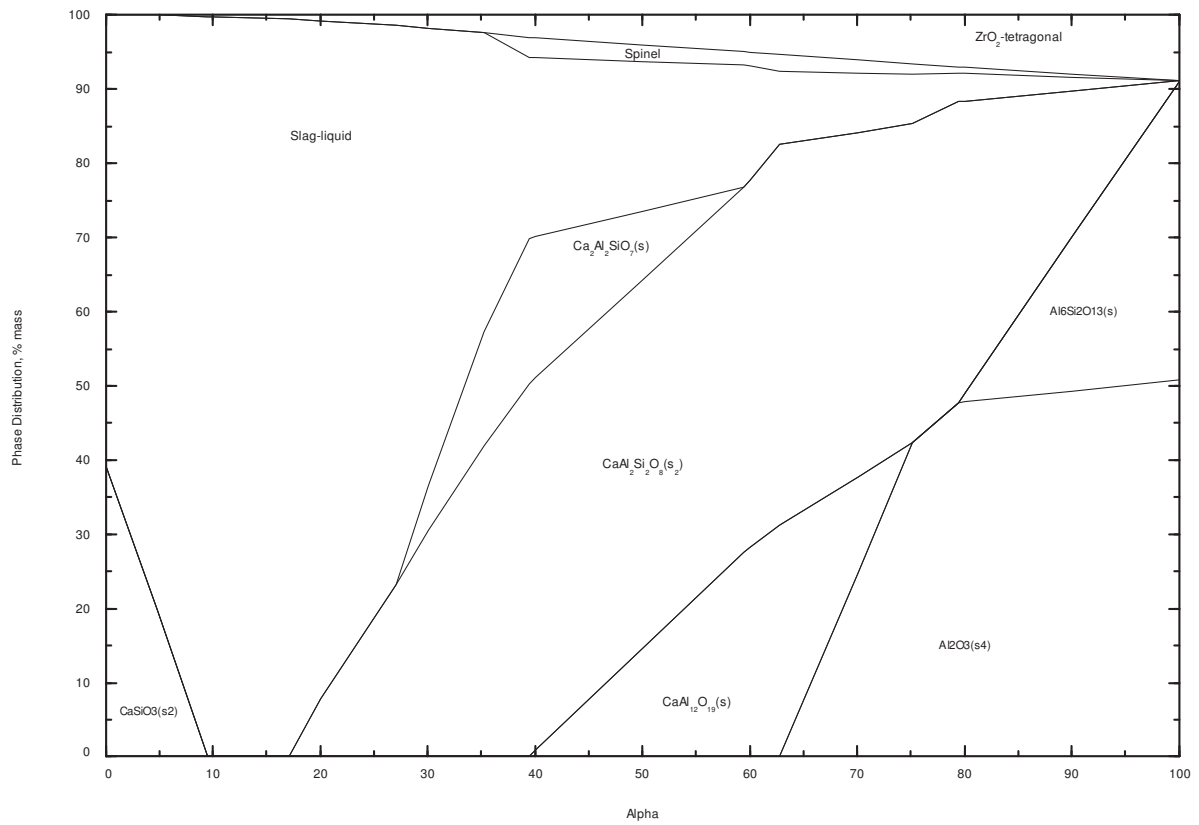


Abbildung 3.3: Sorte C bei 1300 °C

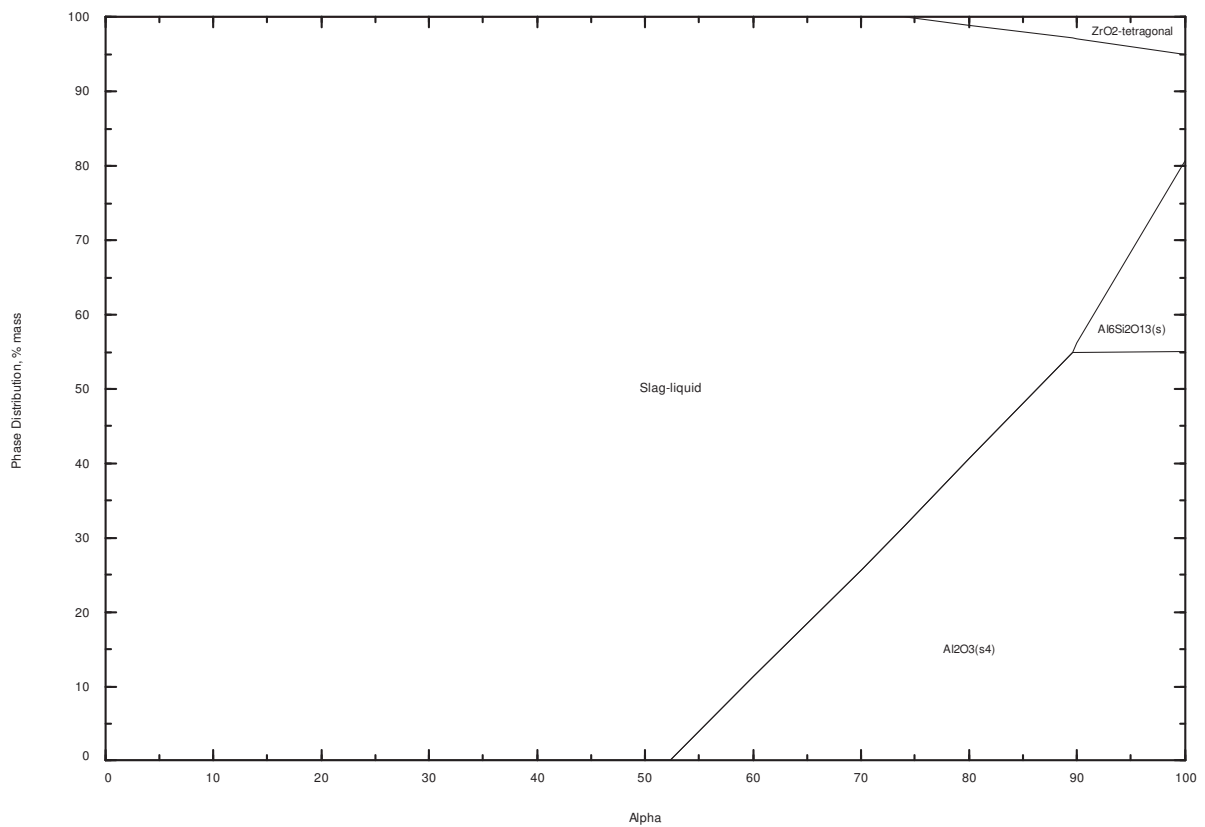


Abbildung 3.4: Sorte A bei 1560 °C

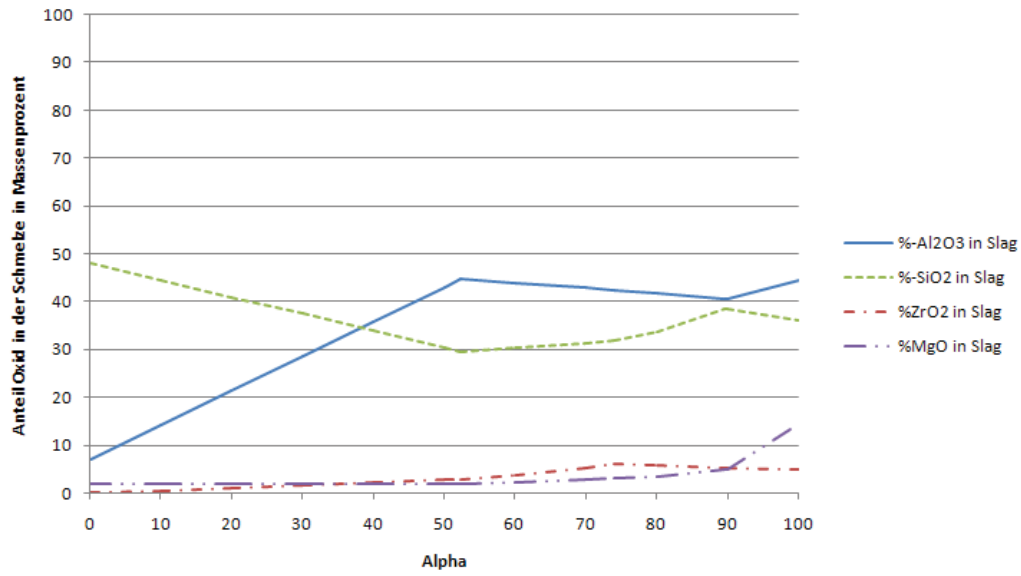


Abbildung 3.5: Sorte A bei 1560°C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

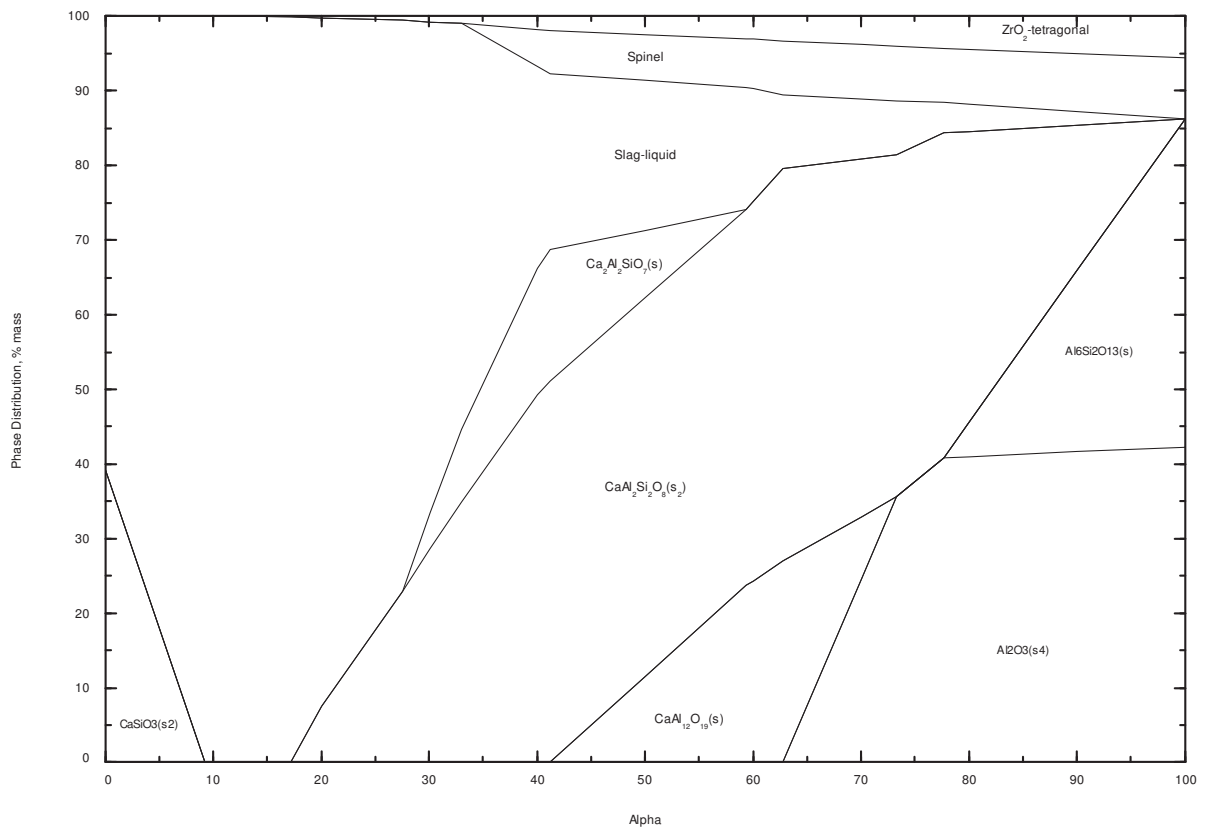


Abbildung 3.6: Sorte A bei 1300°C

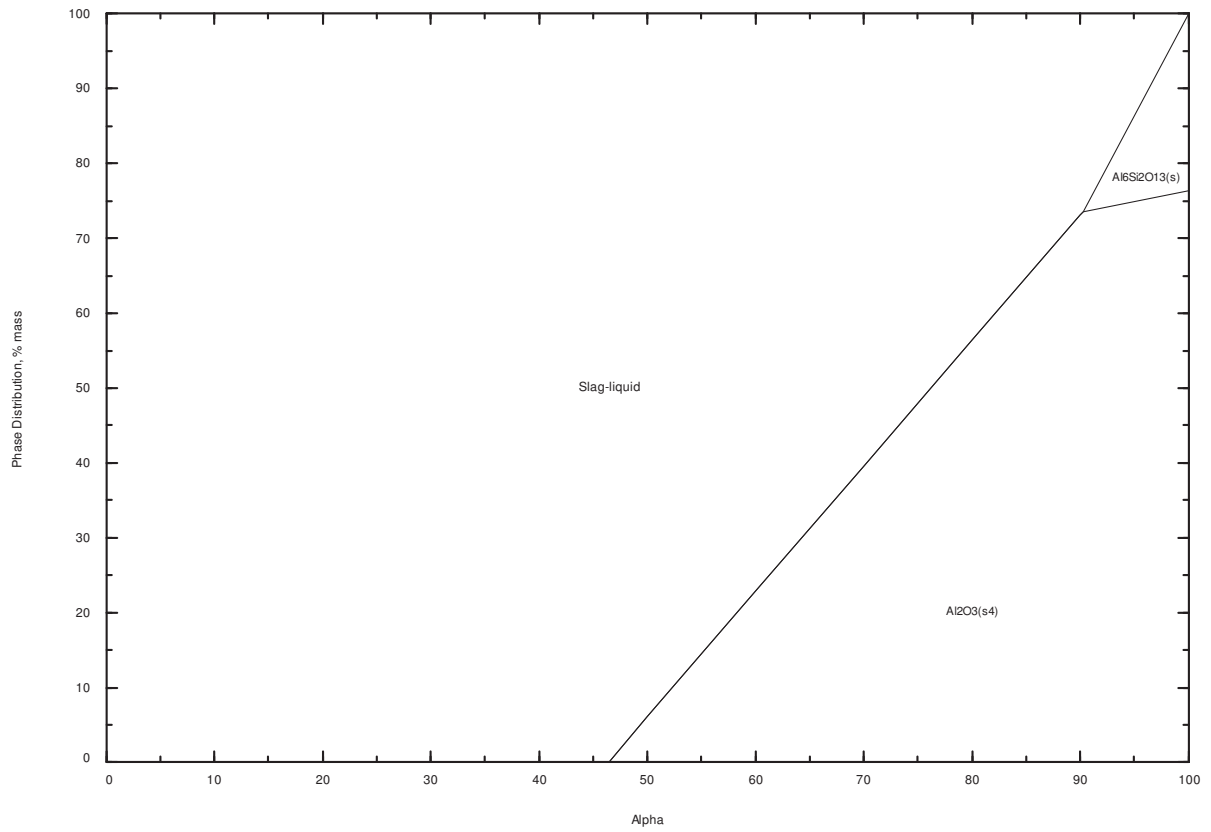


Abbildung 3.7: Sorte F bei 1560 °C

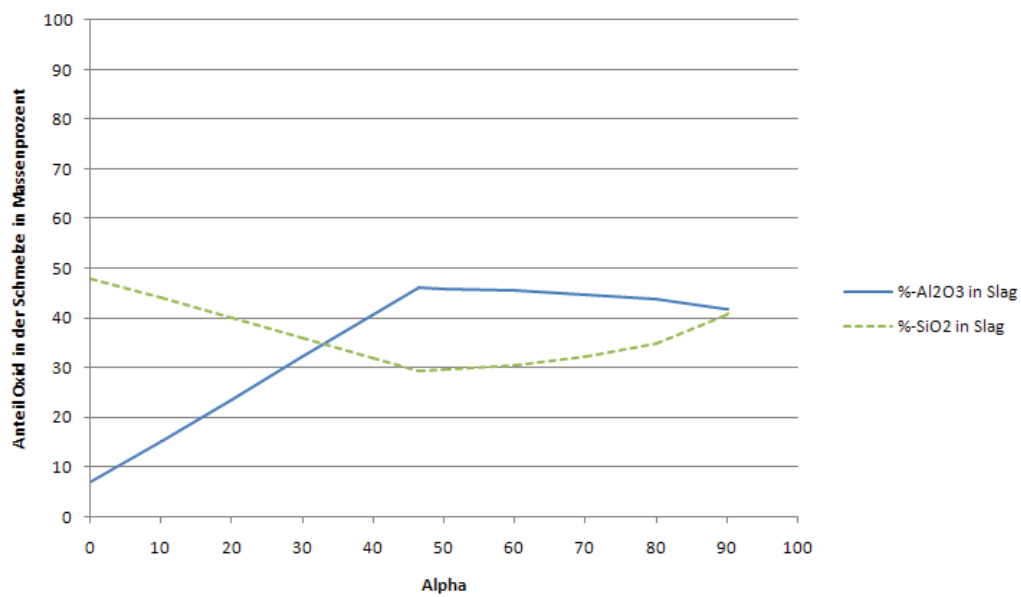


Abbildung 3.8: Sorte F bei 1560 °C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

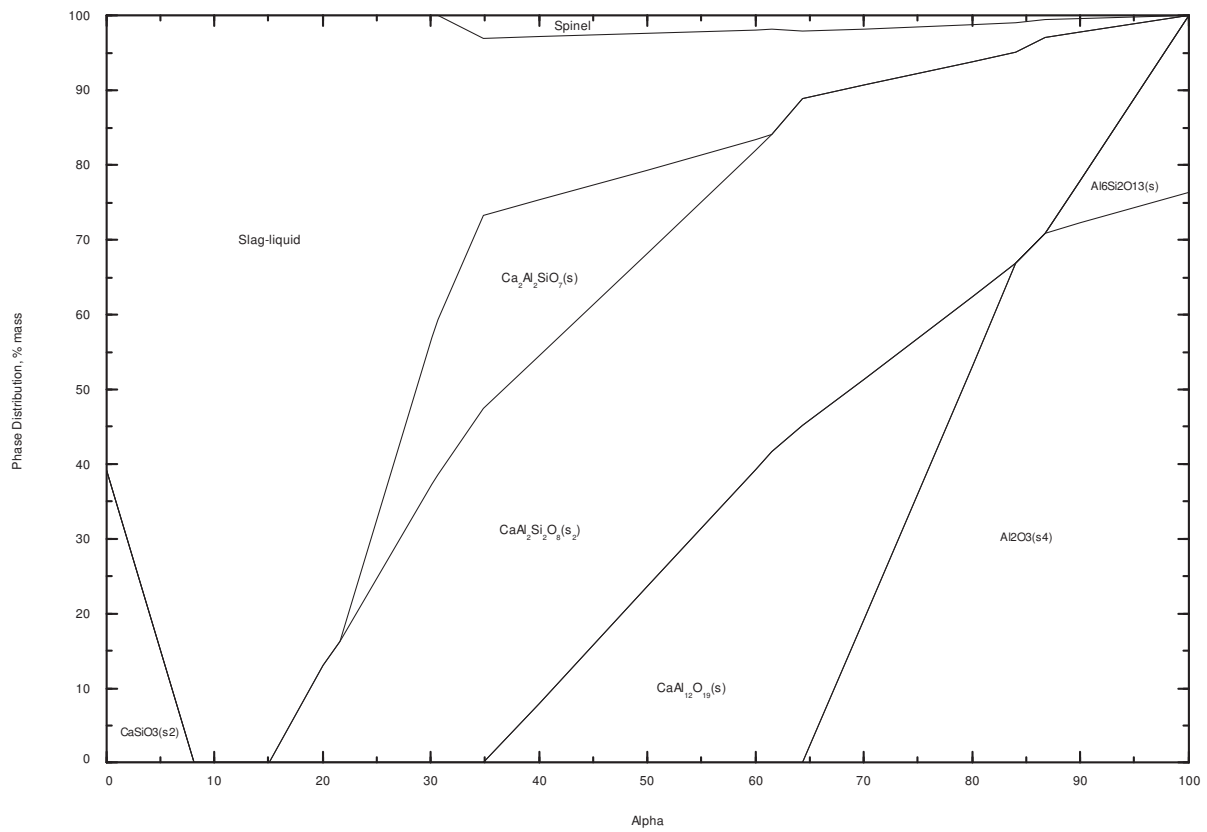


Abbildung 3.9: Sorte F bei 1300 °C

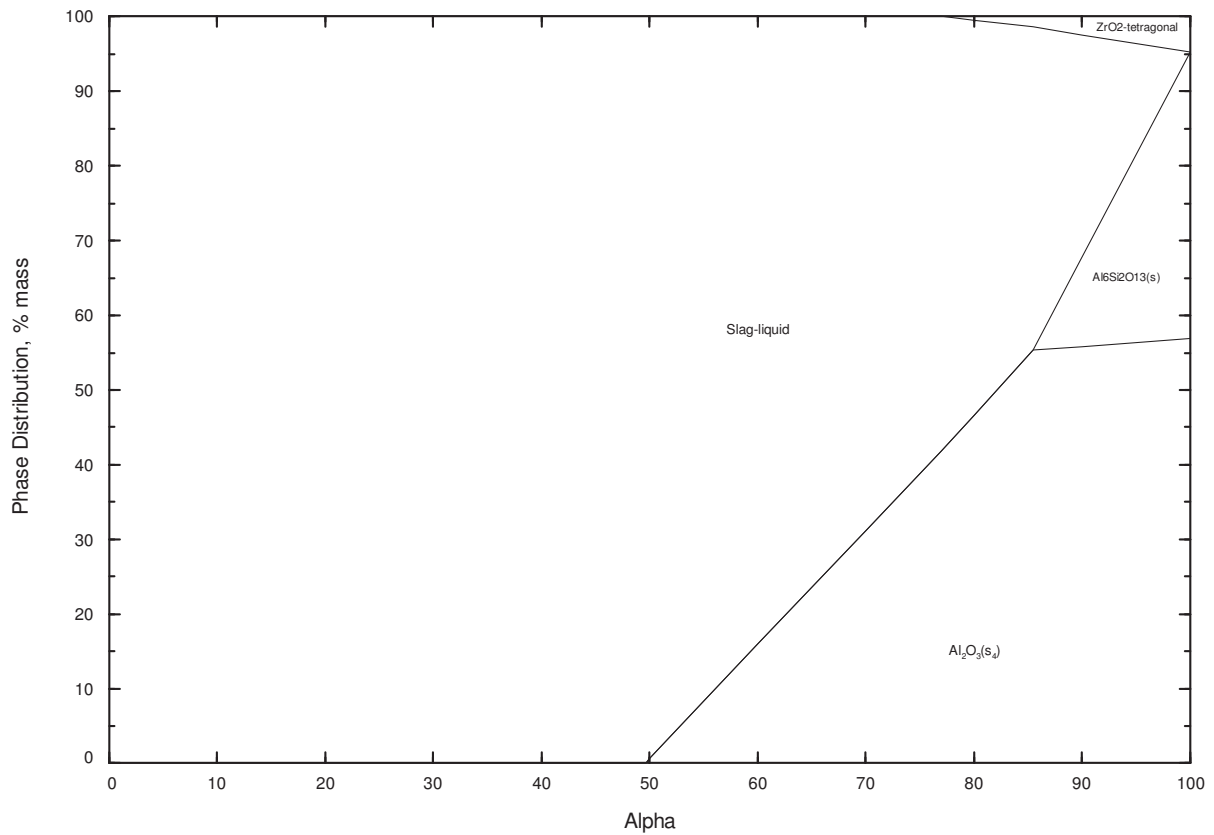


Abbildung 3.10: Sorte D bei 1560 °C

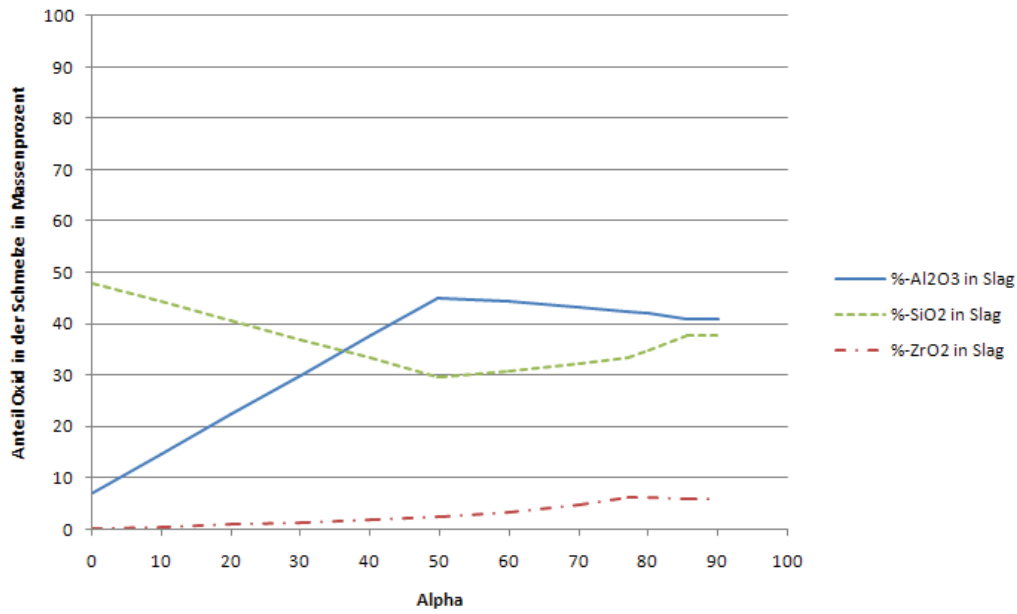


Abbildung 3.11: Sorte D bei 1560°C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

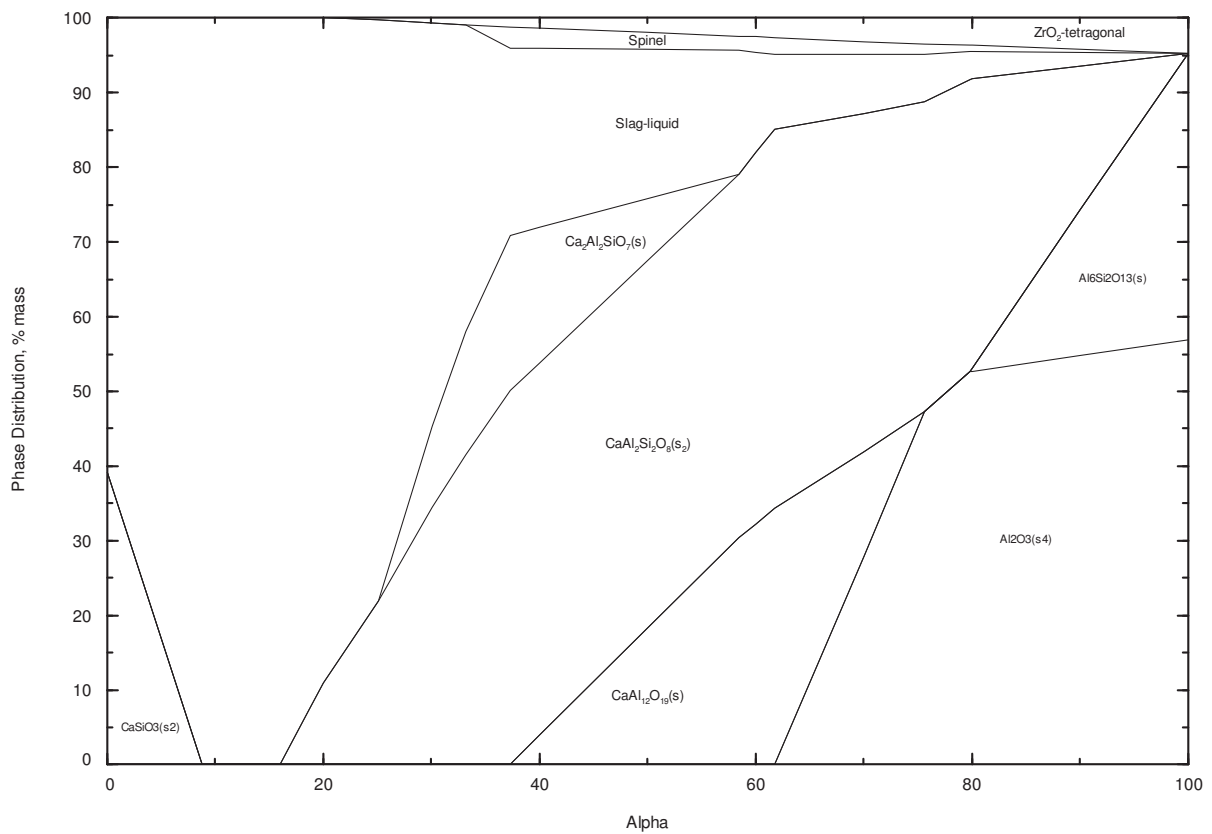


Abbildung 3.12: Sorte D bei 1300°C

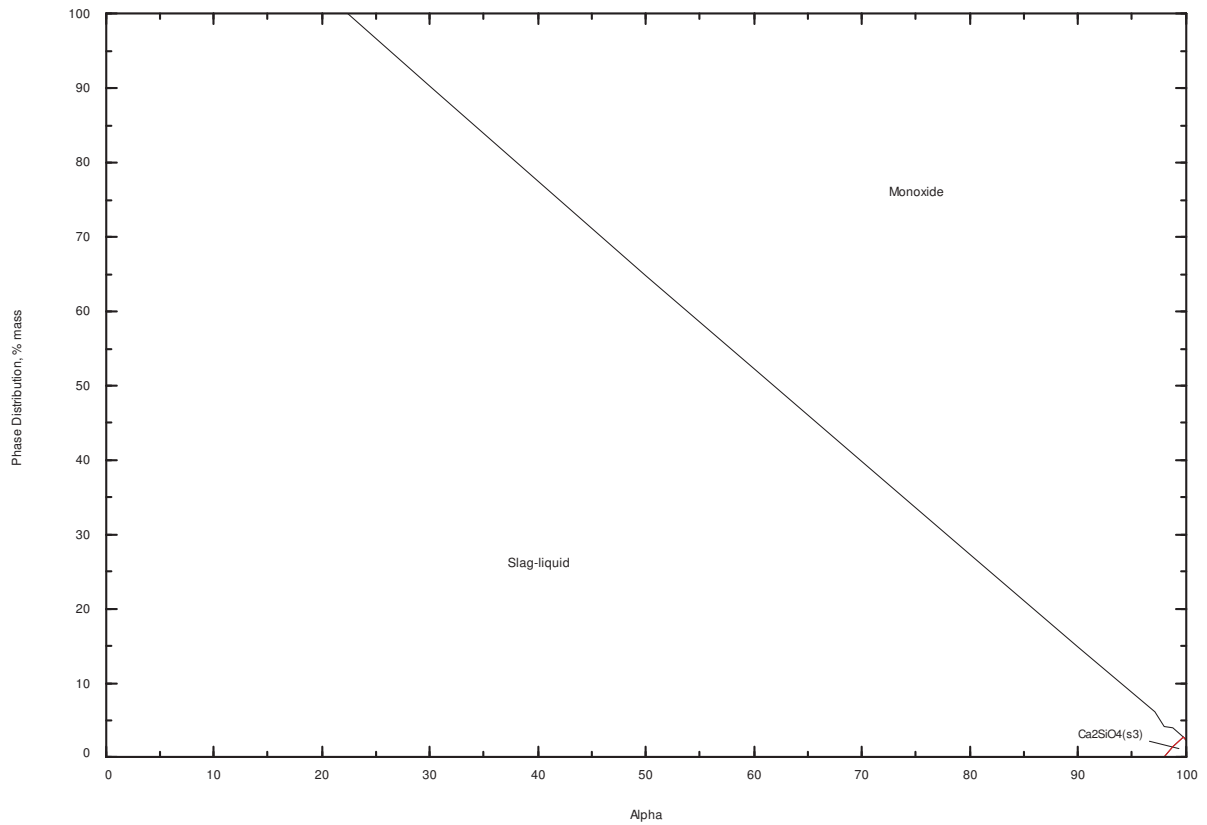


Abbildung 3.13: Sorte L bei 1560 °C

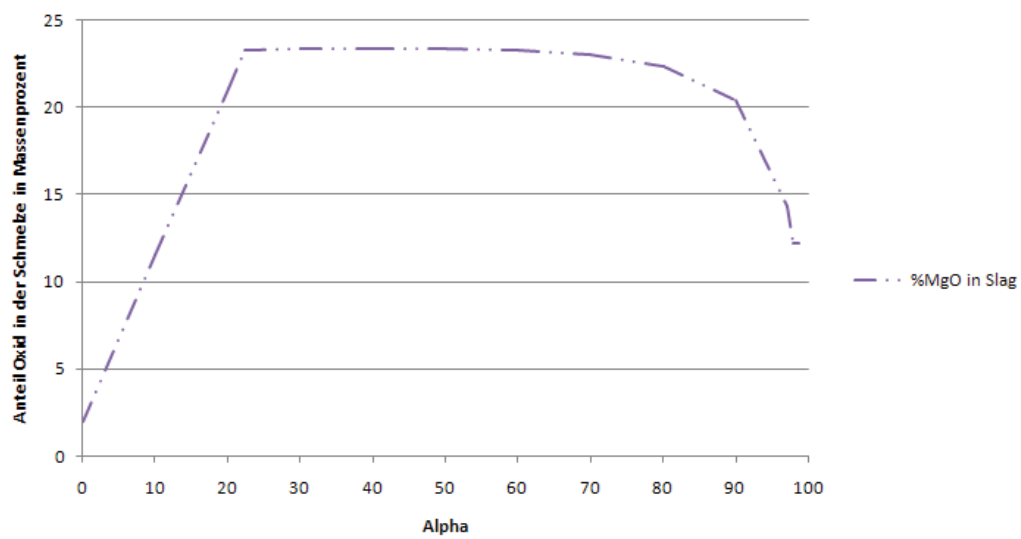


Abbildung 3.14: Sorte L bei 1560 °C, Verlauf von MgO in der Schmelze

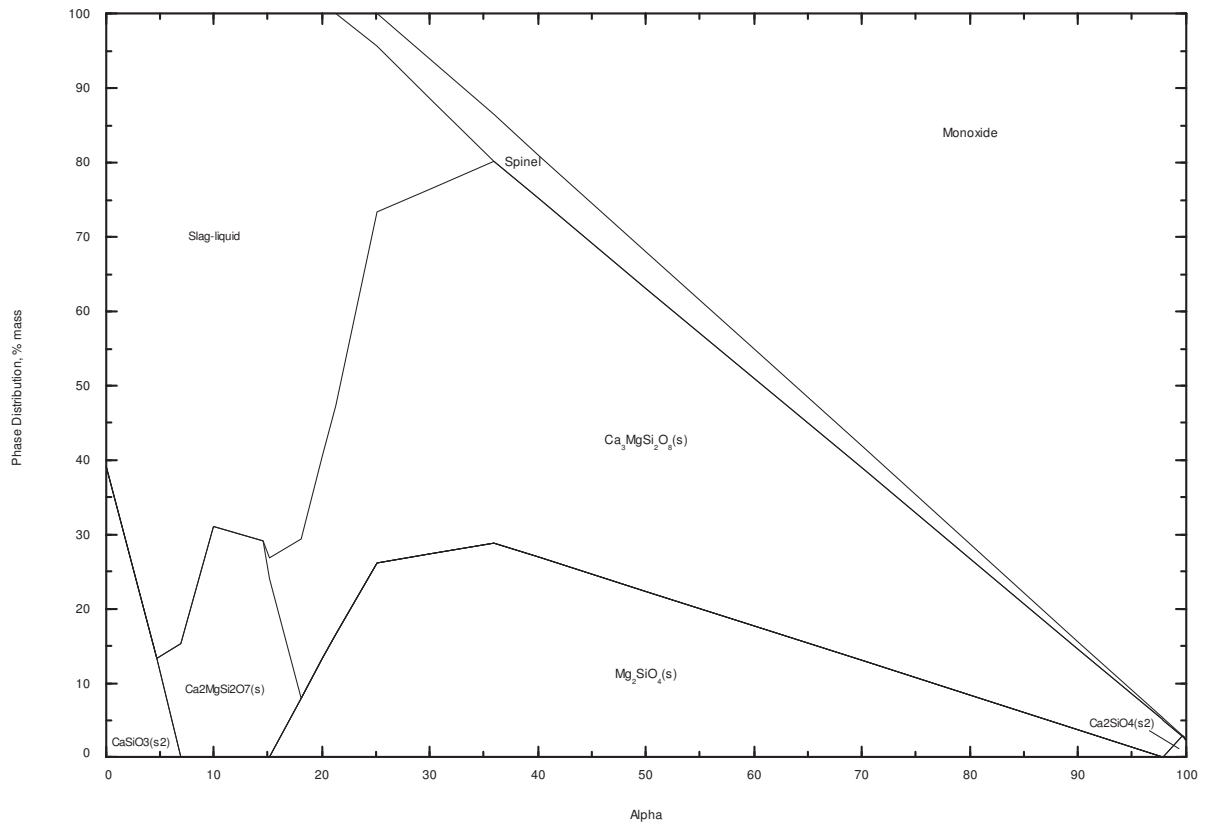


Abbildung 3.15: Sorte L bei 1300 °C

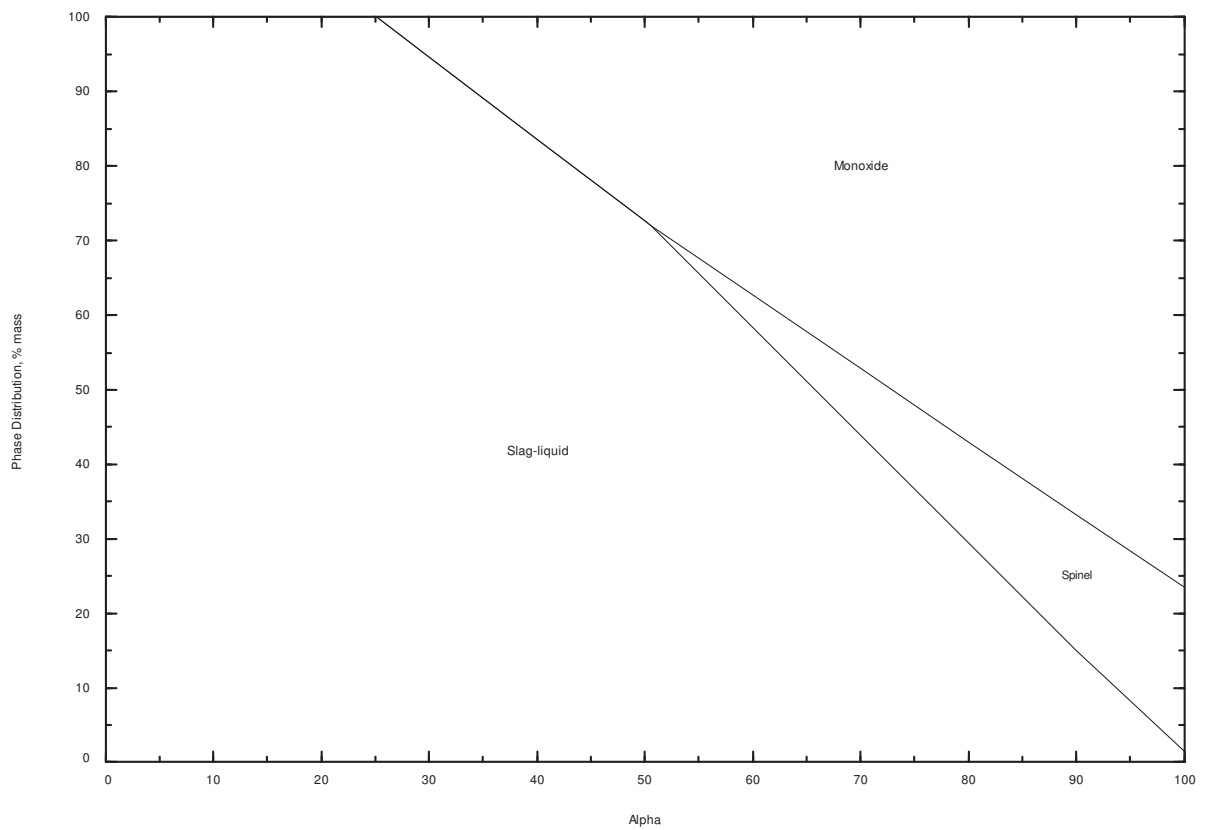


Abbildung 3.16: Sorte U bei 1560 °C

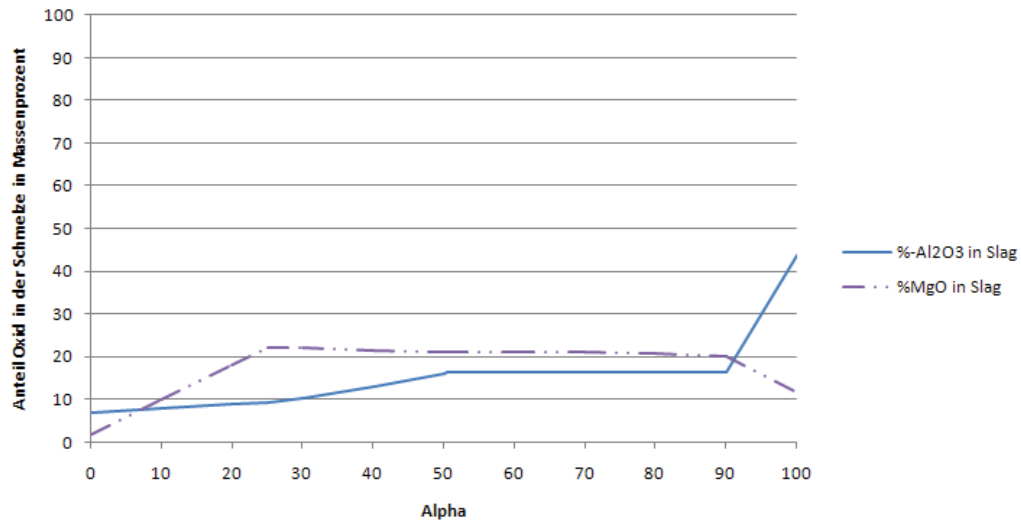


Abbildung 3.17: Sorte U bei 1560°C, Verlauf von Oxidanteilen in der Schmelze

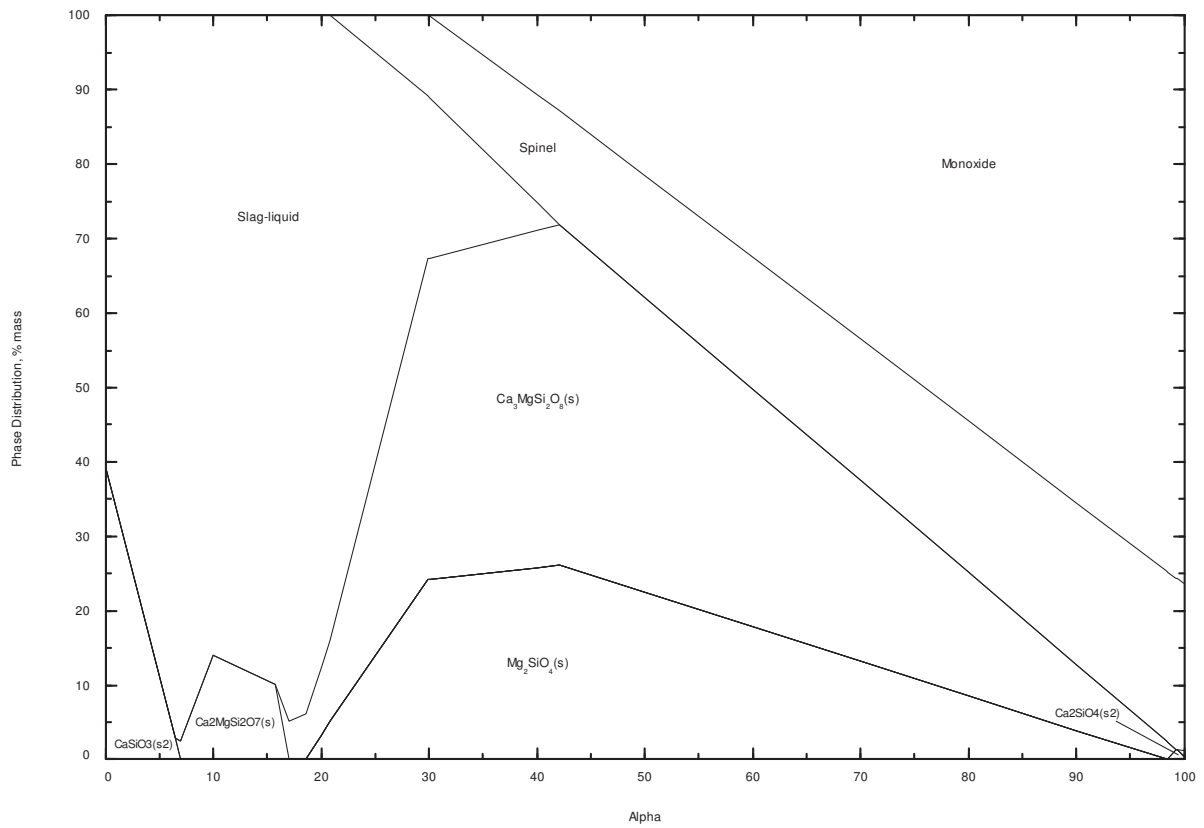


Abbildung 3.18: Sorte U bei 1300°C